



HAL
open science

Caractérisation et intégration fonctionnelle de nanohélices inorganiques et métalliques : vers un nanosystème électromécanique

Sabrina Habtoun

► **To cite this version:**

Sabrina Habtoun. Caractérisation et intégration fonctionnelle de nanohélices inorganiques et métalliques : vers un nanosystème électromécanique. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Institut national des sciences appliquées de Toulouse, 2016. Français. NNT : 2016ISAT0055 . tel-03523657v1

HAL Id: tel-03523657

<https://laas.hal.science/tel-03523657v1>

Submitted on 11 Feb 2020 (v1), last revised 12 Jan 2022 (v2)

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

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



THÈSE

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 :

Sabrina HABTOUN

le mercredi 26 octobre 2016

Titre :

Caractérisation et intégration fonctionnelle de nanohélices inorganiques et métalliques : vers un nanosystème électromécanique

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED GEET : Micro et Nanosystèmes

Unité de recherche :

LAAS-CNRS

Directeur/trice(s) de Thèse :

M. Christian BERGAUD

Jury :

M. Daniel ALQUIER	GREMAN	Rapporteur
M. Lionel BUCHAILLOT	IEMN	Rapporteur
Mme Marie-Hélène DELVILLE	ICMCB	Examineur
Mme Isabelle DUFOUR	IMS	Examineur
M. Philippe MENINI	LAAS-CNRS	Examineur
Mme Reiko ODA	CBMN	Examineur

Table des matières

Résumé	v
Abstract	v
Remerciements	vi
Avant-propos	viii
Publications	viii
Sigles utilisés	ix
Logiciels utilisés	x
Introduction	1
Bibliographie	7
1 Hélices et nanohélices	9
1.1 Hélicité et chiralité	9
1.1.1 Définition et origine	9
1.1.2 Dans la nature	10
1.1.3 Dans l'ingénierie	11
1.1.4 Chiralité	12
1.2 Nanohélices : méthodes de fabrication	13
1.2.1 CVD catalysée	13
1.2.2 GLAD/OAD	15
1.2.3 Bi-films pré-contraints	15
1.2.4 Auto-assemblage en solution	16
1.2.5 Impression 3D	19
1.2.6 Autres méthodes	19
1.2.7 Nanohélices hybrides	19
1.3 Nanohélices et superstructures hélicoïdales : applications	20
1.3.1 Capteurs	20
1.3.2 Photonique	21
1.3.3 Locomotion et actionnement	21
1.3.4 Magnétiques	22
1.3.5 Catalyse, stockage	22
1.4 Nos nanohélices	23
1.4.1 Auto-assemblage en présence de contre-anions chiraux	23
1.4.2 Dépôt sol-gel en solution	23

1.4.3	Avantages et inconvénients	25
1.5	Conclusions	27
	Bibliographie	28
2	Assemblage dirigé de nanohélices	37
2.1	Introduction	37
2.2	Etat de l'art	38
2.2.1	Nanostructures 1D	38
2.2.2	Méthodes d'assemblage dirigé	39
2.3	Assemblage capillaire	43
2.4	Assemblage de nanohélices	45
2.4.1	Assemblage manuel	45
2.4.2	Plateforme expérimentale	46
2.4.3	Assemblage sur substrat plan	46
2.4.4	Paramètres retenus	48
2.4.5	Substrat structuré	49
2.5	Conclusions	52
	Bibliographie	54
3	Adressage et métallisation des nanohélices	59
3.1	Généralités	59
3.1.1	Problématique	59
3.1.2	Méthodes de métallisation	60
3.1.3	Méthodes de caractérisation	63
3.1.4	Assemblage macroscopique (packaging)	64
3.2	Métallisation de nanohélices au moyen du FIB	65
3.2.1	Conditions de dépôt	65
3.2.2	Morphologie des nanohélices obtenues	67
3.2.3	Caractérisation structurelle	68
3.2.4	Caractérisation électrique	71
3.3	Conclusions	78
	Bibliographie	79
4	Caractérisation mécanique des nanohélices	83
4.1	Introduction	83
4.2	Caractérisation mécanique de nanostructures 1D	84
4.2.1	Visualisation en microscopie électronique	84
4.2.2	Nanoindentation	85
4.2.3	Méthodes électriques	85
4.2.4	Caractérisation par AFM	86
4.2.5	Autres méthodes	88
4.3	Caractérisation statique par AFM des nanohélices	89
4.3.1	Principes	89

4.3.2	Nanotubes et nanohélices de SiO ₂	92
4.3.3	Nanohélices métallisées	95
4.4	Discussion	99
4.4.1	Comparaison nanotubes/nanohélices/nanohélices métallisées	99
4.4.2	Différences entre simulation et mesure	99
4.4.3	Influence de l'encastrement	100
4.5	Conclusions	100
	Bibliographie	102
5	Propriétés Électromécaniques des Nanohélices	109
5.1	Des MEMS aux NEMS	109
5.1.1	Méthodes d'actionnement et de transduction	110
5.1.2	Défis liés à la miniaturisation	113
5.1.3	Electronique de détection	114
5.2	Piézorésistance	115
5.2.1	Théorie	115
5.2.2	Applications	116
5.3	Applications aux nanohélices	117
5.3.1	Caractérisation de la piézorésistance	117
5.4	Résonateur à nanohélice unique	122
5.4.1	Simulation par éléments finis du comportement dynamique	122
5.4.2	Conception du résonateur	122
5.4.3	Fabrication	124
5.4.4	Electronique de détection	124
5.5	Conclusions	124
	Bibliographie	126
6	Conclusions et Perspectives	131
6.1	Conclusions	131
6.2	Améliorations sur nanohélices uniques	132
6.2.1	Nanoparticules et percolation	132
6.2.2	ZnO et piezoélectricité	133
6.2.3	Nanopince	133
6.3	Substrat souple et applications	134
6.3.1	Assemblage dirigé sur substrat souple	134
6.3.2	Application : jauge de contrainte	135
6.3.3	Application : écran tactile	135
6.4	Conclusions	135
	Bibliographie	136
Annexes		137
A	Méthodes de caractérisation utilisées	137
A.1	Microscopie électronique	137

A.2	Microscopie à force atomique	141
A.3	Microscopie à effet tunnel	145
B	Procédé sol-gel	148
C	Conditions de l'EBID	150
C.1	Conditions générales	150
C.2	Programme de dépôt de surface	150
C.3	Programme de dépôt de surface	150
D	Simulation CASINO du flux électronique pendant l'EBID	151
E	Simulation COMSOL	152
E.1	Géométrie	152
E.2	Mécanique	152
E.3	Electromécanique	153
F	Microfabrication en salle blanche	154
F.1	Substrats avec tranchées	154
F.2	Substrats avec électrodes	155
F.3	Résonateur à nanohélice	155
G	Mesures à l'ILM	157
	Bibliographie	158

Résumé

Les nanohélices sont des nanostructures hélicoïdales flexibles, avec un excellent rapport surface sur volume. Ces travaux étudient l'intégration dans des NEMS (nanosystèmes électromécaniques) de nanohélices de silice fabriquées par auto-assemblage en solution suivi d'un dépôt sol-gel. Elles ont été alignées par assemblage capillaire sur des substrats microstructurés par des tranchées et des électrodes, respectivement pour des caractérisations mécaniques et électriques. Elles ont ensuite été rendues conductrices par un dépôt FIB (*Focused ion beam*), qui a permis de les métalliser et de les fixer en une seule étape sans lithographie. Des mesures mécaniques par AFM (Microscopie à Force Atomique) ont caractérisé leurs grandes souplesses (0,1 N/m) et domaine linéaire. Ces propriétés, contrôlables par leur longueur et leur métallisation, ont été corroborées par des simulations en éléments finis. Des mesures électriques par Microscope à Effet Tunnel-4 pointes ont mis en évidence un comportement ohmique et suggèrent un phénomène de piezorésistance métallique. Enfin, un résonateur à base de nanohélice unique a été conçu et fabriqué, afin d'étudier les propriétés dynamiques des nanohélices. Par la suite, l'intégration sur des substrats souples afin de réaliser des jauges de contrainte pour la biologie est envisagée.

Mots-clés : Capteur piézorésistif, Microscopie à Force Atomique, AFM, Nanostructures hélicoïdales, Nanohélices, Nanosystème Électromécanique, NEMS

Abstract

Characterization and functional integration of hybrid inorganic/metallic nanohelices: towards a nanoelectromechanical system

Nanohelices are helical nanostructures exhibiting great flexibility and surface/volume ratio. This work studies the integration into NEMS of silica nanohelices fabricated by auto-assembly in solution and sol-gel deposition. We used a capillary assembly method to align them on microstructured substrates with trenches and electrodes for subsequent mechanical and electrical characterization. They were then rendered conductive by a FIB (Focused Ion Beam) deposition which allowed metallization and clamping in one lithography-free step. AFM (Atomic Force Microscope) mechanical measurements demonstrated their flexibility (0.1 N/m) and large linear domain. Their length and metallization allow tuning of these properties, which were confirmed by FEM simulation. Electrical measurements by the means of a 4-probe-Scanning Tunneling Microscope exhibited an ohmic behavior and hinted at a metallic piezoresistance effect. Finally, a resonator based on a single nanohelix was designed and fabricated. Its characterization should allow us to measure the dynamic electromechanical properties of the nanostructures. A new project will study their integration on soft substrates for strain gauges for biology.

Keywords: Piezoresistive sensor, Atomic Force Microscopy, AFM, Helical Nanostructures, Nanohelix, Nanoelectromechanical System, NEMS

Remerciements

Je tiens d'abord à remercier mon directeur de thèse, Christian Bergaud, qui m'a fait confiance durant toutes ces années malgré des circonstances souvent complexes. J'ai pu bénéficier de sa grande culture scientifique, sa disponibilité et son enthousiasme pour nos travaux au quotidien.

Merci également à mon jury de thèse : tout d'abord les rapporteurs, Lionel Buchillot et Daniel Alquier qui ont rempli leur rôle d'une façon minutieuse et rigoureuse ; également le reste du jury, Isabelle Dufour, Philippe Menini, Reiko Oda, Marie-Hélène Delville, pour leur présence et la discussion scientifique très productive qui a suivi la soutenance.

Cette thèse a été permise par le financement contrat doctoral handicap du Ministère de l'Education Nationale, de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche. Le LAAS a offert un cadre de travail exceptionnel, grâce à sa direction et ses personnels administratifs et de service. Je remercie également l'école doctorale GEET, en particulier Marie Estruga, Alain Cazarre et David Malec pour leur aide dans les formalités administratives et adaptations liées à mon handicap, l'INSA de Toulouse et l'Université de Toulouse, en particulier Célia Vigée, Marie-Jo Cettolo et Catherine Zalduendo.

Je remercie également l'équipe pluridisciplinaire dirigée par Reiko Oda et Marie-Hélène Delville, éminentes scientifiques et personnes. Leurs travaux de grande qualité m'ont permis d'étudier les objets fascinants que sont les nanohélices. Ces chercheuses, ainsi que leur équipe, en particulier Dmytro Dedovets et Emilie Pouget, ont toujours été disponibles en cas de difficulté.

Ce projet a réuni de nombreux collaborateurs : Said Houmadi qui a lancé au LAAS le protocole de mesures mécaniques par AFM et réalisé les premières mesures, en particulier sur les nanotubes ; Valentin Mariuzzo, stagiaire qui a réalisé sous mon encadrement l'étude technique sur les conditions expérimentales de l'assemblage capillaire ; Daisuke Saya qui a réalisé la fabrication micro-électronique des puces du résonateur lorsque je n'avais pas la possibilité physique de le faire, et qui a pris la main sur la suite du projet ; Bernard Legrand, dont l'aide a été précieuse lors de la conception du résonateur et la mise en place de la manipulation de caractérisation électrique ; Fuccio Cristiano qui a réalisé les images HRTEM et EDX à la plateforme de microcaractérisation Raimond Castaing.

Je remercie tout particulièrement l'équipe TEAM qui gère la salle blanche du LAAS et grâce à qui nous avons accès à des protocoles expérimentaux et équipements de qualité ; en particulier Benjamin Reig, responsable de la zone caractérisation, pour son aide sur l'AFM et le FIB, et Franck Carcenac pour les formations et discussions scientifiques toujours passionnantes. Merci également à Laurent Mazenq, Adrian Laborde, Jean-Baptiste Doucet, Aurélie Lecestre, Hugues Granier et Monique Benoît. Similairement, merci à l'équipe I2C pour son support sur la caractérisation électrique (Nicolas Mauran, Denis Lagrange et Fabrice Mathieu) et les salles

de biologie et de chimie (Charline Blatché et Sandrine Assie-Souleille).

Merci à Aline Cerf pour son aide précieuse sur la manipulation d'assemblage dirigé, dont elle est spécialiste, ainsi qu'Helène Cayron. Merci également à Laurent Jalabert pour avoir lancé une collaboration intéressante sur le projet de nano-pinces, et Christina Villeneuve pour la formation et l'accès à la technique KFM.

Je remercie l'IEMN pour leur accueil dans le cadre des mesures électriques en STM, en particulier Maxime Berthe qui a réalisé les mesures, et les nombreuses discussions scientifiques pendant l'exploitation des résultats. Merci également à l'équipe de Stephen Purcell à l'ILM de Lyon, en particulier Pascal Vincent et Antoine Nigues, pour la mesure de raideur de nanostructures au sein d'un MEB.

Pendant ces années, c'est au sein du groupe Nano, puis NBS, puis MEMS que j'ai énormément appris, je remercie en particulier Liviu Nicu, Thierry Leichle, ainsi que les chercheurs, post-doctorants et doctorants qui ont partagé mon quotidien : Aude, Aiva, Cécile, Raphael, Adhitya, Yingning, Carlos, Aziliz, Valentina, Jonathan, Alik, Laurène, Denis, Patta-mon, Laurent, Ahmet, Nadia, Emeline, Jérôme, Pierre, Fadhila... Je n'oublie pas les collègues et amis de ma première thèse, qui ont aussi contribué à ma formation et mes travaux, en particulier Monique Dilhan, David Bourrier, Emmanuel Scheid, Olesya Gerasimova, Peter Löw, Marine Petrantoni, Magali Brunet, Aurélien Bancaud, Qihao He, Jean-Baptiste Pourciel, Thomas, Hélène, Cédric, Laurent, Eloi, Childéric...

Merci à mes collègues de DSi pour ce qu'ils m'ont appris scientifiquement et humainement, en particulier Anis, et la possibilité de poursuivre cette thèse tout en restant dans leurs effectifs, et mon équipe médicale sans qui je n'aurais pu commencer et encore moins terminer ce projet.

Pour conclure, je remercie mes proches, parmi lesquels mes relecteurs : Damien pour tout; ma famille, en particulier ma mère et ma soeur, pour leur soutien moral sans faille; Christophe pour son amitié et son aide; le groupe des vieux, meilleurs Ouendan et famille d'adoption, et mes amis de Paris, Toulouse et d'ailleurs.

Avant-propos

Ces travaux de thèse se situent dans le cadre de l'ANR Nanosprings, entre l'ICMCB, l'IECB, le CBMN et le LAAS-CNRS. Au CBMN, l'équipe de Reiko Oda a développé le procédé de fabrication de gels de nanostructures chirales. L'équipe de Marie-Hélène Delville, à l'ICMCB, a développé le procédé sol-gel qui permet de passer de ce gel à des nanohélices de dioxyde de silicium. Ces deux équipes fabriquent les nanohélices. Notre participation à ce projet, au sein de l'équipe NBS puis MEMS au LAAS-CNRS, consiste à caractériser ces nanostructures et à étudier la faisabilité de leur intégration dans des nanosystèmes électromécaniques.

Cette thèse, financée par un contrat doctoral handicap du Ministère de l'Education Nationale, de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche, s'intègre après un contrat post-doctoral de Said Houmadi, qui a réalisé les premières caractérisations mécaniques par AFM de nanotubes et nanohélices issus de la même synthèse. Les travaux effectués peuvent être résumés ainsi :

- Choix d'une méthode d'assemblage dirigé et optimisation de ses paramètres.
- Métallisation localisée de ces nanostructures de silice afin de les rendre conductrices, suivie par une caractérisation structurale et électrique.
- Caractérisation mécanique par AFM des nanohélices métallisées, confirmée par des simulations par éléments finis.
- Caractérisation électromécanique et simulations par éléments finis d'un comportement potentiellement piézorésistif.
- Conception d'un dispositif résonant à nanohélice unique permettant une caractérisation supplémentaire et l'étude de la faisabilité de l'intégration dans un système plus général de mesure de contrainte mécanique.

Publications

- [1] HOUMADI, S., HABTOUN, S., DEDOVET, D., SI, S., TAMOTO, R., ODA, R., DELVILLE, M., AND BERGAUD, C. Synthesis and elastic properties of SiO₂ nanotubes and helical nanosprings templated from organic amphiphilic self-assemblies through inorganic transcription. In *Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (TRANSDUCERS & EUROSENSORS XXVII), 2013 Transducers & Eurosensors XXVII: The 17th International Conference on* (2013), IEEE, pp. 952–955.
- [2] HABTOUN, S., BERTHE, M., HOUMADI, S., REIG, B., DEDOVETS, D., POUGET, E., ODA, R., DELVILLE, M.-H., AND BERGAUD, C. AFM mechanical characterization and four-probe/SEM measurement of hybrid metallic/inorganic nanosprings". In *Trends in Nanotechnology* (2015), Phantom Foundation.
- [3] HABTOUN, S., HOUMADI, S., REIG, B., POUGET, E., DEDOVETS, D., DELVILLE, M.-H., ODA, R., CRISTIANO, F., AND BERGAUD, C. Structural and mechanical characterization of hybrid metallic-inorganic nanosprings. *Materials Research Express* 4, 10 (2017), 105023.

Sigles utilisés

ADN Acide Désoxyribo-Nucléique

AFM Atomic Force Microscope / Microscope à Force Atomique

ALD Atomic Layer Deposition / Dépôt de Couches Atomiques

ASCII American Standard Code for Information Interchange

C-AFM Conductive Atomic Force Microscopy / Microscope à Force Atomique Conductif

CVD Chemical Vapor Deposition / Dépôt chimique en phase vapeur

EBID Electron-Beam Induced Deposition / Dépôt par Faisceau Électronique

EDX Energy Dispersive X-ray Spectroscopy / Spectroscopie à Dispersion d'Énergie X

FEI Field Electron and Ion Company

FEM Finite Element Method / Calcul par Éléments Finis

FIB Focused Ion Beam

GLAD (OAD) GLancing (Oblique) Angle Deposition / Dépôt oblique

IBID Ion-Beam Induced Deposition / Dépôt par Faisceau Ionique

ICP Inductively Coupled Plasma / Plasma à Couplage Inductif

MEB Microscope à Balayage Électronique

MEMS Microelectromechanical System / Microsystème Électromécanique

MET (HR) Microscope Électronique à Transmission (Haute Résolution)

Micro-SD Micro Secure Digital Card

NEMS Nanoelectromechanical System / Nanosystème Électromécanique

NH Nanohélice

NLOF Résine Photosensible négative

NS Nanostructure

NT Nanotube

PCB Polychlorobiphényle

PDMS Polydimethylsiloxane

PEG-DA Polyethylene (glycol) Diacrylate

Potentiel DLVO Potentiel du modèle de Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek

PVD Physical Vapor Deposition / Dépôt physique en phase vapeur

RF Radio-Fréquences

RIE (DRIE) (Deep) Reactive Ion Etching / Gravure Ionique Réactive (Profonde)

SAM Self-Assembled Monolayer / Mono-couches auto-assemblées

SFA Surface Force Apparatus / Appareil de mesure de forces de surface

SI40/SU8 Noms commerciaux de résines Epoxy Photodurcissables

STEM Scanning Transmission Electron Microscope / Microscope Électronique en transmission à balayage

STM Scanning Tunelling Microscope / Microscope à Effet Tunnel

STP Scanning Tunelling Potentiometry/ Potentiométrie à Effet Tunnel

STS Scanning Tunelling Spectroscopy / Spectroscopie à Effet Tunnel

TEOS Tetraethylorthosilicate

TUNA Tunneling Atomic Force Microscopy / Microscopie à Force Atomique à Courant Tunnel

VLS Procédé Vapeur-Liquide-Solide

VLSI Very Large Scale Integration

WLC Worm-Like-Chain

Logiciels utilisés

Casino

COMSOL Versions 4.3a et 5.0

doi2bib

Esprit

GhostScript

Gwyddion

ImageJ

IrfanView

JabRef

Miktex et Bibtex

Nanoscope Analysis

Notepad++

Scilab

SRIM

Texnic Center

Au commencement, l'univers fut créé. Cela mécontenta beaucoup de monde, et fut largement considéré comme une mauvaise idée.

Douglas Adams

Introduction

Micro et Nanotechnologies

Depuis la seconde moitié du siècle dernier, la microélectronique et les technologies de l'information, qui ont émergé grâce à elle, ont transformé le monde, et ce avec une intensité comparable aux révolutions industrielles engendrées par le charbon puis l'automobile. La conjonction de plusieurs conditions scientifiques et techniques a permis cet avènement : d'une part, la compréhension des phénomènes de physique quantique gouvernant le comportement des électrons; d'autre part, les innovations technologiques telles que l'invention du transistor par Bardeen, Shockley et Brattain en 1947, ou du circuit intégré par Kilby en 1958. Depuis ces travaux fondateurs, l'évolution industrielle comme académique de ce domaine tend vers toujours plus de miniaturisation, qui permet une amélioration de l'encombrement, des performances ou de la consommation en énergie ou en matériaux. Cet acheminement, décrit empiriquement par la loi de Moore - prévoyant une évolution géométrique du nombre de composants par circuit intégré - nous a menés presque mécaniquement à l'échelle nanométrique : la taille critique des transistors de l'électronique grand public devrait atteindre 10 nm en 2017[1].

Parallèlement à cette évolution technologique, les possibilités nouvelles de manipulation de matériaux à une échelle nanométrique ont permis le développement des nanosciences. L'un des travaux fondateurs de ce domaine récent est le célèbre *There's plenty of room at the bottom*[2] de Richard Feynman. En plus des effets classiques apportés par la miniaturisation évoqués ci-dessus, d'autres phénomènes apparaissent grâce à la réduction d'échelle : effets de confinement quantique, augmentation du rapport surface/volume, diminution de la proportion de défauts. Ces phénomènes modifient profondément le comportement des matériaux et peuvent être exploités à la fois pour des études fondamentales ou des systèmes commerciaux innovants.

Deux approches symétriques gouvernent la structuration contrôlée des matériaux à l'échelle nanométrique et atomique.

- L'approche descendante ou *top-down* se base sur la réduction en taille de matériaux massifs, développée pour les technologies micro-électroniques. Elle se base sur la technique de lithographie, qui permet la structuration de matériaux au moyen de faisceaux optiques ou électroniques, en association avec des techniques additives (dépôts) ou

soustractives (gravures). La réduction en taille nécessite des énergies toujours plus élevées; par conséquent, les coûts de ces techniques augmentent et ne sont compensés que par le parallélisme des procédés de production. Néanmoins, ces techniques sont matures, contrôlables et reproductibles.

- L'approche ascendante ou *bottom-up* se base sur la manipulation collective d'atomes, au moyen d'un contrôle des forces intermoléculaires. Les exemples les plus courants sont les lithographies douces se basant sur des monocouches auto-assemblées, la fabrication de nanostructures sans recours à la lithographie (procédé VLS, par arc électrique). Ces techniques présentent l'avantage d'utiliser des énergies bien plus faibles et d'être toujours parallèles plutôt que séquentielles. Mais le contrôle de phénomènes souvent complexes voire chaotiques ne permet pas encore d'obtenir une qualité nécessaire à une implémentation industrielle.

En pratique, c'est en associant plutôt qu'en opposant ces philosophies que l'on peut concrétiser le lien entre l'échelle nanométrique, où ces phénomènes se produisent et notre échelle macroscopique, où nous pouvons les observer et les mettre à profit.

Nanostructures

Les nanostructures sont des arrangements d'atomes présentant une taille caractéristique de l'ordre du nanomètre. Les plus connues sont aussi les premières à avoir été synthétisées : fullerènes[3] et nanotubes de carbone[4]. Leurs faibles dimensions ainsi que leurs géométries leur confèrent des propriétés très différentes des matériaux massifs, comme des températures de fusion faibles, des résistances mécaniques élevées ou encore des effets quantiques. Elles peuvent être fabriquées par des méthodes *top-down* ou *in situ* - typiquement, la lithographie électronique ou la photolithographie par projection, ce qui permet leur intégration directe dans des systèmes. Quant aux techniques *bottom-up*, ou *ex situ*, elles permettent une fabrication de nanostructures en abondance mais se heurtent à la problématique de leur positionnement pour une utilisation dans des systèmes. Pour contourner le verrou technologique de la localisation précise et reproductible de nanostructures uniques, certaines recherches se sont tournées vers l'intégration de réseaux de nanostructures. La manipulation collective de nanostructures à une échelle supérieure (par exemple micrométrique ou même millimétrique) permet un compromis entre la taille du matériau à structurer et les propriétés intéressantes induites par leur nanostructuration[5, 6].

Il est toutefois important de noter l'impact de la fabrication *bottom-up* de nanostructures en grande quantité : l'avantage de la réactivité élevée de ces structures se transforme potentiellement en inconvénient, posant des questions de conditionnement et de recyclage afin de limiter les dangers sur l'environnement ou la santé[7].

On classe souvent les nanostructures par leur dimensionalité :

- 0D : avec une seule taille caractéristique nanométrique, comme les nanoparticules
- 1D : avec un diamètre nanométrique et un facteur d'aspect élevé (nanotubes, nanofils)
- 2D : avec seulement une épaisseur nanométrique (films minces, graphène)
- 3D : cette catégorie regroupe toutes les nanostructures ne répondant pas à la classification précédente, car présentant des géométries plus complexes. Les nanohélices en font partie, mais présentent également une dimensionnalité 1D induite par leur facteur d'aspect.

Matériaux bio-inspirés

La bio-inspiration ou le biomimétisme est une démarche très ancienne remise au goût du jour dans les dernières décennies grâce à l'essor des recherches pluridisciplinaires et de la nécessité d'un développement durable. L'idée est d'observer la nature, et de mettre à profit les optimisations induites par des millions d'années d'évolution du vivant afin de concevoir des systèmes artificiels dans les domaines de l'architecture, l'ingénierie ou la médecine. De Léonard de Vinci aux frères Wright, l'histoire de l'aviation s'est inspirée de la morphologie des oiseaux. De la même manière, une proportion importante de principes actifs en pharmacie provient de molécules végétales ou animales (plus de la moitié des médicaments agréés aux Etats-Unis[8]). De façon plus pragmatique, l'invention du velcro s'est inspirée de la bardane et les matériaux composites originels sont des biomatériaux tels que les os ou la chitine[9].

Depuis le début de l'essor des nanotechnologies et particulièrement l'approche *bottom-up*, ces deux domaines se sont rapidement liés. En effet, un lien peut directement être fait entre la compréhension puis la maîtrise des forces intermoléculaires et la démarche bio-inspirée. De plus, la plupart des propriétés intéressantes des biomatériaux proviennent d'organisations multi-échelles (nano, micro, meso et macro). Quelques exemples de domaines où des applications ont été développées sont la photonique, imitant par exemple les couleurs iridescentes des ailes de papillons ou plumes de paons[10], les matériaux super-hydrophobes s'inspirant des feuilles de lotus[11] ou l'adhérence inspirée par la locomotion du gecko[12]. Enfin, le dépôt sol-gel de silice dans des moules organiques utilisé dans le cadre de notre projet se rapproche de la formation de minéraux par des organismes tels que les diatomées[13]. Des exemples de structures à propriétés mécaniques exploitables sont représentés dans la figure 1.

L'hélice fait partie des géométries les plus courantes dans la nature, de l'échelle macro (coquillages) au nano (ADN). Ainsi, les nanohélices font partie de ces matériaux bio-inspirés, et celles qui font l'objet de ces travaux d'autant plus qu'elles sont fabriquées par auto-assemblage en solution, une méthode qui tire parti des mêmes forces qui forment les hélices naturelles.

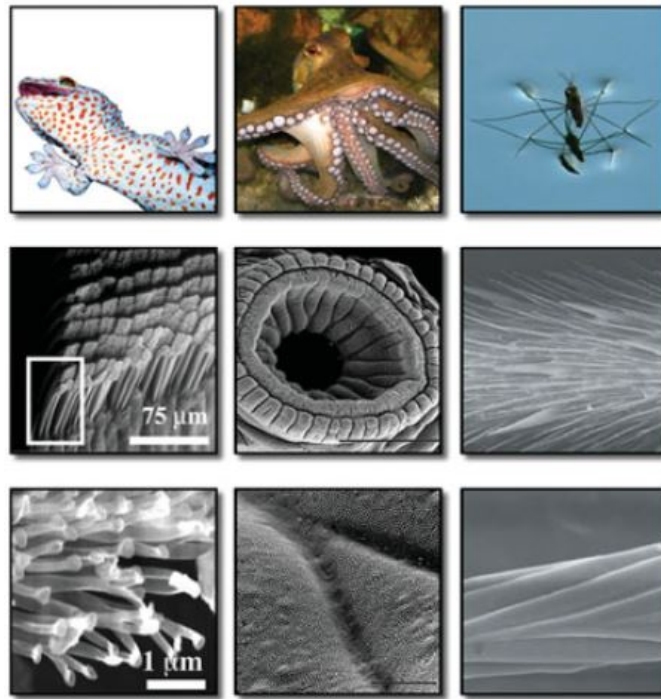


FIGURE 1 – Exemples de matériaux biologiques présentant des propriétés mécaniques intéressantes macroscopiques (en haut) issues de leur structuration à l'échelle micro (au milieu) et nanométrique (en bas) : adhésion des pattes du gecko, succion des ventouses du poulpe, locomotion à la surface de l'eau de l'araignée d'eau[14].

Positionnement de nos travaux

La problématique de ce projet est la caractérisation et l'intégration de nanohélices formées par une technique d'auto-assemblage en solution, afin de les intégrer dans des systèmes électromécaniques. Le déroulement logique de ces travaux et par conséquent des chapitres de ce manuscrit est résumé en figure 2.

La fabrication et l'intérêt des nanohélices seront abordés dans le chapitre 1. Afin de déterminer les propriétés de ces nanostructures, il est nécessaire de les étudier de façon isolée. Pour cela, nous devons les déposer et les organiser sur un substrat. Les techniques d'assemblage dirigé qui ont été développées dans ce but seront présentées dans le chapitre 2.

L'implémentation dans des systèmes électriques exige que les nanostructures soient conductrices. Leur métallisation est abordée dans le chapitre 3, ainsi que leur caractérisation électrique : des techniques *in situ* à base de tests sous pointe sont possibles et ont été réalisées. Elles sont cependant limitées en termes de puissance et de fréquence. La caractérisation mécanique *in situ* peut être réalisée au moyen d'un AFM. Nous l'avons appliquée aux nanostructures métallisées précédemment. Ceci est décrit, en même temps que les simulations

par éléments finis qui confirment ces mesures, au chapitre 4.

Ces caractérisations directes nous ont encouragés à développer un dispositif résonant à base de nanohélice unique, présenté au chapitre 5. Celui-ci permettrait de caractériser le comportement dynamique des nanohélices, et de vérifier la faisabilité d'une intégration à plus large échelle. L'objectif à long terme est un système à base de réseaux de nanohélices, plus économique à implémenter et à caractériser. De nombreuses applications peuvent être envisagées, telles que les jauges de contrainte sur substrat souple[15].

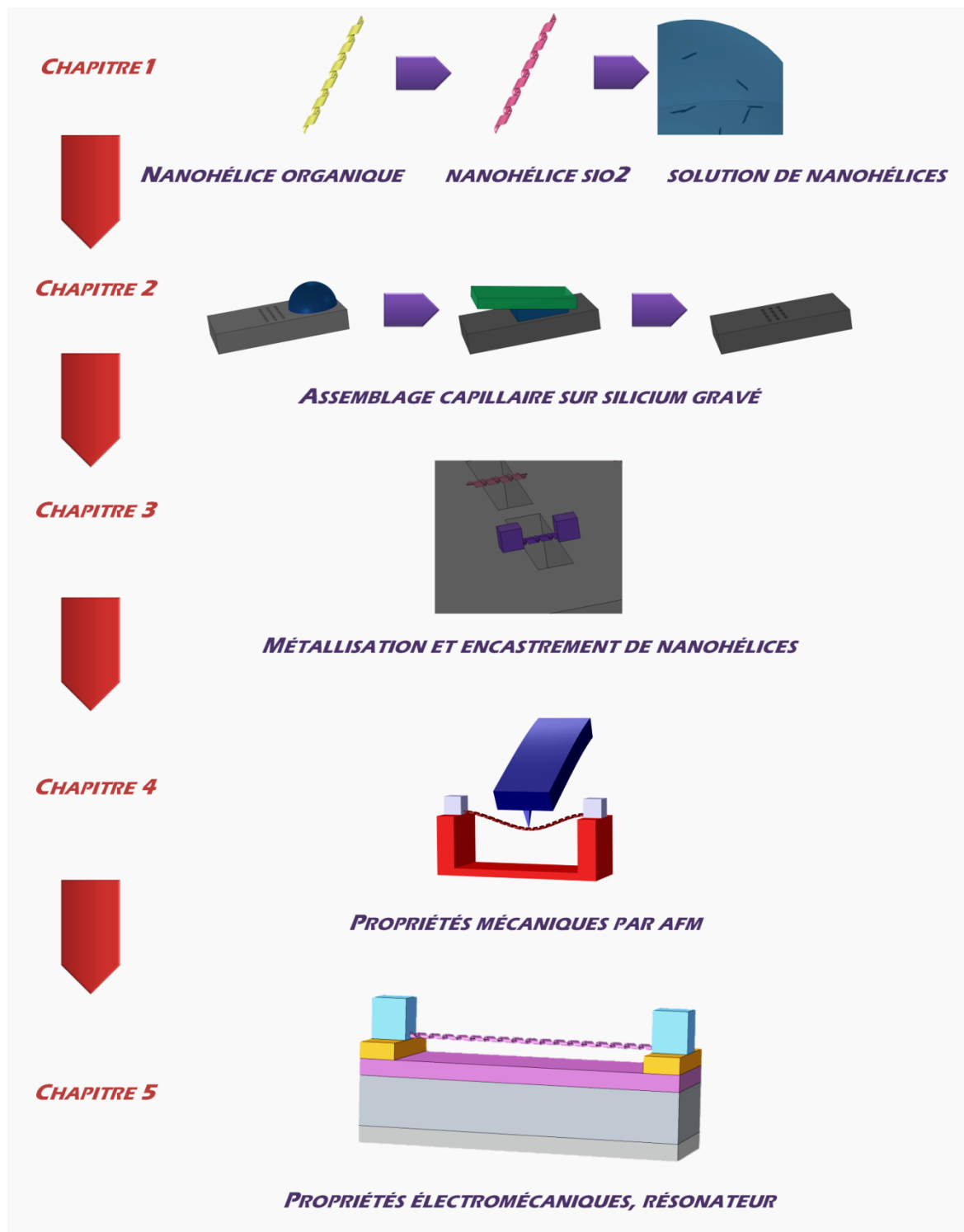


FIGURE 2 – Logique du projet et de ce manuscrit

Bibliographie

- [1] REUTERS. <http://www.reuters.com/article/idusfwn18n0hc>.
- [2] FEYNMAN, R. P. There's plenty of room at the bottom. *Engineering and science* 23, 5 (1960), 22–36.
- [3] KROTO, H. W., HEATH, J. R., O'BRIEN, S. C., CURL, R. F., AND SMALLEY, R. E. C60: Buckminsterfullerene. *Nature* 318, 6042 (Nov. 1985), 162–163.
- [4] IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 354, 6348 (1991), 56–58.
- [5] SAHA, A., JIANG, C., AND MARTÍ, A. A. Carbon nanotube networks on different platforms. *Carbon* 79 (2014), 1–18.
- [6] LANGLEY, D., GIUSTI, G., MAYOUSSE, C., CELLE, C., BELLET, D., AND SIMONATO, J.-P. Flexible transparent conductive materials based on silver nanowire networks: a review. *Nanotechnology* 24, 45 (2013), 452001.
- [7] JONES, C. F., AND GRAINGER, D. W. In vitro assessments of nanomaterial toxicity. *Advanced drug delivery reviews* 61, 6 (2009), 438–456.
- [8] GU, J., GUI, Y., CHEN, L., YUAN, G., LU, H.-Z., AND XU, X. Use of natural products as chemical library for drug discovery and network pharmacology. *PLoS ONE* 8, 4 (Apr. 2013), e62839.
- [9] RICARD, I. O. P. Bio-inspiration la nature comme modèle, 2013.
- [10] ZHAO, Y., XIE, Z., GU, H., ZHU, C., AND GU, Z. Bio-inspired variable structural color materials. *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012), 3297–3317.
- [11] LIU, K., TIAN, Y., AND JIANG, L. Bio-inspired superoleophobic and smart materials: Design, fabrication, and application. *Progress in Materials Science* 58, 4 (2013), 503 – 564.
- [12] GEIM, A. K., DUBONOS, S., GRIGORIEVA, I., NOVOSELOV, K., ZHUKOV, A., AND SHAPOVAL, S. Y. Microfabricated adhesive mimicking gecko foot-hair. *Nature materials* 2, 7 (2003), 461–463.
- [13] MANN, S., BURKETT, S. L., DAVIS, S. A., FOWLER, C. E., MENDELSON, N. H., SIMS, S. D., WALSH, D., AND WHILTON, N. T. Sol-gel synthesis of organized matter. *Chemistry of Materials* 9, 11 (Nov. 1997), 2300–2310.
- [14] XIA, F., AND JIANG, L. Bio-inspired, smart, multiscale interfacial materials. *Advanced materials* 20, 15 (2008), 2842–2858.
- [15] SEGEV-BAR, M., AND HAICK, H. Flexible sensors based on nanoparticles. *ACS Nano* 7, 10 (2013), 8366–8378.

Deep in the sea / all molecules repeat / the patterns of one another / till complex new ones are formed. / They make others like themselves / and a new dance starts.

Growing in size and complexity / living things / masses of atoms / DNA, protein / dancing a pattern ever more intricate.

Richard Feynman



Hélices et nanohélices

Avant-propos

Le procédé de fabrication des nanohélices de dioxyde de silicium présentées dans ce chapitre a été mis en place par les équipes de Reiko Oda et Marie-Hélène Delville, en particulier Emilie Pouget et Dmytro Dedovets. Ces derniers nous ont fourni la matière première utilisée dans les chapitres suivants.

1.1 Hélicité et chiralité

1.1.1 Définition et origine

Une hélice est une structure tridimensionnelle suivant une courbe hélicoïdale, c'est-à-dire une courbe présentant un angle constant par rapport à un axe. Dans le cas de l'hélicoïde à section circulaire, la plus courante que ce soit naturellement ou artificiellement, elle suit dans le plan cartésien l'équation paramétrique suivante :

$$\begin{cases} x(t) = a \cdot \cos(2\pi t) \\ y(t) = a \cdot \sin(2\pi t) \\ z(t) = b \cdot t \end{cases}$$

Ici, a est le rayon du cercle parcouru par le point, et b le pas de l'hélice. Un exemple d'hélicoïde à section circulaire est représenté en figure 1.1

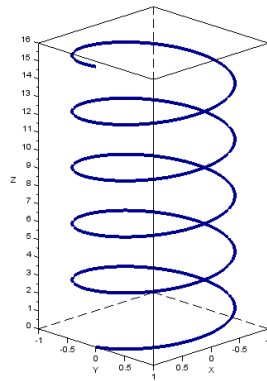


FIGURE 1.1 – Exemple d’hélicoïde à section circulaire en 3D, d’équation $\{\cos(2t), \sin(2t), t\}$, où t varie entre 0 et 5π .

L’hélicité observée dans la nature est expliquée par plusieurs phénomènes :

- optimisation et gain de place[1]
- maximisation des interactions moléculaires tout en minimisant l’énergie[2]
- présence d’une anisotropie dans les contraintes internes au matériau (mécanique, électrostatique, énergie de surface)[3]

1.1.2 Dans la nature

La forme hélicoïdale est omniprésente dans les structures naturelles, à toutes les échelles de taille. Quelques exemples sont illustrés par la figure 1.2. On peut citer les cornes, cheveux, coquillages, cosses de *Bauhinia variegata*[4], organes de canards[5], à l’échelle macroscopique. Pour l’échelle microscopique, on trouve les flagelles de locomotion d’*E. Coli* ou d’autres micro-organismes[6], des bactéries telles que les *spirochaetae*, les filaments présents dans le cytosquelette, les xylèmes permettant le transport de nutriments dans les végétaux[7]. A l’échelle nano et moléculaire, l’exemple le plus célèbre est la double-hélice d’ADN, mais les protéines s’organisent également souvent en super-structures hélicoïdales telles que les hélices α et les feuilletts β , comme l’insuline[8], la tropoélastine[9], le collagène en triple hélice ou encore les capsides de virus.

Pauling a été le premier à décrire que tout assemblage régulier d’éléments identiques dans les biomolécules est hélicoïdal. Il s’est appuyé sur la structure chimique des chaînes de polypeptides, en particulier les angles entre les liaisons chimiques[10]. Une preuve algébrique de ce phénomène a depuis été donnée par Cahill pour tout assemblage linéaire d’éléments entre lesquels il existe un angle de rotation constant[11].

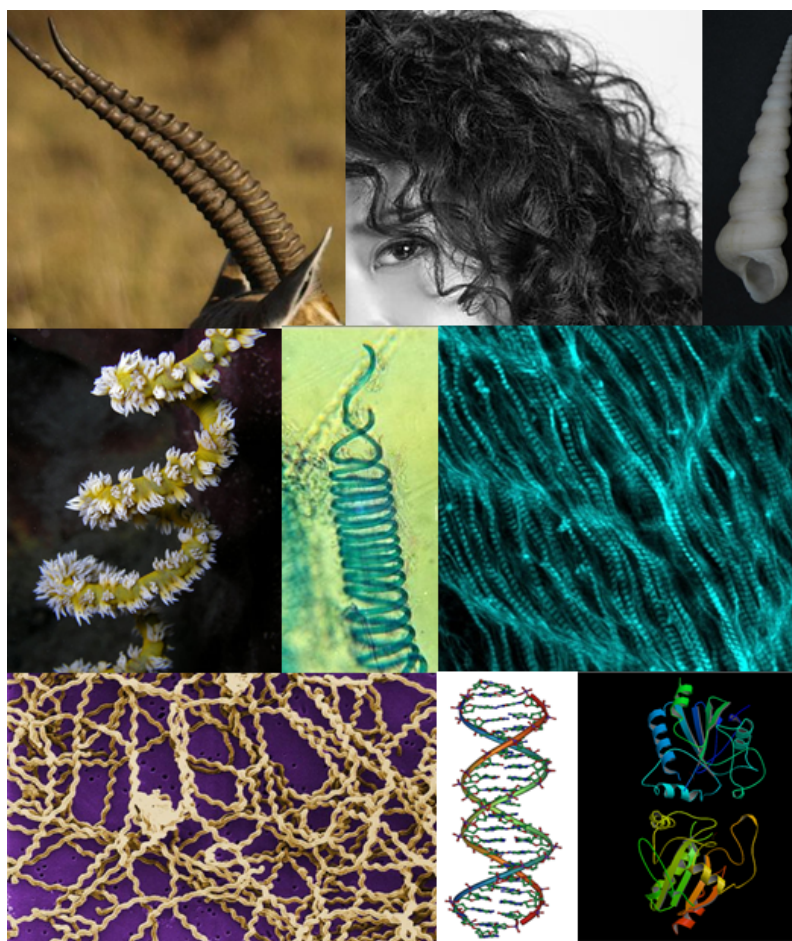


FIGURE 1.2 – Exemples d’hélices naturelles classés par taille descendante : cornes de gazelle, cheveux, Turitelle, Cirripathe, Xylème, filaments d’actine, Leptospira, ADN, Glut Peroxidase[12]

1.1.3 Dans l’ingénierie

Les structures hélicoïdales se retrouvent également dans de nombreux objets artificiels, comme illustré par la figure 1.3, que ce soit par mimétisme face à la nature ou pour profiter des propriétés physiques associées à cette forme. Historiquement, l’un des premiers exemples en ingénierie est la vis d’Archimède, dont l’asymétrie permet la transduction des mouvements de rotation en translation, ou les structures en colimaçon, qui minimisent le volume occupé.

L’exemple le plus connu reste le ressort. Par définition, il s’agit d’un corps élastique qui reprend sa position initiale après avoir été dévié ou déformé par de l’énergie mécanique. Les utilisations principales sont l’absorption d’énergie, la mesure ou le contrôle précis de force (par exemple en horlogerie). Les ressorts les plus courants sont hélicoïdaux à section circulaire, mais d’autres formes existent telles que disques, cônes, spirales, anneaux, volutes[13].

Dans l'électronique, un exemple courant est celui des fils torsadés en hélice, inventés au XIX^e siècle par Bell[14], qui permettent de réduire le bruit dû à la diaphonie et équipent les téléphones filaires.

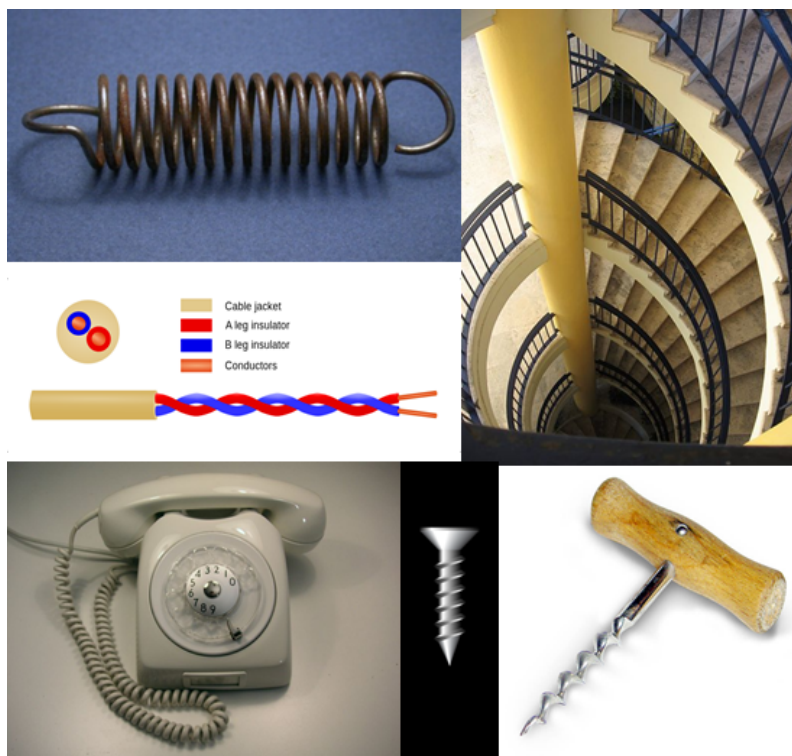


FIGURE 1.3 – Exemples d'hélices artificielles : ressort, escalier en colimaçon, fils torsadés, téléphone, vis et tire-bouchon [12]

1.1.4 Chiralité

L'hélice est un exemple courant d'une propriété plus générale, la chiralité. On définit comme chirale une structure non superposable avec son image miroir, telle une main[15]. Cette notion a d'abord été évoquée au niveau macroscopique dès Platon et Aristote[16]. Elle a ensuite été mise en évidence pour les molécules par Pasteur en 1848, qui remarqua les propriétés optiques particulières des ions tartrate, un résidu de la distillation du vin ; il utilisa le mot dissymétrie pour décrire ce phénomène[17]. Ce fut Lord Kelvin qui inventa le terme de chiralité, provenant du mot grec $\chiειρ$ signifiant main[18].

La chiralité est d'une importance capitale en biochimie et chimie organique. En effet, le cas d'école de la molécule chirale, extrêmement répandu dans les molécules naturelles comme artificielles, est celle contenant au moins un carbone asymétrique - lié de façon covalente à 4 groupements différents. Chacune des images miroir est nommée énantiomère, L

ou D selon l'arrangement de ses groupements. La particularité la plus facilement observable d'une solution de chiralité homogène est le dichroïsme circulaire, c'est-à-dire la propension à modifier le plan de polarisation de la lumière.

D'autre part, la chiralité de toutes les biomolécules naturelles connues est remarquablement cohérente - toujours L pour les acides aminés, et D pour les sucres et l'ADN[15]. Ainsi, la chiralité influe sur la réactivité et donc la reconnaissance des biomolécules[19] ou l'adhésion des cellules[20]. Son contrôle est donc d'un intérêt stratégique pour l'industrie pharmaceutique et les biotechnologies.

1.2 Nanohélices : méthodes de fabrication

Les nanohélices sont des nanostructures, ou arrangements d'atomes possédant une taille caractéristique de l'ordre du nanomètre, présentant une géométrie hélicoïdale, le plus souvent à section circulaire. A l'instar des autres nanostructures, leur taille et leur géométrie leur confèrent des propriétés physiques différentes du matériau massif. Nous passerons tout d'abord en revue les méthodes qui permettent de fabriquer ces nanohélices, puis les domaines dans lesquelles elles ont été mises en application. Enfin, nous décrirons avec plus de précision le procédé de fabrication des nanohélices de SiO₂ utilisées dans ces travaux.

1.2.1 CVD catalysée

Les premières nanostructures hélicoïdales fabriquées artificiellement le furent involontairement, lors de la fabrication de nanostructures unidimensionnelles telles que des nanotubes et nanofibres de carbone par CVD catalysée. La CVD - *Chemical Vapor Deposition* ou dépôt chimique en phase vapeur - est une méthode de dépôt utilisée en microélectronique de façon industrielle depuis les années 70[21]. Un précurseur gazeux est libéré sur un substrat, en général à haute température, et réagit avec sa surface, ce qui produit un dépôt plan. En présence d'un catalyseur de taille nanométrique - par exemple une nanoparticule métallique - un autre mode de croissance apparaît : la nanoparticule entre en fusion, les molécules du précurseur diffusent à l'intérieur, formant un alliage eutectique. Une nucléation se produit à l'interface entre le substrat et le liquide, permettant un dépôt vertical. Dans des conditions expérimentales favorables, la croissance verticale (1D) est bien plus rapide que celle en surface (2D), c'est pourquoi on parle de CVD catalysée. Ces dépôts anisotropes permettent d'obtenir des nanostructures de forme linéaire solidaires du substrat, le plus souvent des nanofils. Il s'agit du mécanisme VLS - Vapeur Liquide Solide - mis en évidence par Wagner et Ellis dans les années 60[22] puis modélisé par Givargizov[23]. Son principe est illustré par la figure 1.4.

Lors de synthèses de ces nanofils ou nanotubes, des structures hélicoïdales ont été observées parmi eux. Ces modes de croissance inattendus peuvent s'expliquer par l'influence de trois anisotropies[25] :

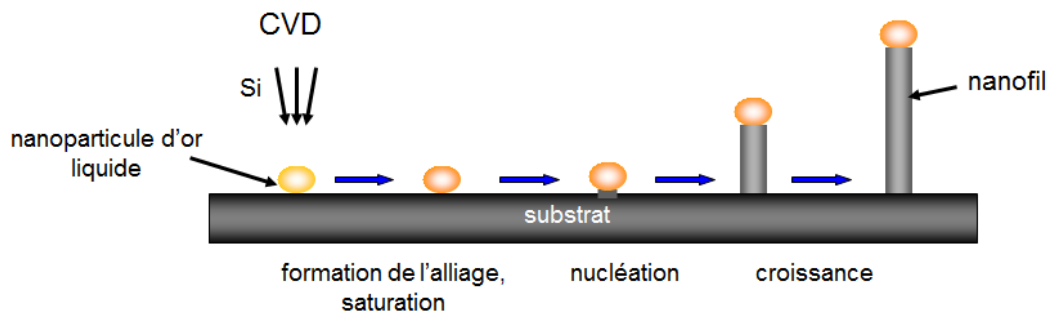


FIGURE 1.4 – Principe du procédé VLS en présence de nanoparticule de métal catalysant la croissance verticale de nanofils semi-conducteurs[24] : les molécules de précurseur en phase vapeur forment un alliage avec le métal liquide, ce qui conduit à une croissance verticale et cristalline du matériau.

- L'angle formé entre l'interface nanoparticule de catalyseur - nanostructure et la direction de croissance de la nanostructure : le modèle d'Amelinckx le décrit dans le cas des nanotubes de carbone hélicoïdaux[3]
- La force électrostatique dans le cas de structures polaires comme le ZnO[26]
- les dislocations dans la structure cristalline, formant le plus souvent des super-structures hélicoïdales dites d'Eshelby[27, 28]

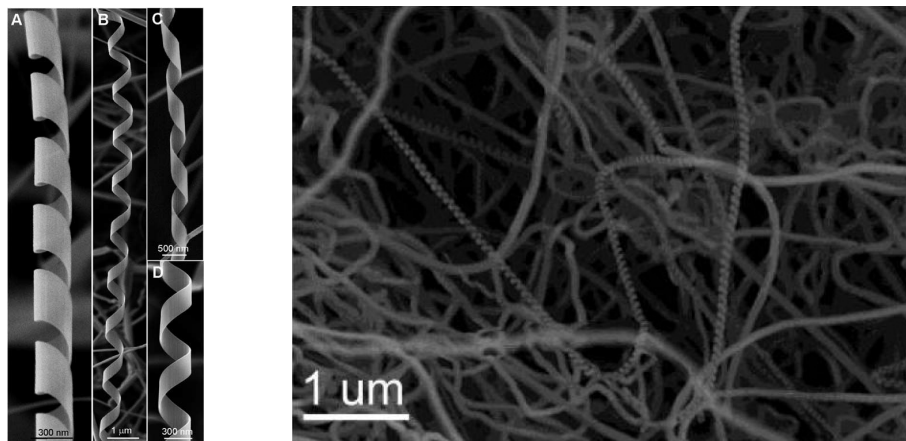


FIGURE 1.5 – Nanobelts hélicoïdaux de ZnO[29] et de SiO₂[30] dont la croissance a été obtenue par CVD

Cette méthode a permis la fabrication de nanohélices de carbone[31, 32, 33], cet élément étant l'un des matériaux les plus couramment étudiés dans ce domaine. L'article de revue de Raghubanshi *et al.* [34] propose un état de l'art récent au sujet de ce matériau. Des croissances similaires ont permis de réaliser des nanohélices de Si₃N₄ [35], BC[36], ZnO[26], Si/SiO₂[30],

SiC[37], etc. Deux exemples de structures obtenues par ce type de croissance sont présentés en figure 1.5.

Cette méthode est versatile au niveau des matériaux, et permet d'obtenir des nanohélices de faible diamètre (typiquement inférieur à 50 nm), souvent cristallines. Ses inconvénients principaux sont les conditions de dépôt chères et extrêmes (le plus souvent à haute température), la nécessité de détacher les hélices d'un substrat (par exemple par ultrasonication, ce qui peut les endommager) et des rendements le plus souvent inférieurs à 10% à cause de la fabrication simultanée de nanofils ou nanotubes "linéaires".

1.2.2 GLAD/OAD

La méthode du GLAD (*GLancing Angle Deposition*), aussi appelée OAD (*Oblique Angle Deposition*) est basée sur des techniques "classiques" de dépôt de films minces (CVD, PVD) sur un substrat structuré disposé à un angle non perpendiculaire à la source et en rotation, comme illustré en figure 1.6. Ceci permet la formation d'un film anisotrope, qui peut être formé de nanostructures hélicoïdales en contrôlant les angles et vitesses de rotation.

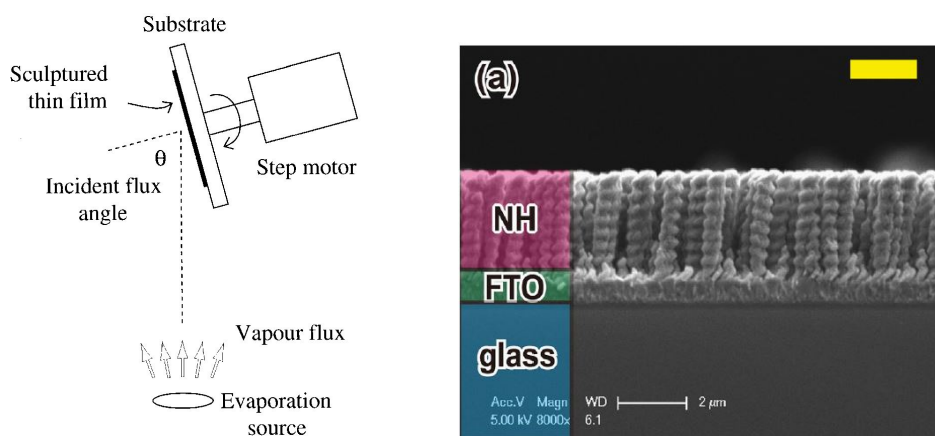


FIGURE 1.6 – Principe du GLAD[38] et nanohélices de TiO_2 obtenues par cette méthode[39]

L'un des premiers à réaliser des films hélicoïdaux est Robbie en 1997, avec des films de MgF_2 [38]. Cette méthode ayant comme avantage de fournir des films réguliers de nanohélices sur des surfaces larges, elle a été utilisée à de nombreuses reprises, avec du TiO_2 [39], Ag[40], ou encore Ni[41].

1.2.3 Bi-films pré-contraints

Cette méthode repose sur le dépôt par épitaxie de deux films minces superposés ayant des énergies de surface très différentes. Après une gravure libérant ces films, les contraintes

mécaniques se relaxent, créant une courbure. Le premier à exploiter ces structures pour fabriquer, en particulier, des nanotubes, est Prinz[42, 43], en utilisant un procédé résumé par la figure 1.7. L'ajout d'un angle de décalage pendant la gravure permet de fabriquer des nanohélices. L'équipe de Bradley Nelson a fabriqué et caractérisé de nombreuses structures hélicoïdales, en SiGe/Si[44], SiGe/Si/Cr[45], InGaAs/GaAs[46]. D'autres équipes ont fabriqué des structures similaires en Ti[47, 48].

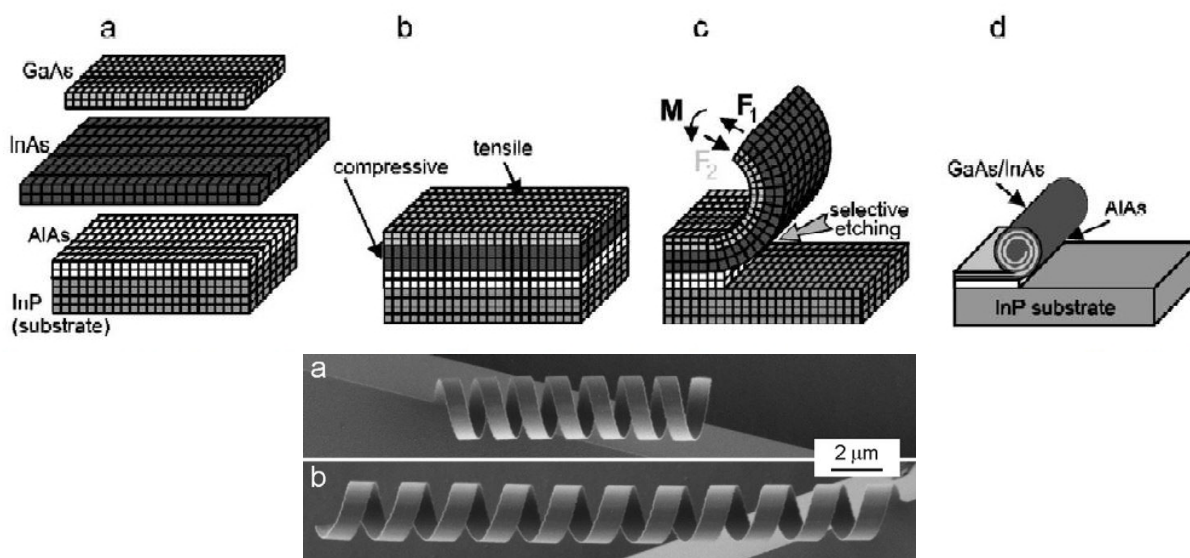


FIGURE 1.7 – Principe de l'enroulement de bi-films pré-contraints en nanotubes[43] et exemple de nanohélice de SiGe/Si/Cr[45]

Cette méthode permet un contrôle très précis de la géométrie et est entièrement compatible avec les méthodes traditionnelles de fabrication micro-électronique, mais souffre des mêmes limitations en termes de matériaux et de taille. L'exceptionnelle régularité des nanohélices obtenues est montrée par la figure 1.7.

1.2.4 Auto-assemblage en solution

Principes

L'auto-assemblage est la base de nombreuses méthodes de fabrication *bottom-up* de nanostructures, par exemple des nanoparticules. Il s'agit de tirer profit des forces intermoléculaires (électrostatiques, liaisons hydrogène, liaisons $\pi - \pi...$) et de les contrôler afin de former des structures régulières nanométriques comme des nanoparticules sphériques. On se concentrera ici sur l'auto-assemblage basé sur des molécules amphiphiles dans l'eau.

Cette méthode se base sur les formes particulières prises par l'auto-assemblage en solution polaire de molécules amphiphiles. Ces molécules contiennent à la fois un groupe hy-

drophile (par exemple un groupement amine) et une longue chaîne hydrophobe (composée d'hydrocarbures). Dans un solvant polaire comme l'eau, les affinités chimiques entre les groupes les poussent à s'organiser[49] en micelles, bi-couches, ou d'autres conformations qui sont présentées dans la figure 1.8. Ces configurations peuvent être des structures chirales, ce comportement étant favorisé par la présence de contre-ions chiraux, tels les ions tartrates. À haute concentration, les forces intermoléculaires permettent un niveau supérieur d'organisation, avec des superstructures 2D telles que des cristaux liquides ou 3D tels que des gels[50]. Ainsi, en contrôlant les conditions expérimentales, des quantités importantes de nanostructures peuvent être fabriquées à un coût réduit et sans le recours à de hautes températures, ce grâce à des procédés chimiques.

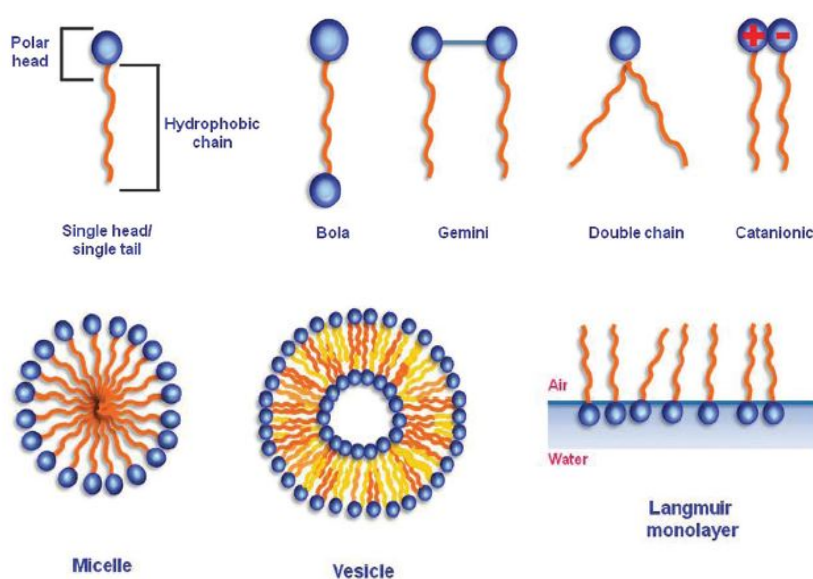


FIGURE 1.8 – En haut : classification des molécules amphiphiles selon la position des têtes hydrophiles et chaînes carbonées. En bas : exemples les plus courants de nanostructures obtenues par leur auto-assemblage en solvant polaire, la micelle, la vésicule et la monocouche de Langmuir[50]

Historique

Plusieurs équipes[51] ont publié simultanément la synthèse de nanostructures hélicoïdales par auto-assemblage dans le milieu des années 80 : Yager *et al.* à partir de lécithine diacétylenique[52] ; Yamada *et al.* à partir d'acide oligo-L-glutamique[53] ; et enfin Nakashima *et al.* à partir d'amphiphiles issus d'acides aminés[54]. Par la suite, le même procédé a été appliqué à des amphiphiles basés sur des lipides, des nucléosides, des peptides et des sucres, ainsi qu'à des bola-amphiphiles et des surfactants gemini[51]. Trois types de nanostructures

peuvent être créés simultanément par ce procédé, selon les conditions expérimentales : tubules chirales, hélices et rubans twistés. Ces géométries sont représentées en figure 1.9.

Oda *et al.* ont montré la réalisation d'un gel de nanostructures organiques chirales dans de l'eau à partir de surfactants gemini cationiques avec des contre-ions tartrate[55, 56]. Ces gels organiques ont ensuite servi de moule pour un dépôt sol-gel, ce qui a permis de synthétiser des nanohélices de SiO₂[57]. Ces structures étant les nanohélices que nous utilisons, plus de détails seront donnés dans la section 1.4. De très nombreux travaux décrivent ce type de synthèse. Le chapitre 1 de la thèse de Dmytro Dedovets[51] donne un état de l'art récent du domaine.



FIGURE 1.9 – Modélisation des trois types de structures chirales obtenues par l'auto-assemblage en solution en présence de contre-ions chiraux. De gauche à droite : ruban twisté, hélice et tubule (adapté de [57]).

Modélisation

Afin de comprendre à la fois le mécanisme de formation de ces nanostructures et leurs différentes morphologies, divers travaux de modélisation ont été développés. Zhong-Can *et al.* ont appliqué la théorie de l'élasticité aux bicouches lipidiques pour modéliser la formation de structures hélicoïdales[58]. Les molécules chirales, plus particulièrement leurs carbones asymétriques, apportent un décalage angulaire constant dans l'empilement; la minimisation de l'énergie élastique de la structure mène à cette géométrie hélicoïdale. Selinger *et al.*[59] ont étudié les mêmes forces, mais avec une approche Monte-Carlo, pour décrire la transition entre hélice et ruban twisté. Un modèle étudiant l'équilibre entre forces de Van der Waals et force électrostatique est proposé en [60], le pas de l'hélice obtenu dépendant de la double couche électrique. Un état de l'art de différents modèles de formation est proposé en [61].

Silice mésoporeuse

La synthèse de silice mésoporeuse est l'une des applications principales de cette méthode de synthèse. Elle repose sur l'association de superstructures de surfactants et de précurseurs de silicium. Les travaux de Che *et al.* sont parmi les fondateurs dans ce domaine : ils ont permis de synthétiser des nanofibres de silice mésoporeuse chirales à partir du surfactant N-acyl-L-alanine et d'un aminosilane[62]. D'autres travaux ont permis de les obtenir à partir de surfactants achiraux[63, 64, 65]. La référence [66] propose un état de l'art des méthodes de synthèse et de caractérisation.

1.2.5 Impression 3D

L'impression 3D regroupe des méthodes de structuration de la matière inspirées des méthodes de photolithographie utilisées en micro-électronique, mais en volume plutôt qu'en surface. La synthèse est additive : des couches de matériau sont déposées de façon séquentielle et structurée, par exemple par polymérisation ou dépôt CVD. Les hélices fabriquées par ces techniques sont plus grandes que par les méthodes évoquées dans ce chapitre, d'une taille plutôt submicronique. Cependant, ce domaine de recherche étant en plein essor, ces méthodes pourraient s'avérer pertinentes dans un futur proche pour la fabrication d'hélices nanométriques.

Des géométries 3D diverses de carbone ont été fabriquées par CVD assistée par ordinateur, dont des hélices, afin de fabriquer un relais électromécanique et un actionneur électrostatique[67]. L'impression 3D assistée par UV sur des matériaux composites epoxy-nanotubes de carbone[68] a permis de fabriquer des capteurs de force. La technique de microstéréolithographie a quant à elle permis la réalisation de microhélices en SI40, une résine photodurcissable[69]. Enfin, la technique d'écriture directe par dépôt robotisé à haute température[70], l'électrodéposition aidée par ménisque[71], la polymérisation à deux photons[72], la lithographie 3D de résine SU8[73] ont aussi permis la fabrication de nano et microstructures hélicoïdales.

Ces techniques présentent un excellent contrôle de la géométrie et de la reproductibilité. Cependant, le principal obstacle est le temps de fabrication très long et forcément séquentiel, et un choix de matériaux limité jusqu'ici à des polymères photosensibles.

1.2.6 Autres méthodes

Des méthodes plus originales sont décrites dans la littérature pour fabriquer des nanostructures hélicoïdales, telles que l'*électrospinning*[74], l'électrodéposition dans des membranes d'alumine poreuse en conditions contrôlées [75], le *flow-coating* ou formation en solution de rubans bouclés formés de nanoparticules[76], le flambement de nanofils de silicium sur substrat de PDMS pré-contraint[77] ou un recuit en atmosphère réductrice de nanofils de silicium[78].

1.2.7 Nanohélices hybrides

L'un des obstacles à l'intégration de nanohélices dans des systèmes est la limitation en termes de matériaux disponibles. Par exemple, peu de techniques permettent de fabriquer des nanohélices métalliques ou conductrices. Par conséquent, certaines équipes se sont attelées à la fabrication de nanohélices hybrides, où un matériau fonctionnel est ajouté au matériau de base issu de la synthèse.

Ainsi, les nanohélices à base de bi-films précontraints, déjà été évoquées dans le paragraphe 1.2.3, sont typiquement formées d'au moins deux matériaux semi-conducteurs. D'autres équipes ont combiné plusieurs méthodes de fabrication afin de donner des propriétés supplémentaires aux nanohélices, en général métalliques ou magnétiques : Gao *et al.* ont créé des microhélices par dépôt de couches de Ti/Ni, au moyen d'un faisceau électronique, sur une base de cellulose végétale[7]. Qin *et al.* ont créé des nanostructures hybrides à base de nanotubes de carbone sur lesquels ils ont déposé des oxydes par ALD tels que le TiO_2 et l' Al_2O_3 [79, 80]. Xie *et al.* ont quant à eux obtenu un alliage magnétique Ni/Fe/Co/P sur des nanofibres de carbone hélicoïdales par dépôt autocatalytique ou *electroless*[81]. Le même type d'alliage a été élaboré sur des liposomes auto-assemblés en hélice[82]. Singh *et al.* ont déposé du cobalt par CVD sur des nanohélices de silicium[83]. Enfin, plusieurs équipes ont réalisé des matériaux composites nanohélices - nanoparticules, avec par exemple du palladium[84, 85], permettant des applications de capteurs chimiques.

Ainsi, on retrouve dans la littérature des méthodes de fabrication variées, pour des matériaux divers, avec des niveaux de taille et de régularité géométrique différents. Ces nanostructures ont ensuite été intégrées pour des applications dans les domaines présentés ci-dessous.

1.3 Nanohélices et superstructures hélicoïdales : applications

Les propriétés spécifiques des nanohélices leur permettent de trouver des applications dans de nombreux domaines. La plupart du temps, elles proviennent de leur géométrie particulière, notamment :

- une grande surface spécifique, utile pour les applications de capteurs, stockage ou catalyse
- la chiralité et le dichroïsme, donnant des propriétés photoniques intéressantes
- leur forme hélicoïdale et par conséquent asymétrique, permettant des applications magnétiques, ainsi que d'actionnement et locomotion.

1.3.1 Capteurs

Les équipes de McIlroy, en collaboration avec l'entreprise goNano, fabriquent des nanohélices de SiO_2 en grande quantité par CVD. Elles ont été intégrées dans des capteurs chimiques avec diverses configurations en association avec du ZnO comme matériau actif afin de former des chemiresistors : dans [86], le ZnO a été déposé par ALD; dans [85], il est associé à des nanoparticules de palladium qui améliorent la sensibilité et la sélectivité; enfin, dans[87] les deux matériaux actifs sont présents sous forme de nanoparticules. Hwang *et al.* ont fabriqué un capteur chimique de H_2 à base de différentes géométries de nanostructures de TiO_2 , dont des nanohélices déposées par GLAD; ces dernières améliorent d'un facteur 3 le temps de réponse par rapport à une couche mince du matériau, avec une limite de détection de 1,37ppm[88]. Jia *et al.* ont utilisé une association de fibres hélicoïdales de carbone, associées

à des nanoparticules de palladium, comme capteur électrochimique de glucose : ce dispositif présente une limite de détection de 0,3 mM[84]. Gibbs *et al.* ont recouru à des tapis d'hélices de Cu/Ag organisées hexagonalement pour une détection énantiomérique par mesure du dichroïsme circulaire[89].

Li *et al.*[47] ont utilisé des microhélices métallisées comme capteurs et actionneurs fluidiques. Plusieurs études utilisent les hélices en tant que capteurs de force, adaptant ainsi à l'échelle micro et nano l'une des applications les plus courantes des ressorts : Hwang *et al.*[90], grâce à des nanobelts hélicoïdaux de InGaAs/GaAs, mesurent par transduction piézorésistive des forces avec une résolution de 13 nN.

Ainsi, la structure hélicoïdale des nanohélices intégrées dans des capteurs améliore le rapport surface/volume, et par conséquent les performances, par rapport à des capteurs à base de films minces ou de nanostructures plus classiques.

1.3.2 Photonique

La plupart des applications dans le domaine de la photonique utilisent des tapis de nanohélices, afin d'augmenter l'absorption ou de provoquer une résonance plasmonique. La géométrie périodique des nanohélices permet d'amplifier ces phénomènes. Ainsi, l'étude en simulation de Khudiyev *et al.*[91] met en évidence les résonances (de Mie ou plasmoniques) insuites par la géométrie périodique d'une nanohélice, ainsi que l'absorption optique de 25% supérieure par rapport à des nanofils de dimensions et matériaux similaires. Qin *et al.* utilisent la forme particulière de nanohélices de carbone fonctionnalisées par ALD en tant que guides d'ondes[80]. Des études récentes incorporent des nanohélices fabriquées par GLAD dans des systèmes composites (contenant parfois des nanoparticules ou des colorants) pour des applications photovoltaïques montrant d'excellentes propriétés[39, 40]. Caridad *et al.*[41] fabriquent des antennes plasmoniques dans l'optique grâce à un système similaire. D'autres utilisent ces nanohélices pour des textiles intelligents, parfois solaires [92]. En ce qui concerne les structures uniques, l'irradiation d'une nanohélice de carbone suspendue par un laser dans le proche infra-rouge permet une détection électrique par variation de la conductance, ce qui permettrait une application à la conception de bolomètres[93].

1.3.3 Locomotion et actionnement

L'actionnement électromécanique ou magnétique à échelle micro ou nano dans l'air ou dans le vide peut servir à de nombreuses applications telles que la microscopie, la nanomanipulation ou la détection de forces très faibles[67, 83, 94]. Le plus souvent, on intègre aux nanohélices fabriquées par les méthodes décrites précédemment des couches actives métalliques et/ou magnétiques.

La locomotion de micro et nanostructures en milieu liquide est l'un des principaux axes de recherche en nanomédecine[6], ce pour permettre l'administration ciblée de médicaments, la chirurgie, le marquage, etc. La géométrie des nanohélices, permettant une conversion de mouvement translation/rotation, en particulier par actionnement magnétique - qui a peu d'effet sur le patient - en fait une solution de choix. D'autre part, l'asymétrie intrinsèque à ces structures les rend, comme dans la nature, bien adaptées à la génération de mouvements pour des nombres de Reynolds très faibles (ce qui est le cas à cette échelle dans les fluides des organismes vivants) ; en effet, elle maximise la différence de traînée[6]. De nombreuses études relatent la fabrication et l'actionnement magnétique de micro et nanohélices : [7],[73], [95] ou [96]. Peyer *et al.* [97] étudient aussi le comportement dans la matière solide pour des applications chirurgicales. D'autres modes d'actionnement comme l'électro-osmose ont également été étudiés[98].

1.3.4 Magnétiques

Les nanohélices présentant une géométrie similaire à celle d'un solénoïde, elles peuvent également être utilisées pour leurs propriétés magnétiques. Des films de nanohélices de Ni déposés par GLAD ont présenté des propriétés ferromagnétiques[99], et ont pu être utilisés comme nano-inductances intégrées[100]. Des nanohélices de SiO₂ métallisées ont été employées pour la même application[101]. Des modélisations ont aussi montré qu'une nanohélice unique sous un champ magnétique statique crée des courants de spin persistants[102].

1.3.5 Catalyse, stockage

La surface spécifique exceptionnellement élevée des nanohélices, causée par leur structuration en 3D, leur permet d'être un matériau de choix pour les applications de stockage, en particulier de l'hydrogène dans le domaine énergétique. Dans ce type d'application, les nanohélices sont utilisées de façon collective, par exemple en poudres. Ainsi, des études ont été réalisées sur des nanohélices de SiO₂ simples[103] ou en association avec des nanoparticules de palladium[104], ou des nanohélices de carbone fonctionnalisées avec du platine[33]. De la même façon, des nanohélices de carbone fonctionnalisées avec de la ferrite ont permis une catalyse mimétique à celle de la peroxydase[105]. La silice mésostructurée décrite en 1.2.4 peut aussi servir de support de catalyse ou de stockage[66]. Par ailleurs, la haute surface spécifique cause des effets positifs sur la prolifération des cellules, en particulier les cellules souches[20].

1.4 Nos nanohélices

Les nanohélices que nous utilisons dans ce projet ont été développées dans le cadre d'une collaboration entre les équipes de Reiko Oda et Marie-Hélène Delville. Elles sont issues de deux procédés chimiques *bottom-up* : dans un premier temps l'auto-assemblage en solution, permettant de synthétiser des nanohélices organiques, puis le dépôt sol-gel, qui les utilise comme moule afin d'obtenir des nanohélices de silice.

1.4.1 Auto-assemblage en présence de contre-anions chiraux

Le contrôle de l'assemblage en solution de nano-rubans chiraux de morphologies diverses a été décrit par Oda *et al.* en 1998[55, 56]. Des surfactants cationiques gemini (2 longues chaînes organiques avec 2 têtes polaires reliées par une liaison C-C) sont associés à des contre-anions chiraux (tartrate). Le composé utilisé est le $C_2H_4-1,2-((CH_3)_2N^+C_{16}H_{33})_2$. Dans l'eau, les liaisons covalentes et les liaisons hydrogène leur permettent de s'organiser en superstructures (figure 1.10), formant un gel. Ces structures sont chirales et peuvent être de trois types selon les conditions expérimentales, plus particulièrement la température et le vieillissement du gel : hélices, tubules et rubans twistés. Les différentes morphologies obtenues sont visibles dans la figure 1.11.

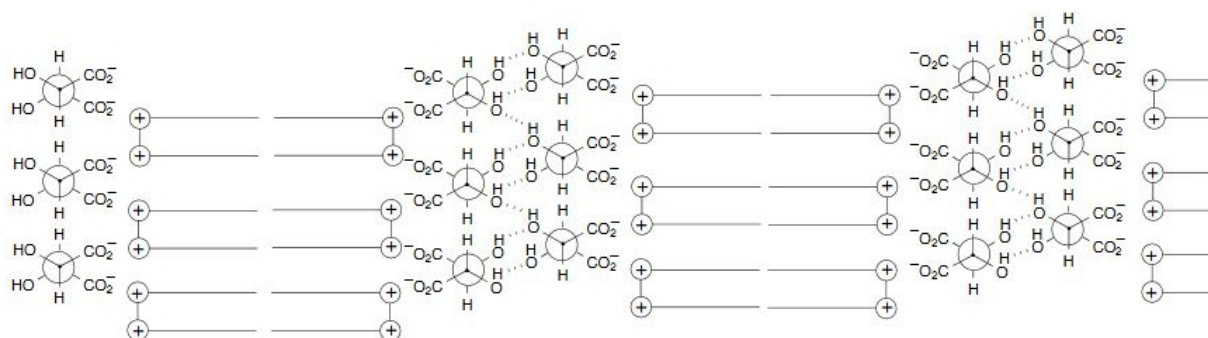


FIGURE 1.10 – Formules chimiques des superstructures lamellaires formées par les ions tartrate et les surfactants gemini[55]

1.4.2 Dépôt sol-gel en solution

Le procédé sol-gel est un procédé de fabrication de céramiques en solution, permettant de s'affranchir des méthodes traditionnelles de fabrication nécessitant de très hautes températures, ces matériaux étant réfractaires. Il est connu depuis les années 30 dans le cas du dioxyde de silicium[106] et a depuis été utilisé industriellement dans la fabrication microélectronique pour déposer des couches minces de matériaux divers, par exemple des matériaux piézoélectriques[107].

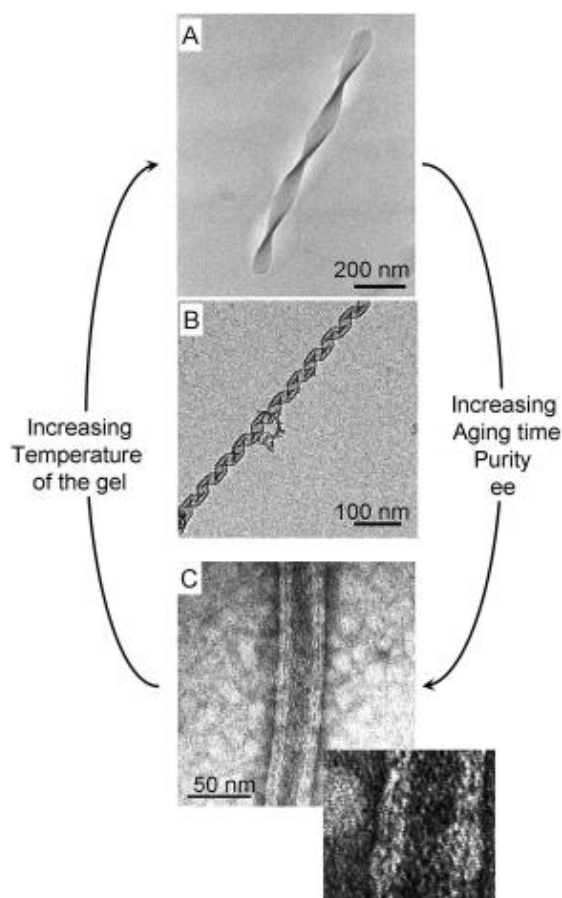


FIGURE 1.11 – Morphologie des trois types de structures chirales organiques obtenues par auto-assemblage, c'est-à-dire ruban twisté (A), nanohélice (B) et nanotube (C), observées par MET[57]. Les conditions expérimentales déterminant la structure sont la température du gel, son temps de vieillissement, et l'excès énantiomérique (représentant la proportion entre énantiomères L et R présents dans le milieu).

Le procédé sol-gel tire son nom des deux états de matière impliqués dans la synthèse :

- le sol : suspension de colloïdes dans un solvant
- le gel : ensemble de macromolécules cohésives d'une taille comparable à celle du solvant qui les contient

Afin de synthétiser des oxydes de silicium en matériau massif, couche mince ou nanostructure, on utilise un alcoxysilane, un composé de groupements organiques liés à du silicium (ici, le TEOS, ou tetraethylorthosilicate). Le procédé sol-gel (décrit plus en détail en annexe B) se compose de trois étapes principales[106] :

- Hydrolyse du TEOS en colloïdes de SiO₂
- Gelification
- Évaporation du solvant

Dans le cadre de la fabrication des nanohélices, le gel de nano-rubans chiraux obtenu par auto-assemblage est ensuite utilisé comme un moule dans lequel est déposé de la silice SiO₂ par procédé sol-gel. Cette réaction est réalisée en présence de TEOS, dans l'eau en grand excès, et sans catalyseur. Les molécules organiques sont ensuite retirées de la solution par de l'éthanol et une calcination. Le contrôle des conditions expérimentales, en particulier :

- la température,
- le temps de vieillissement du gel organique,
- la proportion d'énantiomères L et R d'ions tartrate, ou excès énantiomérique,
- les conditions de transcription sol-gel,

permet d'obtenir des structures différentes de celles d'origine[57], comme le passage d'une tubule organique à une hélice inorganique. Cependant, on peut finalement obtenir les 3 types de géométrie observées pour les structures chirales d'origine : tubes, hélices et rubans twistés, qui sont illustrés en figure 1.12. Les diamètres des structures obtenues sont d'environ 30 nm.

Depuis, le procédé chimique a été amélioré grâce à l'optimisation du pH par ajout d'acide tartrique au milieu de réaction (afin de conserver sa chiralité). L'acidité, ajoutant une charge positive sur la surface des rubans rend plus favorable la condensation du TEOS. Cette optimisation a permis de réduire le délai de vieillissement de 20 à 2 jours. De plus, l'ultra-sonication permet de contrôler la longueur des nanohélices[108]. Dans la suite de ces travaux, ce seront des nanohélices d'environ 1 µm qui seront utilisées.

La silice est un matériau facilement fonctionnalisable, il est ainsi possible de déposer sur celle-ci d'autres matériaux, en couches minces (ALD) ou en nanoparticules. Ainsi, des nanoparticules d'or, et des couches minces de ZnO ou TiO₂ ont été déposées avec succès sur ces hélices[51]. Ceci permet de passer de structures amorphes et isolantes à des matériaux fonctionnels, potentiellement métalliques ou semi-conducteurs, permettant une intégration électronique dans des capteurs.

1.4.3 Avantages et inconvénients

La méthode présentée ci-dessus permet d'obtenir de grandes quantités de nanohélices pour un prix réduit, sans avoir recours à des technologies de salle blanche. Les nanohélices peuvent être mises en suspension dans de nombreux solvants[108], ce qui est utile pour le processus d'assemblage effectué par la suite. Sauf si spécifié, les hélices seront dans un mélange 1:1 éthanol/isopropanol qui s'est montré le plus efficace pour leur dispersion dans la suspension.

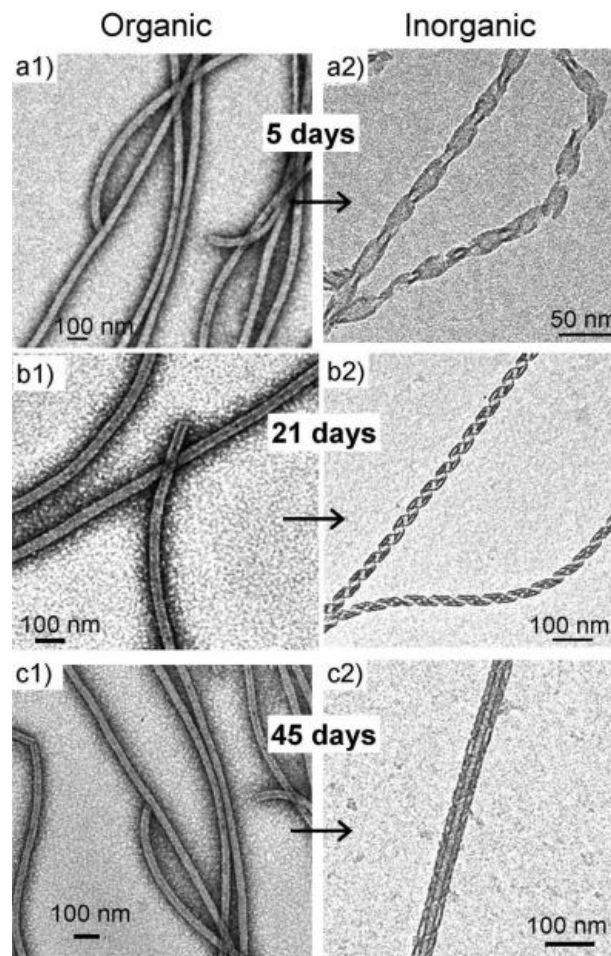


FIGURE 1.12 – Observation MET des 3 types de nanostructures chirales de SiO_2 après transcription, de haut en bas ruban twisté, hélice et tube[57]

D'autre part, la variété de morphologies obtenues permet une comparaison entre les mesures effectuées sur les nanotubes et les nanohélices : les premiers sont plus facilement modélisables analytiquement, ce qui peut servir à déterminer les propriétés mécaniques de la silice issue du procédé sol-gel. Cet aspect sera exploré dans le chapitre 4.

L'inconvénient principal est le contrôle de la concentration difficile à cause de l'agrégation très forte des hélices. Ce problème se pose pour toute suspension de nanoparticules, mais est aggravé par le haut facteur d'aspect et la grande surface spécifique des hélices. L'ultrasonication externe permet de réduire l'agrégation, mais ne peut être utilisée qu'avec parcimonie ; en effet, au bout de plusieurs passages de quelques minutes, les nanohélices sont endommagées et raccourcies. Des nanohélices déposées directement sur un substrat de silicium sont présentées en figure 1.13, qui met en évidence l'agrégation à haute concentration, et la possibilité d'isoler les nanostructures en suspension plus diluée.

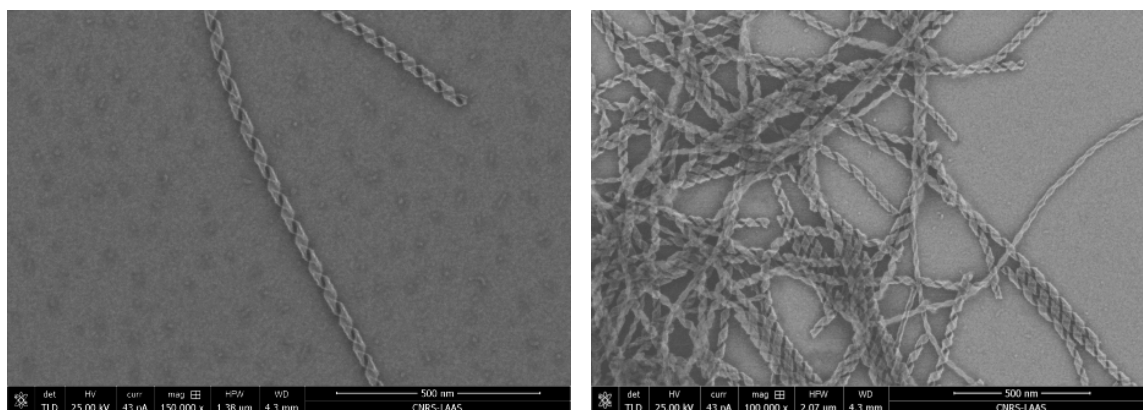


FIGURE 1.13 – Images MEB de nanohélices déposées sur un substrat de silicium, isolées à gauche (basse concentration) et agrégées à droite (haute concentration)

1.5 Conclusions

Les nanohélices constituent un nanomatériau bio-inspiré qui peut être fabriqué par de nombreuses techniques *top-down* comme *bottom-up*, en particulier la CVD catalysée, la libération de bi-films précontraints et l'auto-assemblage de molécules amphiphiles. Leur géométrie unique, avec leur périodicité, chiralité, large rapport surface/volume et haut facteur d'aspect leur confère des propriétés mécaniques, chimiques ou optiques particulières, ce qui leur permet d'être utilisées dans des domaines aussi divers que les capteurs chimiques, la photonique ou la nanorobotique.

Nous travaillons avec des nanohélices issues d'un procédé chimique en deux étapes, basé d'abord sur l'auto-assemblage en solution permettant d'obtenir des gels organiques chiraux, puis un dépôt sol-gel permettant d'obtenir des nanohélices de silice. Cette méthode de fabrication permet d'obtenir de grandes quantités de nanohélices d'une grande régularité. Elles sont cependant obtenues dans une suspension désordonnée, il est donc nécessaire de les localiser afin de les caractériser ou de les intégrer dans un système fonctionnel. Pour cela, une méthode d'assemblage dirigé a dû être développée et optimisée.

Bibliographie

- [1] SNIR, Y., AND KAMIEN, R. D. Entropically driven helix formation. *Science* 307, 5712 (2005), 1067.
- [2] PRYBYTAK, P., FRITH, W. J., AND CLEAVER, D. J. Hierarchical self-assembly of chiral fibres from achiral particles. *Interface Focus* 2 (2012).
- [3] AMELINCKX, S., ZHANG, X. B., BERNAERTS, D., ZHANG, X. F., IVANOV, V., AND NAGY, J. B. A formation mechanism for catalytically grown helix-shaped graphite nanotubes. *Science* 265, 5172 (1994), 635–639.
- [4] ARMON, S., EFRATI, E., KUPFERMAN, R., AND SHARON, E. Geometry and mechanics in the opening of chiral seed pods. *Science* 333, 6050 (Sep 2011), 1726–1730.
- [5] BRENNAN, P. L. R., CLARK, C. J., AND PRUM, R. O. Explosive eversion and functional morphology of the duck penis supports sexual conflict in waterfowl genitalia. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences* 277, 1686 (Dec. 2009), 1309–1314.
- [6] PEYER, K. E., ZHANG, L., AND NELSON, B. J. Bio-inspired magnetic swimming micro-robots for biomedical applications. *Nanoscale* 5 (2013), 1259–1272.
- [7] GAO, W., FENG, X., PEI, A., KANE, C. R., TAM, R., HENNESSY, C., AND WANG, J. Bioinspired helical microswimmers based on vascular plants. *Nano Lett.* 14, 1 (2014), 305–310.
- [8] MAKIN, O. S., AND SERPELL, L. C. Structures for amyloid fibrils. *FEBS J.* 272, 23 (2005), 5950–5961.
- [9] BALDOCK, C., OBERHAUSER, A. F., MA, L., LAMMIE, D., SIEGLER, V., MITHIEUX, S. M., TU, Y., CHOW, J. Y. H., SULEMAN, F., MALFOIS, M., ET AL. Shape of tropoelastin, the highly extensible protein that controls human tissue elasticity. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 108, 11 (2011), 4322–4327.
- [10] PAULING, L., COREY, R. B., AND BRANSON, H. R. The structure of proteins: two hydrogen-bonded helical configurations of the polypeptide chain. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 37, 4 (1951), 205–211.
- [11] CAHILL, K. Helices in biomolecules. *Physical Review E* 72, 6 (2005), 062901.
- [12] WIKIMEDIA. Auteurs dans l'ordre d'apparition : Erik A. Drabøl, Josecommon, Naturalis Biodiversity Center, Nick Hobgood, Penarc, Jaydeep Sidhaye, CDC/ Rob Weyant, Michael Ströck, Jag123, Jean-Jacques Milan, Spinningspark, ho visto nina volare, Holger Ellgaard, Kenfeisel, Frank Horst. Licence CC, <https://commons.wikimedia.org/>.
- [13] WAHL, A. M. *Mechanical Springs*. Cleveland, O., Penton Pub. Co, 1944.
- [14] BELL, A. G. Telephone-circuit, 1881.
- [15] WANG, Y., XU, J., WANG, Y., AND CHEN, H. Emerging chirality in nanoscience. *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013), 2930–2962.
- [16] SEVIN, A. Pasteur et la chiralité moléculaire, 2012.
- [17] PASTEUR, L. *Nouvelles recherches sur les relations qui peuvent exister entre la forme cristalline, la composition chimique et le phénomène rotatoire moléculaire*. Mallet-Bachelier, 1853.

- [18] GAL, J. Louis Pasteur, language, and molecular chirality. I. Background and Dissymmetry. *Chirality* 23, 1 (2011), 1–16.
- [19] BERTHOD, A. Chiral recognition mechanisms. *Anal. Chem.* 78, 7 (Apr 2006), 2093–2099.
- [20] ZHANG, L., WANG, T., SHEN, Z., AND LIU, M. Chiral nanoarchitectonics: Towards the design, self-assembly, and function of nanoscale chiral twists and helices. *Advanced Materials* (2015).
- [21] JONES, A. C., AND HITCHMAN, M. L. Overview of chemical vapour deposition. *Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes and Applications* (2009), 1–36.
- [22] WAGNER, R. S., AND ELLIS, W. C. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. *Appl. Phys. Lett.* 4, 5 (1964), 89.
- [23] GIVARGIZOV, E. Fundamental aspects of VLS growth. *J. Cryst. Growth* 31 (1975), 20–30.
- [24] HABTOUN, S. Croissance et caractérisation physique de nanostructures 1D semi-conductrices ou métalliques utilisées comme capteurs chimiques et biologiques. Master's thesis, Université Claude Bernard - Lyon 1, 2006.
- [25] REN, Z., AND GAO, P.-X. A review of helical nanostructures: growth theories, synthesis strategies and properties. *Nanoscale* 6 (2014), 9366–9400.
- [26] KONG, X. Y., AND WANG, Z. L. Spontaneous polarization-induced nanohelices, nanosprings, and nanorings of piezoelectric nanobelts. *Nano Lett.* 3 (2003), 1625–1631.
- [27] BIERMAN, M. J., LAU, Y. K. A., KVIT, A. V., SCHMITT, A. L., AND JIN, S. Dislocation-driven nanowire growth and eshelby twist. *Science* 320, 5879 (2008), 1060–1063.
- [28] ZHU, J., PENG, H., MARSHALL, A., BARNETT, D., NIX, W., AND CUI, Y. Formation of chiral branched nanowires by the eshelby twist. *Nature Nanotechnology* 3, 8 (Aug. 2008), 477–481.
- [29] GAO, P. X., DING, Y., MAI, W., HUGHES, W. L., LAO, C., AND WANG, Z. L. Conversion of zinc oxide nanobelts into superlattice-structured nanohelices. *Science* 309 (2005), 1700.
- [30] ZHANG, H.-F., WANG, C.-M., BUCK, E. C., AND WANG, L.-S. Synthesis, characterization, and manipulation of helical SiO₂ nanosprings. *Nano Lett.* 3 (2003), 577–580.
- [31] QIN, Y., ZHANG, Z., AND CUI, Z. Helical carbon nanofibers prepared by pyrolysis of acetylene with a catalyst derived from the decomposition of copper tartrate. *Carbon* 41, 15 (2003), 3072 – 3074.
- [32] QU, Y., CARTER, J. D., AND GUO, T. Silica nanocoils. *The Journal of Physical Chemistry B* 110, 16 (2006), 8296–8301.
- [33] REDDY, A. L. M., JAFRI, R. I., JHA, N., RAMAPRABHU, S., AND AJAYAN, P. M. Carbon nanocoils for multi-functional energy applications. *J. Mater. Chem.* 21 (2011), 16103–16107.
- [34] RAGHUBANSHI, H., AND DIKIO, E. D. Synthesis of helical carbon fibers and related materials: A review on the past and recent developments. *Nanomaterials* 5, 2 (2015), 937–968.

- [35] MOTOJIMA, S., UENO, S., HATTORI, T., AND GOTO, K. Growth of regularly coiled spring-like fibers of Si₃N₄ by iron impurity-activated chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.* 54, 11 (1989), 1001–1003.
- [36] MCILROY, D. N., ZHANG, D., KRANOV, Y., AND NORTON, M. G. Nanosprings. *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001), 1540–1542.
- [37] ZHANG, D., ALKHATEEB, A., HAN, H., MAHMOOD, H., AND MCILROY, D. N. Silicon carbide nanosprings. *Nano Lett.* 3 (2003), 983–987.
- [38] ROBBIE, K., AND BRETT, M. J. Sculptured thin films and glancing angle deposition: Growth mechanics and applications. *Journal of Vacuum Science & Technology, A: Vacuum, Surfaces, and Films* 15 (1997), 1460–1466.
- [39] LEE, S. H., KWON, J., KIM, D. Y., SONG, K., OH, S. H., CHO, J., SCHUBERT, E. F., PARK, J. H., AND KIM, J. K. Enhanced power conversion efficiency of dye-sensitized solar cells with multifunctional photoanodes based on a three-dimensional TiO₂ nanohelix array. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 132, 0 (2015), 47 – 55.
- [40] SOBHAKHIZ, N., AND MOSHAI, A. Broadband improvement of light absorption properties of α -Fe₂O₃ thin-film by silver helical nanostructures. *Plasmonics* (2015), 1–11.
- [41] CARIDAD, J. M., MCCLOSKEY, D., ROSSELLA, F., BELLANI, V., DONEGAN, J. F., AND KRSTIC, V. Effective wavelength scaling of and damping in plasmonic helical antennae. *ACS Photonics* (2015).
- [42] PRINZ, V. Y., SELEZNEV, V., GUTAKOVSKY, A., CHEHOVSKIY, A., PREOBRAZHENSKII, V., PUTYATO, M., AND GAVRILOVA, T. Free-standing and overgrown ingaas/gaas nanotubes, nanohelices and their arrays. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 6, 1 (2000), 828–831.
- [43] PRINZ, V. A new concept in fabricating building blocks for nanoelectronic and nanomechanic devices. *Microelectronic Engineering* 69, 2-4 (2003), 466 – 475. Proceedings of the Symposium and Summer School on: Nano and Giga Challenges in Microelectronics Research and Opportunities in Russia.
- [44] BELL, D., SUN, Y., ZHANG, L., DONG, L., NELSON, B., AND GRÜTZMACHER, D. Three-dimensional nanosprings for electromechanical sensors. *Sensors and Actuators A: Physical* 130 (2006), 54–61.
- [45] GRÜTZMACHER, D., ZHANG, L., DONG, L., BELL, D., NELSON, B., PRINZ, A., AND RUH, E. Ultra flexible SiGe/Si/Cr nanosprings. *Microelectronics Journal* 39, 3-4 (2008), 478 – 481. The Sixth International Conference on Low Dimensional Structures and Devices LDSD'07.
- [46] HWANG, G., HASHIMOTO, H., BELL, D. J., DONG, L., NELSON, B. J., AND SCHÖN, S. Piezoresistive InGaAs/GaAs nanosprings with metal connectors. *Nano Lett.* 9 (2009), 554–561.
- [47] LI, W., HUANG, G., WANG, J., YU, Y., WU, X., CUIB, X., AND MEI, Y. Superelastic metal microsprings as fluidic sensors and actuators. *Lab. Chip* 12 (2012), 2322–2328.

- [48] HUANG, T., LIU, Z., HUANG, G., LIU, R., AND MEI, Y. Grating-structured metallic microsprings. *Nanoscale* 6, 16 (2014), 9428–9435.
- [49] TANFORD, C. The hydrophobic effect and the organization of living matter. *Science* 200, 4345 (1978), 1012–1018.
- [50] SORRENTI, A., ILLA, O., AND ORTUÑO, R. M. Amphiphiles in aqueous solution: well beyond a soap bubble. *Chem. Soc. Rev.* 42, 21 (2013), 8200.
- [51] DEDOVETS, D. *Amphiphiles gemini cationiques : de l'auto-assemblage organique chiral aux micro- et nanomatériaux composites fonctionnels*. PhD thesis, Université de Bordeaux, 2014. dirigée par Oda, Reiko et Delville, Marie-Hélène.
- [52] YAGER, P., SCHOEN, P. E., DAVIES, C., PRICE, R., AND SINGH, A. Structure of lipid tubules formed from a polymerizable lecithin. *Biophysical journal* 48, 6 (1985), 899.
- [53] YAMADA, K., IHARA, H., IDE, T., FUKUMOTO, T., AND HIRAYAMA, C. Formation of helical super structure from single-walled bilayers by amphiphiles with oligo-L-glutamic acid-head group. *Chemistry Letters* 13, 10 (1984), 1713–1716.
- [54] NAKASHIMA, N., ASAKUMA, S., KIM, J.-M., AND KUNITAKE, T. Helical superstructures are formed from chiral ammonium bilayers. *Chemistry Letters* 13, 10 (1984), 1709–1712.
- [55] ODA, R., HUC, I., AND CANDAU, S. J. Gemini surfactants as new, low molecular weight gelators of organic solvents and water. *Angewandte Chemie International Edition* 37, 19 (Oct 1998), 2689–2691.
- [56] ODA, R., HUC, I., SCHMUTZ, M., CANDAU, S. J., AND MACKINTOSH, F. C. Tuning bilayer twist using chiral counterions. *Nature* 399 (1999), 566–569.
- [57] DELCLOS, T., AIMÉ, C., POUGET, E., BRIZARD, A., HUC, I., DELVILLE, M., AND ODA, R. Individualized silica nanohelices and nanotubes: Tuning inorganic nanostructures using lipidic self-assemblies. *Nano Lett.* 8 (2008), 1929–1935.
- [58] ZHONG-CAN, O.-Y., AND JIXING, L. Theory of helical structures of tilted chiral lipid bilayers. *Physical Review A* 43, 12 (1991), 6826.
- [59] SELINGER, R. L., SELINGER, J. V., MALANOSKI, A. P., AND SCHNUR, J. M. Shape selection in chiral self-assembly. *Phys. Rev. Lett.* 93, 15 (2004), 158103.
- [60] NARAYANAN, J., AND MANOHAR, C. Helix-rod transition in a nanospring. *Journal of Colloid and Interface Science* 350, 1 (2010), 200 – 204.
- [61] SELINGER, J. V., SPECTOR, M. S., AND SCHNUR, J. M. Theory of self-assembled tubules and helical ribbons. *The Journal of Physical Chemistry B* 105, 30 (2001), 7157–7169.
- [62] CHE, S., LIU, Z., OHSUNA, T., SAKAMOTO, K., TERASAKI, O., AND TATSUMI, T. Synthesis and characterization of chiral mesoporous silica. *Nature* 429, 6989 (2004), 281–284.
- [63] ZHONG, S.-L., ZHANG, L.-F., AND XU, A.-W. Entropically driven formation of ultralong helical mesostructured organosilica nanofibers. *Small* 10, 5 (2014), 888–894.
- [64] WU, X., JIN, H., LIU, Z., OHSUNA, T., TERASAKI, O., SAKAMOTO, K., AND CHE, S. Racemic helical mesoporous silica formation by achiral anionic surfactant. *Chem. Mater.* 18, 2 (2006), 241–243.

- [65] GARCÍA-MUÑOZ, R. A., MORALES, V., LINARES, M., AND RICO-OLLER, B. Synthesis of helical and supplementary chirally doped PMO materials. suitable catalysts for asymmetric synthesis. *Langmuir* 30, 3 (2014), 881–890.
- [66] QIU, H., AND CHE, S. Chiral mesoporous silica: Chiral construction and imprinting via cooperative self-assembly of amphiphiles and silica precursors. *Chemical Society Reviews* 40, 3 (2011), 1259–1268.
- [67] MATSUI, S. *Springer Handbook of Nanotechnology*. Springer Handbook of Nanotechnology. Springer Berlin Heidelberg, 2010, ch. 3-D Nanostructure Fabrication by FIB-CVD, pp. 211–229.
- [68] FARAHANI, R. D., DALIR, H., BORGNE, V. L., GAUTIER, L. A., KHAKANI, M. A. E., LÉVESQUE, M., AND THERRIault, D. Direct-write fabrication of freestanding nanocomposite strain sensors. *Nanotechnology* 23, 8 (2012), 085502.
- [69] CHOI, J. *Development of projection-based microstereolithography apparatus adapted to large surface and microstructure fabrication for human body application*. PhD thesis, Ph. D. Dissertation, Pusan National University, 2007.
- [70] YAMADA, A., NIIKURA, F., AND IKUTA, K. A three-dimensional microfabrication system for biodegradable polymers with high resolution and biocompatibility. *Journal of Micromechanics and Microengineering* 18, 2 (2008), 025035.
- [71] HU, J., AND YU, M.-F. Meniscus-confined three-dimensional electrodeposition for direct writing of wire bonds. *Science* 329, 5989 (2010), 313–316.
- [72] NAKANISHI, S., YOSHIKAWA, H., SHOJI, S., SEKKAT, Z., AND KAWATA, S. Size dependence of transition temperature in polymer nanowires. *The Journal of Physical Chemistry B* 112, 12 (2008), 3586–3589.
- [73] TOTTORI, S., ZHANG, L., PEYER, K. E., AND NELSON, B. J. Assembly, disassembly, and anomalous propulsion of microscopic helices. *Nano Lett.* 13, 9 (2013), 4263–4268. PMID: 23947427.
- [74] CHANG, G., SONG, G., YANG, J., HUANG, R., KOZINDA, A., AND SHEN, J. Morphology control of nanohelix by electrospinning. *Applied Physics Letters* 101 (2012), 263505.
- [75] LIU, L., YOO, S.-H., LEE, S. A., AND PARK, S. Wet-chemical synthesis of palladium nanosprings. *Nano Lett.* 11 (2011), 3979–3982.
- [76] PHAM, J. T., LAWRENCE, J., LEE, D. Y., GRASON, G. M., EMRICK, T., AND CROSBY, A. J. Highly stretchable nanoparticle helices through geometric asymmetry and surface forces. *Advanced Materials* 25, 46 (2013), 6703–6708.
- [77] XU, F., LU, W., AND ZHU, Y. Controlled 3D buckling of silicon nanowires for stretchable electronics. *ACS Nano* 5, 1 (2011), 672–678. PMID: 21189041.
- [78] SWAIN, B. S., LEE, S. S., LEE, S. H., SWAIN, B. P., AND HWANG, N. M. Transformation of silicon nanowires to nanocoils by annealing in reducing atmosphere. *Journal of Crystal Growth* 327, 1 (2011), 276 – 280.

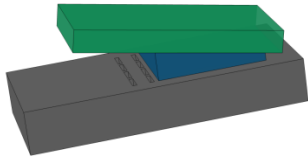
- [79] QIN, Y., KIM, Y., ZHANG, L., LEE, S.-M., YANG, R. B., PAN, A., MATHWIG, K., ALEXE, M., GÖSELE, U., AND KNEZ, M. Preparation and elastic properties of helical nanotubes obtained by atomic layer deposition with carbon nanocoils as templates. *Small* 6, 8 (2010), 910–914.
- [80] QIN, Y., VOGELGESANG, R., ESSLINGER, M., SIGLE, W., VAN AKEN, P., MOUTANABBIR, O., AND KNEZ, M. Bottom-up tailoring of plasmonic nanopeapods making use of the periodical topography of carbon nanocoil templates. *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012), 5157–5165.
- [81] XIE, G., WANG, Z., CUI, Z., AND SHI, Y. Ni-Fe-Co-P coatings on coiled carbon nanofibers. *Carbon* 43, 15 (2005), 3181 – 3183.
- [82] SCHUERLE, S., PANÉ, S., PELLICER, E., SORT, J., BARÓ, M. D., AND NELSON, B. J. Helical and tubular lipid microstructures that are electroless-coated with CoNiReP for wireless magnetic manipulation. *Small* 8, 10 (2012), 1498–1502.
- [83] SINGH, J. P., LIU, D.-L., YE, D.-X., PICU, R. C., LU, T.-M., AND WANG, G.-C. Metal-coated Si springs: Nanoelectromechanical actuators. *Appl. Phys. Lett.* 84, 18 (2004), 3657–3659.
- [84] JIA, X., HU, G., NITZE, F., BARZEGAR, H. R., SHARIFI, T., TAI, C.-W., AND WÄGGER, T. Synthesis of palladium/helical carbon nanofiber hybrid nanostructures and their application for hydrogen peroxide and glucose detection. *ACS Applied Materials & Interfaces* 5, 22 (Nov 2013), 12017–12022.
- [85] DOBROKHOTOV, V., OAKES, L., SOWELL, D., LARIN, A., HALL, J., KENGNE, A., BAKHAREV, P., CORTI, G., CANTRELL, T., PRAKASH, T., WILLIAMS, J., AND MCILROY, D. N. ZnO coated nanospring-based chemiresistors. *J. Appl. Phys.* 111, 4 (2012), 044311.
- [86] BAKHAREV, P. V., DOBROKHOTOV, V. V., AND MCILROY, D. N. A method for integrating ZnO coated nanosprings into a low cost redox-based chemical sensor and catalytic tool for determining gas phase reaction kinetics. *Chemosensors* 2, 1 (2014), 56–68.
- [87] DOBROKHOTOV, V., OAKES, L., SOWELL, D., LARIN, A., HALL, J., KENGNE, A., BAKHAREV, P., CORTI, G., CANTRELL, T., PRAKASH, T., ET AL. Toward the nanospring-based artificial olfactory system for trace-detection of flammable and explosive vapors. *Sensors and Actuators B: Chemical* 168 (2012), 138–148.
- [88] HWANG, S., KWON, H., CHHAJED, S., BYON, J. W., BAIK, J. M., IM, J., OH, S. H., JANG, H. W., YOON, S. J., AND KIM, J. K. A near single crystalline TiO₂ nanohelix array: enhanced gas sensing performance and its application as a monolithically integrated electronic nose. *Analyst* 138 (2013), 443–450.
- [89] GIBBS, J. G., MARK, A. G., ESLAMI, S., AND FISCHER, P. Plasmonic nanohelix metamaterials with tailorable giant circular dichroism. *Appl. Phys. Lett.* 103, 21 (2013), 213101.
- [90] HWANG, G., AND HASHIMOTO, H. Note: Helical nanobelt force sensors. *Rev. Sci. Instrum.* 83, 12 (2012), 126102.
- [91] KHUDIYEV, T., AND BAYINDIR, M. Nanosprings harvest light more efficiently. *Appl. Opt.* 54, 26 (2015), 8018–8023.

- [92] ZHANG, Z., YANG, Z., DENG, J., ZHANG, Y., GUAN, G., AND PENG, H. Stretchable polymer solar cell fibers. *Small* (2014), 675–680.
- [93] MA, H., PAN, L., ZHAO, Q., AND PENG, W. Near-infrared response of a single carbon nanocoil. *Nanoscale* 5 (2013), 1153–1158.
- [94] DONG, L., ZHANG, L., KRATOCHVIL, B., SHOU, K., AND NELSON, B. Dual-chirality helical nanobelts: A novel linear-to-rotary motion converter. In *Micro Electro Mechanical Systems, 2008. MEMS 2008. IEEE 21st International Conference on Micro Electro Mechanical Systems* (Jan 2008), pp. 148–151.
- [95] VENUGOPALAN, P. L., SAI, R., CHANDORKAR, Y., BASU, B., SHIVASHANKAR, S., AND GHOSH, A. Conformal cytocompatible ferrite coatings facilitate the realization of a nanovoyager in human blood. *Nano Lett.* 14, 4 (Apr 2014), 1968–1975.
- [96] GHOSH, A., PARIJA, D., RANGARAJAN, G., AND GHOSH, A. Velocity fluctuations in helical propulsion: How small can a propeller be. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 5, 1 (2014), 62–68.
- [97] PEYER, K. E., TOTTORI, S., QIU, F., ZHANG, L., AND NELSON, B. J. Magnetic helical micromachines. *Chemistry-A European Journal* 19, 1 (2013), 28–38.
- [98] HWANG, G., BRAIVE, R., COURAUD, L., CAVANNA, A., ABDELKARIM, O., ROBERT-PHILIP, I., BEVERATOS, A., SAGNES, I., HALIYO, S., AND RÉGNIER, S. Electro-osmotic propulsion of helical nanobelt swimmers. *The International Journal of Robotics Research* 30, 7 (2011), 806–819.
- [99] ESLAMI, S., GIBBS, J. G., RECHKEMMER, Y., VAN SLAGEREN, J., ALARCÓN-CORREA, M., LEE, T.-C., MARK, A. G., RIKKEN, G. L., AND FISCHER, P. Chiral nanomagnets. *ACS Photonics* 1, 11 (14), 1231–1236.
- [100] SEILIS, A., MOGHADAS, H., MOEZ, K., AND DANESHMAND, M. Integrated magnetic nanoinductors. *IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology* 5, 5 (2015), 675–684.
- [101] LAI, X., DING, F., XU, Z. G., WU, W., XU, J., AND HAO, Y. Suspended nanoscale solenoid metal inductor with tens-nH level inductance. In *Micro Electro Mechanical Systems, 2008. MEMS 2008. IEEE 21st International Conference on Micro Electro Mechanical Systems* (Jan 2008), pp. 1000–1003.
- [102] KOSUGI, T. Electronic properties and persistent spin currents of nanospring under static magnetic field. *J. Phys. Soc. Jpn.* 82, 3 (2013), 034703.
- [103] NORTON, M., CORTI, G., AND MILLER, M. Silica nanosprings: A novel nanostructured material for hydrogen storage. In *Proc. Clean Technology Conference, Houston* (2009).
- [104] CORTI, G., ZHAN, Y., WANG, L., HARE, B., CANTRELL, T., II, M. B., PRAKASH, T., YTREBERG, F. M., MILLER, M. A., AND MCILROY, D. N. The effects of nanoscale geometry and spillover on room temperature storage of hydrogen on silica nanosprings. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 46, 50 (Nov 2013), 505307.

- [105] CUI, R., HAN, Z., AND ZHU, J.-J. Helical carbon nanotubes: Intrinsic peroxidase catalytic activity and its application for biocatalysis and biosensing. *Chemistry: A European Journal* 17, 34 (2011), 9377–9384.
- [106] BRINKER, C., AND SCHERER, G. *Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*. Academic Press, 1990.
- [107] SZE, S. *Semiconductor Devices: Physics and Technology*. Wiley, 2002.
- [108] OKAZAKI, Y., CHENG, J., DEDOVETS, D., KEMPER, G., DELVILLE, M.-H., DURRIEU, M.-C., IHARA, H., TAKAFUJI, M., POUGET, E., AND ODA, R. Chiral colloids: Homogeneous suspension of individualized SiO₂ helical and twisted nanoribbons. *ACS nano* 8, 7 (2014), 6863–6872.

J'aimerais voir quiconque, qu'il soit prophète, roi ou dieu, convaincre un millier de chats de faire la même chose en même temps.

Neil Gaiman



2

Assemblage dirigé de nanohélices

Avant-propos

Les manipulations préliminaires d'assemblage capillaire ont été réalisées avec l'aide d'Aline Cerf et Hélène Cayron. La plateforme d'assemblage capillaire a été mise en place par Mike Geneviève, sous la direction de Christophe Vieu, et peaufinée par le service I2C, en particulier Sandrine Assie-Souleille. La détermination des paramètres optimisés a été réalisée pendant le stage de master de Valentin Mariuzzo. La fabrication en salle blanche des puces métallisées a été réalisée par Daisuke Saya.

2.1 Introduction

L'assemblage dirigé est l'utilisation de forces externes pour organiser sur un substrat-hôte des nanostructures fabriquées *ex situ*, puis récupérées sous forme désordonnée comme une suspension. Leur localisation permet leur intégration dans des systèmes fonctionnels : en effet, il est nécessaire de réaliser un adressage électrique afin de pouvoir faire le lien avec le monde macroscopique, via les autres éléments du dispositif (micro-électronique intégrée, électronique de mesure externe, environnement d'utilisation).

Nous présenterons ici des méthodes d'assemblage dirigé s'appliquant à des nanostructures unidimensionnelles. La plupart de ces méthodes (par exemple la fonctionnalisation) est applicable à la localisation de n'importe quel type de nanostructure, indépendamment de sa forme. Cependant, la géométrie anisotrope des nanostructures 1D cause ou accentue fortement les phénomènes physiques à l'origine de leur mouvement et donc de leur orientation et localisation - c'est typiquement le cas pour la dielectrophorèse. Ceci rend certaines méthodes

d'assemblage spécifiques aux nanostructures 1D, comme par exemple les méthodes d'alignement fluide. Nos nanohélices sont des structures 3D, cependant elles gardent le facteur de forme propre aux nanotubes et nanofils, ce qui rend les méthodes ci-dessous applicables à notre projet.¹

2.2 Etat de l'art

2.2.1 Nanostructures 1D

Les nanostructures unidimensionnelles présentent un facteur d'aspect particulier, ainsi leur diamètre est très petit par rapport à leur longueur. Elles regroupent principalement les nanofils et les nanotubes - d'autres existent et seront évoquées comme les nanobelts, qui ont deux dimensions ou nanorods, avec un facteur d'aspect moins élevé. Les différences de morphologies de ces structures sont illustrées sur la figure 2.1. Des méthodes *top-down* de fabrication existent, telles que la lithographie électronique ou la gravure humide anisotrope. Cependant, nous nous concentrerons sur les méthodes *bottom-up*². Les plus courantes sont la CVD catalysée ou VLS[1] évoquées au chapitre précédent, l'auto-assemblage en solution, l'évaporation par arc électrique[2] ou encore l'électrodéposition dans des membranes poreuses[3].

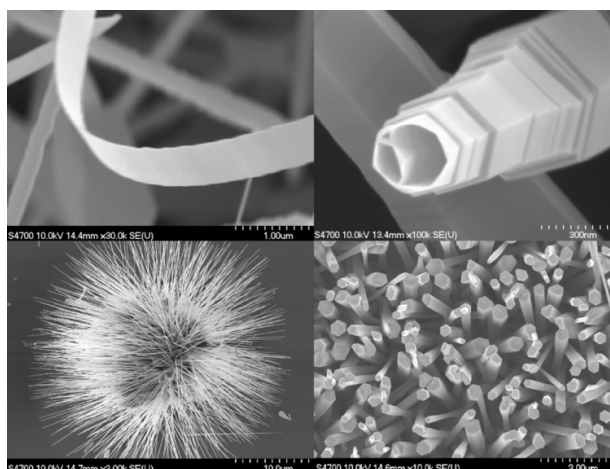


FIGURE 2.1 – Exemples de nanostructures unidimensionnelles de ZnO, respectivement nanobelts, nanotubes, nanofils et nanorods fabriqués par CVD[4]

1. Nous pourrions cependant citer quelques travaux fondamentaux qui s'appuient sur des nanostructures non unidimensionnelles telles que des nanoparticules; ces méthodes sont a fortiori applicables à des nanostructures 1 ou 3D.

2. On peut aussi classer ces méthodes par les termes *in situ* ou *ex situ* : ces catégories ne sont pas équivalentes. La croissance localisée peut par exemple être une fabrication *in situ* de nanostructures fabriquées par un procédé *bottom-up*

Ces procédés de fabrication sont le plus souvent économiques en temps et en argent, et permettent d'obtenir d'importantes quantités de nanostructures. Cependant, elles sont obtenues dans un état désordonné, généralement en solution ou en poudre. Afin de réaliser l'intégration de ces nanostructures, il est nécessaire de contrôler leur localisation et leur orientation, par exemple par rapport à des électrodes d'accueil. Pour cela, deux approches sont possibles : croissance localisée ou assemblage dirigé. Le principe général de ces techniques est résumé par la figure 2.2.

La croissance localisée consiste à sélectionner à l'avance les endroits où la croissance de nanostructures se fera, par exemple par positionnement de nanoparticules ou gravure locale[5]. L'assemblage dirigé est une méthode d'organisation collective des nanostructures sur un substrat en utilisant des forces externes. Dans le cadre de notre projet, les nanostructures étant fabriquées en solution, l'assemblage dirigé est la seule solution technique utilisable.

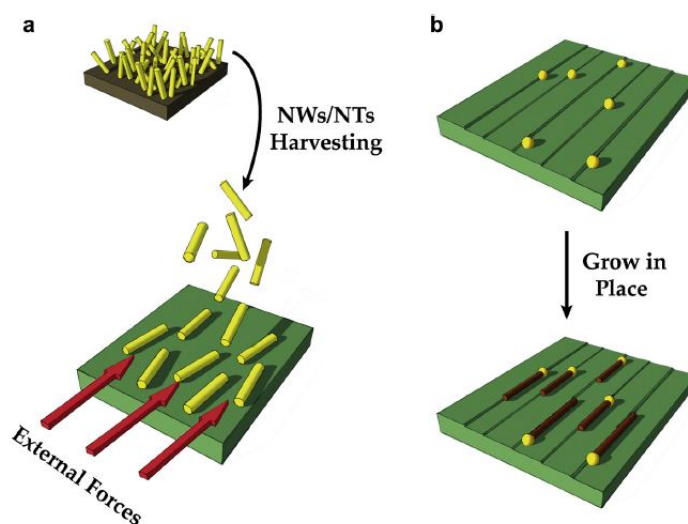


FIGURE 2.2 – Principes généraux de l'assemblage dirigé (a) et de la croissance localisée (b), illustrés avec des nanotubes ou des nanofils fabriqués par croissance catalysée : en (a), les nanostructures sont fabriquées sur un substrat-source, dispersées puis organisées sur un substrat-hôte. En (b), des nanoparticules sont disposées et servent de catalyseur à la croissance sur un unique substrat[6].

2.2.2 Méthodes d'assemblage dirigé

L'assemblage dirigé de nanostructures est souvent réalisé par l'association de plusieurs techniques et forces. La classification suivante peut donc varier selon les auteurs.

Méthodes par champ

Il s'agit d'utiliser des forces électromagnétiques pour contrôler le mouvement des nanoparticules en suspension dans un fluide. Des forces magnétiques peuvent être utilisées dans le cas de nanofils présentant des propriétés ferromagnétiques. Cette méthode a par exemple été utilisée sur des nanofils segmentés de Ni/Au/Ni et Ni/Bi/Ni[7], sur des nanofils de Nickel avec un champ externe[8], ou avec un champ faible en utilisant des électrodes de cobalt, avec un rendement de près de 100%[9].

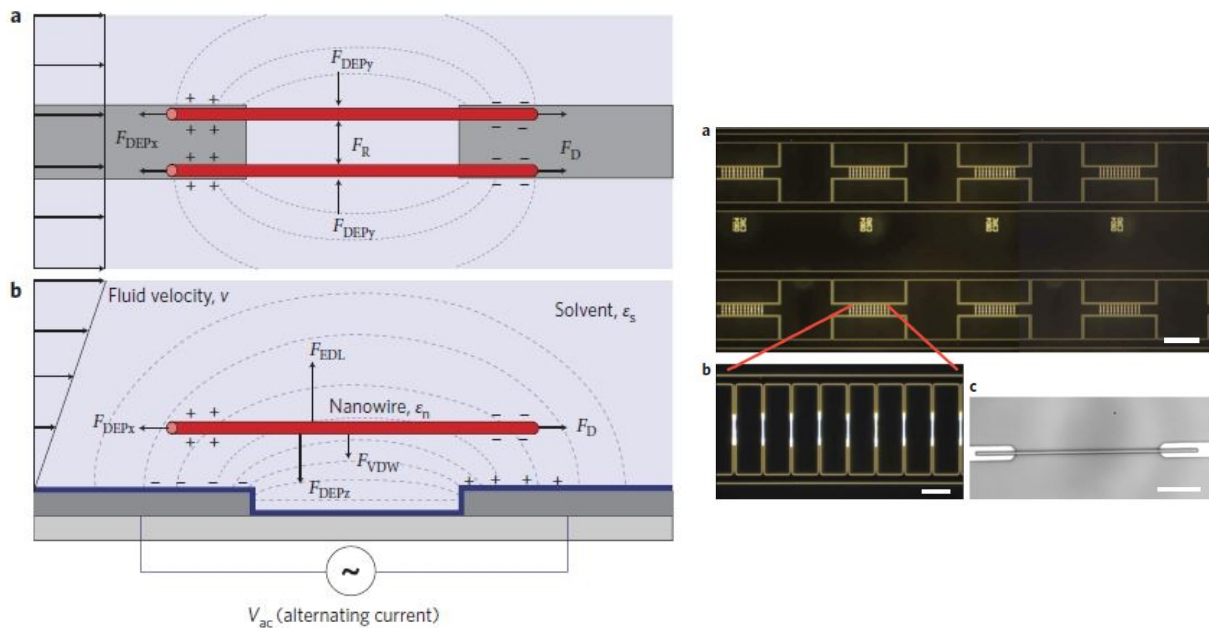


FIGURE 2.3 – A gauche : principe de la diélectrophorèse, F_{DEP} est la force de diélectrophorèse, F_R la force de répulsion entre deux nanofils, F_{EDL} la force électrostatique et F_{VDW} les forces de Van der Waals. A droite : résultat d'adressage de nanofils d'or par cette méthode (échelle : $4 \mu\text{m}$) [10]

L'une des méthodes électriques les plus efficaces est la diélectrophorèse (voir figure 2.3) : un champ électrique non uniforme polarise une particule en suspension dans un solvant, ce qui la soumet à la force de Coulomb qui la déplace. Un de ses avantages est qu'en contrôlant la géométrie des électrodes, cette méthode peut s'auto-limiter : en effet, la capture d'un nanofil annule le champ électrique, ce qui stoppe le phénomène. Elle a ainsi été utilisée avec un rendement de 98,5% par Freer *et al.* [10], et en association avec des méthodes capillaires pour assembler des nanofils de silicium uniques [11] ou des tapis de nanotubes de carbone [12]. Récemment, Sam *et al.* ont démontré un rendement de 94% de positionnement, puis de 88% de nanofils encastrés fonctionnels [13].

Méthodes fluidiques

Ces méthodes s'appuient sur l'utilisation des forces fluidiques sur une solution contenant une suspension de nanostructures d'intérêt. Jeffery a démontré que des particules anisotropes en suspension dans un flux subissent un mouvement de rotation afin de minimiser la dissipation d'énergie. Dans des conditions de flux laminaire (ce qui est toujours le cas aux échelles micro et nano), des nanostructures 1D s'alignent ainsi dans le sens du mouvement du fluide afin de minimiser la dissipation visqueuse causée par la contrainte de cisaillement[14]. Pour cela, le soufflage, des canaux microfluidiques, ou des forces capillaires peuvent être utilisées.

Huang *et al.* ont par exemple utilisé des microcanaux de PDMS pour aligner des nanofils semi-conducteurs sur plusieurs centimètres[15], Yan *et al.* le même type de structure pour aligner des paquets de nanotubes de carbone[16] (figure 2.4), Kim *et al.* des nanocanaux de PEG-DA pour aligner des nanotubes de carbone[17].

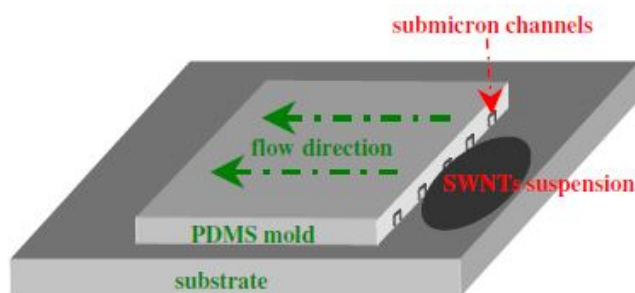


FIGURE 2.4 – Principe de l'alignement par canaux microfluidiques[16] : une suspension de nanotubes de carbone est déposée à droite d'un timbre de PDMS où des microcanaux ont été gravés. Le mouvement du fluide permet l'orientation des nanostructures parallèlement aux canaux.

Méthodes physico-chimiques

Dans ces méthodes, le substrat est fonctionnalisé de façon localisée au moyen de monocouches auto-assemblées (par exemple des silanes pour le silicium ou le verre). Parfois, c'est le contrôle de l'hydrophilie et donc de l'angle de contact qui permet de sélectionner les zones où les nanostructures seront déposées. Dans d'autres cas, les nanostructures peuvent avoir une affinité chimique avec la monocouche déposée (par exemple entre l'or et les composés organosulfurés). Afin d'améliorer le rendement et d'éviter les effets d'accumulation, cette méthode est souvent associée à un flux, que ce soit du *dip-coating*, un flux capillaire ou un microcanal fluidique. Parmi ceux qui ont utilisé cette méthode directement - en général en utilisant le flux d'évaporation "naturel" de la goutte de suspension pour diriger l'assemblage - Huang *et al.*[15] ont aligné et connecté entre eux des nanofils semi-conducteurs; Fan *et al.* ont localisé des nanoparticules de polystyrène[18], Liu *et al.* ont aligné des nanorods d'or[19], Zhao

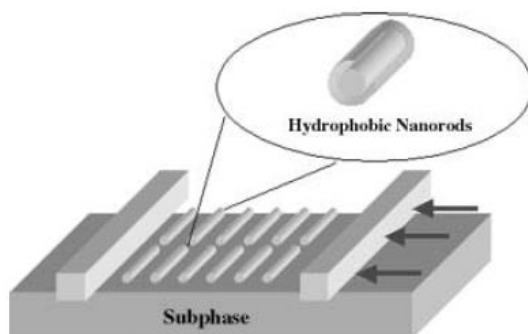


FIGURE 2.5 – Principe de la méthode de Langmuir-Blodgett[23] : les nanorods présentés ici ont été fonctionnalisés par une SAM hydrophobe. Les lames latérales permettent d’appliquer une pression de surface au film liquide formé par la suspension de nanorods.

et al. des tubules de lipides auto-assemblés[20], Takagi *et al.* des nanotubes de carbone[21]. Bao *et al.* ont quant à eux utilisé la lithographie UV pour rendre des SAM hydrophiles de façon localisée, ce qui leur a permis d’aligner des nanofils organiques[22].

La méthode de Langmuir-Blodgett est une méthode physico-chimique un peu plus complexe mais permettant des organisations de nanostructures à grande échelle. Son principe est illustré par la figure 2.5 : les nanostructures, en phase liquide, sont fonctionnalisées par des monocouches auto-assemblées. L’association de ces SAM avec l’application d’une pression hydrostatique à la surface de la suspension permet un autre niveau d’auto-assemblage : les nanostructures sont ainsi concentrées en monocouches ordonnées, similaires à des cristaux liquides. Cette couche peut ensuite être transférée sur substrat solide. Yang et Kim ont appliqué cette méthode à des nanorods de métal et d’oxyde[23]. Elle a aussi été utilisée pour organiser des nanofils de ZnSe[24], des réseaux croisés de nanofils de silicium[25] ou des nanofils de VO₂[26]. De plus, certaines nanostructures fabriquées par auto-assemblage en solution présentent spontanément l’organisation en films de Langmuir-Blodgett du fait de leur chimie de surface, comme des nanotubes lipidiques[27].

Méthodes mécaniques

Ces méthodes utilisent des forces mécaniques de contact afin de manipuler et de localiser les nanostructures. Certaines équipes utilisent un transfert direct depuis un substrat-hôte jusqu’au substrat de destination. C’est le cas de Im *et al.*[28], qui utilisent un peignage direct de la surface d’origine de croissance des nanofils sur un substrat-hôte microstructuré. Yao *et al.* ont appliqué une méthode similaire, ce qui a permis d’aligner des nanofils de silicium en réseaux denses avec un rendement supérieur à 85%[29]. Cette technique est aussi utilisée pour transférer des nanofils de germanium à l’échelle d’une plaquette de silicium entière[30]. Certains travaux utilisent un procédé similaire à l’impression par roulage, avec des nanofils

dont la croissance a été effectuée sur des substrats de quartz cylindriques[31]. Cette méthode a depuis été développée pour une fabrication industrielle de transistors à base de nanotubes de carbone pour des écrans tactiles[32].

D'autres équipes préfèrent utiliser un substrat intermédiaire, souvent un élastomère, en s'inspirant du *micro-contact printing*. Cette technique de lithographie douce utilise un substrat de PDMS (polydiméthylsiloxane, un type de silicone) polymérisé sous vide sur un moule de silicium qui a subi un procédé de fabrication *top-down* classique. Cette technique a été originellement utilisée pour déposer de façon localisée des monocouches auto-assemblées ou des nanoparticules. L'utilisation d'un élastomère permet d'obtenir des résolutions faibles tout en conservant un coût réduit, car les techniques de salle blanche comme la lithographie électronique ne sont utilisées qu'une seule fois, lors de la fabrication du moule. Cette technique a été appliquée à des nanofils obtenus par procédé *top-down* afin de les transférer sur des substrats souples[33]; en combinaison avec un alignement microfluidique, pour transférer des nanotubules lipidiques sur des tubes de verre[34]; ou encore en combinaison avec le *spin-coating* pour aligner des nanotubes de carbone[35].

Un autre exemple de l'utilisation de forces mécaniques est la nanorobotique. Cette méthode utilise une manipulation directe des nanostructures, par des micro ou nanomanipulateurs, en général pendant une observation de microscopie électronique. Elle peut être très précise, mais forcément séquentielle et par conséquent très lente et chère. Elle ne peut donc être utilisée que pour des applications académiques. Hwang *et al.*[36] et Dong *et al.* [37] l'ont utilisée avec succès pour localiser des nanohélices.

Conclusions

Ainsi, les diverses méthodes d'alignement des nanostructures unidimensionnelles ont des efficacités et des domaines d'application variés. La conclusion principale se dégageant de l'étude de ces techniques est qu'afin d'assurer un rendement d'organisation de nanostructures s'approchant des 100%, il est nécessaire d'associer plusieurs méthodes. Afin d'aligner nos nanohélices, nous avons choisi la méthode d'assemblage capillaire, décrite en détail ci-dessous.

2.3 Assemblage capillaire

L'idée d'utiliser les flux capillaires pour assembler des nanoparticules provient de l'étude de l'effet "tache de café" : dans une suspension colloïdale qui s'évapore sur une surface solide, les particules ont tendance à s'accumuler au niveau de la ligne triple solide/liquide/vapeur. Deegan *et al.* ont modélisé ce phénomène et montré les conditions nécessaires : l'évaporation du solvant, et l'ancrage (ou *pinning*) de la ligne triple causé par les irrégularités du substrat. Le solvant, et par conséquent les particules en suspension, diffuse jusqu'à la ligne triple pour compenser la perte de liquide entraînée par l'évaporation. Ainsi, un flux radial de particules

est créé[38, 39]. En contrôlant cette ligne triple pour qu'elle soit rectiligne plutôt que circulaire, une orientation et même une localisation de nanostructures peuvent être obtenues.

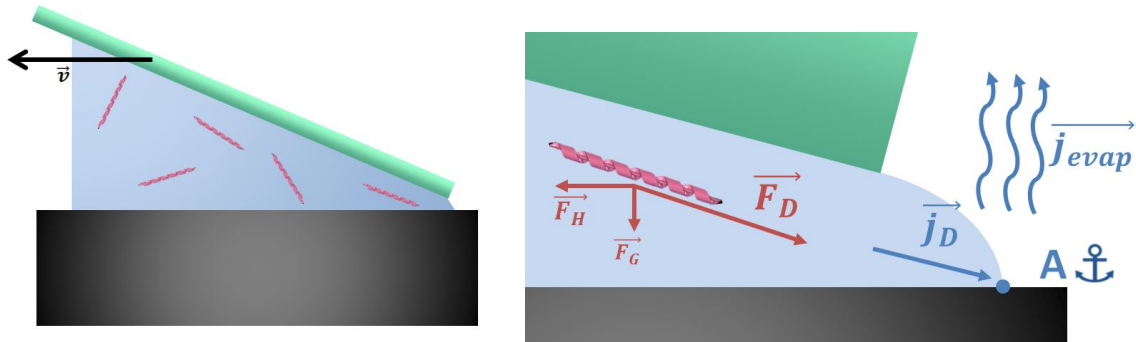


FIGURE 2.6 – Principe de l'assemblage capillaire. À gauche : configuration générale, avec une lamelle entraînée horizontalement, confinant un ménisque de suspension de nanohélices. À droite : zoom sur la ligne triple, ancrée en A par une irrégularité de la surface ou un motif. \vec{j}_{evap} correspond au flux d'évaporation, \vec{j}_d au flux de diffusion des particules vers la ligne triple. La nanohélice subit une force de diffusion (\vec{F}_D), ainsi que des forces hydrodynamiques (\vec{F}_H) et gravitationnelles (\vec{F}_G) moins importantes.

Malaquin *et al.*[40] ont mis en place le procédé et décrit les mécanismes impliqués pour un assemblage hexagonal et sur des surfaces millimétriques de nanoparticules de polystyrène. Cette configuration, que nous utiliserons par la suite, est basée sur le confinement d'un ménisque de suspension par une lame de verre inclinée parcourant un substrat de façon horizontale, et est illustrée par la figure 2.6. À des angles de contact inférieurs à 20° , l'assemblage est dit convectif (l'évaporation cause un flux de convection de solvant). Entre 20 et 65° , l'assemblage est dit capillaire. L'organisation ne se réalise que grâce à l'accrochage du ménisque sur des motifs et au confinement des nanoparticules dans le ménisque. Le contrôle de la température, de l'humidité et de la vitesse de parcours du ménisque détermine la régularité de l'assemblage.³ Au-delà de 65° , il n'y a pas d'assemblage pour les nanoparticules. Cependant, l'effet de l'assemblage est amplifié par le facteur de forme de nanostructures unidimensionnelles, comme dans le cas de l'assemblage fluïdique, et des alignements de nanostructures 1D peuvent s'observer pour des angles de contact élevés.

Guan *et al.* ont utilisé cette méthode pour aligner et localiser des brins d'ADN sur des motifs de PDMS avec une grande régularité[41] (figure 2.7), comme Cerf *et al.* qui ont associé cette méthode au *micro-contact printing*[42]. Farcau *et al.* ont aligné des nanoparticules d'or afin de fabriquer des capteurs de contraintes[43]. Kim *et al.* ont aligné sur des rubans de plusieurs centimètres des *quantum dots* avec un assemblage capillaire associé à une étape de

3. Par la suite, nous nommerons ces deux modes "assemblage capillaire", l'adjectif se rapportant au flux dirigeant le processus plutôt qu'au mode d'assemblage.

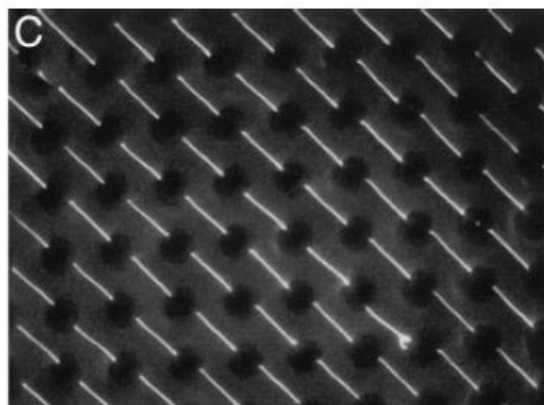


FIGURE 2.7 – ADN marqué en fluorescence assemblé à grande échelle par assemblage capillaire sur un timbre de PDMS microstructuré[41]

polymérisation[44]. Thai *et al.* ont synthétisé des nanorods d’or à partir de nanoparticules assemblées sur des substrats à hydrophilie variable[45] ; Kang *et al.* ont utilisé le *dip-coating* sur le même type de substrat pour connecter des nanofils de ZnO[46]. Les travaux de Huang *et al.* ont quant à eux utilisé les forces capillaires de façon originale, en mettant à profit le phénomène de *stick-slip* (glissement-décollement) du ménisque sur le substrat : cette instabilité a permis d’aligner des nanofils d’argent grâce à un système de *dip-coating* par à-coups[47].

L’assemblage capillaire est extrêmement versatile, il peut s’appliquer à tous types de nanostructures et de substrats, sous réserve de contrôler leur énergie de surface. Elle est aussi rapide et économique, sans structuration nécessaire par des procédés de salle blanche. Enfin, les surfaces concernées sont très larges, pouvant aller jusqu’au mm².

2.4 Assemblage de nanohélices

Nous avons choisi la méthode d’assemblage capillaire pour aligner les nanohélices. Nous avons tout d’abord réalisé les assemblages sur des substrats de silicium vierges, afin d’optimiser les conditions expérimentales. Ensuite, nous avons appliqué cette méthode directement sur des substrats microstructurés par photolithographie, pour des utilisations ultérieures de caractérisation et d’intégration.

2.4.1 Assemblage manuel

Les premiers échantillons où nous avons aligné des nanohélices, pour des expériences préliminaires, ont été réalisés grâce à une utilisation manuelle des forces capillaires illustrée en figure 2.8. Pour cela, un substrat de silicium vierge est rendu hydrophile grâce à un traitement par plasma O₂ ou un traitement à l’UV ozone. Une lamelle de verre est surélevée de 0,5 mm par des fragments de silicium. Environ 10 µL de suspension de nanohélices sont dé-

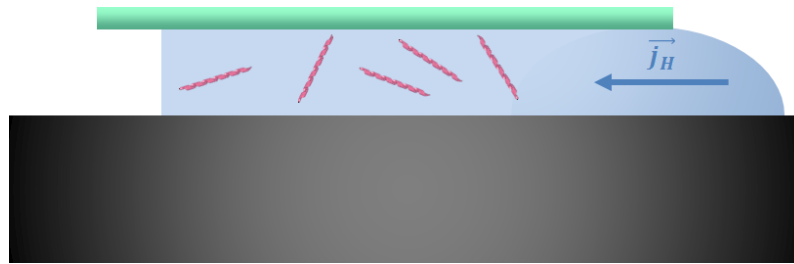


FIGURE 2.8 – Assemblage capillaire manuel : la solution est injectée à droite, \vec{j}_H représente le flux hydrodynamique.

posés. Le flux hydrodynamique entraîne les nanohélices dans la direction du fluide confiné, de façon similaire aux méthodes fluidiques décrites précédemment. L'évaporation du fluide entraîne le dépôt[48]. Cependant, l'efficacité en termes d'orientation est limitée, ce qui nous a poussés à utiliser une plateforme expérimentale plus automatisée présente au LAAS.

2.4.2 Plateforme expérimentale

La plateforme expérimentale présentée en figure 2.9 permet un contrôle plus précis du mouvement de la lamelle de verre formant le ménisque. On utilise une micropipette pour déposer la suspension de nanohélices (typiquement de 5 à 20 μL). Le ménisque est formé grâce à une lamelle de verre, fixée à un micromanipulateur afin de contrôler la vitesse de déplacement (de 0,1 $\mu\text{m/s}$ à 1 mm/s).

Un microscope optique permet de contrôler plus précisément la localisation du dépôt, en particulier lorsque des motifs sont présents. L'ensemble de la manipulation est placé sur une table anti-vibratoire et dans une enceinte à hygrométrie contrôlée. Un module Peltier permet de choisir la température du substrat. Enfin, une interface Labview permet de contrôler les paramètres et le lancement de la manipulation.

2.4.3 Assemblage sur substrat plan

L'influence de divers paramètres a été étudiée afin d'optimiser le mode opératoire : température, humidité, vitesse de la lamelle, état de surface du substrat, solvant de la suspension. Ces conditions influent sur les deux phénomènes simultanés dirigeant l'assemblage : la diffusion des nanohélices et l'évaporation du solvant, afin d'arriver au meilleur compromis permettant la présence de nombreuses nanostructures isolées et alignées.

Température

L'augmentation de la température diminue l'angle de contact (en diminuant l'énergie de surface)[50]. Elle favorise également l'évaporation de la solution, et augmente ainsi la quan-

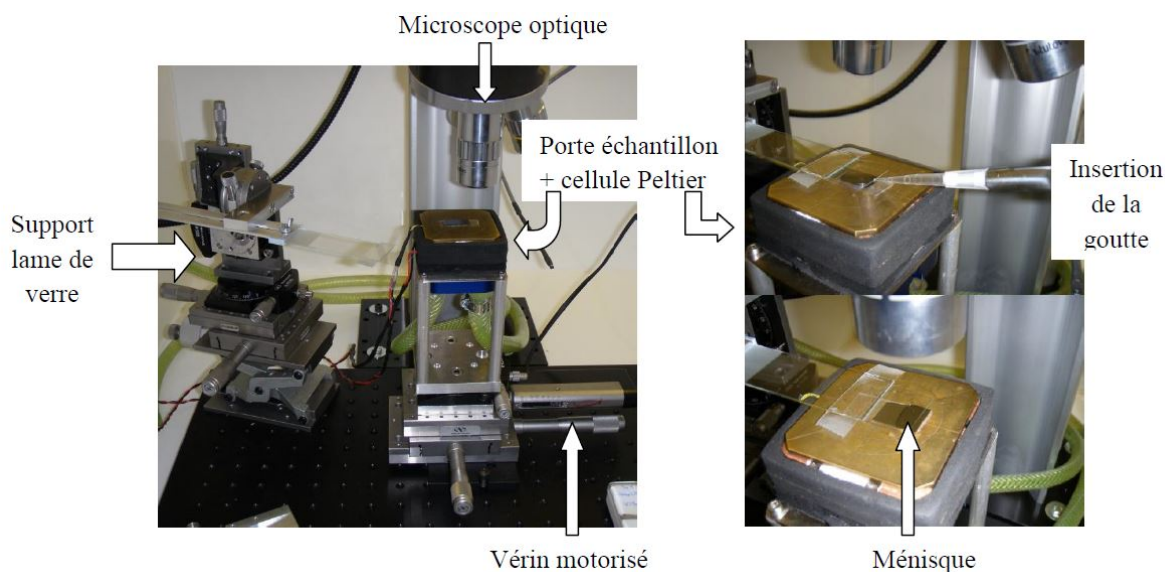


FIGURE 2.9 – Plateforme expérimentale d'assemblage capillaire[49]

tité de nanostructures déposées.

Inclinaison

L'inclinaison de la lamelle modifie la géométrie du ménisque et donc la quantité de liquide confinée à proximité de la ligne triple. Un angle plus grand va ainsi permettre le dépôt d'une quantité plus importante de nanostructures.

Solvant de la suspension de nanostructures

La nature du solvant participe à son affinité avec la surface et donc à la géométrie du ménisque. Elle influe aussi sur l'évaporation et l'agrégation des nanostructures. Le meilleur solvant pour favoriser la dispersion des nanohélices est un mélange 1:1 éthanol/isopropanol[51]. On ajoute une proportion d'eau pour contrebalancer l'évaporation très rapide de ces solvants. La concentration des nanostructures a aussi été adaptée à chaque utilisation.

Etat de surface du substrat

La nature et l'état de surface du substrat (propreté, activation par plasma, monocouches auto-assemblées de fonctionnalisation) modifient l'angle de contact, donc le ménisque et l'affinité des nanostructures pour la surface hôte. Etant donné le solvant organique à très faible énergie de surface que nous utilisons, nous nous sommes concentrés sur des surfaces hydrophobes (angle de contact supérieur à 60°) qui permettent la formation du ménisque.

Vitesse de déplacement de la lamelle

Elle détermine le déplacement de la ligne triple sur le substrat et donc la dynamique de l'assemblage dirigé.

Hygrométrie

L'humidité présente dans l'enceinte influe sur la vitesse d'évaporation du solvant et donc la quantité de nanostructures déposées.

2.4.4 Paramètres retenus

Les meilleurs paramètres obtenus sont les suivants[49] :

- vitesse de $5 \mu\text{m/s}$
- angle d'inclinaison de 2°
- température du substrat de 20°C
- hygrométrie de la chambre entre 50 et 60%
- solvant 75% éthanol/isopropanol, 25% eau

Un exemple de nanohélices alignées sur un substrat plan de silicium est représenté en figure 2.10, montrant le type d'alignement réalisé. Un traitement d'image au moyen d'ImageJ a permis d'extraire les orientations dont la distribution est donnée sur la même figure. On obtient ainsi un rendement de 45% à $\pm 5^\circ$ de l'angle montrant la fréquence la plus élevée.

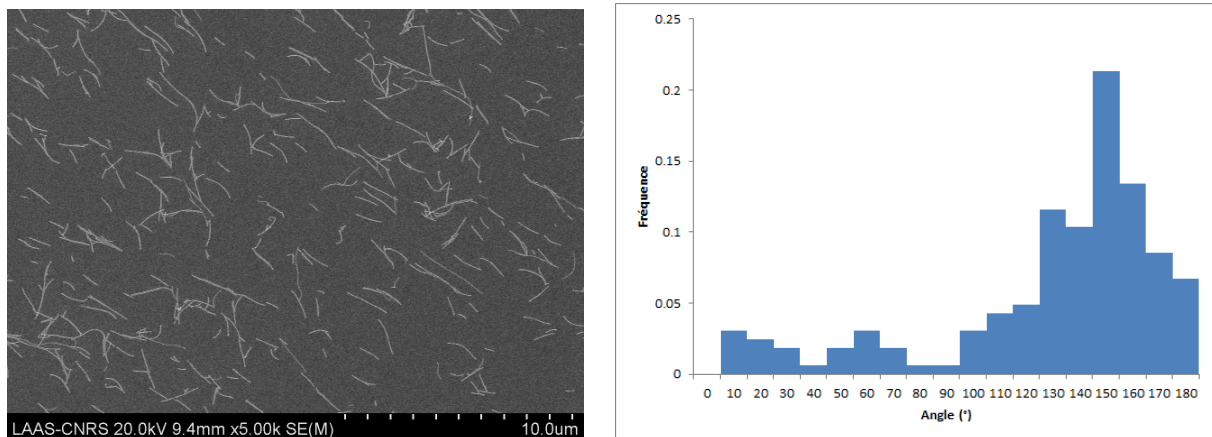


FIGURE 2.10 – A gauche : exemple d'alignement de nanohélices obtenu sur du silicium plan avec les paramètres optimaux retenus. A droite : distribution normalisée des orientations des nanohélices sur cet échantillon après analyse d'image. Le rendement obtenu à $\pm 5^\circ$ de l'angle le plus fréquent est de 45%.

2.4.5 Substrat structuré

Les nanohélices ont ensuite été assemblées en utilisant les paramètres précédents sur deux types de substrats :

- Substrats avec des tranchées afin de caractériser mécaniquement les nanohélices au moyen de l'AFM (voir chapitre 4)
- Substrats avec des électrodes déposées afin de caractériser et actionner électriquement les nanohélices (voir chapitre 3)

L'assemblage capillaire a été réalisé perpendiculairement aux tranchées et aux électrodes. La fabrication de ces substrats est détaillée en annexe F.

Substrats avec tranchées

Des substrats de silicium ont été structurés par photolithographie, en utilisant un photo-répéteur, permettant une meilleure résolution qu'un équipement d'insolation classique. Des tranchées de 0,5 à 1,5 μm de large et de plusieurs microns de profondeur ont été gravées. Les premiers substrats accueillant des nanohélices suspendues ont été fabriqués par gravure anisotrope humide au KOH. Cependant, les nanostructures ont tendance à se coller au fond des tranchées plutôt qu'à se suspendre. Ce comportement est montré dans la figure 2.11. Ainsi, les échantillons suivants ont été fabriqués en utilisant une gravure profonde ionique avec une proportion de gaz permettant une gravure un peu plus isotrope que pour le procédé classique. Cet ajout permet d'obtenir un profil concave. Cependant, cette géométrie et la rugosité du profil de gravure favorise la concentration et l'agrégation des nanohélices. Les paramètres de gravure peuvent être trouvés en annexe F.

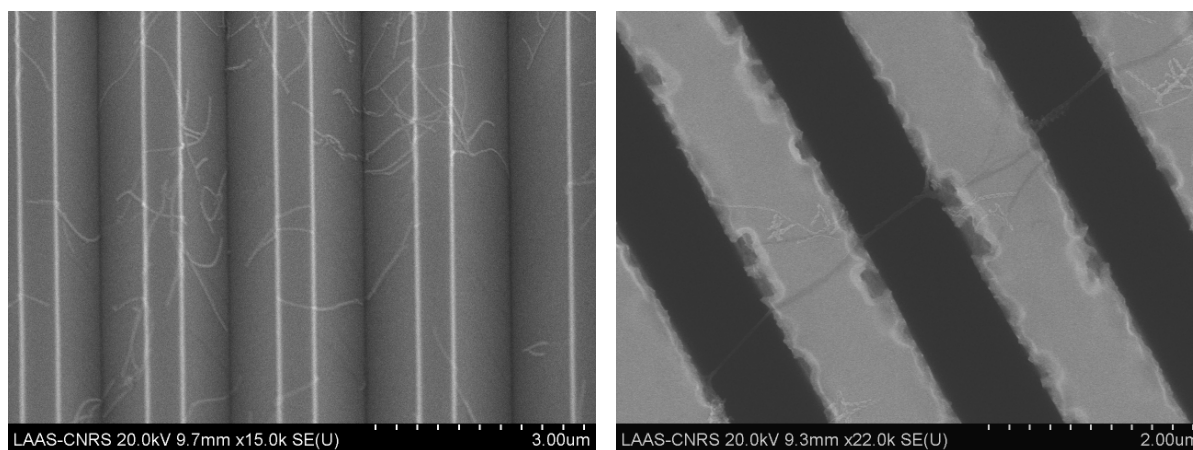


FIGURE 2.11 – A gauche, substrat en gravure humide anisotrope, montrant les nanohélices collées au fond des tranchées triangulaires. A droite, substrat en gravure sèche, avec les nanohélices suspendues. Ces dernières vibrent sous le faisceau électronique, elles ne présentent que très peu de contraste, ce qui permet toutefois de les identifier.

Un assemblage à grande échelle de nanohélices sur plusieurs dizaines de mm² a ainsi été réalisé. Un aperçu est présenté figure 2.12.

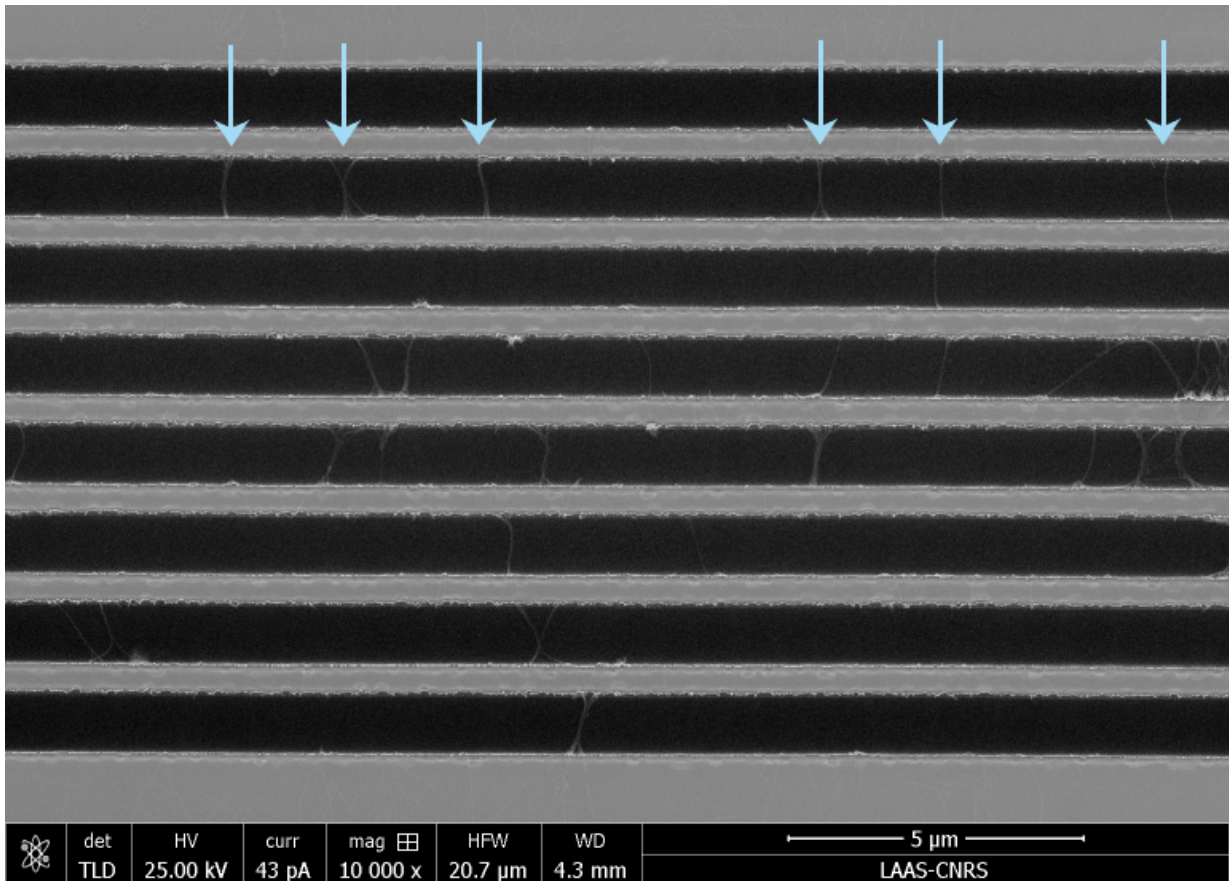


FIGURE 2.12 – Assemblage grande échelle de nanohélices sur tranchées réalisées par gravure sèche. Les nanohélices sont indiquées par des flèches, leur vibration sous le flux électronique empêchant un contraste clair.

Hyperextension des nanohélices

Lorsque le substrat est trop hydrophile ou la vitesse de déplacement du ménisque trop élevée, on observe une extension permanente des nanohélices, qui ressemblent aux rubans twistés présentés au chapitre 1. Cependant, ils ont un diamètre bien inférieur (15 à 20 nm). Lorsqu'on les grave à l'aide du faisceau ionique d'un FIB (voir chapitre 3), on observe que la géométrie twistée est irréversible. Toutefois, un recul de quelques nanomètres démontre la présence d'une contrainte interne. Pour la suite des travaux de caractérisation, seules des nanohélices classiques ont été sélectionnées. Une comparaison de ces deux configurations est visible dans la figure 2.13.

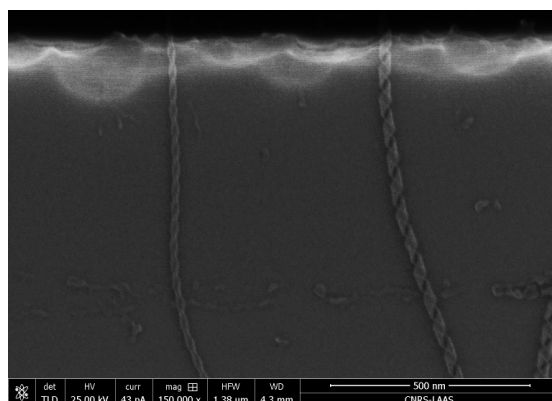


FIGURE 2.13 – Comparaison entre nanohélice sous faible contrainte (à droite) et une nanohélice en hyperextension (à gauche), montrant la différence de diamètre

Substrats avec électrodes

L'or a été choisi pour sa durabilité et son affinité électrostatique avec la silice qui favorise l'accrochage des nanohélices. Des électrodes d'or ont été déposées par lift-off avec une épaisseur de 100 nm et des écartements de 0,5 à 1,5 μm .

L'une des difficultés a été la réduction de la surface utile de la puce par rapport aux expériences précédentes, de plusieurs dizaines de mm^2 , à environ 0,1 mm^2 . Par conséquent, le volume de la suspension de nanohélices déposé a dû être réduit, ainsi que sa concentration.

Les premiers tests d'assemblage de nanohélices avec les paramètres précédents ont montré une orientation satisfaisante, cependant la plupart des nanohélices s'accrochent au fond, les tranchées étant nettement moins profondes que dans le cas précédent. À la vitesse de déplacement du ménisque de 5 $\mu\text{m/s}$, correspondant à la vitesse optimale sur substrat plan, les hélices ne sont souvent pas suspendues et/ou connectées. Ce comportement est illustré par la figure 2.14. En augmentant la vitesse, le pourcentage d'hélices suspendues et connectées augmente fortement, cependant la qualité de l'orientation est perdue, et les phénomènes d'hyperextension sont plus souvent observés. Un compromis a donc dû être trouvé.

Les paramètres modifiés pour l'assemblage sur électrodes d'or sont les suivants, les autres étant identiques à ceux sur substrat plan :

- une vitesse de 10 $\mu\text{m/s}$
- une dilution de 40
- un volume de 7,5 μL .

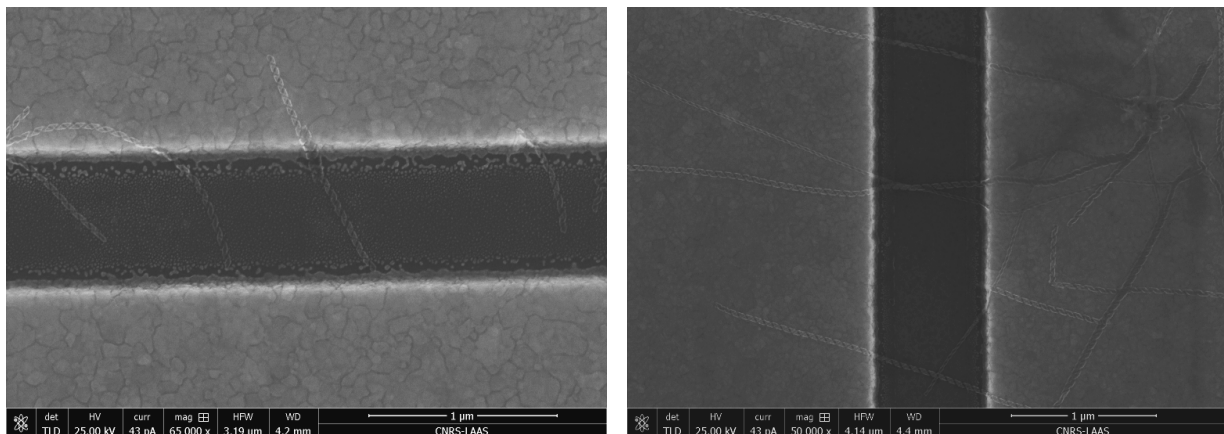


FIGURE 2.14 – Comparaison entre un assemblage à une vitesse de $5 \mu\text{m/s}$ (à gauche) montrant un parcours incomplet et un à $10 \mu\text{m/s}$, avec les nanohélices qui forment un pont suspendu entre deux électrodes d'or.

2.5 Conclusions

L'assemblage dirigé de nanostructures unidimensionnelles permet leur organisation à grande échelle, à un coût réduit, mais cette méthode reste délicate à mettre en oeuvre. Le contrôle précis des paramètres et l'association de plusieurs techniques permet d'atteindre des rendements élevés, mais n'est pas assez reproductible en l'état pour être intégré à un procédé industriel. L'assemblage capillaire, basé sur le mouvement contrôlé d'un ménisque d'une suspension de nanostructures sur un substrat, est l'une de ces méthodes, caractérisée par sa facilité de mise en oeuvre et sa versatilité, en particulier au niveau des substrats utilisés. Nous avons donc choisi cette technique et optimisé le mode opératoire, d'abord dans le cas d'un dépôt sur substrat plan, puis sur des substrats microstructurés, comportant des tranchées et des électrodes.

Le rendement obtenu par ces assemblages atteint environ 45%. Celui-ci est bien inférieur aux meilleures performances publiées dans la littérature qui approchent les 100%. Ce rendement est cependant satisfaisant pour la suite de nos travaux de caractérisation et d'intégration. La localisation de nombreuses nanostructures isolées et suspendues suffit pour nos besoins de caractérisation sur des nanohélices uniques. Pour des travaux ultérieurs, deux voies sont possibles : en jouant sur la concentration et en ajoutant des surfactants dans la suspension, un assemblage à grande échelle de nanohélices plus concentré est possible, en particulier sur des substrats souples. Les résultats préliminaires sur PDMS sont prometteurs. D'autre part, l'état de l'art montre que pour arriver aux meilleurs rendements, la coordination de plusieurs techniques est indispensable. La diélectrophorèse étant l'une des techniques les plus efficaces et ayant été déjà développée au LAAS-CNRS, son association avec l'assemblage capillaire permettrait d'obtenir des rendements suffisants pour développer un dispositif à base de réseaux de nanohélices.

Une fois les nanohélices localisées, l'étape suivante pour qu'elles soient exploitables dans un dispositif est de les rendre conductrices. Pour cela, une méthode de dépôt localisé de platine a été développée.

Bibliographie

- [1] WAGNER, R. S., AND ELLIS, W. C. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. *Appl. Phys. Lett.* 4, 5 (1964), 89.
- [2] IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 354, 6348 (1991), 56–58.
- [3] MARTIN, C. R. Membrane-based synthesis of nanomaterials. *Chemistry of Materials* 8, 8 (1996), 1739–1746.
- [4] Yap research lab, <http://phy.mtu.edu/yap/nnnn.html>.
- [5] FAN, H. J., WERNER, P., AND ZACHARIAS, M. Semiconductor nanowires: from self-organization to patterned growth. *Small* 2, 6 (2006), 700–717.
- [6] KWIAT, M., COHEN, S., PEVZNER, A., AND PATOLSKY, F. Large-scale ordered 1D-nanomaterials arrays: Assembly or not? *Nano Today* 8, 6 (2013), 677–694.
- [7] HANGARTER, C. M., AND MYUNG, N. V. Magnetic alignment of nanowires. *Chemistry of materials* 17, 6 (2005), 1320–1324.
- [8] TANASE, M., BAUER, L. A., HULTGREN, A., SILEVITCH, D. M., SUN, L., REICH, D. H., SEARSON, P. C., AND MEYER, G. J. Magnetic alignment of fluorescent nanowires. *Nano Letters* 1, 3 (2001), 155–158.
- [9] LIU, M., LAGDANI, J., IMRANE, H., PETTIFORD, C., LOU, J., YOON, S., HARRIS, V. G., VITTORIA, C., SUN, N. X., ET AL. Self-assembled magnetic nanowire arrays. *Applied Physics Letters* 90, 10 (2007), 103105.
- [10] FREER, E. M., GRACHEV, O., DUAN, X., MARTIN, S., AND STUMBO, D. P. High-yield self-limiting single-nanowire assembly with dielectrophoresis. *Nature Nanotechnology* 5, 7 (July 2010), 525–530.
- [11] COLLET, M., SALOMON, S., KLEIN, N. Y., SEICHEPINE, F., VIEU, C., NICU, L., AND LARRIEU, G. Large-scale assembly of single nanowires through capillary-assisted dielectrophoresis. *Advanced Materials* 27, 7 (Nov 2014), 1268–1273.
- [12] SEICHEPINE, F., SALOMON, S., COLLET, M., GUILLON, S., NICU, L., LARRIEU, G., FLAHAUT, E., AND VIEU, C. A combination of capillary and dielectrophoresis-driven assembly methods for wafer scale integration of carbon-nanotube-based nanocarpets. *Nanotechnology* 23, 9 (2012), 095303.
- [13] SAM, M., MOGHIMIAN, N., AND BHILADVALA, R. B. Field-directed assembly of nanowires: identifying directors, disruptors and indices to maximize the device yield. *Nanoscale* 8, 2 (2016), 889–900.
- [14] JEFFERY, G. B. The motion of ellipsoidal particles immersed in a viscous fluid. In *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* (1922), vol. 102, The Royal Society, pp. 161–179.
- [15] HUANG, Y., DUAN, X., WEI, Q., AND LIEBER, C. M. Directed assembly of one-dimensional nanostructures into functional networks. *Science* 291, 5504 (2001), 630–633.

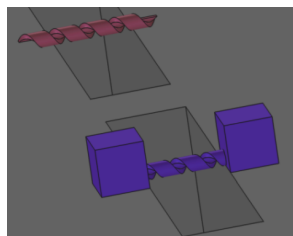
- [16] YAN, Y., LI, S., CHEN, L., CHAN-PARK, M., AND ZHANG, Q. Large-scale submicron horizontally aligned single-walled carbon nanotube surface arrays on various substrates produced by a fluidic assembly method. *Nanotechnology* 17, 22 (2006), 5696.
- [17] KIM, P., BAIK, S., AND SUH, K. Y. Capillarity-driven fluidic alignment of single-walled carbon nanotubes in reversibly bonded nanochannels. *Small* 4, 1 (2008), 92–95.
- [18] FAN, F., AND STEBE, K. J. Assembly of colloidal particles by evaporation on surfaces with patterned hydrophobicity. *Langmuir* 20, 8 (2004), 3062–3067.
- [19] LIU, S., TOK, J. B.-H., LOCKLIN, J., AND BAO, Z. Assembly and alignment of metallic nanorods on surfaces with patterned wettability. *Small* 2, 12 (2006), 1448–1453.
- [20] ZHAO, Y., AND FANG, J. Positioning and alignment of lipid tubules on patterned au substrates. *Langmuir* 22, 4 (2006), 1891–1895.
- [21] TAKAGI, Y., NOBUSA, Y., GOCHO, S., KUDOU, H., YANAGI, K., KATAURA, H., AND TAKE-NOBU, T. Inkjet printing of aligned single-walled carbon-nanotube thin films. *Appl. Phys. Lett.* 102, 14 (2013), 143107.
- [22] BAO, R.-R., ZHANG, C.-Y., ZHANG, X.-J., OU, X.-M., LEE, C.-S., JIE, J.-S., AND ZHANG, X.-H. Self-assembly and hierarchical patterning of aligned organic nanowire arrays by solvent evaporation on substrates with patterned wettability. *ACS applied materials & interfaces* 5, 12 (2013), 5757–5762.
- [23] YANG, P., AND KIM, F. Langmuir–blodgett assembly of one-dimensional nanostructures. *ChemPhysChem* 3, 6 (2002), 503–506.
- [24] ACHARYA, S., PANDA, A. B., BELMAN, N., EFRIMA, S., AND GOLAN, Y. A semiconductor-nanowire assembly of ultrahigh junction density by the Langmuir–Blodgett technique. *Advanced Materials* 18, 2 (2006), 210–213.
- [25] WHANG, D., JIN, S., WU, Y., AND LIEBER, C. M. Large-scale hierarchical organization of nanowire arrays for integrated nanosystems. *Nano letters* 3, 9 (2003), 1255–1259.
- [26] MAI, L., GU, Y., HAN, C., HU, B., CHEN, W., ZHANG, P., XU, L., GUO, W., AND DAI, Y. Orientated Langmuir-Blodgett assembly of VO₂ nanowires. *Nano letters* 9, 2 (2009), 826–830.
- [27] DING, W., MINAMIKAWA, H., KAMETA, N., WADA, M., MASUDA, M., AND SHIMIZU, T. Spontaneous nematic alignment of a lipid nanotube in aqueous solutions. *Langmuir* 31, 3 (2015), 1150–1154.
- [28] IM, J., LEE, I.-H., LEE, B. Y., KIM, B., PARK, J., YU, W., KIM, U. J., LEE, Y. H., SEONG, M.-J., LEE, E. H., ET AL. Direct printing of aligned carbon nanotube patterns for high-performance thin film devices. *Applied Physics Letters* 94, 5 (2009), 053109.
- [29] YAO, J., YAN, H., AND LIEBER, C. M. A nanoscale combing technique for the large-scale assembly of highly aligned nanowires. *Nature nanotechnology* 8, 5 (2013), 329–335.
- [30] FAN, Z., HO, J. C., JACOBSON, Z. A., YERUSHALMI, R., ALLEY, R. L., RAZAVI, H., AND JAVEY, A. Wafer-scale assembly of highly ordered semiconductor nanowire arrays by contact printing. *Nano letters* 8, 1 (2008), 20–25.

- [31] YERUSHALMI, R., JACOBSON, Z. A., HO, J. C., FAN, Z., AND JAVEY, A. Large scale, highly ordered assembly of nanowire parallel arrays by differential roll printing. *Applied Physics Letters* 91, 20 (2007), 203104.
- [32] LEE, W., KOO, H., SUN, J., NOH, J., KWON, K.-S., YEOM, C., CHOI, Y., CHEN, K., JAVEY, A., AND CHO, G. A fully roll-to-roll gravure-printed carbon nanotube-based active matrix for multi-touch sensors. *Scientific reports* 5 (2015).
- [33] SUN, Y., AND ROGERS, J. A. Fabricating semiconductor nano/microwires and transfer printing ordered arrays of them onto plastic substrates. *Nano Letters* 4, 10 (2004), 1953–1959.
- [34] ZHAO, Y., AND FANG, J. Direct printing of self-assembled lipid tubules on substrates. *Langmuir* 24, 9 (2008), 5113–5117.
- [35] MEITL, M. A., ZHOU, Y., GAUR, A., JEON, S., USREY, M. L., STRANO, M. S., AND ROGERS, J. A. Solution casting and transfer printing single-walled carbon nanotube films. *Nano Letters* 4, 9 (2004), 1643–1647.
- [36] HWANG, G., AND HASHIMOTO, H. Hybrid force-assisted 3-D assembly of helical nanobelts. *Microelectron. Eng.* 108 (Aug 2013), 16–23.
- [37] DONG, L., ZHANG, L., BELL, D. J., NELSON, B. J., AND GRÜTZMACHER, D. Hybrid nanorobotic approaches for fabricating NEMS from 3D helical nanostructures. In *ICRA* (2006), pp. 1396–1401.
- [38] DEEGAN, R. D., BAKAJIN, O., DUPONT, T. F., HUBER, G., NAGEL, S. R., AND WITTEN, T. A. Contact line deposits in an evaporating drop. *Physical review E* 62, 1 (2000), 756.
- [39] YUNKER, P. J., STILL, T., LOHR, M. A., AND YODH, A. Suppression of the coffee-ring effect by shape-dependent capillary interactions. *Nature* 476, 7360 (2011), 308–311.
- [40] MALAQUIN, L., KRAUS, T., SCHMID, H., DELAMARCHE, E., AND WOLF, H. Controlled particle placement through convective and capillary assembly. *Langmuir* 23, 23 (2007), 11513–11521.
- [41] GUAN, J., AND LEE, L. J. Generating highly ordered DNA nanostrand arrays. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 102, 51 (2005), 18321–18325.
- [42] CERF, A., THIBAUT, C., GENEVIÈVE, M., AND VIEU, C. Ordered arrays of single DNA molecules by a combination of capillary assembly, molecular combing and soft-lithography. *Microelectron. Eng.* 86, 4 (2009), 1419–1423.
- [43] FARCAU, C., MOREIRA, H., VIALLET, B., GRISOLIA, J., CIUCULESCU-PRADINES, D., AMIENS, C., AND RESSIER, L. Monolayered wires of gold colloidal nanoparticles for high-sensitivity strain sensing. *The Journal of Physical Chemistry C* 115, 30 (2011), 14494–14499.
- [44] KIM, H. S., LEE, C. H., SUDEEP, P. K., EMRICK, T., AND CROSBY, A. J. Nanoparticle stripes, grids, and ribbons produced by flow coating. *Advanced Materials* 22, 41 (2010), 4600–4604.

- [45] THAI, T., ZHENG, Y., NG, S. H., MUDIE, S., ALTISSIMO, M., AND BACH, U. Self-assembly of vertically aligned gold nanorod arrays on patterned substrates. *Angewandte Chemie International Edition* 51, 35 (2012), 8732–8735.
- [46] KANG, J., MYUNG, S., KIM, B., OH, D., KIM, G. T., AND HONG, S. Massive assembly of ZnO nanowire-based integrated devices. *Nanotechnology* 19, 9 (2008), 095303.
- [47] HUANG, J., FAN, R., CONNOR, S., AND YANG, P. One-step patterning of aligned nanowire arrays by programmed dip coating. *Angewandte Chemie* 119, 14 (2007), 2466–2469.
- [48] LÖW, P. *Thermométrie submicrométrique par fluorescence : caractérisation de micro et nanostructures en milieux sec et liquide*. PhD thesis, 2008. dirigée par Bergaud, Christian. Sciences de la matière Toulouse 3 2008.
- [49] MARIUZZO, V. Assemblage dirigé de nano-hélices. Master's thesis, Université de Reims Champagne-Ardenne, 2014.
- [50] CERF, A. *Assemblage dirigé de nano-objets*. PhD thesis, Université de Toulouse, 2010.
- [51] OKAZAKI, Y., CHENG, J., DEDOVETS, D., KEMPER, G., DELVILLE, M.-H., DURRIEU, M.-C., IHARA, H., TAKAFUJI, M., POUGET, E., AND ODA, R. Chiral colloids: Homogeneous suspension of individualized SiO₂ helical and twisted nanoribbons. *ACS nano* 8, 7 (2014), 6863–6872.

Est-ce un fait ou ai-je rêvé que, par le biais de l'électricité, le monde matériel est devenu un gigantesque nerf, vibrant sur des milliers de kilomètres à une vitesse à couper le souffle?

Nathaniel Hawthorne



3

Adressage et métallisation des nanohélices

Avant-propos

Les mesures HRTEM et EDX présentées ont été réalisées en collaboration avec Fuccio Cristiano et Benjamin Reig. Ce dernier a également assuré la formation et le support sur le FIB. Les mesures électriques in situ (microscope à effet tunnel 4-pointes) ont été réalisées par Maxime Berthe, lors d'une collaboration avec l'IEMN dans le cadre de l'Equipex Excelsior. La formation et le support sur le banc de mesure sous pointes Cascade ont été assurés par Nicolas Mauran.

3.1 Généralités

3.1.1 Problématique

L'intégration de nanostructures uniques dans un système macroscopique est associée à plusieurs changements d'échelles, et par conséquent de nombreux verrous technologiques, illustrés par la figure 3.1. Les deux principaux obstacles sont la localisation, abordée à la partie précédente, et les résistances de contact. Elles sont présentes entre la nanostructure et l'électrode qui permet son adressage, ainsi qu'entre l'électrode et le système qui assure le lien à l'échelle macro (pointe conductrice ou fil microsoudé, voir paragraphe 3.1.4).

La résistance de contact est grossièrement modélisable par la relation $\rho/2a$ où ρ est la résistivité du matériau et a est le rayon du contact. Cependant, le véritable contact dépend, entre autres, de la rugosité des surfaces, et ceci est d'autant plus critique depuis le développement des micro puis des nanotechnologies[2]. A l'échelle nanométrique, chaque irrégularité de la surface, contaminant ou contrainte mécanique locale influe sur les propriétés élec-

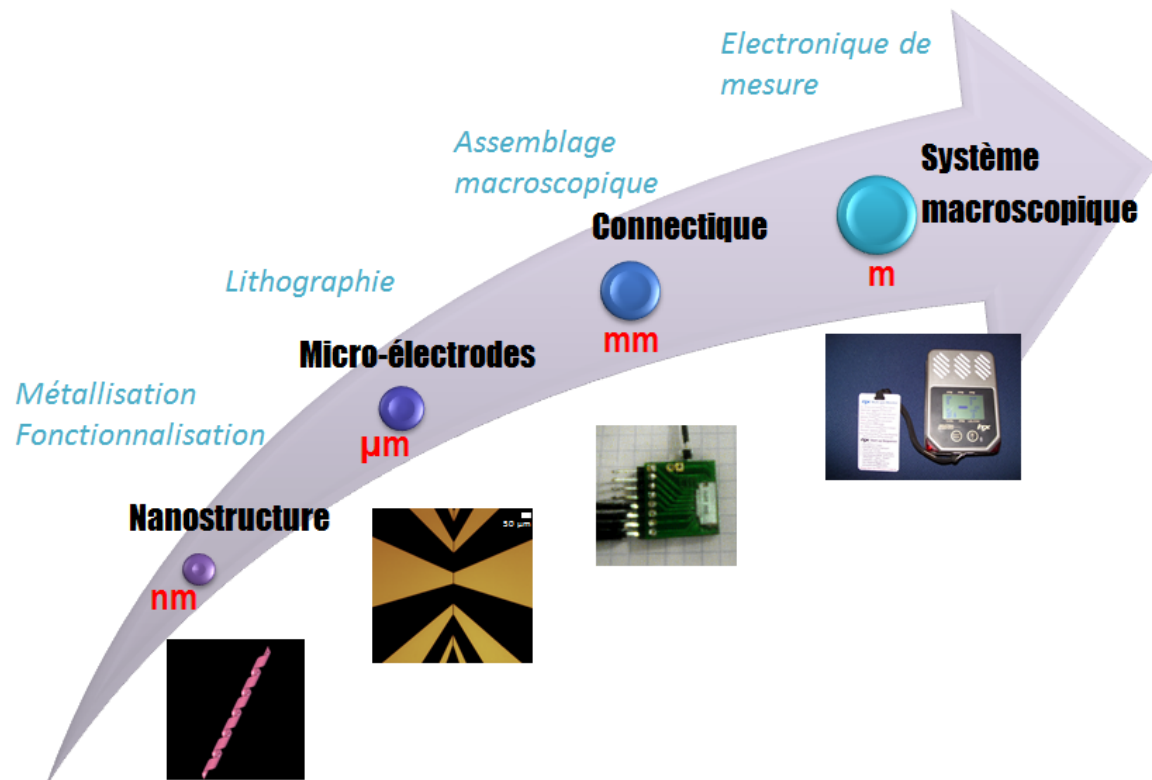


FIGURE 3.1 – Etapes de l’intégration d’une nanostructure unique dans un système macroscopique. L’exemple de système macroscopique est un capteur de gaz commercialisé par la société ITX[1]

triques. Étant l’un des points critiques lors de la fabrication de systèmes reproductibles, cette propriété a été abondamment modélisée et caractérisée dans la littérature. Takeguchi *et al.* ont utilisé l’holographie électronique afin de visualiser la résistance de contact entre deux nanofils[3]. Lin *et al.* ont caractérisé la résistance de contact sur des nanofils d’oxyde grâce à une pointe d’or et étudié diverses méthodes pour la réduire (recuit, irradiation par un faisceau d’électron, pression mécanique)[4]. Buldum et Lu ont modélisé la résistance de contact entre deux nanotubes de carbone simple paroi, correspondant aux observations expérimentales de l’ordre de la centaine de $k\Omega$ [5].

3.1.2 Méthodes de métallisation

Dépôt physique en phase vapeur

Les méthodes de dépôt physique en phase vapeur, ou PVD (*Physical Vapor Deposition*), sont utilisées dans l’industrie micro-électronique de façon quotidienne. Le principe est de libérer les atomes provenant d’une source solide ultra-pure dans le vide (vide poussé ou ultra-vide). Ils se recondensent ensuite sur le substrat, par l’effet de la température plus basse, et/ou

de la charge électrostatique du substrat. Les méthodes de libération suivantes peuvent être utilisées[6] :

- par évaporation thermique par chauffage résistif, inductif RF ou par un faisceau d'électrons
- par pulvérisation cathodique par des ions accélérés (souvent l'Argon)
- par plasma

Des planétaires, une rotation du substrat, ou des champs magnétiques peuvent être utilisés pour améliorer la précision et l'uniformité de ces techniques[7]. Le contrôle de l'épaisseur est réalisé à l'aide d'un capteur de masse piezoélectrique en quartz.

Ces procédés sont extrêmement matures et reproductibles pour de très nombreux métaux. Leurs avantages et inconvénients respectifs sont résumés dans la table 3.1, chaque méthode étant applicable à des applications différentes, par exemple l'électrodéposition pour les dépôts très épais ou l'évaporation pour des dépôts où la pureté du film est critique. Cependant, il s'agit de méthodes "pleine plaque", elles doivent donc être associées à des méthodes de structuration telles que la photolithographie afin de localiser le dépôt pour obtenir des nanostructures fonctionnelles. C'est pourquoi nous les utiliserons pour la fabrication d'électrodes afin d'adresser électriquement nos nanostructures (voir l'annexe F).

Procédé	Vitesse	Surface	Pureté	Coût et complexité
Evaporation	Lent	Très grande	Haute	Modéré
Pulvérisation	Modérée	Grande	Modérée	Haut
Electrodéposition	Rapide	Grande	Modérée	Bas
Electroless	Modérée	Grande	Modérée	Très bas

TABLE 3.1 – Avantages et inconvénients des procédés de métallisation pleine plaque, adapté de [7]

Focused Ion Beam

Le FIB (Focused Ion Beam) est un instrument de caractérisation et de nanofabrication qui s'est fait une place de choix dans les domaines de l'électronique et des sciences des matériaux grâce à sa versatilité. Comme son nom l'indique, il se compose d'un faisceau focalisé d'ions accélérés à plusieurs keV balayant une surface. Le contrôle informatique du balayage permet de localiser l'action des ions, soit pour une gravure, soit pour un dépôt en présence d'un précurseur gazeux - on parle alors d'IBID, pour *Ion-Beam Induced Deposition*. Les ions Gallium sont le choix le plus courant, car ce sont des ions lourds, peu réactifs, au point de fusion faible et à faible pression de vapeur saturante[8]. La plupart des équipements actuels, comme celui schématisé en figure 3.2, sont à double faisceau : le faisceau d'ions, permettant le dépôt IBID et la gravure, est associé à un faisceau électronique pour à la fois l'observation *in situ*

des échantillons et le dépôt (nommé EBID, pour *Electron-Beam Induced Deposition*).

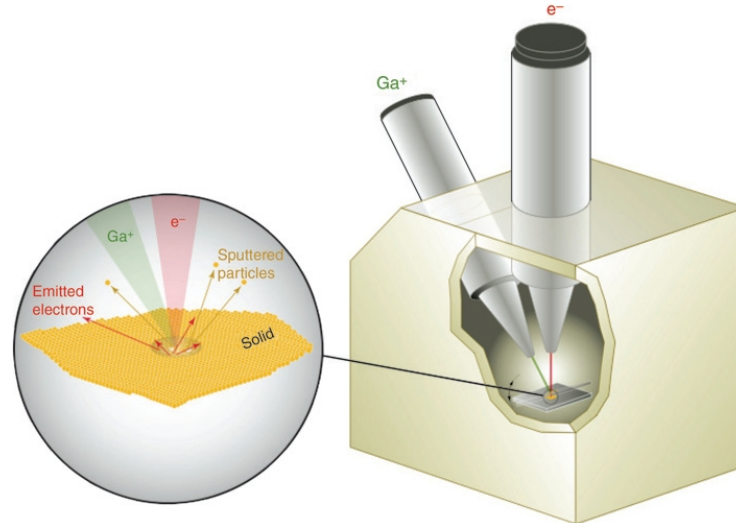


FIGURE 3.2 – Principe du FIB à double faisceau[9] : le faisceau ionique (oblique) permet la gravure et le dépôt. Le faisceau électronique (perpendiculaire) permet le dépôt et l'observation.

L'étude des effets de dépôt et de gravure induits par des faisceaux de particules date des débuts de la microscopie électronique, dans les années 30, afin d'éviter cet "effet indésirable" de l'observation sur les échantillons. L'idée d'utiliser ce phénomène afin de structurer des surfaces date de la fin des années 60[10, 11]. Dans les années 80, le développement des systèmes d'injection de gaz organométalliques a permis le dépôt de métaux dans des microscopes électroniques modifiés[12]. Depuis, des systèmes commerciaux se sont répandus dans l'industrie comme dans la recherche et permettent de déposer ou de graver de nombreux matériaux, en particulier métaux et oxydes[8].

Cet appareillage est utilisé principalement dans l'industrie pour la caractérisation et la maintenance des masques de photolithographie. Il est aussi utilisé dans des contextes universitaires autant qu'industriels à des fins de préparation d'échantillons et de caractérisation (imagerie ionique, affinage d'échantillons pour observation MET ou EDX), ou encore de prototypage. Enfin, dans la recherche, il a été beaucoup utilisé pour des adressages de nanostructures uniques : sur des nanofils de SnO_2 [13] ou des nanotubes de carbone[14]. Il permet aussi la fabrication *in situ* de nanostructures[15] ou la fonctionnalisation de nanostructures *bottom-up* afin de créer des nanostructures hybrides[16, 17]. Enfin, le dépôt de plots d'encastrement peut servir de fixation pour nanostructures, ce pour des applications ou caractérisations mécaniques : sur des nanofils[18, 19, 20], des nanotubes[21], ou des nanohélices[22]. Ces dernières applications utilisent le plus souvent le dépôt EBID afin de limiter le dépôt parasite en dehors des zones souhaitées, plus important dans le cas d'un dépôt ionique, à cause de la taille du faisceau et des vitesses de dépôt plus importantes.

L'avantage principal du dépôt par FIB est la possibilité de prototypage par gravure et dépôt sans passer par des méthodes de lithographie, donc sans masque. L'inconvénient est la lenteur du dépôt et la pureté bien plus faible que celle des dépôts PVD pleine plaque présentés auparavant, avec en particulier la présence de carbone, provenant des précurseurs et des impuretés présentes dans la chambre.

Autres méthodes

On peut citer d'autres méthodes : le dépôt électrolytique permet d'obtenir rapidement des films d'épaisseurs micrométriques; la CVD (dépôt chimique en phase vapeur), évoquée dans les chapitres précédents, est intéressante pour les applications où la conformité du dépôt est critique; le dépôt par laser pulsé très efficace pour les alliages[7] et l'ALD (*Atomic Layer Deposition*) pour des films extrêmement minces[23, 24]. Ces procédés présentent peu ou prou les mêmes avantages et inconvénients que les méthodes de PVD. Le dépôt autocatalytique (ou *electroless*) a aussi été utilisé dans la littérature pour métalliser des nanostructures uniques avant assemblage[25].

3.1.3 Méthodes de caractérisation

Test sous pointes

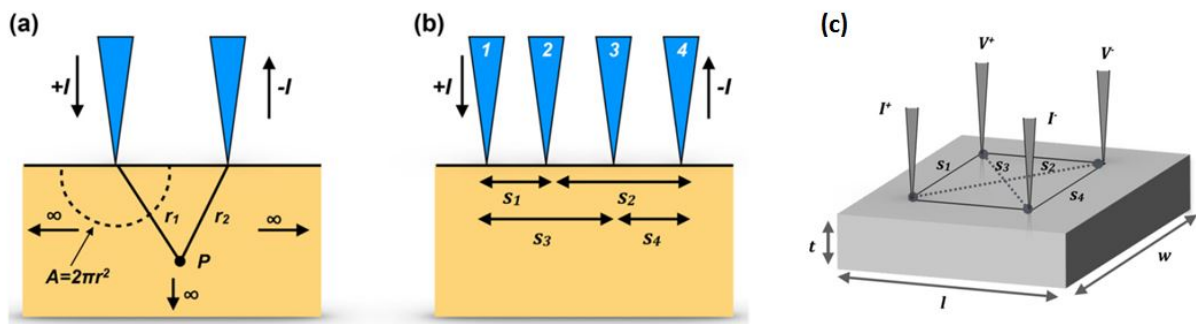


FIGURE 3.3 – Principe des tests sous pointe et différentes configurations; a : 2 pointes; b : 4 pointes colinéaires; c : 4 pointes en carré (adapté de [26])

Le test sous pointes est l'utilisation de pointes millimétriques conductrices, typiquement en tungstène. Leur positionnement est contrôlé grâce à des micromanipulateurs et un microscope optique. Elles sont reliées à une alimentation stabilisée en courant et une mesure de tension, ou l'inverse. Ainsi, la caractéristique des composants peut être mesurée pour des caractérisations, ou la validation du procédé de fabrication microélectronique. Ces tests peuvent être effectués à courant continu ou en dynamique, pour une caractérisation de l'impédance d'un système électronique par exemple. Les configurations de mesure les plus classiques sont schématisées en 3.3.

Configuration 2 pointes Cette méthode est la plus directe pour obtenir des caractéristiques courant-tension. Seule, elle ne permet pas de caractériser de façon satisfaisante une nanostructure unique, à cause de l'influence de la résistance de contact des pointes sur le substrat, en général comparable ou supérieure à celle que l'on souhaite mesurer. Cependant, la mesure 2 pointes en conjonction à la méthode 4 pointes permet de mesurer cette résistance de contact et donc de s'en affranchir.

Configuration 4 pointes La méthode de caractérisation 4 pointes a été inventée par Wenner en 1915 afin de mesurer la résistivité de la Terre. Depuis les années 50, elle est utilisée couramment pour la caractérisation de films minces, en particulier semi-conducteurs, dont elle permet d'obtenir la résistivité quelle que soit la distance entre les pointes[26].

Cette méthode a été appliquée à la caractérisation de nanostructures uniques : quatre électrodes sont fabriquées au-dessus ou au-dessous de la structure, par exemple des nanotubes de carbone[27] ou des nanofils de GaN[28] et d'ITO[29]. Cependant, les contraintes de taille et de localisation rendaient la lithographie électronique nécessaire. Plus récemment, le recours au FIB et au dépôt IBID ou EBID a permis d'éviter les procédés lithographiques[13, 14].

Depuis, des systèmes plus perfectionnés alliant un microscope à effet tunnel à 4 pointes et un nanomanipulateur les contrôlant, ont été développés. Ce type d'appareil permet une mesure locale des propriétés des nanostructures tout en permettant de supprimer l'influence de la résistance de contact, rarement négligeable à ces échelles. Cette méthode a été utilisée pour étudier les propriétés de transport sur des nanofils uniques de silicide de terbium[30], de InAs[31] ou métalliques[32].

3.1.4 Assemblage macroscopique (*packaging*)

Après avoir réalisé l'adressage de nanostructures uniques, la caractérisation sous pointe permet une mesure immédiate des propriétés électriques. Cependant, elle utilise un appareillage externe lourd, en particulier lorsque l'on veut caractériser et tirer parti d'autres propriétés (mécaniques, optiques) qui nécessitent du matériel supplémentaire. Pour la facilité de manipulation, l'étape d'assemblage (ou *packaging*) est nécessaire pour faire le lien entre la nanostructure (de longueur micrométrique), la puce (de quelques millimètres) et les connectiques macroscopiques standard. La solution la plus directe est l'utilisation de plaques de PCB comportant des circuits imprimés. Dans le cas de systèmes plus complexes que le nôtre (nombreuses connectiques) ou dans des environnements particuliers (enrobage pour la mise en milieu liquide), le PCB est remplacé par des boîtiers spécifiques en plastique. Le *packaging* suit donc la fabrication des puces, et comprend la découpe, le montage et l'interconnexion. Cette dernière se fait généralement par microsoudure au niveau des électrodes.

Dans notre équipe de recherche, ces étapes peuvent être concentrées en une seule grâce

à l'utilisation d'un support micro-SD commercial soudé à un PCB (voir figure 3.4). Le montage et les contacts électriques se font par insertion mécanique de la puce dans le connecteur micro-SD. Ceci permet d'éviter le recours à une étape de collage ou de microsoudure, réduisant le temps et le coût de l'assemblage.

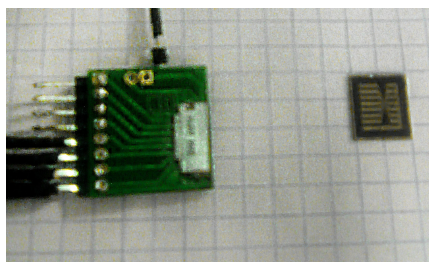


FIGURE 3.4 – Support micro-SD soudé sur un PCB relié à des câbles, à côté d'une puce

3.2 Métallisation de nanohélices au moyen du FIB

Nous avons utilisé des dépôts FIB de platine afin de rendre nos nanohélices de SiO₂ conductrices. Les résultats suivants ont été obtenus grâce à un FIB-SEM 600i de Helios. L'encastrement des nanohélices suspendues - pour leur caractérisation et actionnement mécanique - et la métallisation sont réalisés en une seule étape.

3.2.1 Conditions de dépôt

Un FIB à double faisceau permet deux types de dépôt : le dépôt IBID (*Ion-Beam Induced Deposition*) utilisant le flux d'ions, et le dépôt EBID (*Electron-Beam Induced Deposition*), utilisant le faisceau d'électrons. Les avantages et les inconvénients de ces deux procédés sont résumés dans la table 3.2.

Procédé	EBID	IBID
Résolution latérale	++	-
Résolution épaisseur	+	--
Vitesse de dépôt	--	+
Pureté du dépôt	--	-
Endommagement de la structure	+	--

TABLE 3.2 – Avantages et inconvénients comparés des dépôts EBID et IBID

Pour métalliser nos hélices de taille nanométrique, nous avons besoin de haute résolution. Les deux phénomènes qui la limitent sont les dépôts parasites autour de la zone d'inté-

rêt, causés principalement par la largeur du faisceau et le recouvrement de la géométrie des nanostructures par un dépôt trop épais. Les conditions nécessaires pour maximiser la résolution et limiter l'endommagement des surfaces sont[8] :

- une tension élevée
- une densité de courant et une dose faibles
- le moins d'aberrations possibles, en particulier d'astigmatisme ou de focalisation

Le platine est un bon choix pour sa durabilité et sa haute résistivité relativement aux autres métaux nobles. Le précurseur que nous utilisons est le Methylcyclopentadienyl(trimethyl) Platinum(IV), l'un des plus courants. De nombreux travaux ont porté sur les propriétés de ces dépôts de platine obtenus au moyen du FIB. Ils ont tout d'abord montré que le film de platine est composé de nanoparticules de platine de 1 ou 2 nm dans une matrice de carbone amorphe[33, 15]. Les résistivités obtenues vont pour le platine EBID de 10^{-3} à $10^{-2} \Omega \cdot m$ [33, 34, 35, 17]. Pour l'IBID, elles vont de 10^{-5} à $10^{-3} \Omega \cdot m$ [35, 34]. Les taux de carbone sont en général élevés mais varient énormément selon les conditions de dépôt, et peuvent monter à 70% pour l'EBID et 50% pour l'IBID[35, 34]. Les dépôts ioniques présentent de plus quelques pourcents de gallium. Le comportement électrique entre ces dépôts de platine et d'autres matériaux conducteurs décrit dans la littérature est variable :

- il est le plus souvent ohmique, que ce soit avec des électrodes d'or[35, 34, 36] ou des nanostructures telles que des nanofils d'argent[36], des nanotubes de carbone[37] ou des nanofils de SnO_2 [13].
- des contacts redresseurs avec des électrodes d'or ont aussi été caractérisés[34].

Le caractère redresseur est expliqué par la géométrie de nanoparticules intégrées dans une matrice carbonée, qui modifient le phénomène de conduction, s'apparentant à de la percolation. Ceci est mis en évidence par des mesures électriques réalisées en faisant varier la température[34].

Plusieurs procédés existent pour améliorer la conductivité et la pureté du film. La plus courante est le recuit sous atmosphère de H_2 [34, 38], ou O_2 [15] mais le substrat peut être aussi monté en température pendant le dépôt[38], ou un bombardement par faisceaux d'électrons[39]. Toutes ces méthodes permettent de casser les liaisons Pt-C au moyen d'énergie thermique, électronique, ou de radicaux libres H ou O, durant ou après le dépôt[35]. Récemment, Batra *et al.* ont étudié en détail grâce à des mesures 4 pointes et à la spectroscopie Raman l'influence de recuits sous vide et leur effet sur la morphologie et la conductivité d'électrodes de platine déposées par FIB. Dans le cas de l'IBID, la résistance est réduite de 20% tandis que pour l'EBID, elle diminue de 4 ordres de grandeur, en même temps que la résistance de contact[37]. La caractérisation structurelle des films recuits montre des structures très différentes, avec une structure coeur-coquille pour l'EBID. Une modélisation de l'influence du recuit sur le film de platine est représentée en figure 3.5.

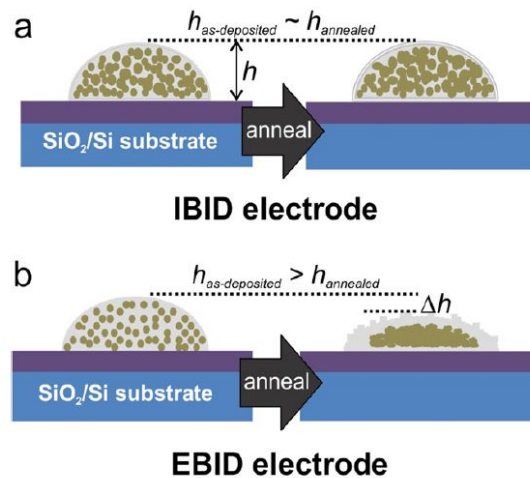


FIGURE 3.5 – Modélisation de l'influence d'un recuit sous vide sur la morphologie de films de platine IBID et EBID[37]. Dans le cas de l'EBID, le carbone et le platine forment une structure coeur-coquille.

3.2.2 Morphologie des nanohélices obtenues

Entre chacun des dépôts EBID ou IBID que nous avons réalisés, nous avons pris soin de laisser un temps d'attente d'environ 10 minutes jusqu'à ce que la pression présente dans l'enceinte soit stabilisée pendant au moins 1 minute. Les premières observations à l'issue des dépôts sont réalisées en dehors des nanostructures, afin de limiter le dépôt parasite causé par l'observation MEB.

Dépôt IBID

Les dépôts IBID ont été réalisés avec un faisceau de 30 kV et de 1,1 pA, à une distance de travail de 4,2 mm. Le dépôt IBID étant très rapide, il recouvre la plupart du temps la nanohélice, cachant sa morphologie particulière et lui donnant une géométrie cylindrique. De plus, nos observations ont montré que seulement 3 ou 4 passages uniques du faisceau ionique en observation coupent les nanohélices. Le faisceau ionique endommage donc forcément la nanostructure, en plus d'implanter des ions Gallium. Cependant, le dépôt des plots d'encastrement est très facile et rapide, mais limite la conformité du dépôt par un dépôt parasite important à leur proximité. Les morphologies obtenues sont montrées en figure 3.6.

Dépôt EBID

Les dépôts EBID ont été réalisés avec un faisceau à 25 kV et 43 pA, et à une distance de travail de 4,2 mm. La tension utilisée est un peu inférieure à la tension maximale disponible de 30 kV, ce afin d'être compatible avec le mode immersion de l'observation MEB de notre

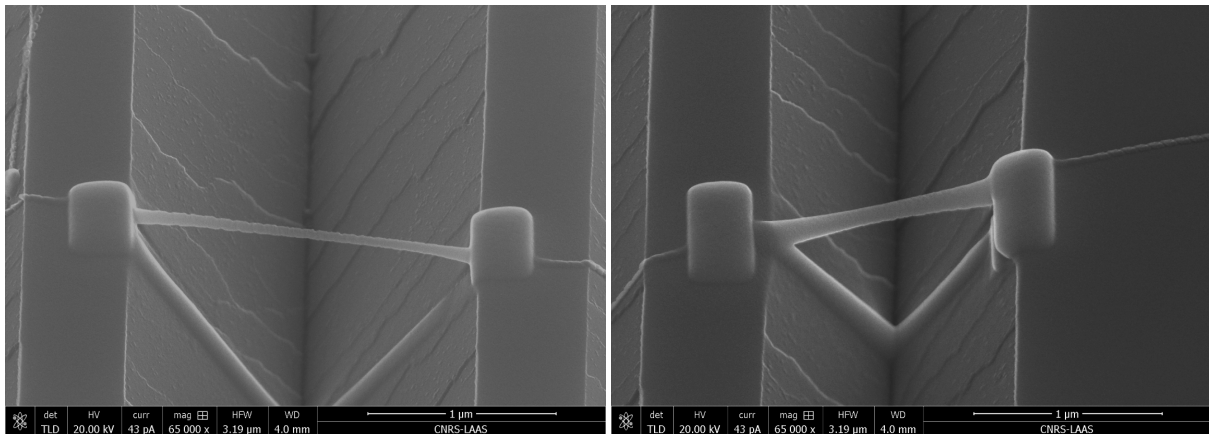


FIGURE 3.6 – Morphologie des nanohélices suspendues métallisées par IBID : à gauche, dépôt fin par IBID. A droite, dépôt épais par IBID. Les variations d'épaisseur sur la longueur de la nanohélice sont visibles. Dans les deux cas la géométrie hélicoïdale est masquée par le dépôt.

équipement, qui permet la résolution maximale d'observation et de dépôt.

Le système que nous utilisons présente deux types de dépôt platine optimisés par le constructeur FEI : un dépôt pour les structures, qui réalise des films très minces en surface, de 2 à 3 nm d'épaisseur. Le dépôt de surface est quant à lui plus épais et peut monter à plusieurs dizaines de nanomètres. Nous l'utilisons pour le dépôt des plots d'encastrement. Il peut aussi servir à métalliser les nanohélices de façon épaisse, tout en conservant la géométrie hélicoïdale. Des images de ces deux types de résultats se trouvent en figure 3.7. La différence entre ces programmes est le chevauchement du faisceau d'ions entre deux points successifs, ainsi que le nombre de passages[40]. Les conditions expérimentales détaillées sont présentées en annexe C.

3.2.3 Caractérisation structurale

Le but de ces caractérisations est d'obtenir la géométrie et la composition du dépôt, en particulier la conformité ou la dissymétrie éventuelle autour de la nanohélice. En effet, la géométrie du film métallique est déterminante dans son comportement électromécanique, et nos caractérisations par microscopie électronique et AFM ne sont pas suffisantes pour permettre une modélisation précise par éléments finis.

Des nanohélices métallisées par FIB en dépôt EBID ont été étudiées en plan, et en coupe. Les premières ont simplement été déposées sur des grilles MET puis métallisées. Les secondes ont été suspendues sur des substrats gravés puis métallisées; les tranchées ainsi que les structures sont recouvertes par un dépôt de protection en carbone, l'échantillon est ensuite affiné par gravure ionique au FIB jusqu'à une épaisseur d'une centaine de nanomètres.

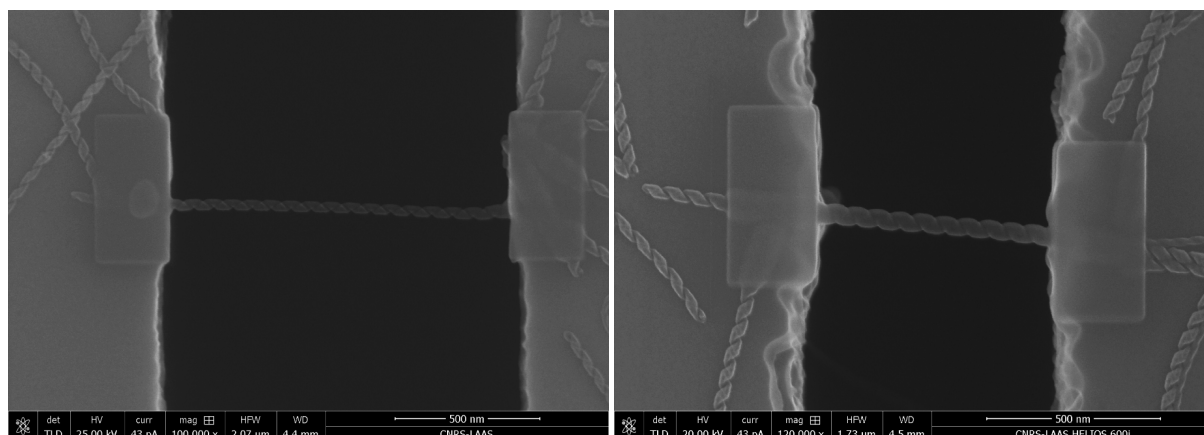


FIGURE 3.7 – Morphologie des nanohélices suspendues métallisées par EBID : à gauche, dépôt fin par EBID. A droite, dépôt épais par EBID. Dans les deux cas la géométrie hélicoïdale est préservée.

Microscopie électronique en transmission haute résolution

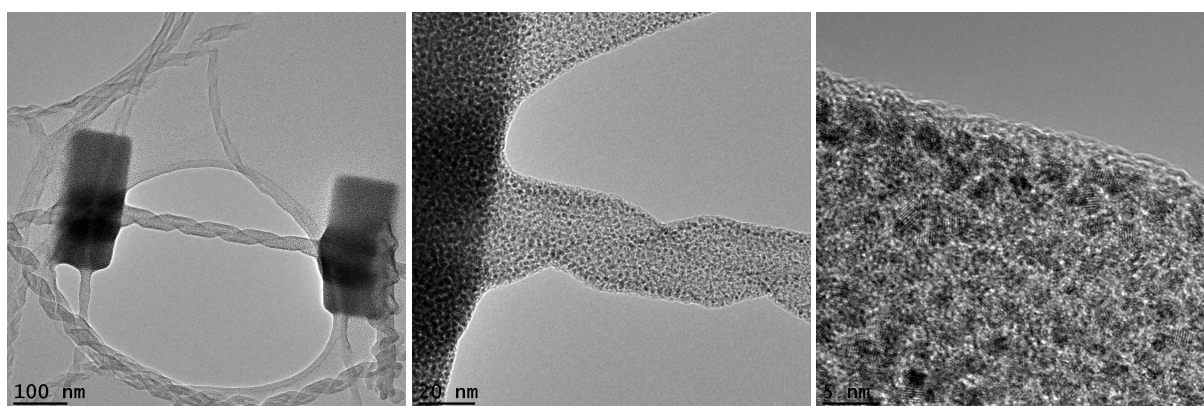


FIGURE 3.8 – Observation METHR d'une nanohélice suspendue métallisée par EBID : le film métallique est composé de nanoparticules de platine entourées d'une couche amorphe de carbone.

Observation plane La figure 3.8 montre des exemples de ces observations. L'analyse du film à plusieurs angles d'inclinaison ne révèle pas d'asymétrie. Il est composé, comme attendu après étude de la littérature, de nanoparticules cristallines dans une matrice carbonée. L'analyse d'image révèle que 40 à 50% de la surface est composée de nanoparticules de platine d'un diamètre de $1,2 \pm 0,4$ nm.

Observation en coupe L'observation en coupe nous montre aussi un film régulier autour de la nanostructure. Il est modélisé en 3D dans la figure 3.9.

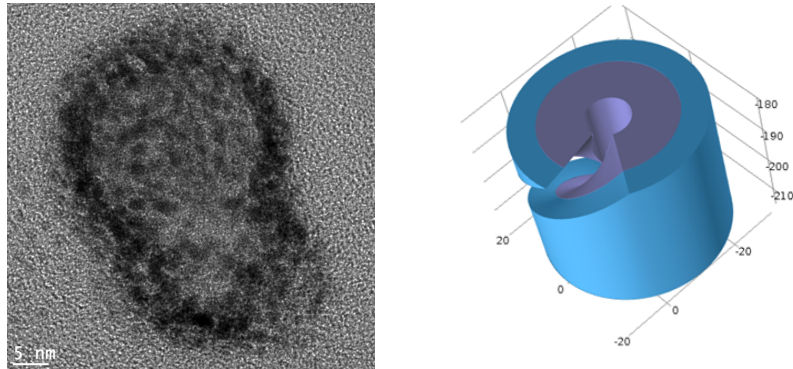


FIGURE 3.9 – Observation METHR d'une nanohélice suspendue métallisée par EBID en coupe de biais, montrant les nanoparticules de platine autour de la silice et modélisation du film, avec le platine en bleu et la silice en violet.

Analyse dispersive en énergie X

Observation en coupe L'analyse EDX résumée sur les figures 3.10 et 3.11 montre la présence de nanoparticules de platine à l'extérieur de façon régulière, mais aussi à l'intérieur de la nanostructure.

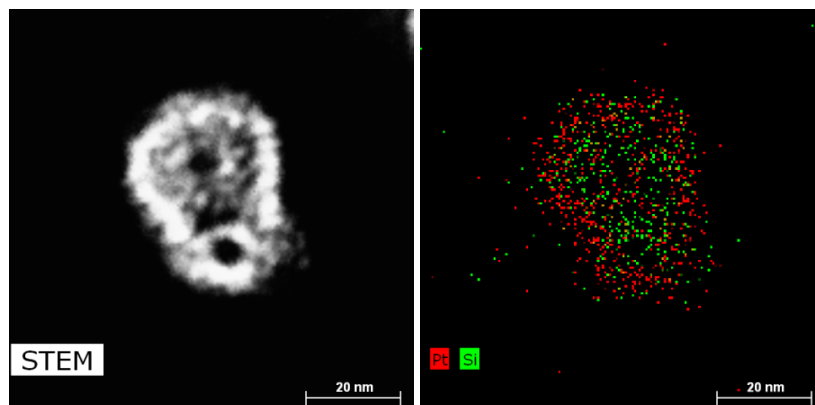


FIGURE 3.10 – Observation STEM et EDX d'une nanohélice suspendue métallisée par EBID en coupe de biais. Le platine se retrouve à la fois à l'extérieur et à l'intérieur de la nanohélice.

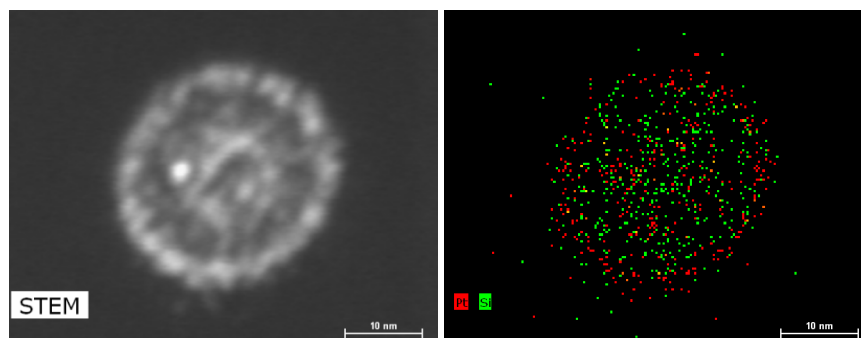


FIGURE 3.11 – Observation STEM et EDX d'une nanohélice suspendue métallisée par EBID en coupe à 90°, montrant plus clairement le platine à l'extérieur et à l'intérieur de la nanohélice.

Conclusions sur la morphologie du film

Simulation du flux d'électrons Nous avons utilisé le logiciel CASINO, qui utilise la méthode de Monte-Carlo pour simuler l'interaction entre un flux d'électrons et un volume d'atomes[41]. Les conditions étaient un faisceau de 25 keV, avec un diamètre de 1 nm, à travers une épaisseur de 10 nm de SiO₂. Le calcul a été réalisé sur 100 000 électrons. Le spectre résultant (en annexe D) montre que quasiment tous les électrons traversent le matériau : 99,1% de l'énergie du faisceau traverse, les pertes se faisant par rétrodiffusion par les atomes de silicium et d'oxygène. Le gaz étant présent dans tout l'espace autour de la surface de la nanostructure, cela permet le dépôt au milieu des nanohélices.

Morphologie des nanohélices métallisées Ainsi, ces différentes caractérisations ont permis de déterminer la structure du film de platine déposé : des nanoparticules de platine, dans une matrice amorphe de carbone, localisées de façon régulière à l'intérieur et à l'extérieur des nanohélices. La modélisation 3D de ces structures est illustrée par la figure 3.12. Ces informations permettent de construire des modélisations géométriques plus précises pour réaliser des simulations par éléments finis, présentées aux chapitres 4 et 5.

3.2.4 Caractérisation électrique

Nous avons ensuite caractérisé électriquement ces nanohélices métallisées. Dans un premier temps, des mesures *in situ* ont été prises au moyen d'un système 4 pointes intégrées dans un microscope à effet tunnel, afin de s'affranchir de l'utilisation d'électrodes. Ensuite, des nanohélices assemblées sur des électrodes d'or microstructurées (voir chapitre 2) ont été mesurées avec un testeur sous pointe, afin de vérifier l'intégrabilité des nanostructures métallisées dans un système.

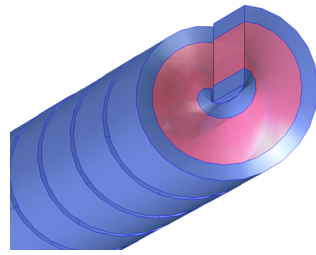


FIGURE 3.12 – Modélisation finale de la géométrie des nanohélices métallisées, avec le film de platine (violet) à l’intérieur et à l’extérieur de la silice (rose)

Microscope à Effet Tunnel 4 pointes

Des mesures ont été réalisées dans un Microscope à Effet Tunnel 4 pointes Omicron, situé à l’IEMN à Lille. Il s’agit d’un microscope à effet tunnel (voir l’annexe A.3) associé à un MEB modifié pour accueillir 4 pointes de tungstène contrôlables par des nanomanipulateurs. L’avantage de cette configuration est que l’on peut réaliser des mesures *in situ*, tout le long de la nanostructure, et en configuration 4 pointes, afin d’éviter l’influence de la résistance de contact[42]. Le principe de cette mesure est présenté en figure 3.13. Plusieurs nanohélices recouvertes par des dépôts EBID et IBID de 3 nm à 30 nm d’épaisseur ont été caractérisées.

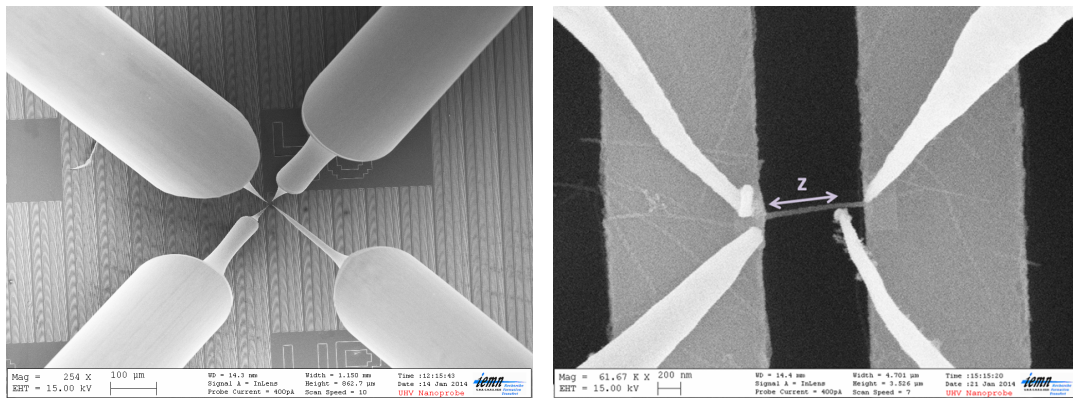


FIGURE 3.13 – Configuration de la mesure 4 pointes : à gauche, zoom sur les pointes métallisées, à droite, principe de la mesure le long de la nanostructure. 2 pointes sont sur l’un des plots, une autre sur le second plot, et la dernière mesure la variation de résistance en fonction de la position sur la longueur de la nanohélice.

La première conclusion est que chaque caractéristique courant-tension prise le long d’une nanostructure est linéaire; le contact est donc toujours ohmique. Ensuite, les résistances totales mesurées vont de 1 k Ω à 100 k Ω . On peut modéliser analytiquement le film de pla-

tine dans le cas des dépôts épais¹. Pour ceci on peut utiliser la formule correspondant à un conducteur cylindrique de résistivité ρ , longueur L et section A : $R = \rho.L/A$. Ceci nous permet d'obtenir la résistivité mesurée du film de platine. La régression au modèle de conducteur cylindrique nous permet d'obtenir une résistivité de $4 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot m$ pour le dépôt électronique et $2 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot m$ pour le dépôt ionique. Pour comparaison, la résistivité du platine massif pur est de $1 \cdot 10^{-7} \Omega \cdot m$. Après comparaison avec les valeurs de la littérature présentées en 3.2.1, la résistivité des dépôts IBID est cohérente. La résistivité obtenue pour l'EBID est particulièrement faible, d'autant plus que nous ne sommes pas passés par un post-traitement de type recuit. Ceci peut être expliqué par le haut pourcentage en platine observé en microscopie en transmission par rapport aux publications étudiées. Ces résultats, résumés dans la figure 3.14, sont prometteurs en vue d'une implémentation dans un système électromécanique. .

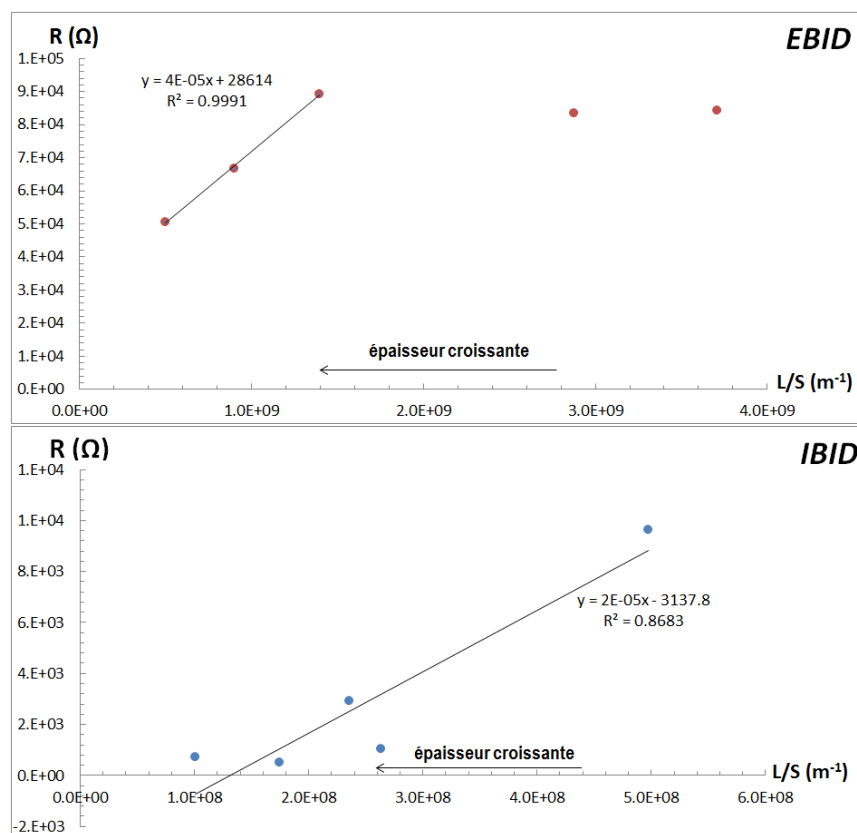


FIGURE 3.14 – Résumé des mesures 4 pointes en fonction de l'épaisseur de métal sur les nanohélices, pour le dépôt EBID (gauche) et IBID (droite). L'abscisse est L/S afin de vérifier la linéarité du modèle de conducteur cylindrique. Dans le cas de l'EBID, ce modèle n'est valable que pour les épaisseurs élevées de métal, vers la gauche du graphique.

1. L'approximation du conducteur cylindrique est correcte pour les dépôts épais, mais pas pour les dépôts fins par EBID, qui conservent une géométrie hélicoïdale.

Potentiométrie à effet tunnel

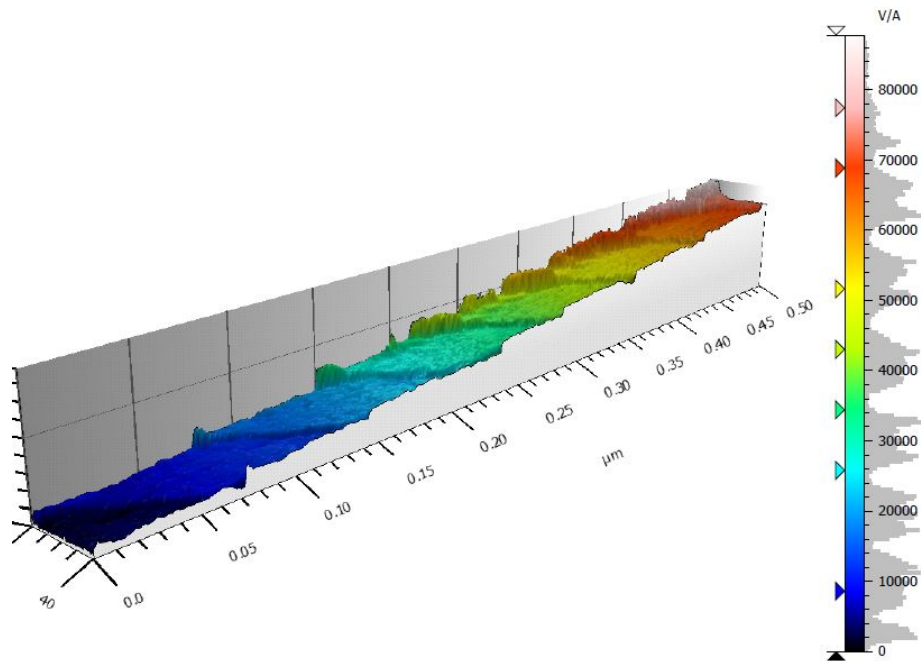


FIGURE 3.15 – Observation en Potentiométrie Tunnel d'une nanohélice métallisée. Le signal représenté est la résistance mesurée par la pointe qui parcourt la nanostructure. Ceci permet d'observer la rugosité de surface du film de platine.

Deux nanohélices métallisées par EBID ont été caractérisées par potentiométrie tunnel (voir l'annexe A.3). Cette méthode se rapproche des mesures présentées plus haut : son principe, résumé en figure 11, consiste à parcourir avec une pointe une surface polarisée par deux autres pointes, afin de mesurer le potentiel de la surface, grâce à une boucle en rétroaction sur la tension[43]. Pour cela, on cherche à annuler le potentiel de la jonction pointe de mesure - échantillon par un offset, qui constitue le signal mesuré.

Ainsi, cette mesure permet de caractériser deux propriétés des nanohélices : leur morphologie (état de surface de la nanohélice, tailles), et leur résistance électrique, mesurée le long de la nanostructure. Les mesures de taille correspondent à nos mesures MEB et AFM, en tenant compte de la convolution de la pointe. Les mesures de rugosité donnent, en moyenne quadratique, 2,7 nm et 6,4 nm. Ces tailles sont également compatibles avec la structure du film de platine caractérisé par METHR et EDX. D'autre part, les mesures de résistance, typiquement 83,5 k Ω pour la nanohélice représentée sur la figure 3.15, sont en accord avec les mesures en 4 pointes.

Test 4 pointes sur électrodes microstructurées

Les caractérisations suivantes ont été obtenues en utilisant une station 4 pointes Cascade Summit 12000 associée à un testeur paramétrique Keithley Instruments 4200 SCS 4142B.

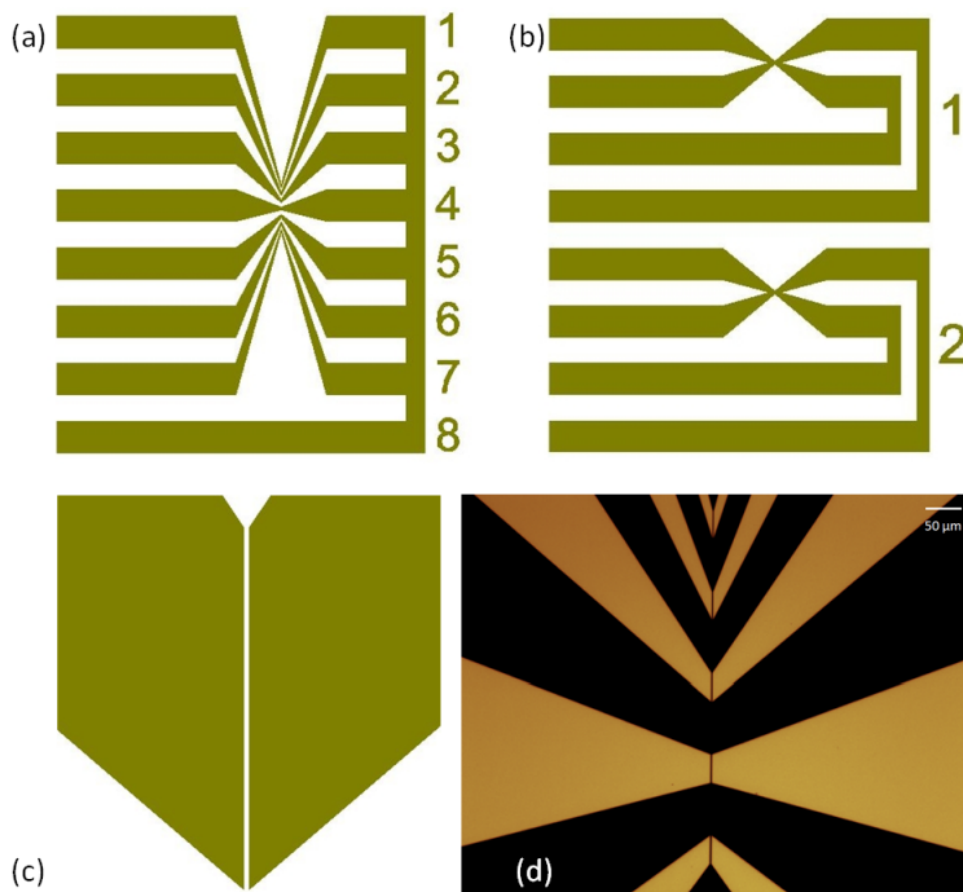


FIGURE 3.16 – Géométrie des électrodes pour le test électrique. (a) : configuration 2 pointes, (b) : configuration 4 pointes, (c) : zoom sur l'écart entre les électrodes, (d) : photographie des électrodes après fabrication

Conception des électrodes Les échantillons utilisent des électrodes d'or déposées par lift-off comme au paragraphe 2.4.5, avec une épaisseur de 100 nm et des écartements de 0,5 µm à 1,5 µm. Leur géométrie, présentée en figure 3.16, permet des tests 2 pointes ou 4 pointes, en utilisant des pointes ou un support micro-SD.

Structures de test Des structures rectangulaires de test (figure 3.17) ont été déposées par EBID sur les électrodes afin de caractériser électriquement le film déposé par cette méthode. Pour se rapprocher le plus possible des conditions de dépôt des nanohélices, elles ont des

dimensions similaires : environ 30 nm de largeur, et 1 μm de longueur, et de 10 nm à 100 nm d'épaisseur. Des dimensions plus précises ont été mesurées à l'aide de l'AFM.

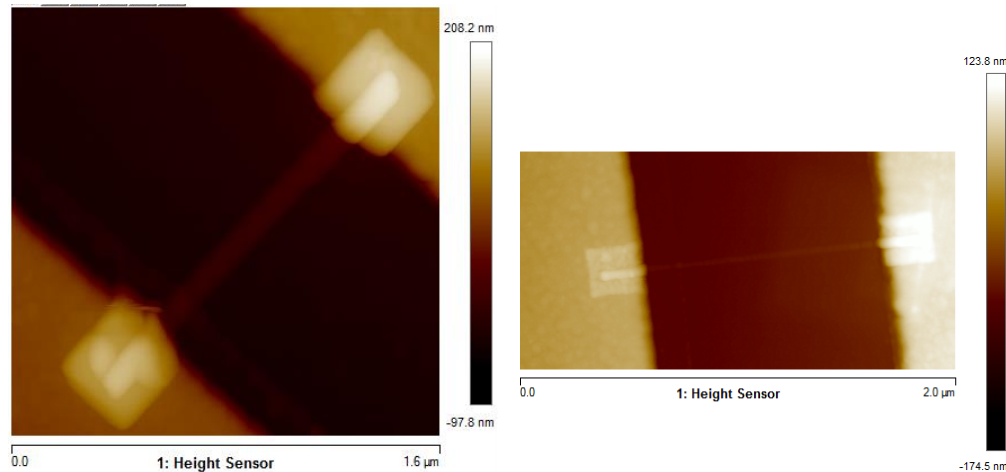


FIGURE 3.17 – A gauche : Structure de test rectangulaire déposée par EBID sur des électrodes d'or. A droite, la même structure après recuit, montrant la réduction du volume de la structure et une augmentation de sa rugosité. Les épaisseurs respectives des dépôts sont de 35 nm et 11 nm

Les premières mesures montrent des niveaux de courants très faibles et peu de cohérence dans les résultats, avec des contacts parfois ohmiques et parfois redresseurs, comme présenté en figure 3.18. Les mesures précédentes ayant montré un comportement ohmique reproductible, notre hypothèse est que le contact or/platine est de mauvaise qualité (rugosité, contamination) et amène un comportement très fortement résistif ou même redresseur.

Nous avons donc réalisé un recuit à 300°C sous atmosphère de N_2 pendant 1h, en nous inspirant des conditions expérimentales de Batra *et al.*[37] présentées plus haut. L'objectif est de recuire à la fois le film déposé par EBID et le contact entre les deux métaux. Nous observons tout comme dans cette référence une réduction importante de la taille du dépôt de platine. Ceci peut s'expliquer par le fait que les impuretés carbonées sont sublimées par le recuit. Cependant, certaines structures ont été dégradées par ces conditions, et les résultats ne sont par conséquent pas plus proches des résultats attendus à l'issue des mesures *in situ*. Deux hypothèses nous paraissent envisageables pour expliquer ce comportement :

- une contamination du four de recuit.
- des contraintes thermomécaniques créées par le recuit, et qui diffèrent entre la structure de platine et le substrat, brisant l'intégrité de la structure.

Une étude du recuit et des mesures supplémentaires, en particulier en faisant varier la température, nous permettront d'optimiser le contact or/platine.

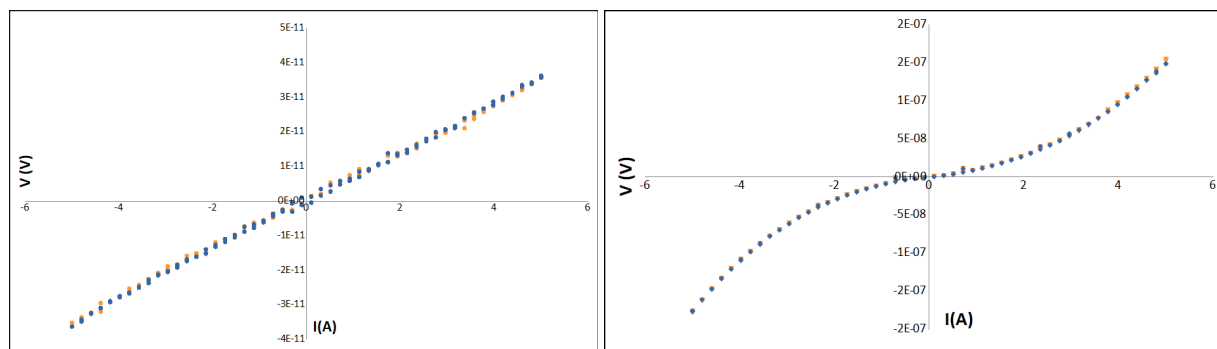


FIGURE 3.18 – Caractéristique courant-tension de deux structures de test, montrant à gauche un comportement ohmique et à droite un comportement redresseur

Nanohélices métallisées Des nanohélices ont été alignées par assemblage capillaire sur les micro-électrodes d'or avec les paramètres décrits au paragraphe 2.4.5 puis métallisées par EBID. Leur comportement électrique sans recuit a été mesuré de façon similaire au paragraphe précédent. Un exemple est donné en figure 3.19. Nous pouvons noter le même comportement redresseur que sur les structures de test. Encore une fois, c'est à la qualité du contact platine/or de l'électrode que nous attribuons ces propriétés.

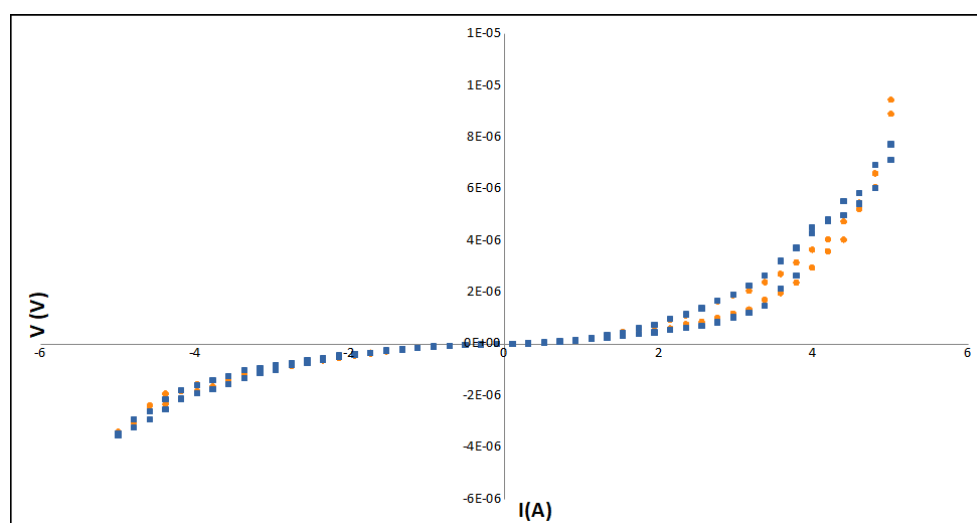


FIGURE 3.19 – Caractéristique courant-tension d'une nanohélice métallisée, mettant en évidence un comportement redresseur.

3.3 Conclusions

L'intégration de nanohélices dans un système électromécanique nécessite de les rendre conductrices et de les transformer ainsi en nanostructures fonctionnelles. Pour cela, il faut également étudier chaque interface permettant le lien entre la nanohélice et le monde macroscopique.

Le FIB est un outil de prototypage puissant, permettant deux types de dépôts localisés sans lithographie nécessaire. Nous avons choisi l'EBID afin de sauvegarder la géométrie hélicoïdale de nos nanostructures. Une caractérisation structurale et des simulations du flux électronique ont permis de mettre en évidence une géométrie où le film de platine et de carbone entoure les nanohélices, à l'intérieur et à l'extérieur. L'impureté des films déposés est faible par rapport à la littérature, mais demeure un inconvénient pour une utilisation plus généralisée. D'autres méthodes de dépôt plus traditionnelles telles que la PVD devront donc être implémentées en vue d'un système reproductible.

Le contact ohmique nécessaire à une bonne intégration est confirmé par des mesures *in situ* en 4 pointes sans recuit. Il a aussi permis d'évaluer la résistance des nanohélices métallisées et la résistivité du film de platine. Cependant, afin de réaliser le lien avec des électrodes d'or pour une implémentation dans un dispositif macroscopique, un recuit et l'optimisation de ce dernier sont nécessaires.

Une fois l'obstacle de la non-conductivité des nanohélices levé, il s'agit de vérifier leurs propriétés mécaniques, avec et sans dépôt métallique, afin de qualifier l'influence de la couche de platine sur la rigidité de nos structures et de vérifier si leur comportement électromécanique peut être exploitable.

Bibliographie

- [1] WIKIMEDIA. Auteur : Sansumaria. Licence CC, <https://commons.wikimedia.org/>.
- [2] GREENWOOD, J. Constriction resistance and the real area of contact. *British Journal of Applied Physics* 17, 12 (1966), 1621.
- [3] TAKEGUCHI, M., SHIMOJO, M., TANAKA, M., CHE, R., ZHANG, W., AND FURUYA, K. Electron holographic study of the effect of contact resistance of connected nanowires on resistivity measurement. *Surf. Interface Anal.* 38, 12-13 (2006), 1628–1631.
- [4] LIN, Y., WU, Z., LIN, K., CHEN, C., JIAN, W., CHEN, F., AND KAI, J. Nanocontact resistance and structural disorder induced resistivity variation in metallic metal-oxide nanowires. *Nanotechnology* 20, 45 (2009), 455401.
- [5] BULDUM, A., AND LU, J. P. Contact resistance between carbon nanotubes. *Physical Review B* 63, 16 (2001), 161403.
- [6] SZE, S. *Semiconductor Devices: Physics and Technology*. Wiley, 2002.
- [7] GHODSSI, R., AND LIN, P. *MEMS Materials and Processes Handbook*. Springer, 2011.
- [8] UTKE, I., MOSHKALEV, S., AND RUSSELL, P. *Nanofabrication Using Focused Ion and Electron Beams: Principles and Applications*. Oxford Series in Nanomanufacturing. Oxford University Press, USA, 2012.
- [9] VOLKERT, C. A., AND MINOR, A. M. Focused ion beam microscopy and micromachining. *MRS Bulletin* 32 (5 2007), 389–399.
- [10] MOLLENST, G., SCHIEF, R., AND SPEIDEL, R. Electron optical micro recorder controlled by television. *Optik* 27, 7 (1968), 488.
- [11] MULLER, K. Speed-controlled electron-microrecorder. *Optik* 33, 3 (1971), 296.
- [12] SCHEUER, V., KOOPS, H., AND TSCHUDI, T. Electron beam decomposition of carbonyls on silicon. *Microelectronic Engineering* 5, 1-4 (1986), 423–430.
- [13] HERNANDEZ-RAMIREZ, F., TARANCON, A., CASALS, O., RODRIGUEZ, J., ROMANO-RODRIGUEZ, A., MORANTE, J. R., BARTH, S., MATHUR, S., CHOI, T. Y., POULIKAKOS, D., CALLEGARI, V., AND NELLEN, P. M. Fabrication and electrical characterization of circuits based on individual tin oxide nanowires. *Nanotechnology* 17, 22 (2006), 5577.
- [14] BAUERDICK, S., LINDEN, A., STAMPFER, C., HELBLING, T., AND HIEROLD, C. Direct wiring of carbon nanotubes for integration in nanoelectromechanical systems. *Journal of Vacuum Science & Technology B* 24, 6 (2006), 3144–3147.
- [15] FRABONI, S., GAZZADI, G., AND SPESSOT, A. TEM study of annealed Pt nanostructures grown by electron beam-induced deposition. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 37, 1-2 (2007), 265 – 269. Proceedings of the E-MRS 2006 Symposium E: Science and Technology of Nanotubes and Nanowires.
- [16] HE, L., JOHANSSON, J., MURAYAMA, M., AND HULL, R. Focused ion beam fabrication of novel core-shell nanowire structures. *Nanotechnology* 19, 44 (2008), 445610.

- [17] TAURINO, A., FARELLA, I., COLA, A., LOMASCOLO, M., QUARANTA, F., AND CATALANO, M. Optimization of electron beam induced deposition process for the fabrication of diode-like Pt/SiO₂/W devices. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 31, 4 (2013), 041805.
- [18] CALABRI, L., PUGNO, N., DING, W., AND RUOFF, R. S. Resonance of curved nanowires. *J. Phys.: Condens. Matter* 18, 33 (2006), S2175.
- [19] DING, W., CALABRI, L., CHEN, X., KOHLHAAS, K. M., AND RUOFF, R. S. Mechanics of crystalline boron nanowires. *Composites Science and Technology* 66 (2006), 1109–1121.
- [20] NGO, L. T., ALMÉCIJA, D., SADER, J. E., DALY, B., PETKOV, N., HOLMES, J. D., ERTS, D., AND BOLAND, J. J. Ultimate-strength germanium nanowires. *Nano Lett.* 6, 12 (2006), 2964–2968.
- [21] ZHU, Y., AND ESPINOSA, H. D. An electromechanical material testing system for in situ electron microscopy and applications. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 102, 41 (Oct 2005), 14503–14508.
- [22] QIN, Y., KIM, Y., ZHANG, L., LEE, S.-M., YANG, R. B., PAN, A., MATHWIG, K., ALEXE, M., GÖSELE, U., AND KNEZ, M. Preparation and elastic properties of helical nanotubes obtained by atomic layer deposition with carbon nanocoils as templates. *Small* 6, 8 (2010), 910–914.
- [23] BAKHAREV, P. V., DOBROKHOTOV, V. V., AND MCILROY, D. N. A method for integrating ZnO coated nanosprings into a low cost redox-based chemical sensor and catalytic tool for determining gas phase reaction kinetics. *Chemosensors* 2, 1 (2014), 56–68.
- [24] QIN, Y., VOGELGESANG, R., ESSLINGER, M., SIGLE, W., VAN AKEN, P., MOUTANABBIR, O., AND KNEZ, M. Bottom-up tailoring of plasmonic nanopeapods making use of the periodical topography of carbon nanocoil templates. *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012), 5157–5165.
- [25] XIE, G., WANG, Z., CUI, Z., AND SHI, Y. Ni-Fe-Co-P coatings on coiled carbon nanofibers. *Carbon* 43, 15 (2005), 3181 – 3183.
- [26] MICCOLI, I., EDLER, F., PFNÜR, H., AND TEGENKAMP, C. The 100th anniversary of the four-point probe technique: the role of probe geometries in isotropic and anisotropic systems. *Journal of Physics: Condensed Matter* 27, 22 (2015), 223201.
- [27] BACHTOLD, A., HENNY, M., TERRIER, C., STRUNK, C., SCHÖNENBERGER, C., SALVETAT, J.-P., BONARD, J.-M., AND FORRO, L. Contacting carbon nanotubes selectively with low-ohmic contacts for four-probe electric measurements. *Applied Physics Letters* 73, 2 (1998), 274–276.
- [28] STERN, E., CHENG, G., YOUNG, M., AND REED, M. Specific contact resistivity of nanowire devices. *Applied physics letters* 88, 5 (2006), 053106.
- [29] CHIU, S.-P., CHUNG, H.-F., LIN, Y.-H., KAI, J.-J., CHEN, F.-R., AND LIN, J.-J. Four-probe electrical-transport measurements on single indium tin oxide nanowires between 1.5 and 300 K. *Nanotechnology* 20, 10 (2009), 105203.

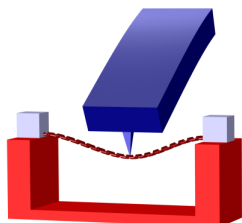
- [30] MICCOLI, I., EDLER, F., PFNÜR, H., APPELFELLER, S., DÄHNE, M., HOLTGREWE, K., SANNA, S., SCHMIDT, W., AND TEGENKAMP, C. Atomic size effects studied by transport in single silicide nanowires. *Physical Review B* 93, 12 (2016), 125412.
- [31] DURAND, C., BERTHE, M., MAKOUDI, Y., NYS, J.-P., LETURCQ, R., CAROFF, P., AND GRANDIDIER, B. Persistent enhancement of the carrier density in electron irradiated InAs nanowires. *Nanotechnology* 24, 27 (2013), 275706.
- [32] WALTON, A., ALLEN, C., CRITCHLEY, K., GÓRZNY, M. Ł., MCKENDRY, J., BRYDSON, R., HICKEY, B., AND EVANS, S. Four-probe electrical transport measurements on individual metallic nanowires. *Nanotechnology* 18, 6 (2007), 065204.
- [33] KOOPS, H. W. P., KAYA, A., AND WEBER, M. Fabrication and characterization of platinum nanocrystalline material grown by electron-beam induced deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology B* 13, 6 (1995), 2400–2403.
- [34] LANGFORD, R., WANG, T.-X., AND OZKAYA, D. Reducing the resistivity of electron and ion beam assisted deposited Pt. *Microelectronic Engineering* 84, 5-8 (2007), 784 – 788. Proceedings of the 32nd International Conference on Micro- and Nano-Engineering.
- [35] VILA, A., HERNANDEZ-RAMIREZ, F., RODRIGUEZ, J., CASALS, O., ROMANO-RODRIGUEZ, A., MORANTE, J., AND ABID, M. Fabrication of metallic contacts to nanometre-sized materials using a focused ion beam (FIB). *Materials Science and Engineering: C* 26, 5-7 (2006), 1063 – 1066. Current Trends in Nanoscience - from Materials to Applications Proceedings of the European Materials Research Society 2005 - Symposium A.
- [36] GOPAL, V., RADMILOVIC, V. R., DARAIO, C., JIN, S., YANG, P., AND STACH, E. A. Rapid prototyping of site-specific nanocontacts by electron and ion beam assisted direct-write nanolithography. *Nano Lett.* 4, 11 (2004), 2059–2063.
- [37] BATRA, N. M., PATOLE, S. P., ABDELKADER, A., ANJUM, D. H., DEEPAK, F. L., AND COSTA, P. M. Structural changes of electron and ion beam-deposited contacts in annealed carbon-based electrical devices. *Nanotechnology* 26, 44 (2015), 445301.
- [38] BOTMAN, A., HESSELBERTH, M., AND MULDER, J. Improving the conductivity of platinum-containing nano-structures created by electron-beam-induced deposition. *Microelectronic Engineering* 85, 5-6 (2008), 1139 – 1142. Proceedings of the Micro- and Nano-Engineering 2007.
- [39] WNUK, J., ROSENBERG, S., GORHAM, J., VAN DORP, W., HAGEN, C., AND FAIRBROTHER, D. Electron beam deposition for nanofabrication: Insights from surface science. *Surface Science* 605, 3-4 (2011), 257 – 266.
- [40] FEI. *Helios NanoLab 650 / 600i Series DualBeam System User's Guide*, rev a: xt 5.5 sw, jan 2014 ed., 2014.
- [41] DROUIN, D., COUTURE, A. R., JOLY, D., TASTET, X., AIMEZ, V., AND GAUVIN, R. Casino v2. 42: A fast and easy-to-use modeling tool for scanning electron microscopy and microanalysis users. *Scanning* 29, 3 (2007), 92–101.
- [42] BERTHE, M., DURAND, C., XU, T., NYS, J., CAROFF, P., AND GRANDIDIER, B. Combined stm and four-probe resistivity measurements on single semiconductor nanowires. In

Atomic Scale Interconnection Machines, C. Joachim, Ed., Advances in Atom and Single Molecule Machines. Springer Berlin Heidelberg, 2012, pp. 107–118.

- [43] ROZLER, M., AND BEASLEY, M. R. Design and performance of a practical variable-temperature scanning tunneling potentiometry system. *Rev. Sci. Instrum.* 79, 7 (2008), 073904.

De la patience, et une propension à sacrifier de nombreux leviers AFM au nom de la science, sont souvent nécessaires[1].

Rajiv Giridharagopal



4

Caractérisation mécanique des nanohélices

Avant-propos

Lors de son séjour post-doctoral au LAAS, Said Houmadi a réalisé les premières mesures mécaniques par AFM, en particulier celles sur les nanotubes et nanohélices de SiO₂. Benjamin Reig a assuré la formation et le support sur l'AFM.

4.1 Introduction

La connaissance du comportement mécanique des nanostructures est primordiale à leur intégration dans des systèmes électromécaniques reproductibles. Certaines des techniques présentées ci-dessous ont été adaptées de tests mécaniques macroscopiques comme l'indentation ou le test en flexion. Cependant, les phénomènes observés peuvent être très différents. En effet, l'échelle nanométrique entraîne une réduction du nombre de défauts structurels, ce qui améliore la résistance mécanique des matériaux, et des effets de surface amplifiés qui peuvent totalement modifier leurs propriétés mécaniques[2, 3, 4].

Les grandeurs que nous avons choisi de mesurer pour comparer le comportement mécanique statique des nanostructures entre elles sont le module d'Young de la silice déposée par sol-gel, les raideurs et les forces de rupture. Le comportement dynamique sera abordé au chapitre suivant.

Dans ce chapitre, des mesures sur des nanotubes de silice sont présentées. Ils sont extraits du même protocole de fabrication présenté au chapitre 1, mais constituent un autre produit chiral de l'auto-assemblage en solution. D'une part, ils permettent de valider notre protocole

de mesure grâce à leur modélisation analytique plus aisée. D'autre part, la comparaison entre leur réponse et celle des nanohélices nous apporte également des éléments précieux pour la compréhension de leur comportement mécanique.

4.2 Caractérisation mécanique de nanostructures unidimensionnelles

4.2.1 Visualisation en microscopie électronique

La visualisation en microscopie électronique est une des méthodes les plus directes de caractérisation mécanique, et donc historiquement l'une des plus anciennes de caractérisation des nanostructures. La nanostructure est observée en temps réel (en général dans un MEB, mais parfois un MET) tandis qu'on exerce une force connue sur elle, par exemple à l'aide d'un micromanipulateur, d'une pastille piézoélectrique, ou d'un actionnement direct capacitif ou magnétique. Une analyse d'image permet d'obtenir le déplacement, ou encore d'observer la résonance[5] (permettant de calculer par modélisation analytique le module d'Young) et la rupture[6], comme dans les exemples présentés en figure 4.1.

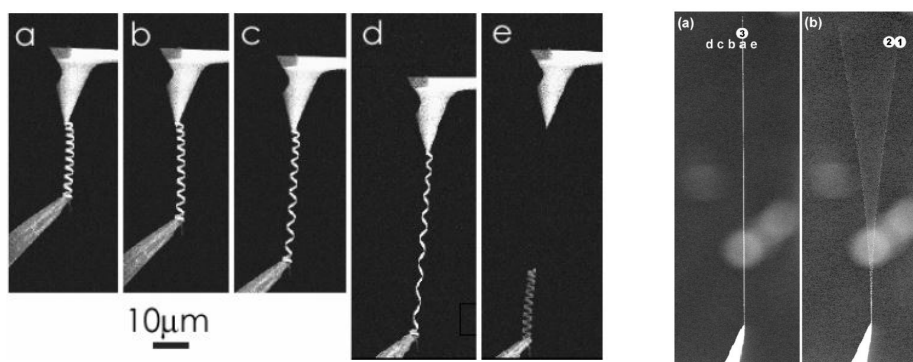


FIGURE 4.1 – A gauche, élongation d'une nanohélice entre un nanomanipulateur et un levier AFM[6]. A droite, observation de la résonance d'un nanofil de SiC accroché à une pointe en tungstène[5]

Ainsi, l'actionnement de nanofils de bore a permis d'observer leur résonance[7], ainsi que l'influence de l'encastrement sur la fréquence[8]. Cet effet a aussi été étudié sur des nanofils de ZnO[9]. Des études similaires ont été réalisées sur des nanofils de SiC[10, 11], de ZnO[3], de SiO₂[12] ou encore des nanotubes de carbone[13]. Le comportement en flexion de nanohélices de SiGe/Si/Cr[14] hyperélastiques, ou de carbone[15] a aussi pu être observé. La plupart de ces études utilisent un actionnement électrostatique, mais le courant d'un faisceau MEB peut aussi actionner des nanostructures à leur résonance[5].

La mise en place des manipulations dans un MEB peut s'avérer complexe et très chronophage, mais le plus gros obstacle reste les limites de résolution, en particulier lors de l'actionnement qui peut ajouter des perturbations supplémentaires. De plus, le flux électronique peut endommager la structure[11]. Les incertitudes sont donc très élevées sur les mesures. Cependant, elles permettent une reconnaissance directe de certains phénomènes tels que la rupture et le flambement[3].

4.2.2 Nanoindentation

Cette méthode est inspirée de l'indentation par laquelle on caractérise des matériaux massifs. Ici, on appuie avec une force contrôlée une pointe calibrée sur une petite surface ou une nanostructure, et on observe la géométrie de la trace réalisée. Cette méthode permet de déterminer la dureté, le module d'Young et la résilience d'un matériau[16, 17]. Elle peut être réalisée grâce à un microscope à force atomique (voir paragraphe 4.2.4) ou un instrument dédié. Le contact peut être modélisé par la théorie de Hertz ou des modèles type sphère-ressort. La résolution en force est d'environ 10 nN[18]. Les difficultés principales sont les incertitudes sur la forme de la pointe, le fait que la mesure soit locale et donc plus difficilement reproductible, et enfin la difficulté de positionnement de la pointe. Cette méthode est donc plus adaptée à des matériaux de "grande" taille par rapport à la pointe, comme des nanostructures uniques de plusieurs dizaines de nanomètres de diamètre, ou encore des ensembles de nanostructures .

Cette méthode a été utilisée pour déterminer le module d'Young et mettre en évidence le comportement élastique ou plastique sur des nanofils de ZnO ou GaN[19], des nanofils d'Ag[17], des nanofils de Si[16], des films de nanohélices de SiO[20], ou encore des tubes de films de nanoparticules d'or[21]. Polyakov *et al.* ont également appliqué cette méthode sur des nanotubes de SiO₂[22] synthétisés par sol-gel, déterminant un module d'Young de $20,1 \pm 7,5$ GPa, mais concluent que les méthodes de mesure par AFM sont plus précises et moins dépendantes des défauts locaux de la surface des nanostructures.

4.2.3 Méthodes électriques

Des méthodes plus élaborées utilisent les caractéristiques électriques de nanostructures conductrices pour déterminer leurs propriétés mécaniques. En général, il s'agit d'une structure oscillante, qui module le signal électrique d'entrée, souvent par détection capacitive ou piezorésistive. La détection de la fréquence de résonance permet de remonter à la raideur de la structure, ou à son module d'Young[23, 24]. La technique de *Tuning fork spectroscopy* (spectroscopie diapason) utilise un diapason millimétrique auquel on fixe une nanostructure, le décalage en fréquence permettant d'obtenir la raideur[25] (voir paragraphe 4.3.2 et annexe G).

4.2.4 Caractérisation par AFM

Le microscope à force atomique a été développé par Binnig et Quate[26] en 1986. Cet instrument consiste en une pointe dont l'extrémité est de taille nanométrique, placée au bout d'un levier, qui scanne une surface, et caractérise en chaque point la force entre la pointe et le substrat, à partir de la déflexion mesurée par un laser. La faible distance permet une caractérisation en champ proche, de forces intermoléculaires à faible portée (van der Waals, électrostatiques, interactions chimiques[27]). On parle alors de courbes force-distance.

Une boucle de rétroaction sur la distance pointe-surface permet d'obtenir une image de la surface. Il s'agit donc à la fois d'un outil d'imagerie et de mesure, à haute résolution (pN en force, Å en distance). Il s'est par conséquent imposé comme un outil indispensable dans les sciences des matériaux, la physico-chimie, la micro-électronique et la biologie pour sa versatilité et sa puissance. Le principe de cet appareil est schématisé en figure 4.2, et plus de détails sont donnés en annexe A.2.

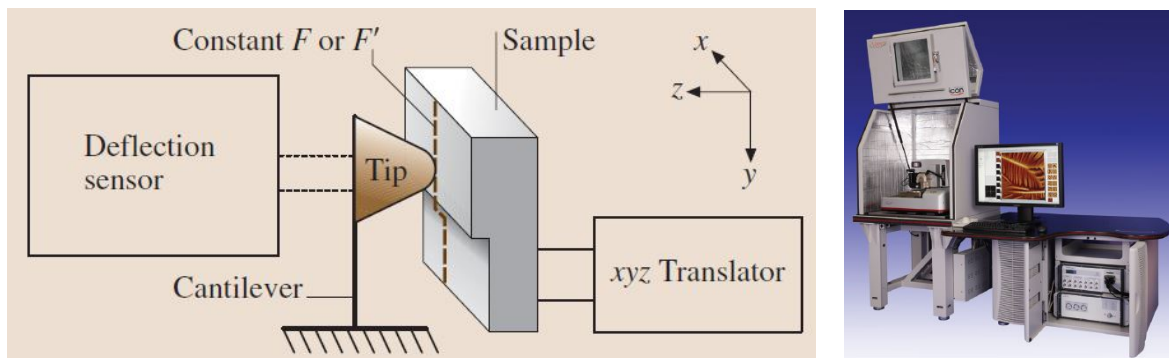


FIGURE 4.2 – A gauche, principe général de l'AFM[27] : la pointe mesure localement la force de l'interaction pointe-échantillon, par la mesure de la déflexion (le plus souvent par la mesure de la position d'un laser par un photodétecteur à quatre cadrans). A droite, l'AFM Icon de Bruker utilisé lors de ces travaux[28]

AFM statique

Mesures de forces entre surfaces L'une des premières applications de l'AFM a été la mesure de force entre surfaces. Le SFA (*Surface Force Apparatus*) [29] est un équipement antérieur à l'AFM qui peut s'y apparenter dans son principe de fonctionnement : il mesure par interférométrie la distance entre deux plaques de mica immergées dans un liquide, dont l'une est reliée à un ressort de raideur connue. Ce système permet de quantifier l'interaction entre ces surfaces, en appliquant la loi de Hooke. L'invention de l'AFM a permis des mesures locales de force, dont l'intérêt est évident pour des surfaces plus réduites. Par exemple, il a permis l'évaluation des interactions entre un colloïde et une surface de silice[30] ou encore 2 colloïdes de polystyrène[31]. Ces mesures coïncident avec les modèles théoriques prévoyant les forces

de van der Waals telles que le potentiel DLVO. Cappella *et al.* ont passé en revue différentes modélisations et mesures de forces intermoléculaires grâce à un AFM[32].

Courbes de force sur chaînes Une des premières applications de mesures de force spécifiques à l'AFM est la réalisation de courbes de force sur des chaînes de polymères uniques, par exemple des biomolécules, trop petites pour être caractérisées par les méthodes traditionnelles de mécanique des matériaux. Ces mesures ont ainsi permis de quantifier des interactions spécifiques entre biomolécules et biorécepteurs grâce à la fonctionnalisation des pointes[33], y compris pour des molécules présentes sur la membrane de cellules vivantes comme des filaments d'actine sur des cellules gliales[34].

Ces travaux utilisent souvent le modèle WLC pour *Worm-Like-Chain*, qui se caractérise par une signature "en dents de scie" correspondant à la rupture de chaque chaîne individuelle[35]. Ceci permet d'obtenir des énergies, raideurs et des longueurs caractéristiques de ces chaînes de molécules. Cette méthode a depuis été adaptée pour caractériser par exemple des biomolécules telles que la tropoélastine[36], des motifs d'acides aminés[37], des filaments d'amyloïde[38], ou encore de l'ADN[39].

Test en flexion Cette méthode est particulièrement pertinente pour les nanostructures unidimensionnelles telles que celles que nous étudions. Elle constitue une adaptation du test 3 pointes standard pour des poutres macroscopiques. La structure étudiée est encastrée aux deux extrémités, une force connue est appliquée au milieu, où l'on mesure la déflexion.

Cette méthode a été utilisée sur des nanomatériaux aussi divers que des :

- nanotubes de carbone[40, 41], de polypyrrole[42], de SiO₂[22]
- nanofils de silicium[16, 43], d'or[44, 45], de germanium[46], de ZnO[47], de SiO₂[48, 49]
- fibres de polyéthylène[50] composites polymères/nanofils de carbone[51]
- nanobelts de ZnS[52]
- nanohélices d'oxydes[53]

Elle a permis à la fois de mesurer leur module d'Young, leur raideur ou leur limite d'élasticité. Ces caractérisations ont permis à ces équipes de modéliser l'influence sur les propriétés mécaniques de l'énergie de surface[48] ou du diamètre de la structure[41, 42, 45] : en général, la diminution de taille améliore la résistance mécanique en limitant le nombre de défauts, en particulier pour les structures cristallines. Le nombre important de publications s'appuyant sur cette méthode de mesure montre sa puissance et sa versatilité. Cependant, des incertitudes persistent, en particulier l'influence de l'encastrement, qui lorsqu'il n'est pas parfait, dissipe de l'énergie et surestime le module d'Young et la raideur[54, 55]. L'autre source d'incertitude est l'erreur sur la localisation du milieu de la nanostructure suspendue, les AFM ayant une résolution latérale bien inférieure à leur résolution verticale, limitée par la convolution de la pointe et les mouvements de la structure suspendue, en particulier quand elle est souple comme dans le cas des nanohélices.

Autres utilisations de l'AFM en caractérisation statique Plusieurs équipes ont utilisé une déflexion latérale plutôt que verticale sur des nanostructures. Ceci permet de réduire les incertitudes sur la localisation du milieu de la nanostructure, cependant au détriment de la sensibilité de l'AFM. Cette méthode a permis de déterminer le module de cisaillement de nanorods de ZnO[56], le module d'Young de nanofils verticaux du même matériau[57], de nanorods de SiC et de nanotubes de carbone[58].

D'autre part, Mai *et al.* ont utilisé des scans en mode contact sur des nanobelts de ZnO doublement encastrés[59]. Enfin, Hirakata *et al.* ont utilisé une pointe AFM pour exercer une force globale sur un film de nanohélices de Ta₂O₅ recouvertes d'un film du même matériau, et ont mis en évidence l'anisotropie des caractéristiques mécaniques du film.[60]

AFM dynamique

Le terme d'AFM dynamique peut faire référence aux modes d'imagerie de l'instrument : le mode non contact, qui correspond à une modulation de fréquence, et le mode contact intermittent ou *tapping*, où l'amplitude est modulée[61] (voir annexe A.2). Ces modes peuvent aussi être mis à contribution pour la caractérisation mécanique. Ceci peut être appliqué sans contact : la variation de la fréquence de résonance du levier AFM correspondant à la dérivée de la force pointe - nanostructure. Certaines équipes ont fait osciller la pointe[62], mais on peut aussi actionner la nanostructure[63, 64]. Enfin, la pointe peut aussi être en contact mécanique avec la structure et l'actionner en oscillation : l'étude de la fréquence de résonance du système pointe-nanostructure, partant d'une raideur de levier connue, permet de déterminer celle de la nanostructure[4, 65, 66, 67].

4.2.5 Autres méthodes

Des méthodes optiques d'interférométrie sont parfois utilisées dans la littérature mais très délicates à implémenter à nos échelles à cause de la taille du spot laser, relativement grande par rapport à la nanostructure[68, 69]. L'équipe de H. Espinosa a mis au point un MEMS dédié à l'actionnement (électrostatique ou thermique) et à la caractérisation (détection capacitive) de nanostructures uniques, tout en permettant une observation *in situ* par microscopie. Il a par exemple été utilisé pour des nanofils d'argent[70] ou des films 2D[71]. Le LIMMS a également développé un MEMS à base de silicium appelé nanopince[72], qui a été appliqué pour des mesures mécaniques sur des objets aussi différents en taille que de l'ADN[73] ou des cellules uniques[74] (voir chapitre 6).

4.3 Caractérisation statique par AFM des nanohélices

Nous avons appliqué le test en flexion par AFM à nos nanohélices. Elles ont tout d'abord été comparées à des nanotubes issus du même type de synthèse (auto-assemblage en solution puis dépôt sol-gel, voir chapitre 1), afin de caractériser la silice qui les forme. Ensuite, les nanohélices métallisées par FIB (voir chapitre 3) ont été caractérisées de la même façon. Ces mesures par AFM ont enfin été comparées avec des simulations par éléments finis réalisées au moyen du logiciel Comsol Multiphysics.

4.3.1 Principes

Théorie

Poutres d'Euler-Bernoulli On peut assimiler une nanostructure unidimensionnelle suspendue sur une tranchée et métallisée à ses extrémités à une poutre doublement encastrée. Ceci permet d'utiliser la théorie des poutres d'Euler-Bernoulli[75]. Les hypothèses de simplification pour appliquer les formules découlant de cette théorie sont :

- une section considérée comme uniforme
- une poutre considérée comme rigide (phénomènes limités à la flexion, pas de cisaillement)
- une section négligeable par rapport à la longueur
- un matériau isotrope, homogène, linéaire élastique
- pas de charge axiale

Dans le cas de nanotubes¹, on peut considérer ces conditions comme remplies pour de faibles contraintes, on peut déterminer le module d'Young du matériau de la nanostructure par la formule suivante :

$$E = \frac{F}{\Delta z} \frac{L^3}{192I}$$

On considère ici un nanotube de longueur L et de diamètres intérieurs et extérieurs D_{int} et D_{ext} , où F est la force exercée, Δz la déflexion et I est le moment d'inertie du tube, de formule :

$$I = \frac{1}{64} \pi (D_{ext}^4 - D_{int}^4)$$

Cette formule nous permet aussi de déterminer la raideur $K = F/\Delta z$ de façon analytique, ce qui permet de comparer les nanostructures entre elles.

Mise en oeuvre de la mesure La mesure de la déflexion donnée par l'AFM est la déflexion du système levier - nanostructure. Il peut être modélisé par 2 ressorts en série, de raideur totale

1. Ces hypothèses et donc cette formule ne peuvent pas être appliquées aux nanohélices car les phénomènes de torsion sont prépondérants. C'est pourquoi nous les avons modélisées par éléments finis.

K_t . Si K_{NS} est la raideur de la nanostructure et K_l celle du levier AFM, on obtient :

$$\frac{1}{K_t} = \frac{1}{K_{NS}} + \frac{1}{K_l}$$

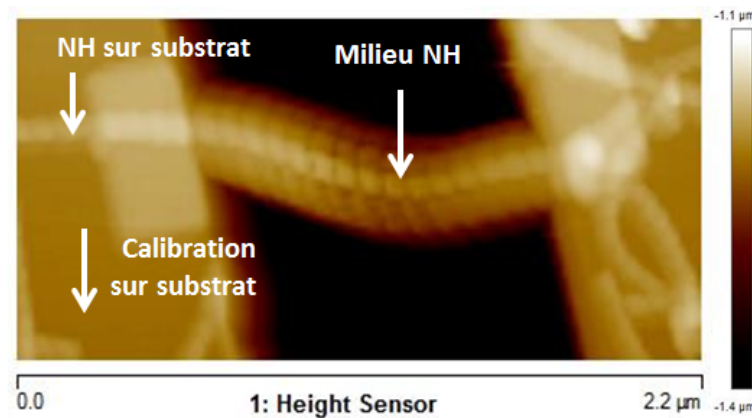


FIGURE 4.3 – Localisations des courbes de force acquises lors du test en flexion à 3 points : la première courbe sert de calibration sur le substrat, on procède ensuite à l’acquisition d’une courbe au milieu de la nanostructure suspendue et d’une sur la nanostructure reposant sur le substrat. Ceci permet de retrancher l’influence de la raideur du levier sur la déflexion mesurée par l’AFM.

Afin de retrancher l’influence de la raideur du levier et obtenir une mesure quantitative, on doit acquérir trois courbes (voir figure 4.3) :

- une sur le substrat afin de calibrer la sensibilité de l’AFM (voir paragraphe suivant)
- une au centre de la nanostructure suspendue
- une sur la nanostructure reposant sur le substrat.

La déflexion mesurée par l’AFM lors de la mesure au milieu de la nanostructure (Z_t) est la somme de la déflexion du levier (Z_l) et de celle de la nanostructure (Z_{NS}), comme l’illustre la figure 4.4. Ainsi : $Z_{NS} = Z_t - Z_l$. La déflexion du levier seul est la même que celle donnée par la courbe prise sur la nanohélice posée sur le substrat. Or, pour chaque courbe de force, $F = k \cdot Z$. Si on appelle p la pente de ces courbes de force, on obtient :

$$\frac{1}{p_{NS}} = \frac{1}{p_t} - \frac{1}{p_{NS+substrat}}$$

Ce qui permet d’en déduire la raideur de la nanostructure :

$$k_{NS} = \frac{p_{NS+substrat} \cdot p_t}{p_{NS+substrat} - p_t}$$

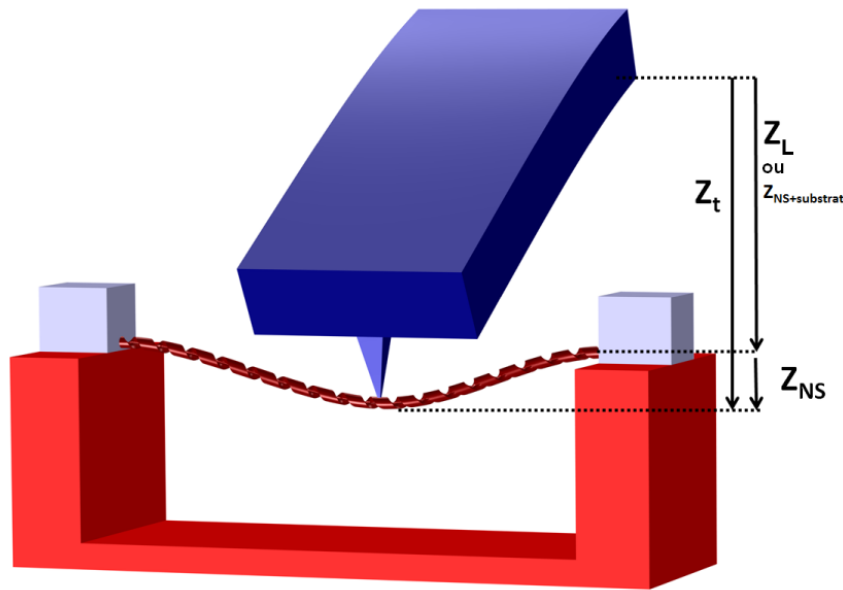


FIGURE 4.4 – Déflexions mesurées par l’AFM en contact avec une nanohélice ou toute autre nanostructure 1D. Z_t est la déflexion totale (mesurée par le photodétecteur de l’AFM), Z_{NS} celle du milieu de la nanostructure suspendue, Z_L la déflexion du levier de l’AFM seule, qui correspond également à la déflexion de la nanostructure reposant sur le substrat.

Calibrations de l’AFM

Deux calibrations doivent être réalisées afin d’obtenir des mesures de force quantitatives de façon fiable : tout d’abord celle de la constante de raideur du levier, et ensuite celle de la sensibilité du photodétecteur. En ce qui concerne la raideur du levier, plusieurs méthodes existent[76, 77] :

- Mesure des dimensions du cantilever et application de la formule analytique de mesure de raideur (par exemple, pour un levier rectangulaire de dimensions w , t , et L , $k = Ewt^3/4L^3$ où E est le module d’Young du matériau)
- Mesure de déflexion statique, par exemple sur une surface dure[31]
- Mesure de déflexion dynamique
 - ◊ par ajout d’une masse connue telle qu’une nanoparticule et mesure de la différence de fréquence de résonance
 - ◊ par la mesure de l’énergie moyenne du bruit thermique, qui suit la formule de Boltzmann : $k = k_B T / \langle q^2 \rangle$ [77], avec k_B la constante de Boltzmann, T la température et $\langle q^2 \rangle$ l’énergie moyenne mesurée.
 - ◊ par la formule de Sader, à partir du facteur de qualité de l’oscillation du levier dans un fluide visqueux, valable pour les cantilevers très rigides. [78]

Les deux dernières méthodes sont celles qui présentent le moins d'incertitudes : respectivement 4 et 8% pour la méthode de Sader et celle du bruit thermique, tandis que les autres sont de l'ordre de 10 à 30%[76], notamment à cause des imprécisions sur les mesures de taille. Nous utilisons la méthode du bruit thermique implémentée dans l'AFM Icon, sachant que nos leviers sont relativement souples, afin de réaliser une mesure de force plus précise (leviers Scanasyst de Bruker, avec une raideur de 0,4 N/m). Nos propres mesures ont cependant montré que dans nos conditions expérimentales, en particulier grâce à l'électronique de mesure plus récente, l'incertitude était plutôt de l'ordre de 5%.

La calibration du photodétecteur se fait ensuite par l'acquisition d'une courbe sur une surface qu'on peut considérer comme infiniment raide par rapport au levier - c'est le cas du silicium massif de notre substrat. La pente de cette courbe permet d'obtenir la sensibilité, en V/m. Ainsi on peut obtenir une valeur quantitative en force de la courbe force-distance, en appliquant la formule :

$$F = k_c \cdot S_p \cdot V$$

où k_c est la raideur du levier, S_p la sensibilité du photodétecteur et V le signal mesuré en volts par l'AFM.

Traitement

Les courbes brutes issues de l'AFM présentent le plus souvent une dérive de la ligne de base, c'est-à-dire la partie de la courbe où le levier est assez loin du substrat pour ne pas subir de force de surface. Ceci est causé par les incertitudes s'exerçant sur le photodétecteur, en particulier la largeur non nulle du faisceau laser, et les interférences potentielles entre les rayons lumineux diffusés et réfléchis[32]. Cette dérive est donc corrigée par une remise à zéro de la force sur cette ligne de base, en utilisant le logiciel Nanoscope Analysis. Les données sont ensuite exportées en format ASCII, en sélectionnant pour l'exploitation la courbe d'approche, moins tributaire des phénomènes d'adhésion. Les courbes sont ensuite traitées en masse par un script codé pour le logiciel Scilab afin de déterminer leurs pentes sur les zones où l'interaction est linéaire, ce qui est vérifié à l'aide de leur coefficient de corrélation.

4.3.2 Nanotubes et nanohélices de SiO₂

Nanotubes

Les premières mesures mécaniques en AFM dans le cadre de ce projet ont été réalisées sur des nanotubes de SiO₂ issus de la même synthèse sol-gel que nos nanohélices. Ainsi, on peut supposer que les caractéristiques du matériau seront les mêmes. De plus, leur forme cylindrique les rend plus directement modélisables de façon analytique. Cela nous permet de caractériser le SiO₂ déposé par sol-gel.

Les mesures montrent un comportement linéaire jusqu'à la rupture, à environ 25 nN. Les raideurs typiquement obtenues sont de l'ordre de 1 N/m pour un nanotube d'un micron de

longueur.

En appliquant la formule présentée en 4.3.1, un module d'Young de $73,3 \pm 6,7$ GPa[54] a été mesuré. Cette valeur coïncide avec la valeur de la silice massive de 73 GPa, et est proche des mesures mécaniques sur des nanostructures du même matériau présentées dans la littérature :

- $76,6 \pm 7,2$ GPa pour des nanofils[49]
- 68,8 GPa pour des nanofils[48]
- de 20,1 à $41,3 \pm 5,8$ GPa sur des nanotubes[22]

Pour la suite des calculs et simulations, on supposera qu'il s'agit du module d'Young de la silice qui forme nos nanohélices. Un exemple de courbe de force sur nanotube et les résultats du calcul du module d'Young sont donnés en figure 4.5.

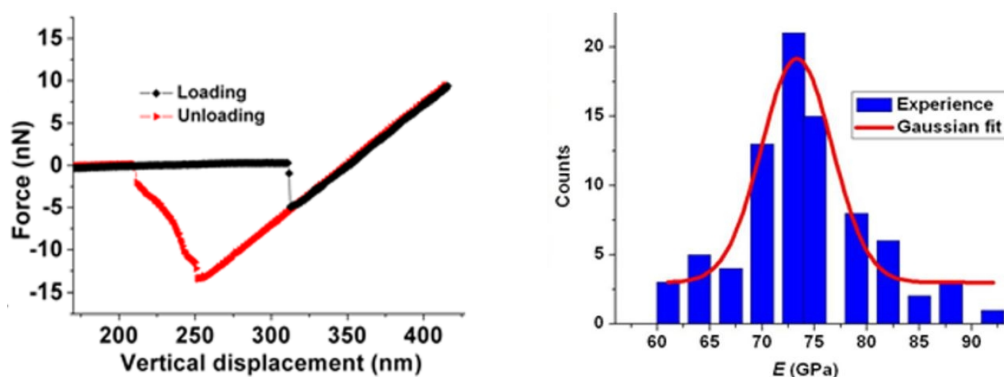


FIGURE 4.5 – A gauche : exemple de courbes de force sur un nanotube de silice, montrant la linéarité du comportement. A droite : distribution des résultats des mesures de module d'Young, avec un résultat de $73,3 \pm 6,7$ GPa[54]

Nanohélices

Les résultats principaux observés sur les mesures AFM réalisées sur les nanohélices sont les suivants : les nanohélices sont environ 10 fois plus souples que les nanotubes. Pour des longueurs autour du micron, les raideurs sont de l'ordre de 0,1 N/m. Leur domaine linéaire est également plus long que celui des nanotubes, respectivement 300 nm contre 100 nm. Enfin, leur force de rupture est aussi supérieure, de l'ordre de 40 nN. Une comparaison des courbes de force obtenues sur nanotubes et nanohélices se trouve en figure 4.6.

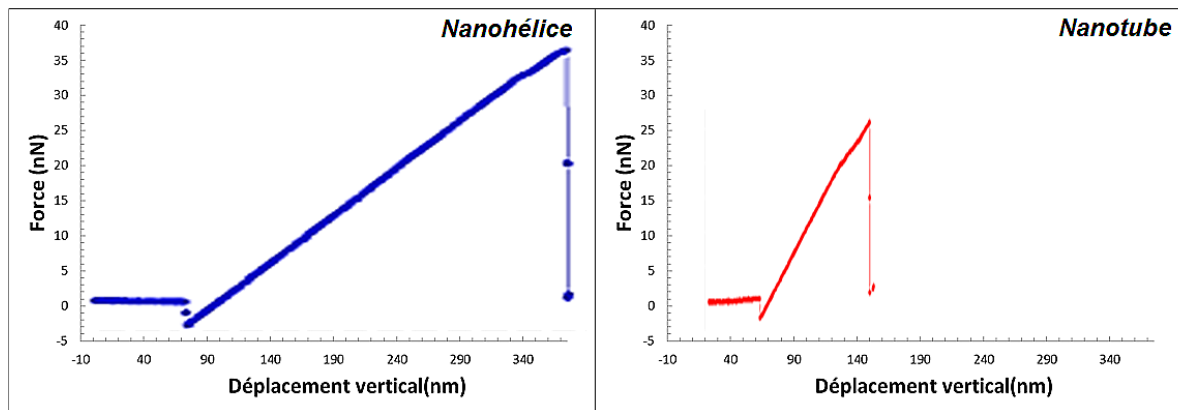


FIGURE 4.6 – Comparaison courbe de force obtenue sur une nanohélice (à gauche) et un nanotube (à droite) montrant le domaine linéaire et la rupture

Autre caractérisation mécanique

Nous avons réalisé à l'ILM à Lyon une mesure sur un nanotube en utilisant un diapason millimétrique sur lequel la nanostructure est accrochée. Le tout est relié à une boucle à verrouillage de phase. La variation Δf de la fréquence de résonance du système diapason + pointe par rapport au diapason f_0 peut nous permettre d'obtenir la raideur[25], selon la formule :

$$K_{NS} = \frac{2\Delta f K_{diapason}}{f_0}$$

La mesure montre une raideur de 1 N/m, confirmant nos mesures par AFM. Plus de détails sont donnés en annexe G.

Simulation en éléments finis par le biais de COMSOL

Conditions des simulations Les simulations suivantes ont été effectuées avec la version 4.3 de Comsol Multiphysics, en utilisant le module "Solid Mechanics". Les matériaux sont considérés comme élastiques et linéaires. Le module d'Young a été extrait des mesures AFM sur nanotubes de SiO₂. Les résultats sont donnés pour un calcul linéaire. Les fréquences de résonance ont également été évaluées. Afin de déterminer le domaine linéaire, des calculs ont également été réalisés en prenant en compte la non-linéarité géométrique (voir annexe E).

La validation du modèle, en particulier les conditions limites d'encastrement a été réalisée grâce à un modèle analytique des fréquences de résonance des nanotubes, qui a donné les mêmes résultats que la simulation par éléments finis.

Le point de contact de l'AFM est pris comme un contact circulaire de 7 nm, le rayon moyen des pointes utilisées. La raideur est mesurée comme une moyenne sur cette surface de contact, afin que les résultats restent indépendants de la densité du maillage. Nous avons vérifié que

les résultats ne variaient pas lors de la modification du rayon de la surface de contact. Plus de détails sont disponibles en annexe E.

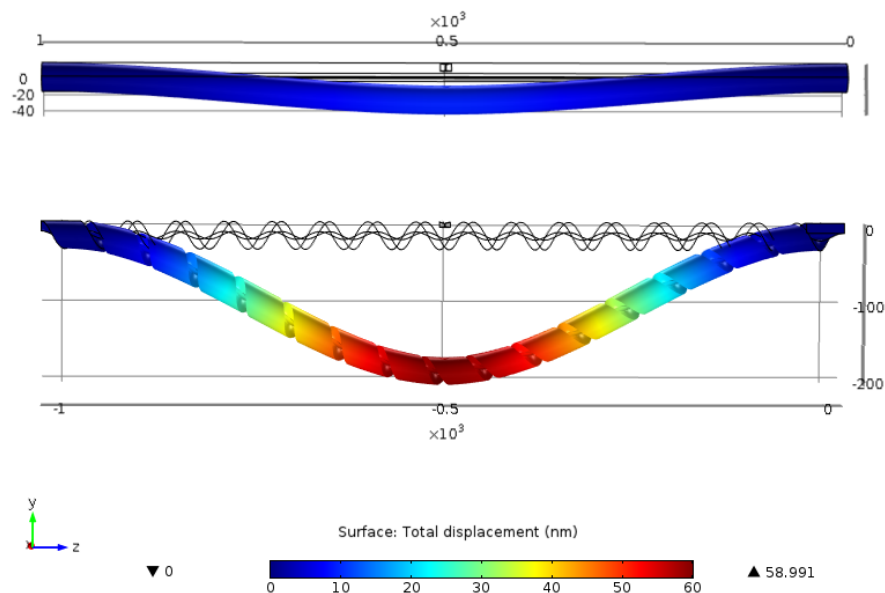


FIGURE 4.7 – Simulation de la déflexion en nm d’un nanotube et d’une nanohélice subissant en leur milieu une force de 10 nN

Résultats Les raideurs obtenues correspondent au même ordre de grandeur que les mesures par AFM, mais sont inférieures à ces dernières. On observe plus de variation pour les nanohélices que pour les nanotubes. Les domaines linéaires suivent également la même évolution. Pour deux nanostructures d’1 μm de long, celui des nanohélices est de 15 nN, contre 9 nN pour les nanotubes. Il est également inférieur à celui observé par AFM, cependant celui-ci comprend également la déflexion du levier. La figure 4.7 illustre la différence de déflexion et par conséquent de raideur entre un nanotube et une nanohélice. Une comparaison des raideurs calculées pour plusieurs nanotubes et nanohélices en fonction de leur longueur est donnée en figure 4.8.

4.3.3 Nanohélices métallisées

Des nanohélices métallisées par EBID et IBID suivant le procédé décrit en 3.2 ont été caractérisées par la méthode décrite précédemment.

Les raideurs sont augmentées par le dépôt métallique, passant de 0,1 N/m à une gamme variant de 0,5 à 5 N/m selon l’épaisseur de platine. Les forces de rupture augmentent de la même façon, passant de 40 nN jusqu’à une gamme de 100 nN à 1 μN . On observe tout d’abord un domaine linéaire, puis une plasticité qui se traduit par une hystérésis entre courbe d’approche et de retrait. L’amplitude de cette hystérésis (et donc du comportement plastique)

4.3. CARACTÉRISATION STATIQUE PAR AFM DES NANOHELICES

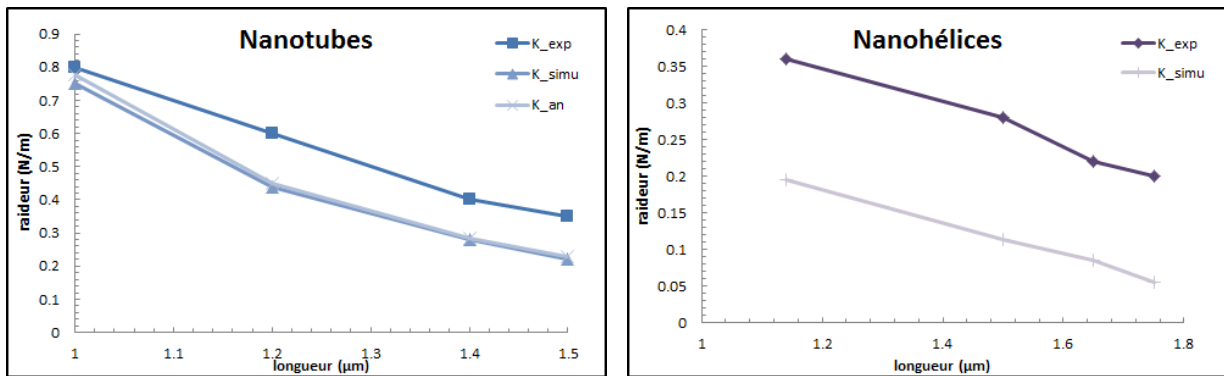


FIGURE 4.8 – Raideurs des nanotubes et des nanohélices en fonction de la longueur. K_{exp} est la mesure par AFM, K_{simu} le résultat de la simulation COMSOL et K_{an} le calcul analytique. Les nanohélices sont plus souples que les nanotubes, et les raideurs mesurées sont toujours supérieures aux raideurs calculées.

augmente avec l'épaisseur de métal. La raideur se réduit ensuite de façon irréversible. Au vu des résultats sur les nanostructures de SiO_2 non métallisées, présentant un comportement totalement élastique à rupture fragile, ces observations dénotent un endommagement irréversible du film métallique sous l'action mécanique de la pointe. Ces résultats sont résumés avec des exemples de courbes de force pour les épaisseurs élevées et réduites en figure 4.9.

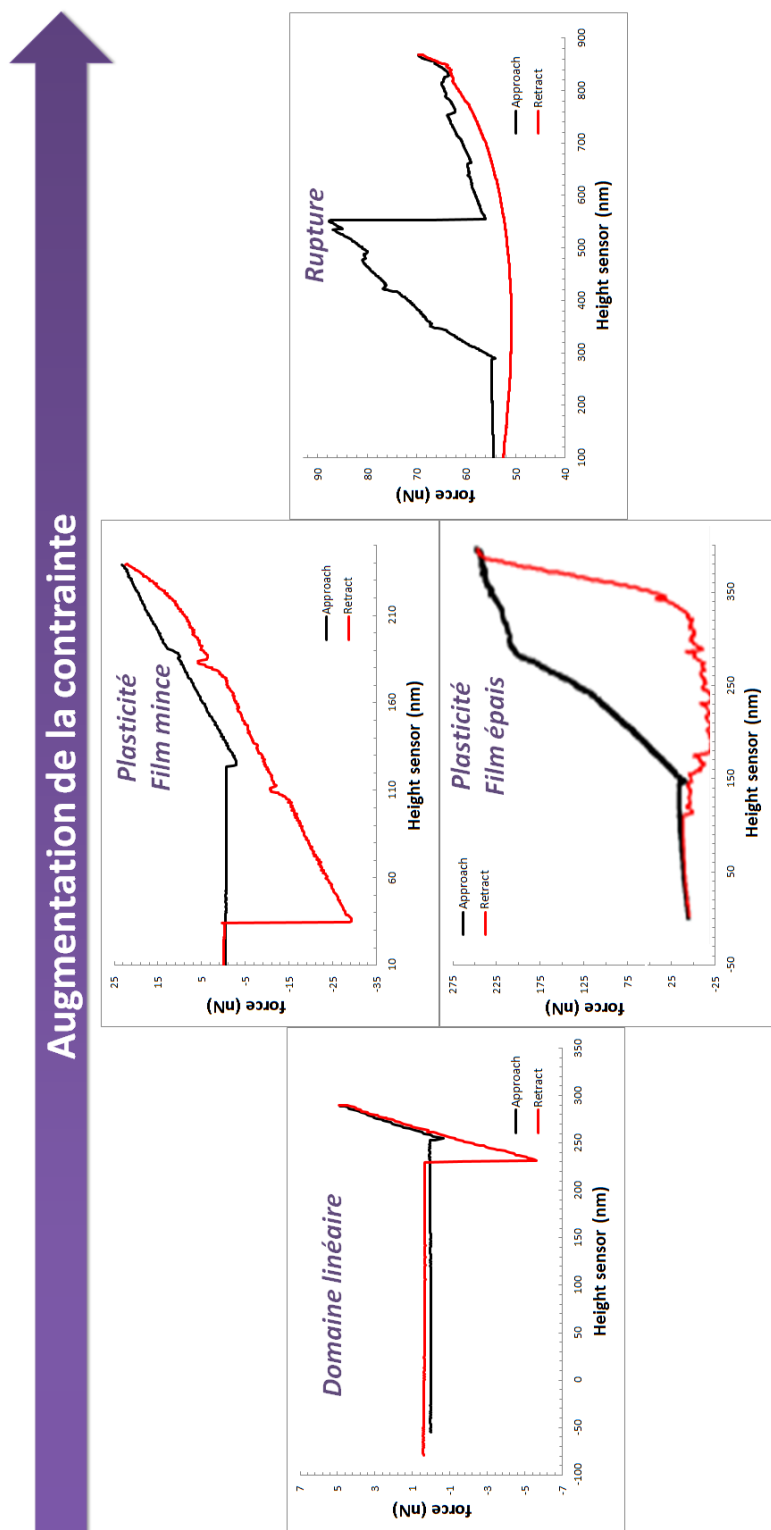


FIGURE 4.9 – Exemples de courbes de forces obtenues sur nanohelices métallisées. La contrainte augmente de gauche à droite, et montre successivement le domaine linéaire, le domaine plastique, et la rupture de la nanohélice

Simulation en éléments finis par COMSOL

Nous avons réalisé des simulations sur des nanohélices métallisées, avec les mêmes conditions que pour les nanostructures de SiO₂. Dans le cas des dépôts épais de métal, la couche de métal est modélisée comme un tube autour de la nanohélice. Pour les dépôts plus fins, une couche de platine est ajoutée au modèle. On tient compte des résultats des caractérisations morphologiques présentées au chapitre 3, avec la présence d'une couche de platine au milieu de la nanostructure. Ces géométries sont illustrées en figure 4.10.

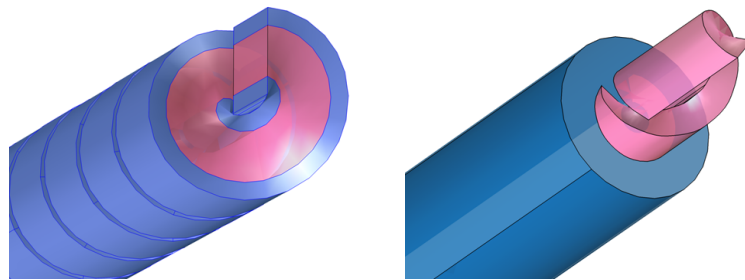


FIGURE 4.10 – Géométrie des couches de métal lors de la simulation COMSOL afin de refléter les différences entre les morphologies de nanohélices métallisées, avec le platine en bleu et la silice en rose. Les couches fines (à gauche) sont modélisées par une couche hélicoïdale supplémentaire à l'extérieur et à l'intérieur de l'hélice, tandis que les couches épaisses (à droite) le sont par un cylindre à l'intérieur et à l'extérieur

Les raideurs sont ensuite calculées de la même façon que précédemment. Les résultats comparés entre modélisation par éléments finis et mesure sont donnés dans la table 4.1.

Longueur (μm)	Épaisseur Platine (nm)	K_{exp} (N/m)	K_{simu} (N/m)	Erreur (%)
0.526	1	0.984	1.127	14.6
0.534	3	1.399	2.333	66.9
0.579	4	2.008	2.444	21.7
0.684	5	13.529	1.587	88.3
0.78	4	0.134	0.735	447.5
0.901	4	0.525	0.514	2.2
1.097	4.5	0.140	0.342	144.5
1.159	3	0.184	0.199	8.3
1.16	5.5	0.356	0.233	34.5
1.23	3.5	0.251	0.189	25.0
1.246	2.5	0.235	0.140	40.4

TABLE 4.1 – Résultats des mesures et simulation de raideurs de nanohélices métallisées

4.4 Discussion

4.4.1 Comparaisons nanotubes/nanohélices/nanohélices métallisées

La comparaison nanotube/nanohélice, que ce soit en mesure ou en simulation, nous permet de déterminer l'influence de la géométrie hélicoïdale de ces dernières, étant donné qu'il n'y a pas de différence de taille ou de matériau. Les différences notables des nanohélices sont :

- une raideur plus faible
- un point de rupture plus élevé
- un domaine linéaire plus large

La métallisation augmente comme prévu les raideurs mesurées et calculées. Un film fin de platine ne modifie toutefois pas l'ordre de grandeur des raideurs et des domaines linéaires.

4.4.2 Différences entre simulation et mesure

Les raideurs que nous avons mesurées sont du même ordre de grandeur que celles calculées par éléments finis, permettant de valider notre méthode de mesure. Cependant, elles sont toujours plus élevées en mesure qu'en simulation. Cette observation peut s'expliquer par plusieurs causes.

Tout d'abord, un compromis doit être fait lors du choix du levier AFM : une faible raideur donne moins d'incertitude sur la force mesurée. Cependant, un levier trop souple peut souffrir de plus d'instabilités. Cela rend difficile l'imagerie, et donc la localisation des points d'intérêt primordiale dans un test en flexion. Cet effet est de plus amplifié sur des structures suspendues, donnant des images très bruitées de par leur mobilité. Nous avons fait le choix d'un levier avec une raideur de l'ordre de celles des nanohélices (pointe ScanAsyst de Bruker, d'une raideur d'environ 0,4 N/m).

Ensuite, une des sources d'incertitude est celle de la géométrie des nanohélices, dont les dimensions ont été utilisées pour les simulations. Le MEB en mode immersion tout comme l'AFM peuvent offrir une résolution de l'ordre du nanomètre dans des conditions idéales, mais en pratique, il est préférable d'éviter de multiplier les observations et leur temps, car le faisceau électronique comme la pointe AFM sont susceptibles d'endommager les nanohélices, en particulier avant le dépôt métallique.

Enfin, une autre source d'erreur est la contrainte interne aux nanohélices lorsqu'elles sont alignées sur le substrat, en particulier après une manipulation d'assemblage capillaire qui exerce par définition des forces sur les nanostructures. Nous avons veillé à ne pas utiliser de nanohélices en hyperextension visible, cependant il est possible que certaines soient un peu plus lâches ou étendues, de par leur souplesse importante. Il peut être possible d'évaluer cette pré-contrainte en mesurant avec précision les caractéristiques géométriques, mais comme

pour le point précédent, nous sommes limités par la résolution des appareils d'imagerie. Les deux derniers points peuvent expliquer le plus grand décalage simulation - expérimentation pour les nanohélices par rapport aux nanotubes.

4.4.3 Influence de l'encastrement

L'encastrement réalisé par le dépôt des plots au FIB n'est pas parfait. Les frottements exercés sur le substrat par les nanohélices causent des pertes d'énergie qui augmentent artificiellement les raideurs mesurées[54]. Encore une fois, un compromis doit être réalisé car le dépôt des plots, bien plus épais que les nanohélices, crée un dépôt latéral parasite qui modifie la géométrie de nos nanostructures.

Cet effet a été étudié en détail par Qin *et al.*, qui ont proposé une loi d'échelle empirique entre la taille des plots d'encastrement et la nanostructure [9]. Il a également été évoqué par Ding *et al.*[8] et Peng *et al.*[24] lors de leurs caractérisations mécaniques pour expliquer leurs erreurs sur la détermination de modules d'Young.

Nous avons réalisé des simulations en faisant varier l'écartement entre les plots et la tranchée. La figure 4.11 montre l'influence importante sur la raideur obtenue. Avec un écartement suffisant, la raideur peut doubler. Dans notre configuration, on peut évaluer l'incertitude due à l'encastrement à 20% maximum.

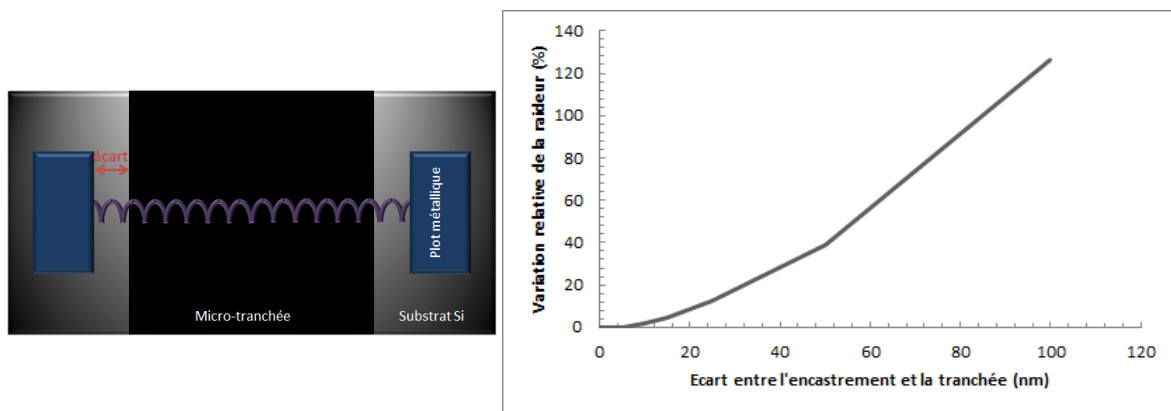


FIGURE 4.11 – A gauche : schéma vu de haut de l'encastrement des nanohélices. A droite : résultats calculés par éléments finis de l'influence de l'encastrement sur la raideur, avec une augmentation monotone en fonction de l'écart entre plot et tranchée

4.5 Conclusions

Nous avons utilisé les tests en flexion sur nanostructures uniques afin de caractériser nos nanohélices. Elles ont tout d'abord été comparées à des nanotubes, de taille et de matériau

identiques. Elles présentent de nombreuses qualités telles que leur souplesse, avec des raideurs de l'ordre de 0,1 N/m, leur domaine linéaire large et une force de rupture élevée. Ces propriétés apparaissent donc comme une conséquence de leur géométrie hélicoïdale. Les nanohélices agissent telles des ressorts macroscopiques, qui transforment une partie de l'énergie de déflexion en torsion.

La métallisation par FIB ne modifie pas fondamentalement les avantages des nanohélices, et permet dans une certaine mesure de contrôler leurs propriétés mécaniques. Elle fait cependant apparaître une plasticité, et met en évidence l'endommagement des films métalliques à force élevée.

La simulation par éléments finis et une mesure dans un autre laboratoire ont permis de valider l'ordre de grandeur des raideurs mesurées. Cependant, notre protocole de mesure a tendance à surestimer la raideur des structures, ce qui peut s'expliquer en particulier par l'influence d'un encastrement non-idéal.

Les nanohélices, vierges ou métallisées possèdent donc des qualités mécaniques qui sont compatibles avec une implémentation dans des NEMS. Il s'agit ensuite de caractériser ce comportement électromécanique.

Bibliographie

- [1] GIRIDHARAGOPAL, R., SHAO, G., GROVES, C., AND GINGER, D. S. New SPM techniques for analyzing OPV materials. *Materials Today* 13, 9 (2010), 50–56.
- [2] WANG, D.-H., AND WANG, G.-F. Influence of surface energy on the stiffness of nanosprings. *Appl. Phys. Lett.* 98, 8 (2011), 083112.
- [3] CHENG, G., MIAO, C., QIN, Q., LI, J., XU, F., HAFTBARADARAN, H., DICKEY, E. C., GAO, H., AND ZHU, Y. Large anelasticity and associated energy dissipation in single-crystalline nanowires. *Nature nanotechnology* 10, 8 (2015), 687–691.
- [4] CUENOT, S., FRÉTIGNY, C., DEMOUSTIER-CHAMPAGNE, S., AND NYSTEN, B. Surface tension effect on the mechanical properties of nanomaterials measured by atomic force microscopy. *Phys. Rev. B* 69 (Apr 2004), 165410.
- [5] VINCENT, P., PERISANU, S., AYARI, A., CHOUËIB, M., GOUTTENOIRE, V., BECHELANY, M., BRIOUDE, A., CORNU, D., AND PURCELL, S. Driving self-sustained vibrations of nanowires with a constant electron beam. *Physical Review B* 76, 8 (2007), 085435.
- [6] DONG, L., ZHANG, L., BELL, D. J., NELSON, B. J., AND GRÜTZMACHER, D. Hybrid nanorobotic approaches for fabricating NEMS from 3D helical nanostructures. In *ICRA* (2006), pp. 1396–1401.
- [7] CALABRI, L., PUGNO, N., DING, W., AND RUOFF, R. S. Resonance of curved nanowires. *J. Phys.: Condens. Matter* 18, 33 (2006), S2175.
- [8] DING, W., CALABRI, L., CHEN, X., KOHLHAAS, K. M., AND RUOFF, R. S. Mechanics of crystalline boron nanowires. *Composites Science and Technology* 66 (2006), 1109–1121.
- [9] QIN, Q., XU, F., CAO, Y., RO, P. I., AND ZHU, Y. Measuring true Young’s modulus of a cantilevered nanowire: Effect of clamping on resonance frequency. *Small* 8, 16 (2012), 2571–2576.
- [10] PERISANU, S., VINCENT, P., AYARI, A., CHOUËIB, M., PURCELL, S. T., BECHELANY, M., AND CORNU, D. High Q factor for mechanical resonances of batch-fabricated SiC nanowires. *Appl. Phys. Lett.* 90, 4 (2007), 043113.
- [11] WANG, S., WU, Y., LIN, L., HE, Y., AND HUANG, H. Fracture strain of SiC nanowires and direct evidence of electron-beam induced amorphisation in the strained nanowires. *Small* 11, 14 (2015), 1672–1676.
- [12] DIKIN, D. A., CHEN, X., DING, W., WAGNER, G., AND RUOFF, R. S. Resonance vibration of amorphous SiO₂ nanowires driven by mechanical or electrical field excitation. *J. Appl. Phys.* 93, 1 (2003), 226–230.
- [13] KE, C.-H., PUGNO, N., PENG, B., AND ESPINOSA, H. Experiments and modeling of carbon nanotube-based NEMS devices. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 53, 6 (2005), 1314 – 1333.
- [14] DAI, L., ZHANG, L., DONG, L., SHEN, W., ZHANG, X., YE, Z., AND NELSON, B. Long-range linear elasticity and mechanical instability of self-scrolling binormal nanohelices under a uniaxial load. *Nanoscale* 3, 10 (2011), 4301–4306.

- [15] CHEN, X., ZHANG, S., DIKIN, D. A., DING, W., RUOFF, R. S., PAN, L., AND NAKAYAMA, Y. Mechanics of a carbon nanocoil. *Nano Lett.* 3, 9 (2003), 1299–1304.
- [16] KIM, Y., SON, K., CHOI, I., CHOI, I., JANG, J., AND PARK, W. Exploring nanomechanical behavior of silicon nanowires : AFM bending versus nanoindentation. *Adv. Funct. Mater.* 21 (2010), 279–286.
- [17] LI, X., GAO, H., MURPHY, C. J., AND CASWELL, K. K. Nanoindentation of silver nanowires. *Nano Lett.* 3 (2003), 1495–1498.
- [18] CINAR, E., SAHIN, F., AND YABLON, D. Development of a novel nanoindentation technique by utilizing a dual-probe AFM system. *Beilstein Journal of Nanotechnology* 6, 1 (2015).
- [19] FENG, G., NIX, W. D., YOON, Y., AND LEE, C. J. A study of the mechanical properties of nanowires using nanoindentation. *J. Appl. Phys.* 99 (2006), 074304.
- [20] SETO, M. W., ROBBIE, K., VICK, D., BRETT, M. J., AND KUHN, L. Mechanical response of thin films with helical microstructures. *Journal of Vacuum Science & Technology B* 17, 5 (1999), 2172–2177.
- [21] WANG, Y., LIAO, J., MCBRIDE, S. P., EFRATI, E., LIN, X.-M., AND JAEGER, H. M. Strong resistance to bending observed for nanoparticle membranes. *Nano Lett.* 15, 10 (2015), 6732–6737.
- [22] POLYAKOV, B., ANTISOV, M., VLASSOV, S., DOROGIN, L. M., VAHTRUS, M., ZABELS, R., LANGE, S., AND LÖHMUS, R. Mechanical properties of sol-gel derived SiO₂ nanotubes. *Beilstein Journal of Nanotechnology* 5 (2014), 1808–1814.
- [23] SAZONOVA, V., YAISH, Y., USTUNEL, H., ROUNDY, D., ARIAS, T. A., AND MCEUEN, P. L. A tunable carbon nanotube electromechanical oscillator. *Nature* 431, 7006 (Sept. 2004), 284–287.
- [24] PENG, H. B., CHANG, C. W., ALONI, S., YUZVINSKY, T. D., AND ZETTL, A. Ultrahigh frequency nanotube resonators. *Phys. Rev. Lett.* 97 (Aug 2006), 087203.
- [25] ACOSTA, J. C., HWANG, G., POLESEL-MARIS, J., AND RÉGNIER, S. A tuning fork based wide range mechanical characterization tool with nanorobotic manipulators inside a scanning electron microscope. *Rev. Sci. Instrum.* 82 (2011), 035116.
- [26] BINNIG, G., AND QUATE, C. F. Atomic force microscope. *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986), 930–933.
- [27] BHUSHAN, B. *Springer Handbook of Nanotechnology*. Springer, 2004.
- [28] BRUKER. *Dimension Icon Instruction Manual - Bruker*, revision e ed., 2009.
- [29] ISRAELACHVILI, J. N., AND ADAMS, G. E. Direct measurement of long range forces between two mica surfaces in aqueous KNO₃ solutions. *Nature* 262, 5571 (Aug. 1976), 774–776.
- [30] DUCKER, W. A., SENDEN, T. J., AND PASHLEY, R. M. Measurement of forces in liquids using a force microscope. *Langmuir* 8, 7 (1992), 1831–1836.

- [31] LI, Y., TAO, N., PAN, J., GARCIA, A. A., AND LINDSAY, S. Direct measurement of interaction forces between colloidal particles using the scanning force microscope. *Langmuir* 9, 3 (1993), 637–641.
- [32] CAPPELLA, B., AND DIETLER, G. Force-distance curves by atomic force microscopy. *Surface Science Reports* 34, 1-3 (1999), 1 – 104.
- [33] MOY, V. T., FLORIN, E. -L., AND GAUB, H. E. Adhesive forces between ligand and receptor measured by AFM. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 93 (Dec 1994), 343–348.
- [34] HENDERSON, E., HAYDON, P., AND SAKAGUCHI, D. Actin filament dynamics in living glial cells imaged by atomic force microscopy. *Science* 257, 5078 (Sep 1992), 1944–1946.
- [35] LÉVY, R. *Interactions intra et intermoléculaires, conformation des polymères adsorbés, transitions de phases sous étirement : Que peut-on apprendre des mesures de force?* PhD thesis, Université Louis Pasteur Strasbourg 1, 2002.
- [36] BALDOCK, C., OBERHAUSER, A. F., MA, L., LAMMIE, D., SIEGLER, V., MITHIEUX, S. M., TU, Y., CHOW, J. Y. H., SULEMAN, F., MALFOIS, M., ET AL. Shape of tropoelastin, the highly extensible protein that controls human tissue elasticity. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 108, 11 (2011), 4322–4327.
- [37] LEE, G., ABDI, K., JIANG, Y., MICHAELY, P., BENNETT, V., AND MARSZALEK, P. E. Nanospring behaviour of ankyrin repeats. *Nature* 440, 7081 (2006), 246–249.
- [38] SMITH, J. F., KNOWLES, T. P. J., DOBSON, C. M., MACPHEE, C. E., AND WELLAND, M. E. Characterization of the nanoscale properties of individual amyloid fibrils. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 103, 43 (2006), 15806–15811.
- [39] SAMORÌ, P., SURIN, M., PALERMO, V., LAZZARONI, R., AND LECLÈRE, P. Functional polymers: scanning force microscopy insights. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8, 34 (2006), 3927–3938.
- [40] WALTERS, D. A., ERICSON, L. M., CASAVANT, M. J., LIU, J., COLBERT, D. T., SMITH, K. A., AND SMALLEY, R. E. Elastic strain of freely suspended single-wall carbon nanotube ropes. *Appl. Phys. Lett.* 74, 25 (1999), 3803–3805.
- [41] LEE, K., LUKIĆ, B., MAGREZ, A., SEO, J. W., BRIGGS, G. A. D., KULIK, A. J., AND FORRÓ, L. Diameter-dependent elastic modulus supports the metastable-catalyst growth of carbon nanotubes. *Nano Lett.* 7, 6 (2007), 1598–1602.
- [42] CUENOT, S., DEMOUSTIER-CHAMPAGNE, S., AND NYSTEN, B. Elastic modulus of polypyrrole nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* 85 (Aug 2000), 1690–1693.
- [43] CALAHORRA, Y., SHTEMLUCK, O., KOTCHETKOV, V., AND YAISH, Y. E. Young’s modulus, residual stress, and crystal orientation of doubly clamped silicon nanowire beams. *Nano Lett.* 15, 5 (2015), 2945–2950. PMID: 25826449.
- [44] HEIDELBERG, A., NGO, L. T., WU, B., PHILLIPS, M. A., SHARMA, S., KAMINS, T. I., SADER, J. E., AND BOLAND, J. J. A generalized description of the elastic properties of nanowires. *Nano Lett.* 6 (2006), 1101–1106.

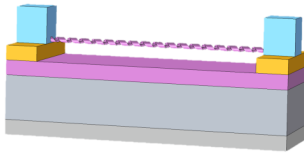
- [45] WU, B., HEIDELBERG, A., AND BOLAND, J. J. Mechanical properties of ultrahigh-strength gold nanowires. *Nat. Mater.* 4, 7 (July 2005), 525–529.
- [46] NGO, L. T., ALMÉCIJA, D., SADER, J. E., DALY, B., PETKOV, N., HOLMES, J. D., ERTS, D., AND BOLAND, J. J. Ultimate-strength germanium nanowires. *Nano Lett.* 6, 12 (2006), 2964–2968.
- [47] WEN, B., SADER, J. E., AND BOLAND, J. J. Mechanical properties of ZnO nanowires. *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008), 175502.
- [48] NAMAZU, T., AND ISONO, Y. Quasi-static bending test of nano-scale SiO₂ wire at intermediate temperatures using AFM-based technique. *Sensors and Actuators A: Physical* 104, 1 (2003), 78–85.
- [49] NI, H., LI, X., AND GAO, H. Elastic modulus of amorphous SiO₂ nanowires. *Applied Physics Letters* 88, 4 (2006), 043108.
- [50] LI, P., HU, L., MCGAUGHEY, A. J. H., AND SHEN, S. Crystalline polyethylene nanofibers with the theoretical limit of Young’s modulus. *Advanced Materials* 26, 7 (2014), 1065–1070.
- [51] ALMECIJA, D., BLOND, D., SADER, J. E., COLEMAN, J. N., AND BOLAND, J. J. Mechanical properties of individual electrospun polymer-nanotube composite nanofibers. *Carbon* 47, 9 (2009), 2253 – 2258.
- [52] XIONG, Q., DUARTE, N., TADIGADAPA, S., AND EKLUND, P. C. Force-deflection spectroscopy: A new method to determine the Young’s modulus of nanofilaments. *Nano Lett.* 6, 9 (2006), 1904–1909. PMID: 16967999.
- [53] QIN, Y., KIM, Y., ZHANG, L., LEE, S.-M., YANG, R. B., PAN, A., MATHWIG, K., ALEXE, M., GÖSELE, U., AND KNEZ, M. Preparation and elastic properties of helical nanotubes obtained by atomic layer deposition with carbon nanocoils as templates. *Small* 6, 8 (2010), 910–914.
- [54] HOUMADI, S., DEDOVETS, D., SI, S., TAMOTO, R., ODA, R., DELVILLE, M. H., AND BERGAUD, C. Determination of the elastic properties of SiO₂ nanotubes templated from organic amphiphilic self-assemblies through inorganic transcription. *Appl. Phys. Lett.* 102, 15 (2013).
- [55] CHEN, Y., DORGAN, B. L., MCILROY, D. N., AND ERIC ASTON, D. On the importance of boundary conditions on nanomechanical bending behavior and elastic modulus determination of silver nanowires. *J. Appl. Phys.* 100, 10 (2006), 104301.
- [56] JIANG, C., LU, W., AND SONG, J. Shear modulus property characterization of nanorods. *Nano Lett.* 13, 1 (2013), 111–115.
- [57] SONG, J., WANG, X., RIEDO, E., AND WANG, Z. L. Elastic property of vertically aligned nanowires. *Nano Lett.* 5, 10 (2005), 1954–1958.
- [58] WONG, E. W., SHEEHAN, P. E., AND LIEBER, C. M. Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. *Science* 277, 5334 (1997), 1971–1975.

- [59] MAI, W., AND WANG, Z. L. Quantifying the elastic deformation behavior of bridged nanobelts. *Appl. Phys. Lett.* 89, 7 (2006), 073112.
- [60] HIRAKATA, H., MATSUMOTO, S., TAKEMURA, M., SUZUKI, M., AND KITAMURA, T. Anisotropic deformation of thin films comprised of helical nanosprings. *International journal of solids and structures* 44, 11 (2007), 4030–4038.
- [61] RAMAN, A., MELCHER, J., AND TUNG, R. Cantilever dynamics in atomic force microscopy. *NanoToday* 3 (2008), 20–27.
- [62] HÖLSCHER, H., SCHWARZ, U., AND WIESENDANGER, R. Calculation of the frequency shift in dynamic force microscopy. *Appl. Surf. Sci.* 140 (1999), 344–351.
- [63] GARCIA-SANCHEZ, D., PAULO, A. S., ESPLANDIU, M., PEREZ-MURANO, F., FORRO, L., AGUASCA, A., AND BACHTOLD, A. Mechanical detection of carbon nanotube resonator vibrations. *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007), 085501.
- [64] VOLODIN, A., BUNTINX, D., AHLKOG, M., FONSECA, A., NAGY, J. B., AND VAN HAESENDONCK, C. Coiled carbon nanotubes as self-sensing mechanical resonators. *Nano Lett.* 4, 9 (2004), 1775–1779.
- [65] CUENOT, S., FRÉTIGNY, C., DEMOUSTIER-CHAMPAGNE, S., AND NYSTEN, B. Measurement of elastic modulus of nanotubes by resonant contact atomic force microscopy. *J. Appl. Phys.* 93 (2003), 5650–5655.
- [66] STAN, G., KING, S. W., AND COOK, R. F. Nanoscale mapping of contact stiffness and damping by contact resonance atomic force microscopy. *Nanotechnology* 23, 21 (2012), 215703.
- [67] POGGI, M. A., BOYLES, J. S., BOTTOMLEY, L. A., MCFARLAND, A. W., COLTON, J. S., NGUYEN, C. V., STEVENS, R. M., AND LILLEHEI, P. T. Measuring the compression of a carbon nanospring. *Nano Lett.* 4, 6 (2004), 1009–1016.
- [68] SAKUMA, H., TOMODA, M., OTSUKA, P. H., MATSUDA, O., WRIGHT, O. B., FUKUI, T., TOMIOKA, K., AND VERES, I. A. Vibrational modes of GaAs hexagonal nanopillar arrays studied with ultrashort optical pulses. *Appl. Phys. Lett.* 100, 13 (2012), –.
- [69] KIM, Y. D., HEO, K., CHO, M. R., CHO, S., YOON, D., CHEONG, H., JIAN, J., HONG, S., AND PARK, Y. D. Determination of mechanical properties of single-crystal CdS nanowires from dynamic flexural measurements of nanowire mechanical resonators. *Applied Physics Express* 4, 6 (2011), 065004.
- [70] BERNAL, R. A., AGHAEI, A., LEE, S., RYU, S., SOHN, K., HUANG, J., CAI, W., AND ESPINOSA, H. Intrinsic Bauschinger effect and recoverable plasticity in pentatwinned silver nanowires tested in tension. *Nano Lett.* 15, 1 (2014), 139–146.
- [71] ZHU, Y., AND ESPINOSA, H. D. An electromechanical material testing system for in situ electron microscopy and applications. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 102, 41 (Oct 2005), 14503–14508.
- [72] YAMAHATA, C., COLLARD, D., LEGRAND, B., TAKEKAWA, T., KUMEMURA, M., HASHIGUCHI, G., AND FUJITA, H. Silicon nanotweezers with subnanometer resolution for the

- micromanipulation of biomolecules. *Journal of Microelectromechanical Systems* 17, 3 (2008), 623–631.
- [73] KARSTEN, S. L., KUMEMURA, M., JALABERT, L., LAFITTE, N., KUDO, L. C., COLLARD, D., AND FUJITA, H. Direct electrical and mechanical characterization of in situ generated DNA between the tips of silicon nanotweezers (SNT). *Lab on a Chip* 16, 11 (2016), 2099–2107.
- [74] COLLARD, D., LAFITTE, N., GUILLOU, H., KUMEMURA, M., JALABERT, L., AND FUJITA, H. Silicon nanotweezers for molecules and cells manipulation and characterization. In *Advanced Micro and Nanosystems*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Nov. 2015, pp. 169–200.
- [75] BLEVINS, R. D. *Formulas for natural frequency and mode shape*. Krieger, 1979.
- [76] OHLER, B. Practical advice on the determination of cantilever spring constants. Tech. rep., Bruker - Veeco, 2010.
- [77] HUTTER, J. L., AND BECHHOEFER, J. Calibration of atomic force microscope tips. *Rev. Sci. Instrum.* 64, 7 (1993), 1868–1873.
- [78] SADER, J. E., CHON, J. W. M., AND MULVANEY, P. Calibration of rectangular atomic force microscope cantilevers. *Rev. Sci. Instrum.* 70, 10 (1999), 3967–3969.

Si vous voulez percer les secrets de l'univers, pensez en termes d'énergie, de fréquence et de vibration.

Nikola Tesla



5

Propriétés Électromécaniques des Nanohélices : vers un dispositif

Avant-propos

Les mesures in situ en microscope à effet tunnel-4 pointes ont été réalisées en collaboration avec Maxime Berthe, à l'IEMN. Le design du résonateur à nanohélice a été réalisé en collaboration avec Bernard Legrand, qui a également mis en place le schéma de détection électronique. Daisuke Saya a réalisé la technologie salle blanche de fabrication du résonateur, avec l'aide de Laurent Mazon et Franck Carcenac.

5.1 Des MEMS aux NEMS

Les microsystèmes électromécaniques sont des dispositifs qui utilisent à la fois les propriétés électriques et mécaniques de leurs composants, fabriqués par des techniques de salle blanche, et dont la taille caractéristique est de $1\ \mu\text{m}$ à $100\ \mu\text{m}$. Le cœur des applications visées par ces systèmes est d'une part le domaine des actionneurs, sur lequel nous ne nous attarderons pas, et d'autre part celui des capteurs : biocapteurs pour la détection ou le diagnostic, capteurs chimiques, de force, de pression ou encore d'accélération. Les performances et les coûts faibles des MEMS commerciaux leur ont permis de rencontrer le succès dans l'industrie grand public : par exemple dans le cas des micromiroirs en silicium utilisés dans les vidéo-projecteurs, des accéléromètres piézorésistifs utilisés dans l'automobile ou le jeu vidéo, ou encore les têtes d'impression à jet d'encre.

Les premiers MEMS sont des capteurs de pression et de contraintes piézorésistifs développés par les laboratoires Bell dans les années 50[1]. Le développement des technologies de micro-usinage de surface et de volume a permis l'émergence de nombreux dispositifs dans les années 80, en gardant des coûts de production faibles grâce à des méthodes de fabrication massivement parallèles.

Depuis les années 2000, les progrès en microfabrication ont permis de réduire les tailles caractéristiques des dispositifs en-deçà du micron. On parle alors de NEMS ou nanosystèmes électromécaniques[2]. Certaines technologies MEMS comme les capteurs inertiels ou les actionneurs sont matures et ne nécessitent pas forcément de réduction de taille. Cependant, la miniaturisation permet de nombreux avantages dans le domaine des capteurs, en particulier en augmentant les fréquences atteignables et en améliorant fortement la sensibilité. Elle entraîne également une réduction de la consommation énergétique et des quantités d'échantillons à analyser. Enfin, dans un contexte plus universitaire, la réduction de taille permet une observation de phénomènes physiques se déroulant à ces échelles, comme les études sur des molécules uniques.

5.1.1 Méthodes d'actionnement et de transduction

Principes généraux

Les MEMS et NEMS classiques se composent de deux étages de transduction, c'est-à-dire la conversion d'un signal électrique en signal physique - ici mécanique - ou inversement (voir figure 5.1). En entrée, un signal permet l'actionnement mécanique de la partie active du système. Les propriétés mécaniques de celles-ci sont modifiées par le phénomène physique que l'on souhaite observer. Cette perturbation est mesurée par le signal électrique de sortie, c'est la détection.

Actionnement

Les modes d'actionnement les plus courants sont les actionnements électrostatique, thermomécanique, électromagnétique et piézoélectrique.

L'**actionnement électrostatique** est l'un des premiers à avoir été implémenté : une électrode de grille est fabriquée à proximité de la structure actionnée. Une différence de potentiel élevée (typiquement de l'ordre de la centaine de volts) est appliquée entre les deux, créant une force électrostatique qui entraîne le mouvement de la structure.

L'**actionnement thermomécanique** peut être implémenté selon deux principes. Le premier est basé sur des films minces superposés de matériaux à coefficients de dilatation différents : les variations de température se traduisent ainsi par des déflexions verticales. Le second se base sur le mouvement brownien des atomes constituant la partie active du système. Le contrôle de l'amplitude est permis par celui de la température. Les amplitudes étant très

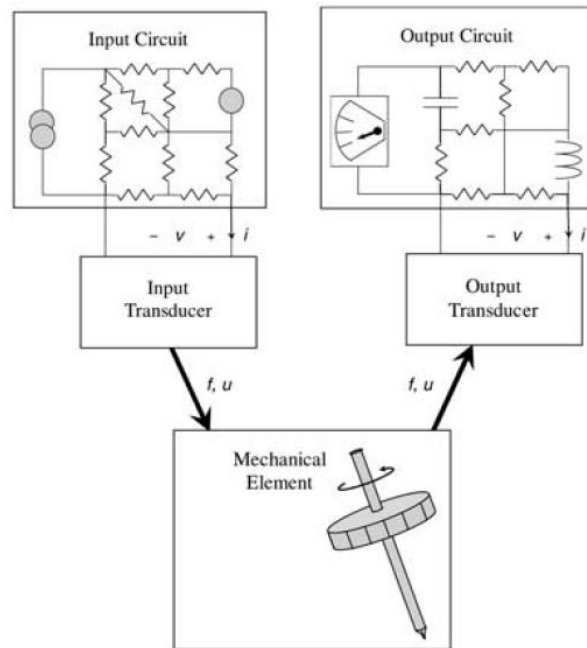


FIGURE 5.1 – Schéma général du principe d'un système électromécanique[3], mettant en évidence les 2 transductions en entrée et en sortie. Pour un capteur, l'entrée est la grandeur physique à mesurer, et la sortie le signal de mesure.

faibles, il est réservé à des résonateurs ayant des facteurs de qualité élevés.

L'**actionnement électromagnétique** utilise un champ magnétique, en général produit à l'extérieur du système, pour l'actionner au moyen de la force de Lorentz.

L'**actionnement piézoélectrique**, possible avec les matériaux présentant cette propriété, utilise une polarisation qui entraîne une déformation des cristaux.

Détection

Les principaux types de détection sont les détections optique, capacitive, piézorésistive et piézoélectrique.

La **détection optique** est l'une des plus utilisées, pour des raisons historiques, de nombreuses technologies existant déjà pour caractériser, par exemple, la déflexion statique d'un laser. La détection est le plus souvent extérieure au système : même si de nombreux travaux s'y consacrent, dans le domaine des MOEMS (microsystèmes opto-électromécaniques), son intégration reste très complexe : cette méthode nécessite par conséquent un appareillage extérieur conséquent (et des encombrements surfaciques de 10 à 100 cm²[4]).

La **détection capacitive** détecte le changement de capacité du condensateur formé entre une surface, par exemple une nanostructure et l'électrode de grille qui permet son actionnement. Elle est difficile à implémenter pour les nanostructures uniques en raison de la très faible surface utile, qui réduit le rapport signal sur bruit.

La **détection piézorésistive** se base sur la détection de la variation de résistance due à une contrainte mécanique, pour des raisons géométriques ou de structures de bande. Elle est l'un des modes de détection les plus répandus, que ce soit dans le domaine industriel ou académique, et sera décrite plus en détail au paragraphe 5.2.

La **détection piézoélectrique** n'est applicable qu'à certains matériaux, qui présentent la propriété de se polariser lorsqu'ils subissent une contrainte mécanique (par exemple un cristal ionique dont les charges sont déplacées).

Résonateurs

Certains systèmes électromécaniques s'appuient sur des mesures statiques. Cependant, la plupart d'entre eux utilise des oscillateurs, au voisinage de leur résonance. Une mesure dynamique est plus sensible car moins dépendante du bruit, et les phénomènes de résonance augmentent encore la sensibilité en maximisant le signal utile. On se limitera au cas des résonateurs à un degré de liberté par lequel peuvent se modéliser la plupart des résonateurs à nanostructure¹. Ceci simplifie la modélisation analytique dans le domaine linéaire, suivant l'équation du mouvement classique :

$$\ddot{x}(t) + \frac{\omega_0}{Q} \dot{x}(t) + \omega_0^2 x(t) = \frac{f(t)}{m_{eff}}$$

où x est le degré de liberté du résonateur, f est la force d'actionnement et m_{eff} la masse effective de la partie oscillante. Un résonateur est ainsi caractérisé par ses fréquences de résonance (ici ω_0) et son facteur de qualité (Q), qui correspond au rapport entre l'amplitude de la résonance et les phénomènes de dissipation. Ces derniers sont la source de la totalité du bruit intrinsèque au résonateur et peuvent être classifiés comme suit[5] :

- dissipation visqueuse liée au fluide environnant
- pertes liées à l'encastrement
- phénomènes de surface (adsorption, réarrangements ou défauts)
- dissipation électronique
- dissipation thermoélastique
- diffusion de phonons

1. ainsi que, plus généralement, la plupart des résonateurs, du moins au voisinage de leur fréquence de résonance[3]

5.1.2 Défis liés à la miniaturisation

Avantages

En ce qui concerne les capteurs, la réduction de taille permet d'atteindre des résolutions jamais vues auparavant. Les résonateurs électromécaniques les plus sensibles sont aujourd'hui capables - en conditions contrôlées - de détecter des masses de l'ordre du yoctogramme (10^{-24} g, c'est-à-dire la masse d'un proton[6]). Des résolutions de force de $12 \text{ zN} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ peuvent également être atteintes[7] grâce à la faible raideur des structures utilisées.

D'autre part, ce passage de MEMS au NEMS permet de diminuer les quantités d'échantillons à analyser, ce qui est particulièrement intéressant dans les applications biomédicales.

Enfin, pour des considérations écologiques, la réduction de taille permet de diminuer à la fois la consommation d'énergie des systèmes et la quantité de matériau utilisé quand il est précieux.

Inconvénients

Tout d'abord, il est nécessaire d'évoquer les verrous technologiques : les procédés de fabrication *top-down* sont chers et lents. Quant aux *bottom-up*, ils nécessitent souvent de passer par des méthodes de positionnement hybrides, telles celles décrites au chapitre 2, qui sont souvent difficilement compatibles avec les contraintes de fabrication en salle blanche. De plus, ces étapes manquent encore de reproductibilité. Ces difficultés ont jusqu'ici empêché les NEMS de percer dans les applications commerciales, bien qu'ils se soient révélés des outils précieux dans le domaine académique.

D'autre part, ces systèmes possèdent de très grandes impédances d'entrée, dûes en particulier aux résistances de contact élevées des nanostructures, à la taille réduite du système mais aussi aux diverses inductances parasites. Elles peuvent atteindre l'ordre du $\text{G}\Omega$ [8]. Dans le cas particulier des capteurs biologiques, la grande augmentation de la sensibilité se double d'un second effet néfaste : même si on peut en théorie détecter des molécules uniques, le temps de réponse peut augmenter démesurément car il faut qu'elles atteignent la partie utile du capteur. Sheehan a modélisé le temps de diffusion de molécules d'intérêt vers une surface nanométrique, qui peut atteindre le jour voire le mois[9]. Ce souci peut être contourné à l'aide de systèmes de préconcentration, par exemple basés sur l'électro-osmose.

Enfin, la plupart des applications nanotechnologiques requièrent une gamme dynamique d'au moins 40dB afin de faire le lien entre le dispositif et l'environnement que l'on souhaite caractériser. Mais d'une part, elle diminue avec la surface utile du capteur, comme l'illustre la figure 5.2, et d'autre part, le bruit augmente quand la taille diminue[10]. En effet, la réduction de taille provoque des comportements non linéaires même pour de faibles amplitudes de mouvement. Ces effets sont particulièrement remarquables dans les structures dou-

blement encastées, ce qui est la configuration que nous utilisons avec les nanohélices, trop souples pour n'être encastées qu'en un point. Deux exemples classiques sont le flambement ou le raidissement/assouplissement de Duffing[11]. Ce dernier phénomène est causé par un premier ordre de non-linéarité. Ceci entraîne des hystérésis, bistabilités ou comportements chaotiques, comme l'illustre la figure 5.3 avec une hystérésis en fréquence d'actionnement sur une poutre bi-encastée. Cependant, depuis quelques années, beaucoup d'efforts de recherche parviennent à tirer profit de ces particularités[5, 12] pour des applications telles que les mémoires ou de la détection ultra-sensible.

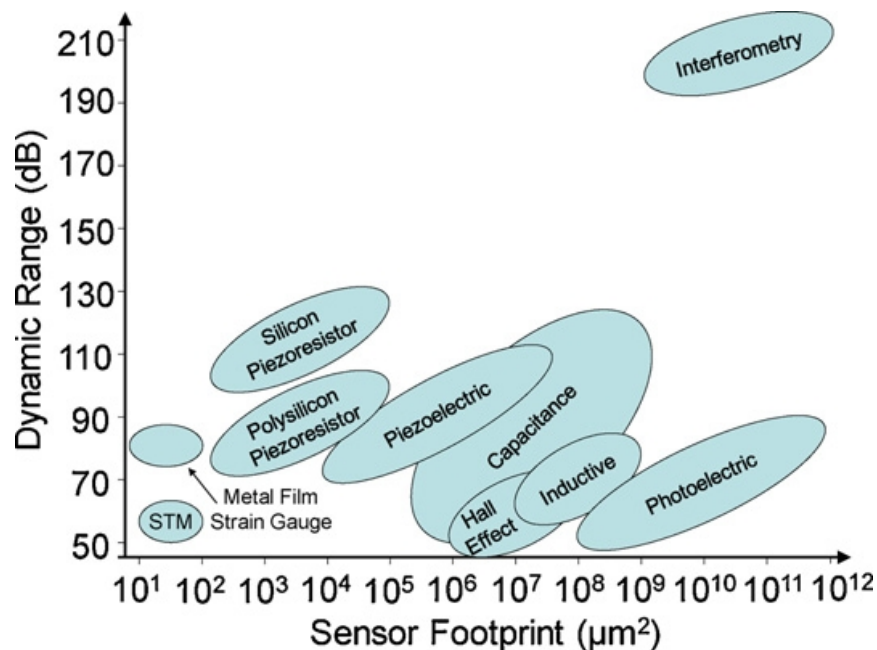


FIGURE 5.2 – Gamme dynamique et tailles de MEMS et NEMS comparés à leur encombrement surfacique (ou *footprint*), plus faible pour les capteurs possédant les plus petites tailles et les meilleures résolutions[10]

5.1.3 Electronique de détection

La détection associée aux NEMS doit présenter une sensibilité élevée, en particulier pour les résonateurs à haute fréquence. Certaines équipes ont utilisé des montages en ponts[13], mais ceci ne permet pas forcément de s'affranchir suffisamment du bruit. Dans ces cas, des électroniques de détection ingénieuses permettent de caractériser les composants. Elles sont le plus souvent basées sur des techniques de modulation de fréquence afin de différencier l'actionnement et la détection et limiter le parasitage causé par l'interférence entre ces deux signaux, ou diaphonie. Ainsi, Bargatin *et al.*[14] ont utilisé des mixages réductifs.

D'autre part, des équipes ont adapté aux NEMS des techniques développées pour les oscillateurs à radio-fréquences pour les télécommunications : des nanotubes de carbone peuvent

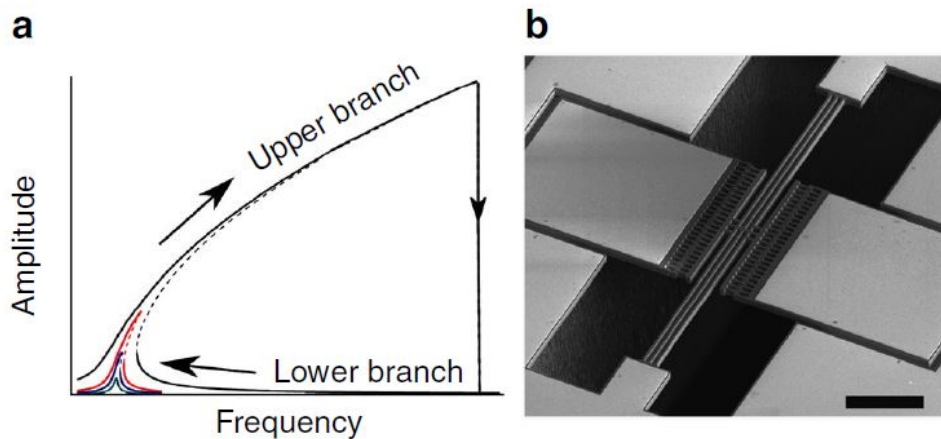


FIGURE 5.3 – Raidissement montré par l’hystérésis en fréquence de l’actionnement d’une poutre doublement encadrée[12]

démoduler des signaux modulés en amplitude[15, 16] ou en fréquence[17], ce qui permet de les caractériser pour des fréquences atteignant le GHz[6]. Cette démodulation est possible grâce à la non-linéarité de la caractéristique courant-tension de la force électrostatique dans le cas des résonateurs capacitifs, ou d’un comportement piézorésistif.

5.2 Piézorésistance

5.2.1 Théorie

L’effet de piézorésistance ou piézorésistivité, observé par Lord Kelvin en 1856[18] est la variation de la résistivité d’un matériau lorsqu’une contrainte mécanique lui est appliquée. Elle est caractérisée par le facteur de jauge G , défini pour un conducteur de longueur L et de résistance R :

$$\frac{\Delta R}{R} = G \frac{\Delta L}{L}$$

Les premières mesures notables de la piézorésistance de métaux ont été réalisées par Bridgman[19]. L’effet γ est assez faible, avec des coefficients de l’ordre de 10^{-6} , et est expliqué par la variation de la surface de la section par où passe le courant. C’est Smith qui met en évidence cet effet dans les semi-conducteurs, en l’occurrence le silicium et le germanium[20]. L’amplitude et l’anisotropie des coefficients mesurés (jusqu’à 100) éliminant l’hypothèse d’une simple variation géométrique, il a proposé l’influence de la pression sur la structure de bandes, la mobilité des électrons et par conséquent la conductivité du matériau. Cet effet est négligeable pour les métaux massifs mais a été observé par Kuczynski sur des fils de métal[21] et depuis sur des films minces[22]. Cet effet de piézorésistance métallique a également été mis en évidence sur des films d’or nanostructurés, montrant une amplification de 2 ordres de

grandeur par rapport à une couche métallique plane[23].

La résistance d'un conducteur de résistivité ρ , longueur L et section A , étant de $R = \rho \cdot L / A$, la piézorésistance se définit donc par :

$$\frac{\Delta R}{R} = \underbrace{\frac{\Delta \rho}{\rho}}_{\text{mobilité des électrons}} + \underbrace{\frac{\Delta(L/A)}{(L/A)}}_{\text{contribution géométrique}}$$

La détection a été historiquement basée sur le pont de Wheatstone, mais des techniques plus élaborées, comme celles décrites au paragraphe précédent peuvent aussi être utilisées pour améliorer sa résolution.

5.2.2 Applications

Les MEMS piézorésistors semi-conducteurs sont utilisés fréquemment de façon commerciale en tant que jauges de contraintes, capteurs de pression, capteurs d'inertie (accéléromètres, gyroscopes). Des systèmes plus académiques existent aussi pour de la détection de masse, des leviers AFM à détection intégrée ou du stockage d'information[24].

La piézorésistance métallique, s'appuyant sur des films minces et nanoparticules, est principalement appliquée à des jauges de contraintes. Li *et al.* ont montré une détection ultrasensible sur levier de SiC surmonté d'un film métallique[13]. Mohanasundaram *et al.* ont mis en évidence l'amplification de l'effet piézorésistance métallique sur des films nanostructurés d'or[23]. Cette réduction de taille a mené à de nombreux dispositifs à base de nanoparticules métalliques[25], mais leur effet suit plutôt des modèles de percolation.

De nombreux travaux ont étudié l'utilisation de nanostructures piézorésistives. Des nanotubes de carbone ou nanofils de silicium ont été modélisés avec succès, et montrent le même type d'effet de la contrainte mécanique sur les bandes que les piézorésistors semi-conducteurs classiques, mais avec une amplification du phénomène jusqu'à 2 ordres de grandeur, induite par la réduction de taille[26, 27, 28]. Cet effet est nommé piézorésistance géante, il est cependant discuté[29, 30].

Le comportement de ces nanostructures a pu être caractérisé à l'aide d'un AFM, qui peut fournir à la fois l'actionnement[31, 32, 33] et/ou la détection électrique[34]. Des systèmes intégrant une détection piézorésistive statique[35, 36] ou dynamique avec des résonateurs[13, 14] ont démontré ces propriétés. La plupart des nanostructures sont utilisées de façon suspendue, mais quelques systèmes intègrent directement les nanostructures sur des substrats souples[36, 37]. On peut ainsi trouver des exemples pour les nanostructures suivantes :

- groupes de nanotubes de carbone[4, 38]
- nanofil de Si unique[27, 39, 40, 41]

- nanofils de Si issus d'une fabrication *top-down*[28, 30]
- microbelt de ZnO[36]
- nanofils de SiC[35]
- nanobelts hélicoïdaux de InGaAs/AsGa[42]

Beaucoup d'équipes démontrent des comportements piézorésistifs sur des matériaux composites polymères - nanotubes de carbone, qui sont plus faciles à intégrer que les nanotubes seuls[43, 44]. D'autres caractérisent la piézorésistivité de structures plus originales telles que des molécules d'ADN[45].

Ces travaux ont permis de fabriquer des capteurs :

- de flux[40, 41]
- de pression[46]
- de contrainte[26, 47]
- de déformation[36, 43]
- de masse, avec une détection à l'attogramme[13]

Ces dispositifs peuvent être appliqués à l'étude du mouvement humain[48], de phénomènes d'adhésion de cellules pour les biotechnologies et la médecine[4], la surveillance de structures pour le génie civil[43], ou encore l'industrie automobile[40].

5.3 Applications aux nanohélices

5.3.1 Caractérisation de la piézorésistance

Nous avons voulu vérifier expérimentalement la présence d'un comportement piézorésistif métallique sur nos nanohélices métallisées par EBID. Cet effet, s'il existe, serait causé par la variation géométrique du film métallique lors d'un actionnement. Pour cela, des mesures directes ont été réalisées à l'aide d'un appareil microscope à effet tunnel-4 pointes de l'IEMN présenté au chapitre 3. Leurs résultats nous ont encouragé à concevoir un résonateur à base d'une nanohélice unique.

Microscope à effet tunnel 4 pointes

Configuration expérimentale Des mesures sur des nanohélices métallisées par EBID ont été réalisées avec l'appareillage décrit au paragraphe 3.2.4. La configuration, décrite en figure 5.4, utilise trois pointes conductrices. Les deux premières sont placées sur les plots métallisés, afin d'appliquer une polarisation et de mesurer l'intensité. La troisième pointe est positionnée au centre de la nanostructure, où la déflexion est maximale. Elle est actionnée de façon dynamique, avec une fréquence et une amplitude choisies. Les acquisitions sont réalisées dans l'ordre suivant :

- Une mesure 4 pointes telle que décrite dans le paragraphe 3.2.4 permet de s'assurer que le contact est ohmique, d'évaluer la résistance totale R_0 de la nanohélice et la résistance de contact.
- Un balayage en fréquence est réalisé afin de maximiser le signal obtenu. La fréquence optimale est de l'ordre de 100 Hz.
- Un balayage en amplitude de vibration est réalisé, l'intensité du courant étant mesurée grâce à une boucle à verrouillage de phase.

Ceci permet de quantifier les variations de résistance induites par l'actionnement mécanique, et d'évaluer le facteur $\Delta R/R_0$.

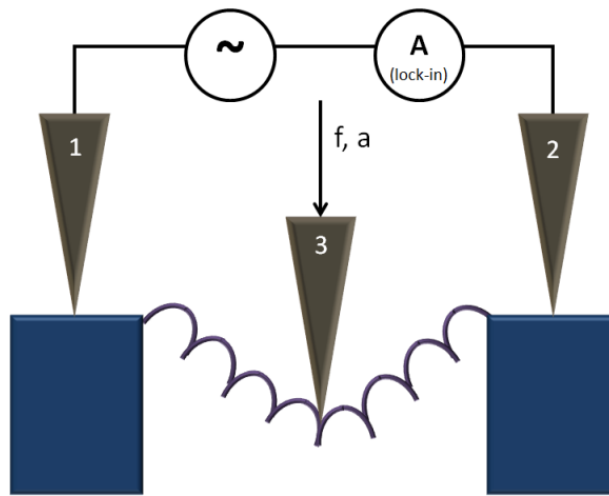


FIGURE 5.4 – Principe de la mesure : les pointes 1 et 2 permettent l'application d'une polarisation entre les extrémités et une mesure du courant par détection synchrone. La pointe 3 est placée au centre de la nanostructure et actionnée à la fréquence f (environ 100 Hz) avec une amplitude a variant de 1 à 100 nm

Cet appareillage permet une observation *in situ* des variations de résistance à de très faibles courants, la mesure statique n'ayant pas permis de détecter de variation. La détection synchrone permet d'obtenir le signal dérivé de l'intensité, donnant une amplitude (A) et une phase (ϕ). On obtient l'intensité et la résistance par intégration en appliquant les formules :

$$I_t = I(z=0) + \int \frac{dI}{dz} = I(z=0) + \int A \cdot \cos(\phi)$$

$$R - R_0 = \int -\frac{U_0}{I_t^2} \frac{dI}{dz}$$

Résultats Les résistances de contact ont pu être évaluées grâce aux mesures 4 pointes détaillées au chapitre 3 : elles se situent entre 100 et 1000 Ω , à comparer à des valeurs de résistances totales situées entre 10 et 100 k Ω . Nous les retranchons du signal final. Les courbes

montrent une variation d'intensité systématiquement linéaire en fonction de l'amplitude de vibration. Elle est reproductible sur plusieurs acquisitions. Certaines nanohélices sont détruites par l'actionnement, leur rupture est détectée par la mesure électrique et est dénotée par une augmentation de la résistance significative et irréversible.

La déformation est évaluée par un modèle analytique simplifié décrit par la figure 5.5, considérant la nanostructure comme une poutre doublement encastrée. L'évaluation est vérifiée grâce à la modélisation par éléments finis.

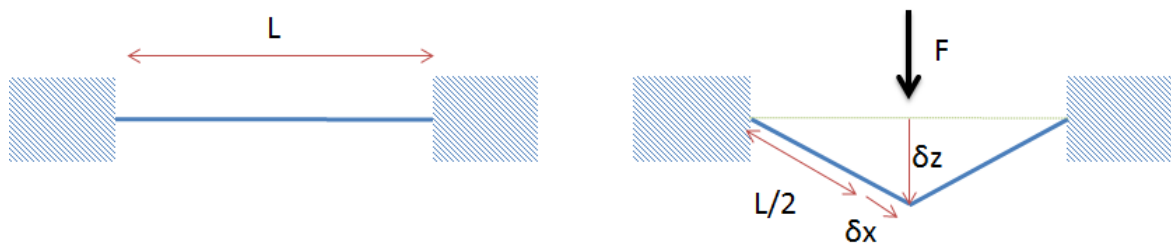


FIGURE 5.5 – Modèle analytique pour l'évaluation de la déformation ϵ au centre d'une nanohélice, considérée comme une poutre bi-encastrée de longueur L sur laquelle une force F est exercée, avec δx le déplacement axial et δz la déflexion

$$\epsilon = \frac{\delta x}{L/2} = \frac{2}{L} \sqrt{\frac{L^2}{4} + \delta z^2} - 1$$

Ceci nous permet d'évaluer le facteur de jauge $\gamma = \frac{\Delta R/R_0}{\epsilon}$. Les résultats obtenus après ce calcul sont résumés en figure 5.6. Le facteur de jauge obtenu est faible, avec un ordre de grandeur maximal de 10^{-3} , mais mesurable. Comme prévu, il augmente lorsque l'épaisseur de la couche métallique diminue. En effet, la variation relative de la section métallique est plus importante pour une couche mince.

Simulation par éléments finis Nous avons utilisé les modules *Solid mechanics*, *Electric currents* et *Moving mesh* de Comsol Multiphysics 4.3, en tirant profit des capacités de modélisation multiphysique du logiciel. Le calcul est réalisé en prenant en compte la non-linéarité géométrique, afin de prendre en compte les variations mécaniques sur la conduction électrique. Une différence de potentiel de 1 V est appliquée entre les deux extrémités de la nanohélice. La résistance est calculée avant et après déplacement imposé sur la section du dépôt métallique, et sa variation calculée pour déterminer le facteur de jauge d'une façon similaire au paragraphe précédent. Plus d'informations sont données en annexe E. Les mêmes nanohélices qui ont été mesurées par microscopie à effet tunnel-4 pointes ont été modélisées. Un exemple de la distribution du potentiel sur une nanohélice déformée est représenté en figure 5.7, tandis que les résultats en termes de facteur de jauge sont résumés en figure 5.8.

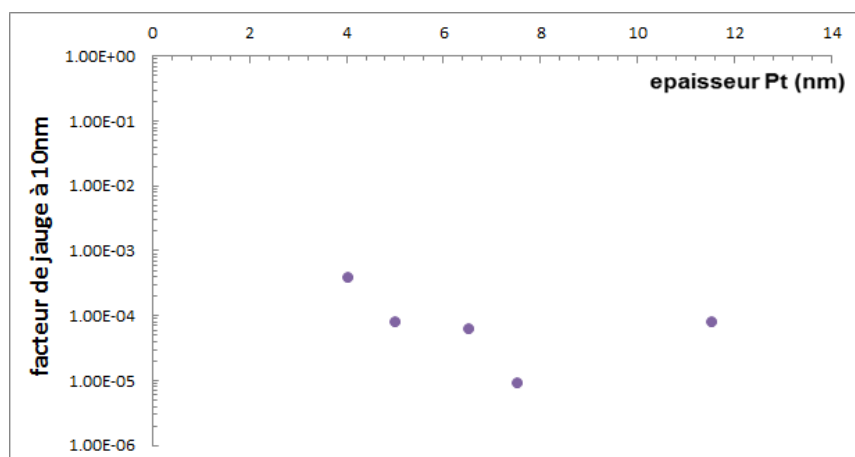


FIGURE 5.6 – Facteur de jauge en échelle logarithmique en fonction de l'épaisseur du film de platine, déterminé par STM-4 pointes

La tendance est similaire aux mesures, avec un comportement piézorésistif qui augmente pour une épaisseur plus faible. Cependant, l'ordre de grandeur est extrêmement différent, avec un facteur de jauge maximal de l'ordre de 0,5.

Discussion Les mesures électromécaniques *in situ* montrent un comportement potentiellement piézorésistif, tout comme les simulations en éléments finis, avec un facteur de jauge plus élevé pour des dépôts fins de platine. La différence excessive d'ordre de grandeur est plus difficile à expliquer. La partie mécanique de la simulation ayant été validée au chapitre précédent, il semble que le comportement électrique de la couche de platine ne soit pas modélisable par une couche métallique. Il est possible que la configuration des nanoparticules de platine dans le film puisse entraîner des phénomènes supplémentaires de percolation. Une étude du comportement électromécanique, par exemple en utilisant une pointe AFM et en faisant varier la température de l'échantillon pourraient permettre de différencier et de modéliser ces phénomènes de conduction.

Enfin, il est également possible que pendant la mesure 4 pointes, des effets de polarisation locaux soient apparus, pouvant affecter la mesure électrique et donc le facteur de jauge. Des mesures supplémentaires sur le dispositif présenté ci-dessous pourraient le vérifier.

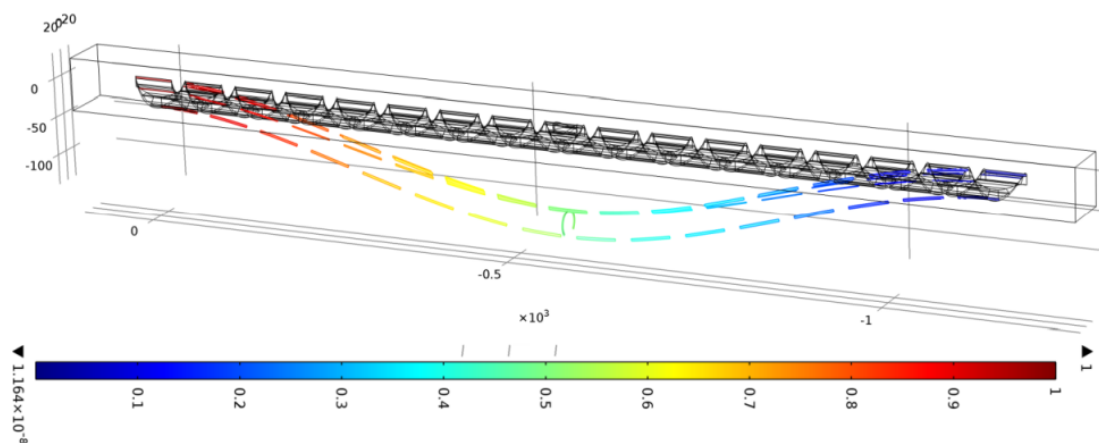


FIGURE 5.7 – Potentiel calculé sur la couche métallique externe d'une nanohélice en déformation; la variation de résistance est calculée entre la structure d'origine et la déformée.

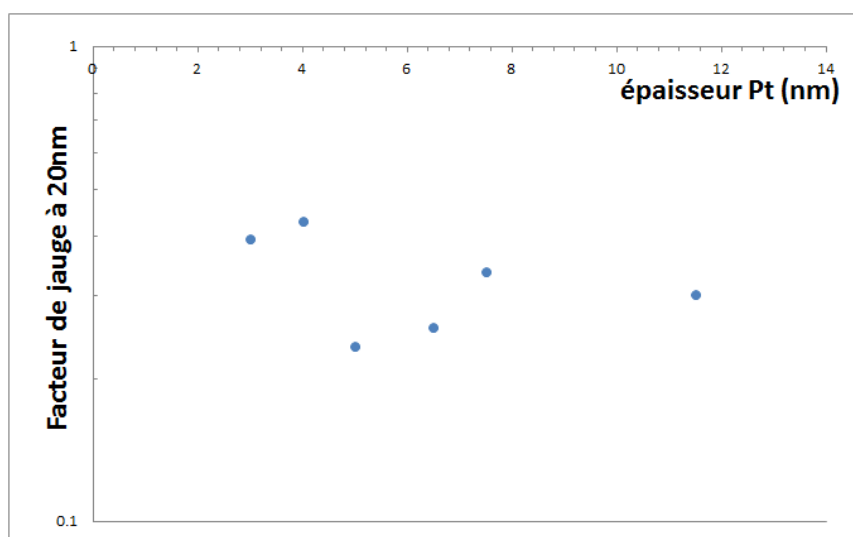


FIGURE 5.8 – Facteur de jauge en échelle logarithmique en fonction de l'épaisseur du film de platine, calculé à l'aide de COMSOL

5.4 Résonateur à nanohélice unique

Les mesures *in situ* nous ont encouragés à développer un résonateur à base de nanohélice unique métallisée, afin de caractériser plus précisément la présence potentielle d'un comportement piézorésistif, ainsi que les phénomènes de conduction présents dans le film de platine.

5.4.1 Simulation par éléments finis du comportement dynamique

Nous avons tout d'abord utilisé Comsol afin de prédire les fréquences de résonance de nos nanohélices doublement encastrées. Le modèle a été validé grâce à un modèle analytique des résonances de nanotubes dans des conditions similaires[49]. Les fréquences des nanohélices du premier mode varient de 10 à 50 MHz selon leur longueur, à comparer avec des nanotubes de dimensions similaires qui ont des fréquences de résonance de l'ordre de 200 MHz. Ceci correspond également à nos comparaisons de raideur au chapitre précédent. Une couche de métal de quelques nanomètres déposée sur la nanohélice augmente la fréquence de résonance de quelques MHz. Une représentation des premiers modes de résonance d'une nanohélice est donnée en figure 5.9.

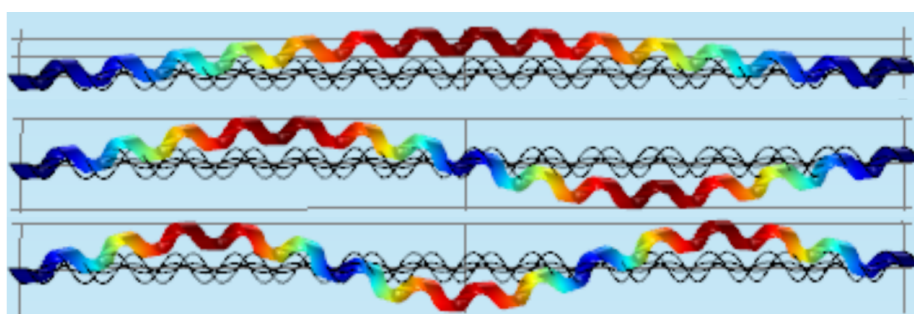


FIGURE 5.9 – Visualisation des trois premiers modes de résonance d'une nanohélice

5.4.2 Conception du résonateur

Nous avons fait le choix d'un actionnement capacitif, relativement facile à implémenter, et d'une détection piézorésistive, possible étant donné les résultats précédents. L'actionnement sera réalisé dans le vide afin de maximiser le facteur de qualité et le rapport signal sur bruit.

Nous avons utilisé le même design d'électrodes d'or présenté au chapitre 3. Afin de limiter les étapes de lithographie, la polarisation de la nanohélice est réalisée grâce à une électrode de grille sur la face arrière du wafer de silicium fortement dopé. Le wafer étant de type n, la face arrière est composée d'aluminium afin d'assurer un contact ohmique. Un schéma de la structure du résonateur se trouve en figure 5.10.

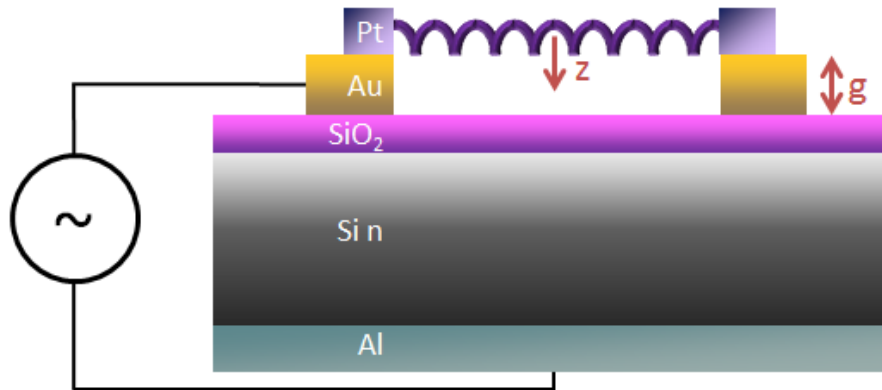


FIGURE 5.10 – Schéma du principe du résonateur à nanohélice. g est l'écart initial et z l'amplitude de l'oscillation, avec $z \ll g$

La force électrostatique exercée sur un plan parallèle à l'électrode sur une structure de diamètre d et de longueur L en présence d'une polarisation V , dans le vide de permittivité ϵ_0 est :

$$F_{elec} = \frac{\epsilon_0 d L V^2}{2(g - z)^2}$$

L'effet de frange causé par la non planéité de la nanohélice n'est pas négligeable, mais on peut ne pas le prendre en compte afin de réaliser le dimensionnement.

Tension de claquage

La tension de claquage est la tension maximale avant qu'une couche isolante ne soit court-circuitée à cause d'un arc électrique. Ici, l'isolant est composé du vide (gap initial g) et de la couche d'oxyde. Pour une couche d'oxyde de 100 nm, en se basant sur une rigidité diélectrique de $1 \cdot 10^7$ V/cm[50], valeur minimale pour un oxyde thermique, on obtient une tension de claquage de 100 V, sans compter le gap de vide. Cette tension ne devrait pas être modifiée par le dopage de la plaque de silicium car les dopants tels que le phosphore ont une diffusion très faible dans le dioxyde de silicium[51]. Ceci permet un dimensionnement de l'épaisseur de la couche d'oxyde, ainsi qu'une première majoration de la tension d'actionnement.

Tension de Pull-in

L'un des problèmes principaux en cas d'actionnement électrostatique est le *pull-in*. A partir d'une tension de seuil, une instabilité apparaît qui peut accrocher la structure au fond de la tranchée, de façon irréversible. La tension seuil peut être évaluée par la formule suivante[52] :

$$V_{PI} = \sqrt{\frac{8kg^3}{27\epsilon_0 dL}}$$

où k est la raideur de la nanostructure. La tension d'actionnement à ne pas dépasser pour une épaisseur d'électrodes et d'oxyde toutes deux de 100 nm sera donc de 15 V.

5.4.3 Fabrication

Des plaques de 4 pouces de silicium n fortement dopé ($1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) sont oxydées thermiquement. Une couche d'aluminium de 200 nm est déposée sur la face arrière préalablement désoxydée par buffer HF puis recuite. Les électrodes d'or sont déposées sur la face avant par une photolithographie réalisée à l'aide d'une résine négative (NLOF). On utilise un appareil de photolithographie par projection Cannon pour obtenir les résolutions submicroniques requises. Les puces sont ensuite découpées. Nous déposons les nanohélices sur ces dernières par assemblage capillaire comme décrit au chapitre 2 puis métallisées en EBID comme décrit au chapitre 3. La puce est enfin insérée dans un support microSD soudé sur un PCB pour l'actionnement et la caractérisation. Plus de détails sont donnés sur le procédé technologique en annexe F.

5.4.4 Electronique de détection

Afin de caractériser nos facteurs de jauge très faibles, nous devons passer par un pré-amplificateur et une détection synchrone. La nanohélice sert de mixeur électronique, comme montré par la figure 5.11.

Les premiers dispositifs issus de cette conception ont été fabriqués, mais la caractérisation reste à réaliser.

5.5 Conclusions

Les microsystèmes électromécaniques, que ce soit des actionneurs ou des capteurs, font désormais partie de la vie quotidienne. La réduction de leur surface utile a mené au développement des nanosystèmes électromécaniques. Ces NEMS permettent une amélioration des performances, en particulier les sensibilités et fréquences atteignables. Leur fabrication et leur implémentation reproductible reste néanmoins un verrou technologique important pour un développement industriel à grande échelle. La mesure des réponses des capteurs nécessite le plus souvent de passer par des électroniques de détection dédiées, car les niveaux de bruits et les résistances de contact sont plus importants à l'échelle nanométrique, réduisant la gamme dynamique. Enfin, les phénomènes non linéaires, en particulier dans le cas de structures suspendues bi-encastrées, apparaissent dès des déflexions très faibles. Ils sont en général une limitation technique, mais peuvent également être mis à profit pour améliorer les performances des NEMS.

Les capteurs piézorésistifs, qui mesurent une variation de résistance en fonction de la contrainte exercée, sont parmi les plus répandus. Ils peuvent être basés sur des piézorésis-

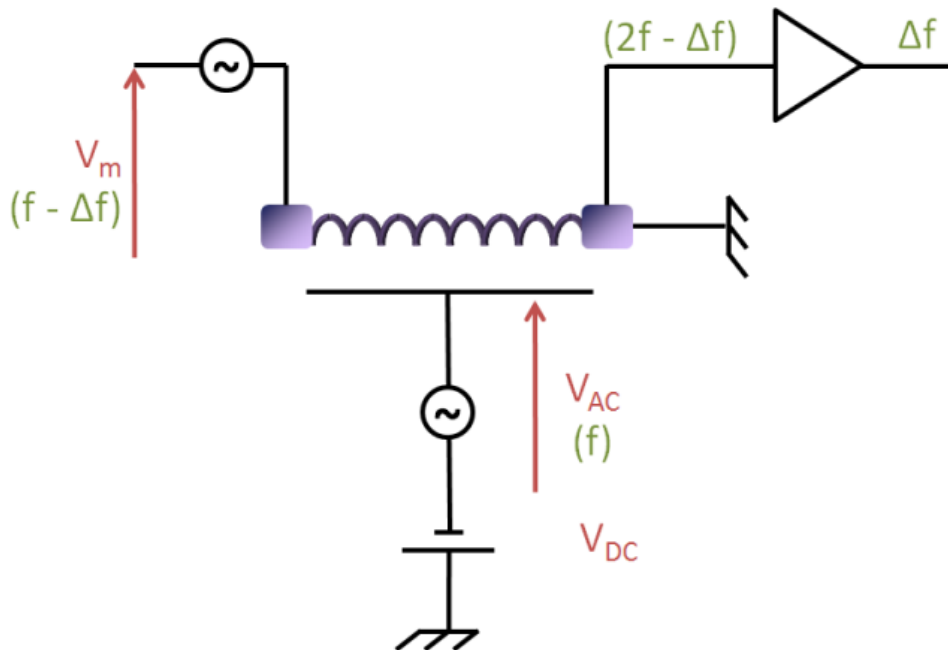


FIGURE 5.11 – Schéma de principe de l'électronique de détection du résonateur : la nanostructure est actionnée à une haute fréquence f , et polarisée à une fréquence $f - \Delta f$. Le signal détecté passe par un pré-amplificateur et est filtré à la basse fréquence Δf

tors semi-conducteurs, ou métalliques. Les causes de la variation de résistance peuvent être purement géométriques, découler de la structure de bandes du solide, ou une association de ces deux effets.

Nous avons tenté de caractériser un comportement de piézorésistance métallique sur nos nanohélices métallisées par FIB. Des mesures électriques *in situ* en actionnant les nanohélices métallisées montrent un comportement linéaire et reproductible. Elles suggèrent un effet de piézorésistance métallique. Le facteur de jauge maximal, de l'ordre de 10^{-3} , est plus faible qu'attendu au vu des simulations, où il atteint 0,5. Il est cependant mesurable. Ceci nous a poussé à concevoir un résonateur à base de nanohélice unique, basé sur les techniques d'intégration développées aux chapitres 2 et 3. Ce résonateur à actionnement capacitif et détection piézorésistive a été conçu et fabriqué en salle blanche. Son électronique de détection est basée sur un mixage réductif. Lors de travaux futurs, sa caractérisation pourrait permettre de mettre en évidence le premier ordre de résonance dans le vide d'une nanohélice doublement encastrée.

Bibliographie

- [1] GHODSSI, R., AND LIN, P. *MEMS Materials and Processes Handbook*. Springer, 2011.
- [2] CRAIGHEAD, H. G. Nanoelectromechanical systems. *Science* 290, 5496 (2000), 1532–1535.
- [3] EKINCI, K., AND ROUKES, M. Nanoelectromechanical systems. *Review of scientific instruments* 76, 6 (2005), 061101.
- [4] CULLINAN, M. A., PANAS, R. M., AND CULPEPPER, M. L. A multi-axis MEMS sensor with integrated carbon nanotube-based piezoresistors for nanonewton level force metrology. *Nanotechnology* 23 (2012), 325501.
- [5] BRAND, O., DUFOUR, I., HEINRICH, S., JOSSE, F., FEDDER, G., HIEROLD, C., KORVINK, J., AND TABATA, O. *Resonant MEMS: Fundamentals, Implementation, and Application*. Advanced Micro and Nanosystems. Wiley, 2015.
- [6] CHASTE, J., EICHLER, A., MOSER, J., CEBALLOS, G., RURALI, R., AND BACHTOLD, A. A nanomechanical mass sensor with yoctogram resolution. *Nature Nanotechnology* 7, 5 (May 2012), 301–304.
- [7] MOSER, J., GUTTINGER, J., EICHLER, A., J., E. M., E., L. D., I., D. M., AND A., B. Ultra-sensitive force detection with a nanotube mechanical resonator. *Nature Nanotechnology* 8, 7 (July 2013), 493–496.
- [8] EKINCI, K. L. Electromechanical transducers at the nanoscale: Actuation and sensing of motion in nanoelectromechanical systems (NEMS). *Small* 1 (2005), 786–797.
- [9] SHEEHAN, P. E., AND WHITMAN, L. J. Detection limits for nanoscale biosensors. *Nano Lett.* 5, 4 (2005), 803–807.
- [10] CULLINAN, M. A., PANAS, R. M., DiBIASIO, C. M., AND CULPEPPER, M. L. Scaling electromechanical sensors down to the nanoscale. *Sensors and Actuators A: Physical* 187, 0 (2012), 162 – 173.
- [11] BADZEY, R. L., ZOLFAGHARKHANI, G., GAIDARZHY, A., AND MOHANTY, P. A controllable nanomechanical memory element. *Applied physics letters* 85, 16 (2004), 3587–3589.
- [12] ANTONIO, D., ZANETTE, D. H., AND LÓPEZ, D. Frequency stabilization in nonlinear micromechanical oscillators. *Nature communications* 3 (2012), 806.
- [13] LI, M., TANG, H. X., AND ROUKES, M. L. Ultra-sensitive NEMS-based cantilevers for sensing, scanned probe and very high-frequency applications. *Nature nanotechnology* 2, 2 (2007), 114–120.
- [14] BARGATIN, I., MYERS, E., ARLETT, J., GUDLEWSKI, B., AND ROUKES, M. Sensitive detection of nanomechanical motion using piezoresistive signal downmixing. *Appl. Phys. Lett.* 86, 13 (2005), 133109.
- [15] RUTHERGLEN, C., AND BURKE, P. Carbon nanotube radio. *Nano Letters* 7, 11 (2007), 3296–3299.

- [16] SAZONOVA, V., YAISH, Y., USTUNEL, H., ROUNDY, D., ARIAS, T. A., AND MCEUEN, P. L. A tunable carbon nanotube electromechanical oscillator. *Nature* 431, 7006 (Sept. 2004), 284–287.
- [17] GOUTTENOIRE, V., BAROIS, T., PERISANU, S., LECLERCQ, J.-L., PURCELL, S. T., VINCENT, P., AND AYARI, A. Digital and FM demodulation of a doubly clamped single-walled carbon-nanotube oscillator: Towards a nanotube cell phone. *Small* 6, 9 (2010), 1060–1065.
- [18] LIU, C. *Foundations of MEMS*. Pearson Education Asia, 2012, ch. Piezoresistive Sensors.
- [19] BRIDGMAN, P. The effect of tension on the transverse and longitudinal resistance of metals. In *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences* (1925), vol. 60, JSTOR, pp. 423–449.
- [20] SMITH, C. Piezoresistance effect in germanium and silicon. *Phys. Rev.* 94 (Apr 1954), 42–49.
- [21] KUCZYNSKI, G. Effect of elastic strain on the electrical resistance of metals. *Physical review* 94, 1 (1954), 61.
- [22] PARKER, R. L., AND KRINSKY, A. Electrical resistance-strain characteristics of thin evaporated metal films. *J. Appl. Phys.* 34, 9 (1963), 2700–2708.
- [23] MOHANASUNDARAM, S. M., PRATAB, R., AND GHOSH, A. Two orders of magnitude increase in metal piezoresistor sensitivity through nanoscale inhomogenization. *J. Appl. Phys.* 112, 8 (2012), 084332.
- [24] BARLIAN, A. A., PARK, W.-T., MALLON JR, J. R., RASTEGAR, A. J., AND PRUITT, B. L. Review: Semiconductor piezoresistance for microsystems. *Proceedings of the IEEE* 97, 3 (2009), 513–552.
- [25] SEGEV-BAR, M., AND HAICK, H. Flexible sensors based on nanoparticles. *ACS Nano* 7, 10 (2013), 8366–8378.
- [26] CULLINAN, M. A., AND CULPEPPER, M. L. Carbon nanotubes as piezoresistive electromechanical sensors: Theory and experiment. *Physical review B* 82, 11 (2010), 115428.
- [27] HE, R., AND YANG, P. Giant piezoresistance effect in silicon nanowires. *Nature Nanotechnology* 1 (2006), 42.
- [28] MILNE, J. S., ROWE, A. C. H., ARSCOTT, S., AND RENNER, C. Giant piezoresistance effects in silicon nanowires and microwires. *Phys. Rev. Lett.* 105 (Nov 2010), 226802.
- [29] ROWE, A. C. Silicon nanowires feel the pinch. *Nature nanotechnology* 3, 6 (2008), 311–312.
- [30] KANG, T.-K. The piezoresistive effect in n-type junctionless silicon nanowire transistors. *Nanotechnology* 23, 47 (2012), 475203.
- [31] TOMBLER, T. W., ZHOU, C., ALEXSEYEV, L., KONG, J., DAI, H., LIU, L., JAYANTHI, C. S., TANG, M., AND WU, S.-Y. Reversible electromechanical characteristics of carbon nanotubes under local-probe manipulation. *Nature* 405, 6788 (June 2000), 769–772.

- [32] YAMAZAKI, K., ETAKI, S., VAN DER ZANT, H. S., AND YAMAGUCHI, H. Piezoresistance of suspended InAs/AlGaSb heterostructure nanobeam. *J. Cryst. Growth* 301 (2007), 897–901.
- [33] NISHIO, T., MIYATO, Y., KOBAYASHI, K., MATSUSHIGE, K., AND YAMADA, H. Piezoresistive properties of carbon nanotubes under radial force investigated by atomic force microscopy. *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008), 063117.
- [34] OBI, D., NECHACHE, R., HARNAGEA, C., AND ROSEI, F. Mechanical and electrical properties of epitaxial Si nanowires grown by pulsed laser deposition. *J. Phys.: Condens. Matter* 24, 44 (Oct 2012), 445008.
- [35] SHAO, R., ZHENG, K., ZHANG, Y., LI, Y., ZHANG, Z., AND HAN, X. Piezoresistance behaviors of ultra-strained SiC nanowires. *Appl. Phys. Lett.* 101, 23 (2012), 233109.
- [36] YANG, Y., GUO, W., QI, J., AND ZHANG, Y. Flexible piezoresistive strain sensor based on single Sb-doped ZnO nanobelts. *Appl. Phys. Lett.* 97, 22 (2010), –.
- [37] WON, S. M., KIM, H.-S., LU, N., KIM, D.-G., SOLAR, C. D., DUENAS, T., AMEEN, A., ROGERS, J., ET AL. Piezoresistive strain sensors and multiplexed arrays using assemblies of single-crystalline silicon nanoribbons on plastic substrates. *Electron Devices, IEEE Transactions on* 58, 11 (2011), 4074–4078.
- [38] LEE, D., HONG, H. P., LEE, M. J., PARK, C. W., AND MIN, N. K. A prototype high sensitivity load cell using single walled carbon nanotube strain gauges. *Sensors and Actuators A: Physical* 180, 0 (2012), 120 – 126.
- [39] BERNAL, R. A., FILLETTER, T., CONNELL, J. G., SOHN, K., HUANG, J., LAUHON, L. J., AND ESPINOSA, H. D. In situ electron microscopy four-point electromechanical characterization of freestanding metallic and semiconducting nanowires. *Small* 10, 4 (2014), 725–733.
- [40] ZHANG, S., LOU, L., PARK, W.-T., AND LEE, C. Characterization of a silicon nanowire-based cantilever air-flow sensor. *Journal of Micromechanics and Microengineering* 22, 9 (2012), 095008.
- [41] ZHANG, S., LOU, L., AND LEE, C. Piezoresistive silicon nanowire based nanoelectromechanical system cantilever air flow sensor. *Appl. Phys. Lett.* 100, 2 (2012), 023111.
- [42] HWANG, G., AND HASHIMOTO, H. Note: Helical nanobelt force sensors. *Rev. Sci. Instrum.* 83, 12 (2012), 126102.
- [43] KANG, I., SCHULZ, M. J., KIM, J. H., SHANOV, V., AND SHI, D. A carbon nanotube strain sensor for structural health monitoring. *Smart Materials and Structures* 15, 3 (2006), 737.
- [44] CHEN, Q., SUN, Y., WANG, Y., CHENG, H., AND WANG, Q.-M. ZnO nanowires-polyimide nanocomposite piezoresistive strain sensor. *Sensors and Actuators A: Physical* 190, 0 (2013), 161 – 167.
- [45] BRUOT, C., PALMA, J. L., XIANG, L., MUJICA, V., RATNER, M. A., AND TAO, N. Piezoresistivity in single DNA molecules. *Nature communications* 6 (2015).
- [46] HELBLING, T., ROMAN, C., DURRER, L., STAMPFER, C., AND HIEROLD, C. Gauge factor tuning, long-term stability, and miniaturization of nanoelectromechanical carbon-nanotube sensors. *Electron Devices, IEEE Transactions on* 58, 11 (Nov 2011), 4053–4060.

- [47] BSOUF, A., ALI, M. S. M., NOJEH, A., AND TAKAHATA, K. Piezoresistive strain sensing using carbon nanotube forests suspended by Parylene-C membranes. *Appl. Phys. Lett.* 100, 21 (2012), 213510.
- [48] YAMADA, T., HAYAMIZU, Y., YAMAMOTO, Y., YOMOGIDA, Y., IZADI-NAJAFABADI, A., FUTABA, D. N., AND HATA, K. A stretchable carbon nanotube strain sensor for human-motion detection. *Nature Nanotechnology* 6, 5 (May 2011), 296–301.
- [49] BLEVINS, R. D. *Formulas for natural frequency and mode shape*. Krieger, 1979.
- [50] SZE, S. *Semiconductor Devices: Physics and Technology*. Wiley, 2002.
- [51] WOLF, S., AND TAUBER, R. *Silicon Processing for the VLSI Era: Process technology*. Silicon Processing for the VLSI Era. Lattice Press, 2000.
- [52] DEQUESNES, M., ROTKIN, S. V., AND ALURU, N. R. Calculation of pull-in voltages for carbon-nanotube-based nanoelectromechanical switches. *Nanotechnology* 13, 1 (2002), 120.

En fin de compte, nous pouvons endurer plus que nous ne pensions pouvoir.

Frida Kahlo

6

Conclusions et Perspectives

6.1 Conclusions

Les nanohélices sont des nanostructures tridimensionnelles d'un intérêt certain, grâce à leur taille, leur géométrie hélicoïdale et leur facteur de forme. La méthode de fabrication développée par nos partenaires, de dépôt sol-gel dans des gels de nanostructures organiques chirales, permet une fabrication par un procédé *bottom-up* de grandes quantités de nanohélices de dioxyde de silicium. Afin de les implémenter dans des NEMS, nous avons été confrontés à deux obstacles principaux : la difficulté d'intégration de ces nanostructures, et leur absence de conductivité.

Il a été nécessaire de chercher une solution d'assemblage dirigé telle que l'assemblage capillaire et déterminer les paramètres optimaux pour nos suspensions de nanohélices. Le rendement est perfectible, en particulier si on associe cette méthode à d'autres telles que la diélectrophorèse. Cependant, cette approche a l'avantage d'être directement applicable à d'autres types de substrats tels que les substrats souples. Ainsi, elle a été appliquée sur des substrats structurés par photolithographie afin de suspendre des nanohélices directement et de les connecter sur des électrodes.

Nous avons ensuite développé une méthode sans lithographie afin de métalliser et d'encastrier individuellement nos nanohélices, en une seule étape. La métallisation par EBID permet de conserver leur géométrie hélicoïdale tout en déposant un film de platine de 2 à 3 nm d'épaisseur. La caractérisation par microscopie haute résolution a montré la structure particulière de ces films composés de nanoparticules de platine. Les caractérisations électriques *in situ* ont montré un comportement ohmique reproductible. Les mesures sous pointe sur

des nanohélices intégrées sur des puces suggèrent que l'interface or/platine reste à améliorer.

Une caractérisation mécanique avec des tests en flexion par AFM a montré le fort potentiel des nanohélices en tant qu'éléments nanomécaniques. Similairement à des ressorts macroscopiques, leur géométrie leur permet d'être plus souples que les nanotubes de taille et matériau similaires, avec un domaine linéaire important. La métallisation fine par EBID modifie leurs propriétés mécaniques sans occulter leurs avantages. Les simulations par éléments finis ont permis de confirmer les ordres de grandeur de ces résultats.

Enfin, des mesures électromécaniques directes pendant un actionnement suggèrent un comportement de piézorésistance métallique, dont la source reste à élucider, en particulier l'influence relative de la géométrie et de la structure du film de platine. Ces résultats nous ont encouragés à concevoir un résonateur à base de nanohélice unique, à actionnement capacitif et détection piézorésistive, en tirant parti des briques technologiques développées auparavant. Sa caractérisation peut nous donner d'autres indices sur le comportement dynamique des nanohélices, en particulier des effets de non-linéarité.

Plusieurs voies d'améliorations et d'ouverture des procédés développés dans ce manuscrit sont envisageables.

6.2 Améliorations sur nanohélices uniques

6.2.1 Nanoparticules et percolation

Deux procédés sont disponibles afin de fonctionnaliser les nanohélices au moyen de nanoparticules. Le premier est chimique et utilise l'adsorption de nanoparticules d'or fabriquées *in situ* par auto-assemblage[1] (figure 6.1).

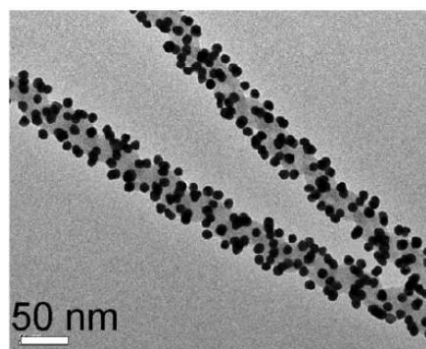


FIGURE 6.1 – Nanoparticules d'or adsorbées sur une nanohélice de SiO₂[1]

Le second est physique (figure 6.2) et utilise la propriété des films métalliques très minces de démouiller en nanoparticules sur une surface de SiO₂. Nous avons déposé des films de

platine de 1 à 5 nm d'épaisseur par pulvérisation cathodique. Ils permettent de fonctionnaliser directement les nanohélices pendant un procédé technologique, cependant ce n'est le cas qu'en surface, contrairement à la méthode précédente.

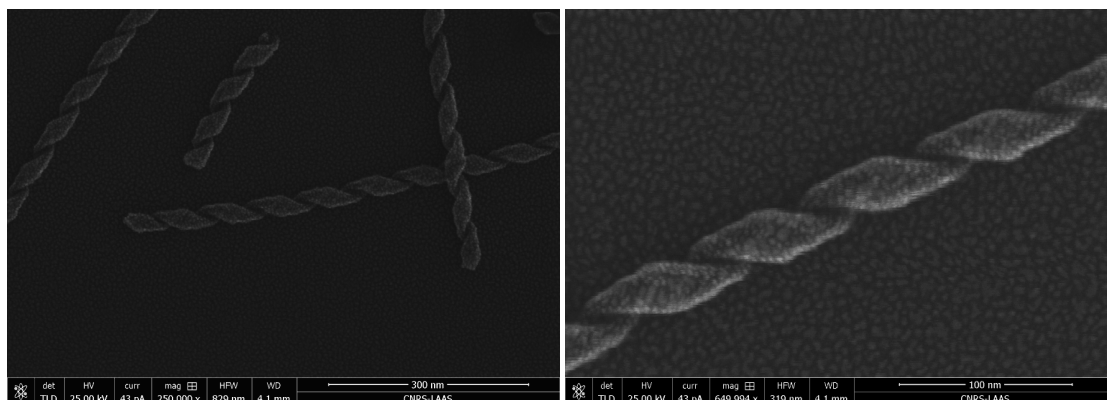


FIGURE 6.2 – Nanoparticules de platine déposées sur des nanohélices de SiO₂

La géométrie de ces dépôts de nanoparticules peut potentiellement mettre en évidence des comportements de percolation. Ce phénomène concerne des systèmes désordonnés dans lesquels une transition de phase apparaît à partir d'une densité seuil. Dans le cas de nanoparticules conductrices, la conductivité passe de nulle à une loi de puissance au-dessus de cette valeur[2]. Cette solution pourrait donc induire une méthode de détection alternative à la piezorésistance métallique potentielle.

6.2.2 ZnO et piézoélectricité

Une fonctionnalisation de la silice constituant les nanohélices peut être réalisée, soit par ALD, soit par dépôt sol-gel, de façon régulière autour de la surface[3], comme illustré en figure 6.3. Le ZnO peut avoir des propriétés piézoélectriques, à condition d'être sous forme cristalline. Cette propriété n'a pas été démontrée mais peut être supposée par des résultats préliminaires en peak-force-TUNA. Cette technique associe l'AFM conducteur ou c-AFM, qui mesure l'intensité électrique issue d'une polarisation entre une pointe conductrice et un substrat, et la prise de courbes de force. Si une corrélation entre force et signal électrique peut être observée, ceci pourrait permettre à la fois un actionnement et une détection piézoélectrique.

6.2.3 Nanopince

Le LIMMS a développé un MEMS dédié à la caractérisation électrique et mécanique de nanostructures, la nanopince, représentée en figure 6.4, dont le transfert technologique est en cours au LAAS. Elle possède une détection capacitive intégrée : son principe est décrit en [4] et elle a été entre autres utilisée pour la caractérisation de brins d'ADN[5] ou de cellules uniques[6]. Ce dispositif pourrait nous permettre une validation supplémentaire de nos mesures mécaniques par AFM.

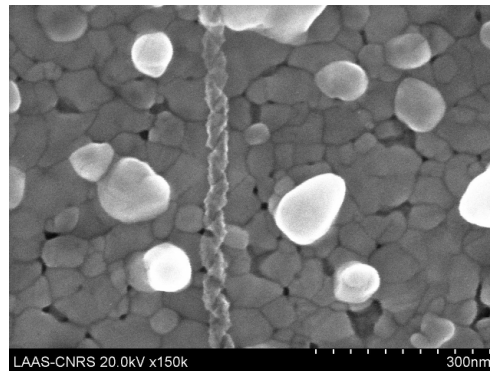


FIGURE 6.3 – Image MEB d’une nanohélice de SiO_2 fonctionnalisée avec du ZnO sur une surface d’or

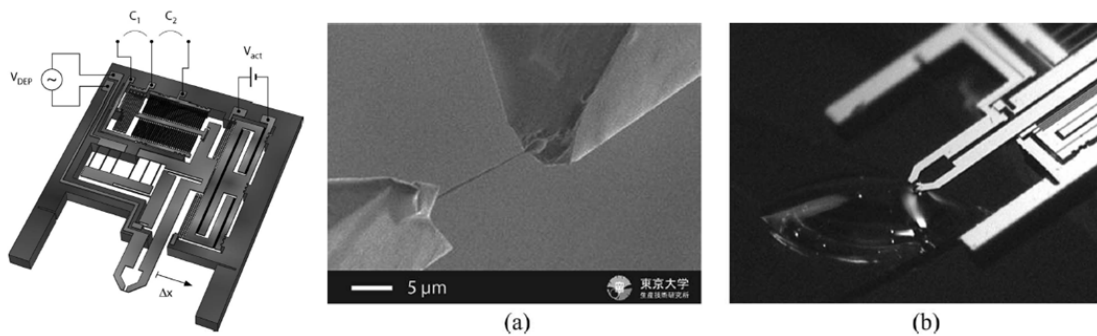


FIGURE 6.4 – Schéma de principe de la nanopince et capture d’un brin d’ADN par diélectrophorèse[4]

6.3 Substrat souple et applications

Les études sur nanostructures uniques nous apportent des informations indispensables à leur intégration dans des systèmes. Cependant, les capteurs à nanostructure unique souffrent d’un manque de praticité et de robustesse. Ils nécessitent par exemple une électronique de détection lourde, et sont fortement soumis à des influences environnementales. Nous souhaitons donc développer une preuve de concept sur des groupes de nanohélices métallisées, par exemple sur substrat souple.

6.3.1 Assemblage dirigé sur substrat souple

Le PDMS est un bon choix de substrat souple grâce à ses propriétés mécaniques proches des nanohélices, avec un coefficient de Poisson de 0,5 et un module d’Young de 0,1 à 3 MPa[7]. Des tests préliminaires d’alignement capillaire des nanohélices sur ce matériau ont montré des résultats prometteurs, le processus d’optimisation pourrait être rapidement mené. De plus, l’association à la diélectrophorèse, déjà développée au sein du groupe NBS/MEMS, permettrait une amélioration de la précision et du rendement de l’alignement. Il nécessiterait

cependant une reconception du système d'électrodes pour associer l'assemblage dirigé préliminaire et la fonctionnalité du dispositif résultant.

6.3.2 Application : jauge de contrainte

Les applications sont nombreuses pour des jauges de contrainte à base de nanomatériaux, en particulier dans le domaine biologique. En effet, les propriétés mécaniques des cellules, en particulier leurs membranes, mais également leurs cytoplasmes et leurs noyaux sont directement liées à leur fonctionnalité. Par exemple, la tension de membrane agit sur des phénomènes aussi divers que l'endocytose (entrée de molécules dans la cellule), l'exocytose (sortie de molécules), la phagocytose (ingestion d'une autre cellule), la migration cellulaire ou l'architecture du noyau[8]. Ainsi, la mesurer peut par exemple aider à la compréhension de maladies telles que les maladies neurodégénératives[9] ou le cancer[10]. Les outils principaux utilisés pour caractériser cette grandeur sont les pinces optiques ou l'AFM en milieu liquide[8]. Ces appareillages sont matures mais demeurent relativement lourds par rapport à un dispositif intégré.

6.3.3 Application : écran tactile

Au projet ANR Nanosprings succède à la rentrée 2016 le projet NanoHeliFlex, regroupant les mêmes laboratoires et en collaboration avec l'entreprise Nanomade, une start-up hébergée au LAAS qui développe des écrans tactiles à base de nanomatériaux. Le but est d'intégrer des nanohélices fonctionnalisées à base de nanoparticules sur substrat souple. L'application visée, les écrans tactiles, est similaire en terme de principe des jauges de contrainte évoquées précédemment.

6.4 Conclusions

Pour conclure, nous avons ainsi associé à la fois des méthodes *bottom-up* et *top-down* afin d'étudier la faisabilité de l'intégration de nanohélices dans des NEMS. L'assemblage dirigé s'est imposé de lui-même pour organiser ces nanostructures. Le FIB est un outil de prototypage précieux pour s'affranchir de la nécessité de développer un procédé de nanolithographie. L'AFM reste un outil très puissant et permettant des caractérisations des plus diverses, bien que coûteux en temps.

Ces travaux ont ainsi commencé à mettre en évidence le potentiel des nanohélices en tant que coeur de nanosystèmes électromécaniques, comme capteurs ou actionneurs. Les méthodes développées ici pour des nanohélices uniques pourront être adaptées pour l'intégration d'un grand nombre de ces structures. Nous espérons que la suite de ces travaux, dans le cadre du projet ANR Nanoheliflex, permettra de développer une preuve de concept pour un dispositif à réseau de nanohélices, pour des applications de jauge de contraintes.

Bibliographie

- [1] TAMOTO, R., LECOMTE, S., SI, S., MOLDOVAN, S., ERSEN, O., DELVILLE, M.-H. L. N., AND ODA, R. Gold nanoparticle deposition on silica nanohelices: a new controllable 3D substrate in aqueous suspension for optical sensing. *The Journal of Physical Chemistry C* 116, 43 (2012), 23143–23152.
- [2] HAVLIN, S., AND BUNDE, A. Percolation II. In *Fractals and Disordered Systems*. Springer Berlin Heidelberg, 1996, pp. 115–176.
- [3] DEDOVETS, D. *Amphiphiles gemini cationiques : de l'auto-assemblage organique chirale aux micro- et nanomatériaux composites fonctionnels*. PhD thesis, Université de Bordeaux, 2014. dirigée par Oda, Reiko et Delville, Marie-Hélène.
- [4] YAMAHATA, C., COLLARD, D., LEGRAND, B., TAKEKAWA, T., KUMEMURA, M., HASHIGUCHI, G., AND FUJITA, H. Silicon nanotweezers with subnanometer resolution for the micromanipulation of biomolecules. *Journal of Microelectromechanical Systems* 17, 3 (2008), 623–631.
- [5] KARSTEN, S. L., KUMEMURA, M., JALABERT, L., LAFITTE, N., KUDO, L. C., COLLARD, D., AND FUJITA, H. Direct electrical and mechanical characterization of in situ generated DNA between the tips of silicon nanotweezers (SNT). *Lab on a Chip* 16, 11 (2016), 2099–2107.
- [6] COLLARD, D., LAFITTE, N., GUILLOU, H., KUMEMURA, M., JALABERT, L., AND FUJITA, H. Silicon nanotweezers for molecules and cells manipulation and characterization. In *Advanced Micro and Nanosystems*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Nov. 2015, pp. 169–200.
- [7] LEE, Y.-Y., LEE, J.-H., CHO, J.-Y., KIM, N.-R., NAM, D.-H., CHOI, I.-S., NAM, K. T., AND JOO, Y.-C. Stretching-induced growth of PEDOT-rich cores: A new mechanism for strain-dependent resistivity change in PEDOT:PSS films. *Adv. Funct. Mater.* 23, 32 (2013), 4020–4027.
- [8] PONTES, B., MONZO, P., AND GAUTHIER, N. C. Membrane tension: A challenging but universal physical parameter in cell biology. *Seminars in Cell & Developmental Biology* 71 (Nov. 2017), 30–41.
- [9] NGUYEN, T. D., DESHMUKH, N., NAGARAH, J. M., KRAMER, T., PUROHIT, P. K., BERRY, M. J., AND MCALPINE, M. C. Piezoelectric nanoribbons for monitoring cellular deformations. *Nat Nano* 7, 9 (Sept. 2012), 587–593.
- [10] AOUN, L., WEISS, P., LABORDE, A., DUCOMMUN, B., LOBJOIS, V., AND VIEU, C. Micro-device arrays of high aspect ratio poly(dimethylsiloxane) pillars for the investigation of multicellular tumour spheroid mechanical properties. *Lab Chip* 14, 13 (2014), 2344.

A Méthodes de caractérisation utilisées

A.1 Microscopie électronique

Généralités

Les premières techniques de caractérisation morphologique des petites structures utilisaient des systèmes optiques à base de lentilles de verre, avec le développement du microscope optique au début du XVII^e siècle[1]. La résolution de ces microscopes ne peut pas descendre en deçà de la limite de diffraction de Rayleigh. Celle-ci est proportionnelle à la longueur d'onde et vaut $0,3 \mu\text{m}$ au centre du spectre visible. La découverte de la dualité onde-particule par de Broglie a montré que la longueur d'onde de l'électron était inférieure à la taille d'un atome (4 pm pour une accélération de 100 kV [2]). Un faisceau d'électrons permet par conséquent d'imager des structures plus petites.

Le principe de cette imagerie est basé sur les interactions entre les électrons et la matière de l'échantillon, principalement la diffusion et la diffraction. La nature du faisceau, qui interagirait avec les atomes composant l'atmosphère, oblige à effectuer l'observation sous vide, en général secondaire (10^{-4} Pa).

Le premier microscope électronique, un microscope à transmission, est inventé par Knoll et Ruska, et leur première image publiée en 1932[3]. Le principe est d'envoyer un mince faisceau d'électrons à travers un échantillon et d'observer l'image en transmission. Les premières sources d'électrons étaient des sources à émission thermoionique, où un filament de tungstène ou de LaB_6 est chauffé par effet Joule. On utilise aujourd'hui préférentiellement des sources à émission de champ, où une pointe (par exemple de tungstène) est polarisée à plusieurs kV, ce qui occasionne une émission d'électrons par effet tunnel (voir A.3). Cette solution est privilégiée aujourd'hui car le faisceau émis présente un spectre énergétique plus resserré, et la source en elle-même est plus durable. La géométrie de la source est importante, elle peut donc être amincie par des procédés de gravure physico-chimiques.

Le faisceau d'électrons est focalisé au moyen de lentilles électromagnétiques. Il s'agit de bobines parcourues par un courant, dont l'intensité contrôle par la force de Lorentz la trajectoire du faisceau électronique, et par conséquent sa distance focale[4] et le grossissement

(dans le cas du MET). Les lentilles électromagnétiques, tout comme leurs homologues optiques, ne sont pas parfaites, et présentent des aberrations (sphériques, chromatiques) et un astigmatisme à régler par l'opérateur, de plus en plus souvent avec une assistance informatique.

Enfin, les images sont obtenues grâce à un système de détection. Historiquement, les images étaient observées grâce à l'interaction du faisceau électronique en sortie et d'un écran fluorescent (pour la visualisation) ou d'un film photographique (pour l'impression). Aujourd'hui, l'écran fluorescent est en amont d'un capteur CCD, réseau de photodiodes à base de semi-conducteurs convertissant les photons en signal électrique. Ce passage au numérique permet de réaliser des traitements d'image plus rapidement et facilement.

Microscopie électronique à transmission

La microscopie électronique à transmission utilise un faisceau d'électrons fixe, de l'ordre de 100 kV pour les machines de base, mais pouvant aller au-delà du MV pour les applications plus sensibles. À l'instar d'un microscope optique à transmission, l'observation est faite en aval de l'échantillon. La taille du faisceau est très variable selon le mode d'imagerie et le grossissement choisis, de 0,1 nm à 1 μm [1].

Un MET est constitué, de haut en bas (voir figure 5) du système d'illumination (génération, accélération et focalisation du faisceau d'électrons), du support de l'échantillon, et du système de formation d'image formé de plusieurs lentilles (objectif, intermédiaire, et de projection), et enfin du détecteur qui produit l'image proprement dite.

Le réglage des lentilles électromagnétiques permet de déterminer la magnification et le mode d'imagerie.

- Le mode le plus direct est le contraste de masse, avec un faisceau d'électrons large et parallèle. Ici, le contraste est causé par les différences d'amplitude résultant de la diffusion élastique incohérente des électrons (diffusion de Rutherford)[2]. En effet, elle est corrélée à la densité et l'épaisseur des zones observées. Pour un échantillon suffisamment plat, un contraste purement chimique peut être observé.
- Le mode de contraste de diffraction observe les variations de l'amplitude de l'interférence constructive formée par la diffusion (cette fois élastique et cohérente) du faisceau par un réseau ordonné, ou diffraction de Bragg. Il est particulièrement utile pour caractériser les matériaux cristallins ou polycristallins, ainsi que leurs défauts (joints de grains, dislocations...). Une figure de diffraction locale caractérisant les mailles du cristal peut être réalisée grâce à un faisceau fin.
- Le mode de contraste de phase observe la même interférence que le mode de contraste de diffraction, mais en ce qui concerne la phase, l'amplitude pouvant être considérée constante. Pour des matériaux cristallins, et associé à de très hautes tensions (MV),

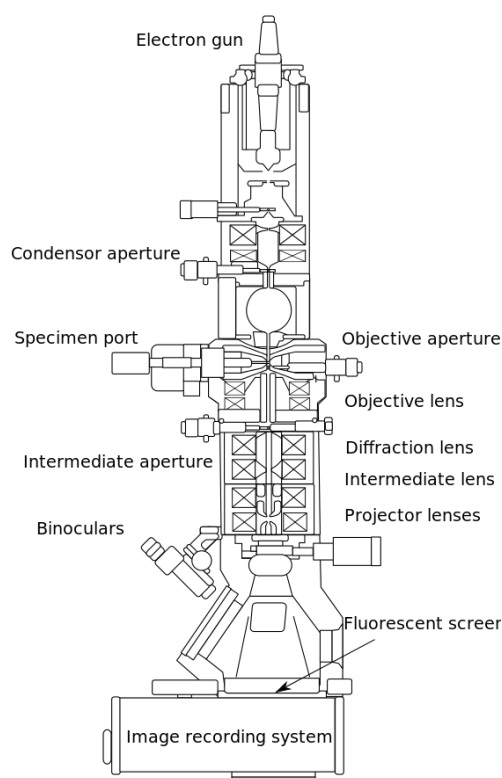


FIGURE 5 – Schéma d'un MET[5], avec de haut en bas le système d'illumination (source d'électrons), l'échantillon, le système de formation d'images (lentilles et diaphragmes), et enfin le système d'acquisition

c'est la méthode utilisée pour les grossissements les plus importants (METHR), qui permettent d'atteindre la résolution atomique.

La préparation de l'échantillon est une étape primordiale. Celui-ci doit être assez mince pour permettre à une quantité d'électrons mesurable de le traverser. L'épaisseur maximale d'un échantillon permettant une observation avec un appareil traditionnel est d' $1\ \mu\text{m}$ [6], en pratique une taille inférieure à 100 nm est nécessaire. On peut amincir l'échantillon par scie diamantée, polissage mécanique, attaque ionique sur tout l'échantillon (RIE) ou localisée (FIB), électro-polissage, gravure chimique, etc[2]. Dans le cas d'échantillons non planaires, ils peuvent être pulvérisés et déposés sur des grilles, par exemple en cuivre.

Enfin, la technique du STEM (Microscopie électronique en transmission à balayage), inventée par Von Ardenne en 1938[3], consiste à déplacer un faisceau électronique très mince (inférieur à 1 nm) sur une surface point par point. Pour cela, des bobines de balayage électromagnétiques sont utilisées pour dévier le faisceau. Les mêmes types de contrastes qu'en MET classique peuvent être observés, cependant les contraintes spécifiques au balayage améliorent le contraste mais réduisent la résolution[2].

Microscopie électronique à balayage

Le premier microscope électronique à balayage, développé parallèlement au STEM mais utilisant les mêmes principes, a été présenté par Zworykin en 1942[3]. Il utilise les mêmes bobines de balayage afin de parcourir la surface de l'échantillon, mais observe l'échantillon en réflexion. Le choix de la taille de la zone balayée détermine le grossissement[1]. Cette technique est utilisée plus fréquemment que le MET car elle est plus accessible : il n'y a que peu de préparation des échantillons et l'interprétation des images est plus directe. Les tensions utilisées vont de 1 à 30 kV, et les courants du pA au nA. Les résolutions obtenues sont de l'ordre du nanomètre.

Les deux interactions principales entre le faisceau d'électrons incident (ou primaire) et l'échantillon sont la diffusion inélastique et la diffusion élastique. Lors de la première, les électrons augmentent l'énergie des atomes de l'échantillon, qui émettent par conséquent des électrons. Il s'agit des électrons secondaires, le mode d'imagerie le plus classique du MEB. Ils sont détectés par un capteur d'Everhart-Thornley, où le faisceau d'électrons accéléré par une polarisation rencontre un matériau scintillateur (par exemple un cristal inorganique dopé tel que le grenat d'yttrium et d'aluminium), ce qui cause une émission de photons. Un photomultiplicateur permet de récupérer le signal électrique[6, 1].

Dans le cas de la diffusion élastique, les électrons incidents interagissent avec les électrons des atomes de l'échantillon. Ceux qui sont diffusés à plus de 90°, les électrons rétrodiffusés, peuvent être détectés. Le contraste en résultant est un contraste chimique car le taux d'électrons rétrodiffusés augmente de façon monotone avec le numéro atomique de l'atome[6]. Ils sont détectés par un principe similaire à celui du capteur d'Everhart-Thornley, ou une diode semi-conductrice[1].

L'inconvénient principal du MEB est la difficulté d'imager des échantillons isolants, qui sont localement chargés et endommagés par le faisceau électronique. Pour contourner cet obstacle, il est courant de métalliser l'échantillon par des techniques de dépôt gazeux en couche mince, d'utiliser un faisceau en basse tension, ou encore une atmosphère contrôlée dans la chambre. Cependant, cela influe sur la résolution et l'exactitude des observations.

Spectroscopie à dispersion d'énergie X

Diverses techniques d'analyse chimique peuvent être intégrées à l'intérieur d'un MET ou d'un MEB. La spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX ou *Energy-dispersive X-ray Spectroscopy*) est basée sur la spectroscopie à rayons X. Cette méthode est également basée sur une interaction entre électrons incidents et atomes de l'échantillon. Dans les paragraphes précédents ont été évoquées la diffusion élastique et inélastique qui permettent l'imagerie par microscopie électronique ; les électrons primaires peuvent également interagir avec les électrons des couches internes des atomes de l'échantillon (selon le modèle de Bohr), en les arrachant. Le trou formé par cette ionisation peut causer une désexcitation radiative des électrons des

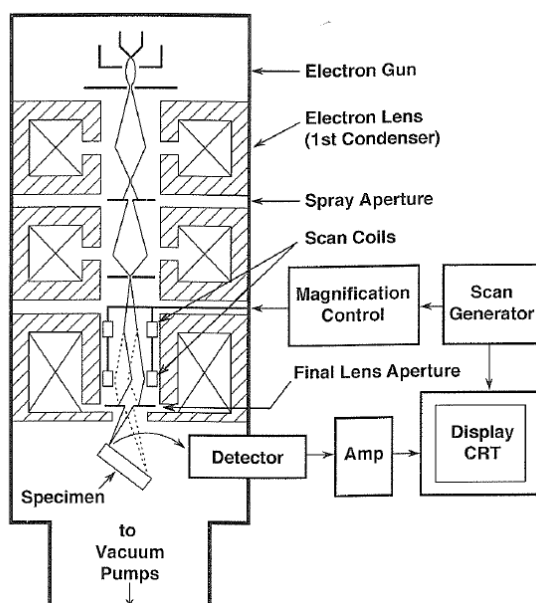


FIGURE 6 – Schéma d'un MEB[7], avec de haut en bas la source d'électrons, les lentilles permettant la focalisation, les bobines de scan, l'échantillon, et le détecteur d'électrons secondaires décalé angulairement pour ne pas interagir avec le faisceau primaire

couches plus externes. Un photon X est alors émis. La longueur d'onde de ces photons est caractéristique de l'atome et de la couche concernée.

La classification des photons émis peut être réalisée par leur longueur d'onde (analyse dispersive en longueur d'onde) ou, ce qui nous intéresse ici, selon leur énergie. La détection est réalisée à l'aide d'un capteur semi-conducteur, le plus courant étant le capteur SiLi[7]. Il s'agit d'une diode semi-conductrice p-i-n à base de silicium, dans lequel du lithium a été diffusé pour former la partie intrinsèque. Les photons X sont absorbés par effet photoélectrique, et les charges générées sont amplifiées par un transistor à effet de champ. La diode doit être refroidie à l'aide d'azote liquide ou d'un système Peltier afin d'éviter la recombinaison thermique des porteurs. Ceci permet une résolution en énergie de l'ordre de 100 eV[1]. Les photons sont classés par énergie selon le nombre de "coups" par seconde détectés par le capteur. Cela permet d'obtenir une analyse quantitative de la composition chimique d'un échantillon, à relativiser car les atomes de l'environnement (chambre, porte-échantillon, grille de cuivre) émettent également des rayons X.

A.2 Microscopie à force atomique

Principe

L'AFM ou microscope à force atomique, développé par Binnig et Quate[8] en 1986, est une méthode de caractérisation de surface qui allie les particularités de plusieurs techniques exis-

tant antérieurement. Comme dans un profilomètre mécanique, une pointe disposée sur un levier parcourt une surface. Comme dans le SFA (*Surface Force Apparatus*) [9], le signal détecté est la force entre deux surfaces. Enfin, comme dans la microscopie à effet tunnel, la sonde est très proche de l'échantillon et une boucle de rétroaction permet d'obtenir une image à très haute résolution. La versatilité et le coût réduit de cet équipement, pouvant être utilisé sous atmosphère non contrôlée, en ont fait un des appareils les plus courants dans le domaine de la caractérisation à petite échelle des matériaux, objets biologiques, et systèmes.

Les modes d'imagerie de l'AFM sont tous basés sur l'interaction entre les atomes de la pointe et celle de l'échantillon. Un modèle courant décrivant l'interaction entre deux atomes est le potentiel de Lennard-Jones :

$$U_{LJ}(r) = 4U_0 \left[\left(\frac{R_a}{r} \right)^{12} - \left(\frac{R_a}{r} \right)^6 \right]$$

Où r est la distance entre les atomes, U_0 la profondeur du puits de potentiel, R_a la distance où le potentiel s'annule [10]. Le premier terme, attractif, correspond aux forces de Van der Waals, et le second les forces répulsives de Pauli intervenant entre les nuages électroniques des atomes. La force résultant de ce potentiel est représentée dans la figure 7. A une distance faible, les forces répulsives sont prépondérantes, puis ce sont les forces attractives qui prévalent.

Le paramètre-clé mesuré est la déflexion du levier sur lequel la pointe est fixée. Le premier AFM utilisait le courant tunnel pour la mesurer, mais il est plus courant de réfléchir un laser sur la surface du levier. La position du rayon est mesurée sur un photodétecteur à 4 cadrans. La différence de tension captée entre les cadrans supérieurs et inférieurs donne la déflexion verticale. Celle-ci peut être ramenée à la force pointe-échantillon par la loi de Hooke $F = kz$ où F est la force, k la raideur du levier et z la déflexion. Ainsi, on peut mesurer la force exercée en chaque point de l'échantillon, comme décrit au chapitre 4, et également imager la surface selon plusieurs modes de fonctionnement.

Modes d'imagerie

Mode contact ou statique Historiquement, le premier mode utilisé est le **mode contact**, où la pointe parcourt l'échantillon en le touchant. Le plus souvent, la rétroaction garde la force constante. Ce mode est rapide et peut obtenir des résolutions élevées. Cependant, le contact permanent peut endommager à la fois l'échantillon, en particulier s'il est fragile, et la pointe qu'il faut changer régulièrement. D'autre part, la pointe interagit également quand elle se déplace latéralement. Ce signal latéral (différence entre les cadrans gauche et droite du photodétecteur) peut permettre d'obtenir des informations sur la nature du matériau (*Friction Force Microscopy*).

Modes dynamiques Dans les modes dynamiques de l'AFM, on fait osciller le levier à une fréquence proche de sa fréquence de résonance. En s'approchant de l'échantillon, son interac-

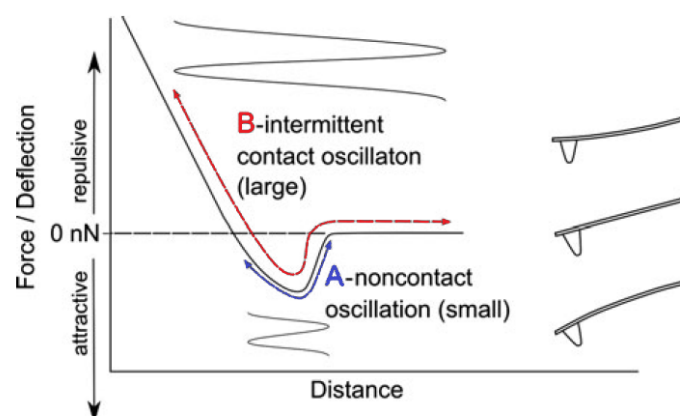


FIGURE 7 – Représentation qualitative de l'interaction entre la pointe de l'AFM et la surface de l'échantillon, en fonction de la distance. Lorsque la pointe est loin de l'échantillon, l'interaction est nulle. Elle devient attractive quand elle est proche, puis répulsive quand elle la touche. La zone A (en bleu) représente la zone de faible oscillation du monde non-contact. La zone B (en rouge) représente la zone d'oscillation importante du contact intermittent. Adapté de[11]

tion avec la pointe modifie le résonateur et donc sa fréquence et son amplitude de résonance. Le signal détecté et gardé constant par la boucle de rétroaction peut être la phase, l'amplitude ou plus rarement la fréquence.

Dans le **mode non-contact**, la pointe est gardée dans la zone attractive de la courbe d'interaction (partie A sur la figure 7), et les oscillations sont faibles, en dessous de 10 nm[11]. Le signal détecté est le plus souvent la phase de l'oscillation. Ce mode peut être très sensible, mais son principal inconvénient est qu'il subit l'influence de la couche de contamination (souvent d'eau) qui se dépose sur l'échantillon en atmosphère non contrôlée, et qui modifie la topographie de la surface. Par ailleurs, on peut utiliser une détection en fréquence (modulation de fréquence à l'aide d'une boucle à verrouillage de phase), qui permet d'atteindre la résolution atomique[12, 13], en particulier sous vide.

Le **mode contact intermittent ou *tapping*** est le plus couramment utilisé. Ici, la pointe oscille avec de grandes amplitudes (10 à 100 nm[10]) et parcourt à la fois la zone répulsive et attractive de l'interaction ((partie B sur la figure 7)). L'avantage principal est qu'à l'instar du mode contact, l'observation n'est pas perturbée par la couche de contamination éventuelle. Cependant, ce contact intervient sans endommager les surfaces fragiles, car l'interaction entre la pointe et l'échantillon n'est que verticale. La détection et la rétroaction sont réalisées sur l'amplitude de l'oscillation.

Autres modes Des modes d'imagerie plus spécifiques existent également. Certains sont mécaniques, par exemple la *Friction Force Microscopy* évoquée plus haut, en observant uniquement les forces latérales lors d'un passage en mode contact, pouvant créer des contrastes de matériaux plutôt que de topographie.

En modifiant les pointes (revêtement métallique conducteur et/ou magnétique), et en mesurant d'autres signaux, des caractéristiques différant de la topographie pure peuvent être imagées. Par exemple, le C-AFM (*Conductive AFM*) mesure le courant traversant la pointe après une polarisation. La *Magnetic Force Microscopy* détecte quant à elle les champs magnétiques, et l'*Electric Force Microscopy* les champs électriques. Deux passages de la pointe sont réalisés, l'un au contact de l'échantillon et un à quelques dizaines de nanomètres de distance, afin de distinguer les interactions à courte ou longue portée qui entrent en jeu dans le signal détecté.

L'AFM peut également être utilisé en milieu liquide, cette configuration étant particulièrement pratiquée pour l'observation des échantillons biologiques.

Technologie et instrumentation

Le premier levier AFM consistait en un petit diamant collé sur une feuille d'or[8]. Aujourd'hui, les leviers et pointes sont fabriqués de façon solidaire, par des procédés VLSI classiques tels que la gravure anisotrope du silicium et la gravure ionique. D'autres techniques de gravure physiques et chimiques peuvent être utilisées pour réduire la taille de l'apex, qui a une incidence directe sur la résolution de l'appareil. Les pointes peuvent également être recouvertes d'un film mince conducteur (or, platine/or) pour réaliser des mesures électriques, un film magnétique comme le cobalt-nickel, ou pour améliorer les propriétés mécaniques (diamant). Les pointes peuvent également être fonctionnalisées à l'aide de molécules organiques pour réaliser des études d'interactions moléculaires.

Les mouvements grossiers du levier sont réalisés par des moteurs mécaniques classiques, tandis que les mouvements fins proviennent d'un actionnement piézoélectrique. La calibration de ces actionneurs est primordiale et à refaire régulièrement.

L'AFM est donc un outil particulièrement versatile et utile. Son principal inconvénient reste la lenteur d'acquisition d'images, qui peut prendre plusieurs minutes. Cependant, l'AFM à haute vitesse est un domaine en plein essor, que ce soit au niveau de l'instrumentation (augmentation de la bande passante pour améliorer la vitesse de la boucle de rétroaction) ou en utilisant des réseaux de pointe pour observer des zones plus larges[15]. Ceci a permis par exemple d'observer des phénomènes biologiques dynamiques avec une résolution temporelle de l'ordre de 0,1 secondes[16].

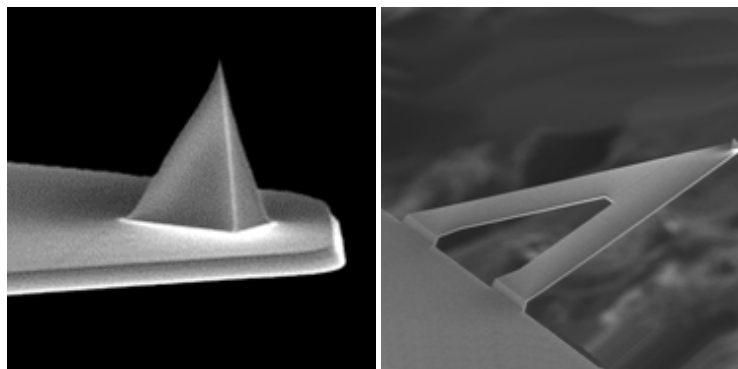


FIGURE 8 – Levier et pointe ScanAsyst-Air de Bruker utilisés dans le cadre de ces travaux. A gauche, la pointe (de hauteur de 2,5 à 8 μm). A droite, le levier (d'épaisseur 0,65 μm), dont la forme triangulaire permet de réduire les effets de torsion pendant l'imagerie[14]

A.3 Microscopie à effet tunnel

La microscopie à effet tunnel a été conçue par Binnig et Rohrer en 1981[17]. Elle est historiquement la première des techniques de microscopie à champ proche, qui étudient le détail d'une surface à l'aide d'une sonde à haut facteur de forme qui la parcourt. Elle est célèbre pour son extrême résolution, de l'échelle de l'Angström (voir figure 9). Sa mise en oeuvre est complexe et coûteuse, nécessitant une enceinte sous ultra-vide, une compensation des vibrations extérieures, et une instrumentation très précise.

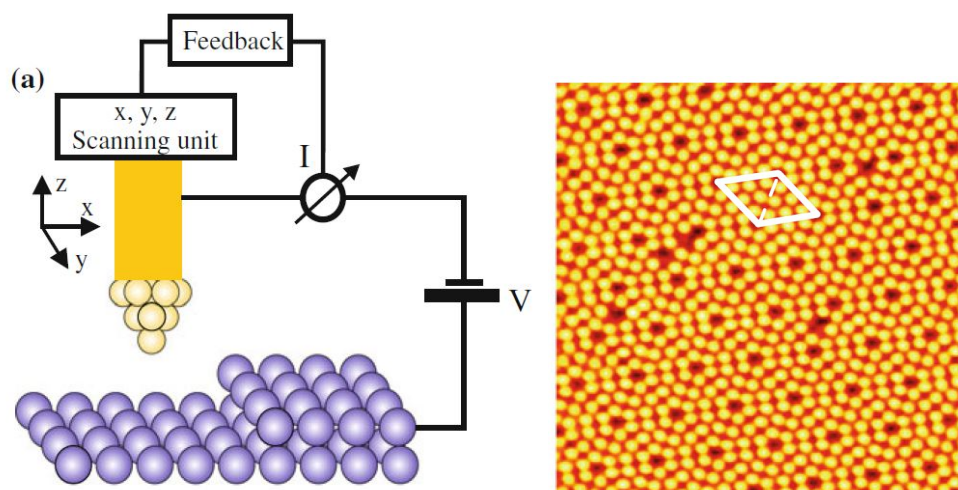


FIGURE 9 – À gauche : Principe du STM : la pointe est polarisée et on mesure le courant tunnel induit, le parcours étant contrôlé par une boucle de rétroaction. À droite : Imagerie d'atomes individuels d'une surface de Si (111) montrant le réarrangement des atomes sur ce plan, ainsi que des défauts ponctuels[10].

La pointe est polarisée, cette énergie électrique permettant à des électrons de s'arracher de la surface de l'échantillon. C'est ce qui est nommé l'effet tunnel, qui est uniquement observable à une échelle de taille quantique, typiquement moins d'1 nm. Ce phénomène résulte de la nature ondulatoire des électrons. Le comportement des électrons est prédit par sa fonction d'onde ψ , solution de l'équation de Schrödinger. Dans le cas d'un puits de potentiel unidimensionnel $U(z)$, représenté en figure 10, elle peut s'écrire :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} \psi(z) + U(z)\psi(z) = E\psi(z)$$

Où m est la masse de l'électron, E son énergie, \hbar est la constante de Planck réduite. Dans l'approximation d'un électron libre, la solution est de la forme $\psi(z) = \psi(0)e^{\pm ikz}$ où

$$k = \frac{\sqrt{2m(E - U)}}{\hbar}$$

La fonction d'onde est donc évanescence dans le vide. La probabilité de présence d'un électron étant proportionnelle à $|\psi(z)|^2$, le courant tunnel obtenu décroît exponentiellement en fonction de la taille de la jonction et la hauteur de la barrière de potentiel, ou autrement dit la distance pointe-échantillon et la nature de leurs matériaux.

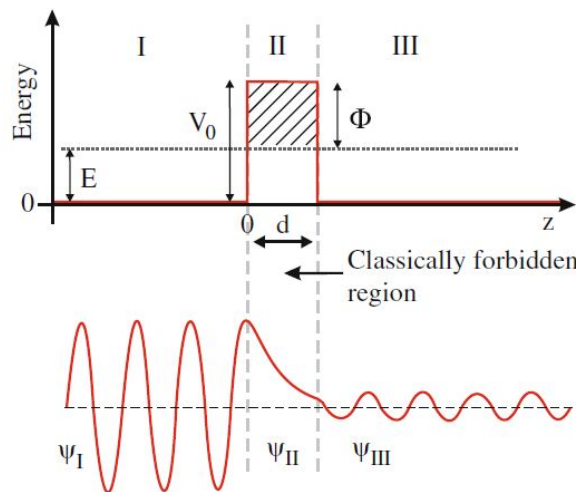


FIGURE 10 – En haut : représentation du puits de potentiel unidimensionnel pour une jonction tunnel échantillon - vide - pointe. En bas : fonction d'onde de l'électron, oscillant dans l'échantillon, puis évanescence dans le vide, puis oscillant de nouveau dans la pointe avec une amplitude réduite[10].

Ainsi, au moyen d'une boucle de rétroaction, on peut obtenir une image de la topographie de la surface. Cependant, il ne s'agit pas d'une image purement topographique car le signal dépend également de la nature chimique de l'élément observé. Le STM peut fonctionner en

mode courant constant (le mode le plus commun), ou en mode distance pointe-échantillon constante. Le courant tunnel doit par ailleurs être fortement amplifié, car il est de l'ordre de 0,01 à 10 nA.

D'autre part, la potentiométrie tunnel (STP), évoquée en 3.2.4 est un mode dérivé du STM. Dans cette technique, l'échantillon est polarisé horizontalement par une tension alternative. La pointe de mesure parcourt sa surface avec une boucle en rétroaction qui cherche à annuler le potentiel de la jonction pointe-échantillon. C'est cet offset qui constitue la tension mesurée[18]. Cette méthode est analogue à la technique 4 pointes à l'échelle tunnel. Elle permet d'imager la densité d'électrons de surface et de mesurer des phénomènes locaux de transport, tout en étant également affectée par la topographie[19].

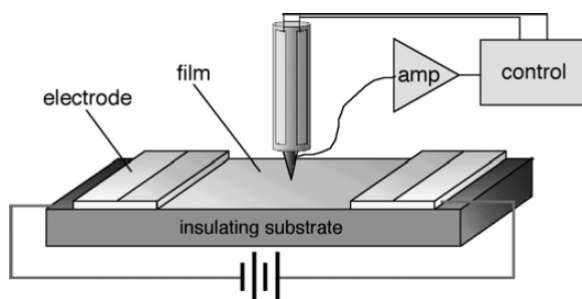


FIGURE 11 – Principe de la potentiométrie tunnel : l'échantillon est polarisé latéralement par une tension alternative. La pointe de mesure parcourt sa surface avec une boucle en rétroaction qui cherche à annuler le potentiel de la jonction pointe-échantillon. C'est cet offset qui constitue la tension mesurée[19].

Ainsi, le STM est une technique à la résolution exceptionnelle. Ce constat est mitigé par sa mise en oeuvre complexe et coûteuse, et le fait qu'elle ne puisse caractériser que des matériaux conducteurs, contrairement à l'AFM plus versatile.

B Procédé sol-gel

Les céramiques sont des matériaux associant des atomes métalliques et de non-métaux, formés historiquement par une cuisson à de très hautes températures (typiquement supérieures à 800° [20]), le frittage. Elles représentent un grand intérêt industriel notamment grâce à leurs propriétés mécaniques, optiques, d'isolation thermique et électrique, piezoélectriques, etc. Le procédé sol-gel permet de les fabriquer en solution à basse température. Il tire son nom des deux états de matière impliqués : le sol, c'est-à-dire une dispersion colloïdale dans un liquide, et le gel, un ensemble de macromolécules cohésives d'une taille comparable à celle du solvant qui les contient, et qui présente des propriétés solides.

Ebelmen est le premier à synthétiser un alkoxyde métallique et à remarquer qu'il gélifiait au contact de l'air en 1846. C'est cependant dans les années 30 que Geffcken dépose un brevet pour appliquer cette propriété à la croissance de films minces d'oxyde[21]. Le procédé se développe industriellement dans les années 1960[22].

La silice est l'un des matériaux les plus couramment synthétisés à l'aide du sol-gel, en particulier en films minces, poudres ou nanostructures très diverses (particules, sphères, tubes, fibres, piliers...[22], voir figure 13). Les précurseurs utilisés sont des alcoxysilanes, molécules comportant un atome de silicium entouré d'atomes d'oxygène reliés à des groupes d'hydrocarbures. Le précurseur le plus courant est l'orthosilicate de tétraéthyle ou TEOS (figure 12).

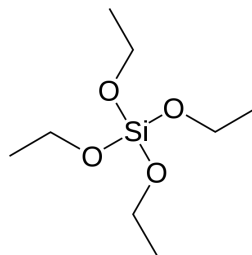


FIGURE 12 – Molécule d'orthosilicate de tétraéthyle ou TEOS[23]

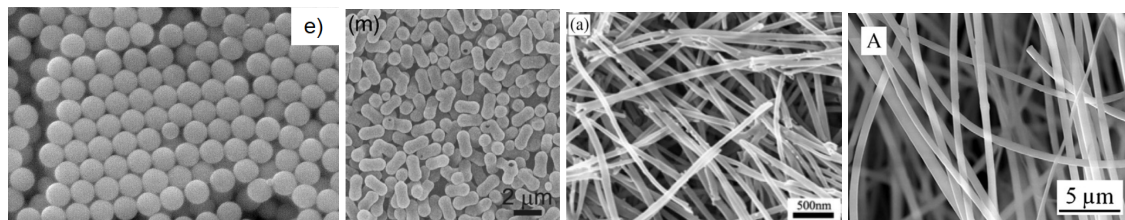
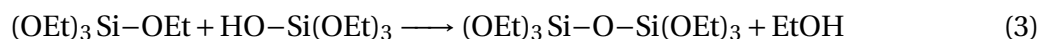
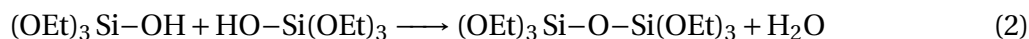
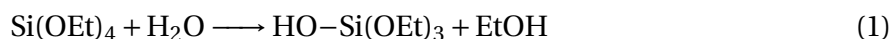


FIGURE 13 – Nanostructures de silice formées par procédé sol-gel, de gauche à droite nanosphères[24], nanoparticules creuses mésoporeuses[25], nanotubes[26] et nanofibres[27]

Les réactions suivantes interviennent dans la synthèse sol-gel de silice à partir de TEOS[21] :



La réaction (1) est l'hydrolyse du TEOS, qui réagit avec l'eau pour donner un silanol (comportant une fonction alcool -OH). Dans les conditions expérimentales de synthèse sol-gel, cette hydrolyse est incomplète. Ceci permet aux molécules de silanol de réagir entre elles, en une réaction de condensation. Cette réaction forme un pont siloxane (Si-O-Si) et peut libérer une molécule d'eau (réaction (2)) ou d'éthanol (réaction (3)). Ces réactions de condensation s'enchaînent par un processus de polymérisation. Les réactions d'hydrolyse et de condensation sont en compétition. Le contrôle des conditions expérimentales permet donc de régler la morphologie des structures produites, et par conséquent leurs propriétés, en particulier mécaniques.

Les premiers agrégats de siloxanes forment une dispersion de colloïdes dans le solvant, le sol, qui interagissent entre eux par des interactions de type van der Waals ou électrostatiques. La réaction de polymérisation regroupe ces agrégats par des liaisons covalentes jusqu'à ce que la molécule atteigne une taille similaire à celle de la solution. Sa viscosité augmente alors brusquement, elle prend un aspect solide, c'est le point de gélification.

Après le point de gélification, les réactions d'hydrolyse et de polymérisation continuent, c'est la phase de vieillissement.

Enfin, une phase de séchage permet de retirer les restes de solvants, ce qui réduit le volume obtenu. Les forces capillaires peuvent amener des contraintes mécaniques importantes et abîmer la structure. Un séchage supercritique permet de limiter ce problème et de former des aérogels. Une phase de recuit peut être ajoutée pour réduire la porosité et améliorer les propriétés mécaniques du matériau.

De nombreux paramètres doivent être optimisés pour contrôler la morphologie des films ou structures obtenus, comme la température, les solvants, cosolvants et catalyseurs, ou le temps de vieillissement. Cependant, le pH est le paramètre le plus crucial, car il détermine quelle réaction sera cinétiquement favorisée entre hydrolyse et condensation[22], les acides et les bases servant de catalyseurs. De plus, dans le cadre des nanohélices de silice évoquées dans ces travaux, les contraintes posées par le moule organique auto-assemblé limitent la variation des autres conditions de réaction[28].

C Conditions de l'EBID

C.1 Conditions générales

- Tension : 25 kV
- Mode immersion
- Courant : 43 pA
- Distance de travail : 4,2 mm

C.2 Programme de dépôt de surface

Ce programme est utilisé pour déposer les plots d'encastrement et réaliser les dépôts épais sur nanohélices.

- Overlap en X : -90%
- Overlap en Y : -90%
- Dose : 27,89 nC/ μm^2
- Volume per dose : $8 \cdot 10^6 \text{ nm}^3/\text{nC}$
- Diameter 473.8 pm
- Loop time 87,3 ms

C.3 Programme de dépôt de surface

Ce programme est utilisé pour réaliser les dépôts fins sur nanohélices.

- Overlap en X : 0%
- Overlap en Y : 0%
- Dose : 4.59 nC/ μm^2
- Volume per dose : $5 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}^3/\text{nC}$
- Diameter 473.8 pm
- Loop time 300,3 ms

D Simulation CASINO du flux électronique pendant l'EBID

Le calcul de comportement d'électrons a été réalisé sur le logiciel CASINO qui utilise la méthode de Monte-Carlo. La figure 14 montre le spectre de l'énergie d'un faisceau électronique de 25 keV à 43 pA, de 1 nm de diamètre, calculé sur 100 000 particules. 99,1% de l'énergie du faisceau traverse la surface de 10 nm d'épaisseur de SiO₂. Les pertes d'énergie sont causées par la rétrodiffusion des électrons.

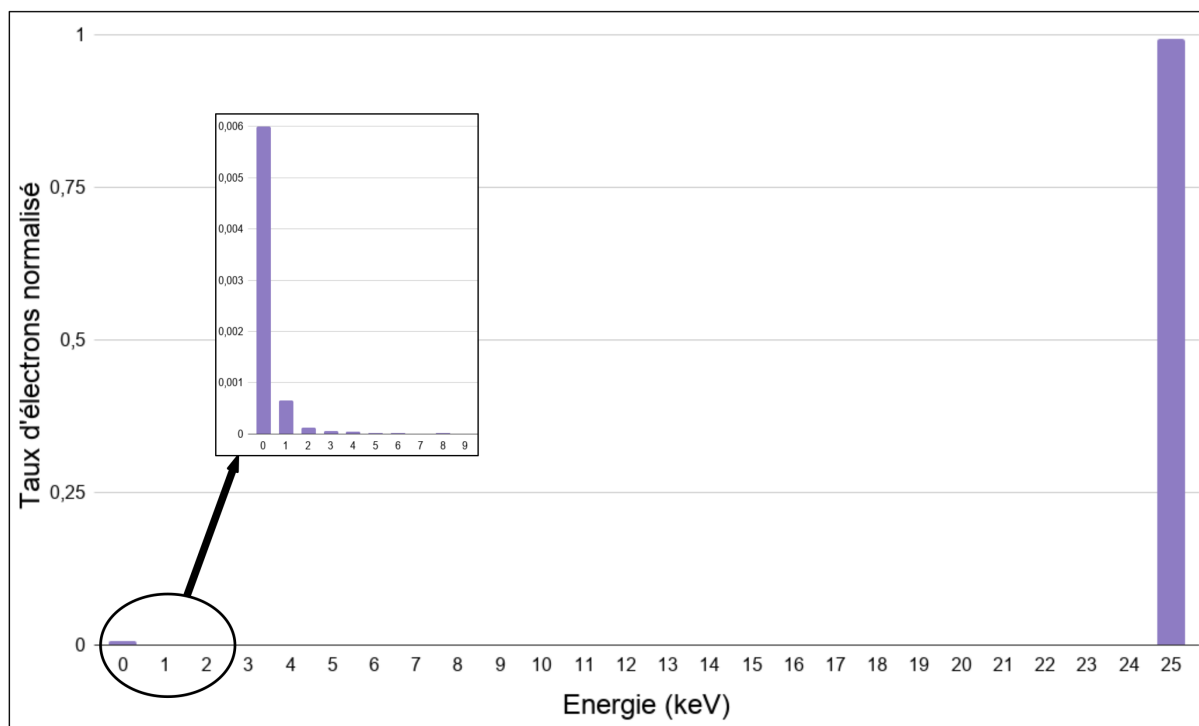


FIGURE 14 – Spectre de l'énergie de faisceau électronique transmise à travers une surface de silice de 10 nm d'épaisseur.

E Simulation COMSOL

E.1 Géométrie

La géométrie d'une nanohélice de longueur L est réalisée par l'extrusion d'un rectangle (de longueur l et de largeur e), suivant une génératrice hélicoïdale qui lui est perpendiculaire.

$$\begin{cases} x(s) = pas_h \cdot \cos(s) \\ y(s) = pas_h \cdot \sin(s) \\ z(s) = pas_v \cdot s \end{cases}$$

avec le pas horizontal défini comme $pas_h = \frac{1}{2}(D_e - e)$ où D_e est le diamètre extérieur de la nanohélice. Le pas vertical est $pas_v = \frac{L}{2\pi N}$ où N est le nombre de spires.

La couche de fonctionnalisation éventuelle est ajoutée en réalisant le balayage sur 2 rectangles au lieu d'un.

E.2 Mécanique

Les conditions limite, en particulier d'encastrement, ont été validées par une modélisation COMSOL des nanotubes. Elle a permis de comparer les fréquences de résonance issues de l'étude modale d'un modèle analytique[29].

$$f_i = \frac{\lambda_i^2}{2\pi L^2} \sqrt{\frac{EI}{m}}$$

où λ_i est un paramètre numérique, I le moment d'inertie, E le module d'Young, L la longueur du nanotube et m sa masse.

La surface sur laquelle la force de l'AFM est exercée a été testée sous plusieurs configurations : ponctuelle, elliptique et circulaire. La première donne une réponse dépendant de la densité du maillage. Le contact circulaire donne des résultats qui varient très peu selon son rayon, contrairement à la solution elliptique. C'est cette configuration qui est choisie. Afin de limiter l'influence de la densité de maillage, la raideur est calculée avec la moyenne de la déflexion sur la surface de contact.

Le calcul des domaines linéaires s'est fait en comparant la réponse de déflexion en calcul linéaire et en calcul prenant en compte la non-linéarité géométrique. Dans le calcul linéaire, les coordonnées de Lagrange X sont utilisées : les propriétés sont calculées sur la position initiale. Dans le cas de non-linéarité géométrique, les propriétés de chaque maille sont calculées sur la position déformée plutôt qu'initiale ($x = X + u$) où u est la déformation[30, 31]. Le domaine linéaire est ensuite choisi comme présentant une variation de moins de 5% entre réponse linéaire. Un exemple des déflexions calculées sur une nanohélice est donné en figure 15.

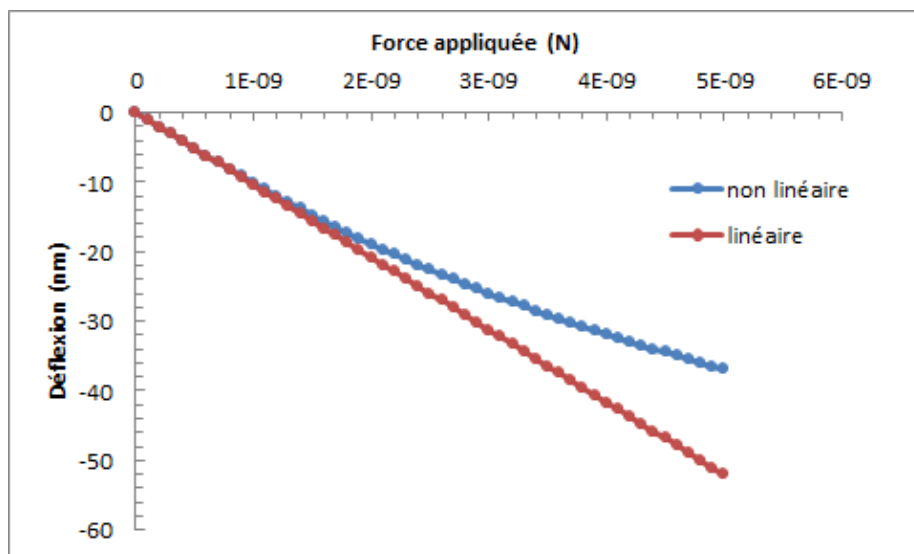


FIGURE 15 – Déflexion d’une nanohélice en fonction de la force exercée, en calcul linéaire et en appliquant la non-linéarité géométrique

E.3 Electromécanique

Ces calculs utilisent 3 modules de Comsol :

- Le module *Solid Mechanics* utilisé comme précédemment.
- Le module *Electric Currents* : le calcul des résistances électriques est réalisé en appliquant une polarisation DC de 1 V puis en intégrant la densité de courant sur une section de la couche métallique sur la nanohélice, sur l’équivalent d’un tour de spire.
- Le module *Moving Mesh* : il est utilisé afin que la déformation issue du calcul mécanique soit prise en compte dans le calcul électrique.

Les calculs doivent être faits en appliquant la non-linéarité géométrique. En effet, il n’y a pas de variation de la surface métallique en calcul linéaire.

F Microfabrication en salle blanche

F.1 Substrats avec tranchées

Substrats par gravure chimique anisotrope

Un wafer de silicium oxydé thermiquement subit une photolithographie au photorépéteur Cannon avec une résine ECI d'épaisseur $0,6 \mu\text{m}$. L'oxyde est gravé par buffer HF et sert de masque à la gravure anisotrope par solution de KOH.

Substrats par gravure sèche

Les substrats de silicium suivent une photolithographie identique. Ils sont ensuite gravés par DRIE-ICP selon les paramètres suivants :

- 300 sccm de SF_6
- 400 sccm de C_4F_8
- une pression de $P_r : 7 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$
- une puissance de plasma ICP de 2803 W
- une puissance de polarisation RF du wafer de 60 W
- un temps de gravure de 150 s

La proportion de SF_6 a été augmentée par rapport au protocole habituel de DRIE, qui permet d'obtenir un profil rectiligne. Ceci a eu pour conséquence de rendre le profil concave, en augmentant la part de gravure isotrope relativement à l'isotrope. La profondeur obtenue est de $4,5 \mu\text{m}$. La figure 16 montre le profil de gravure concave.

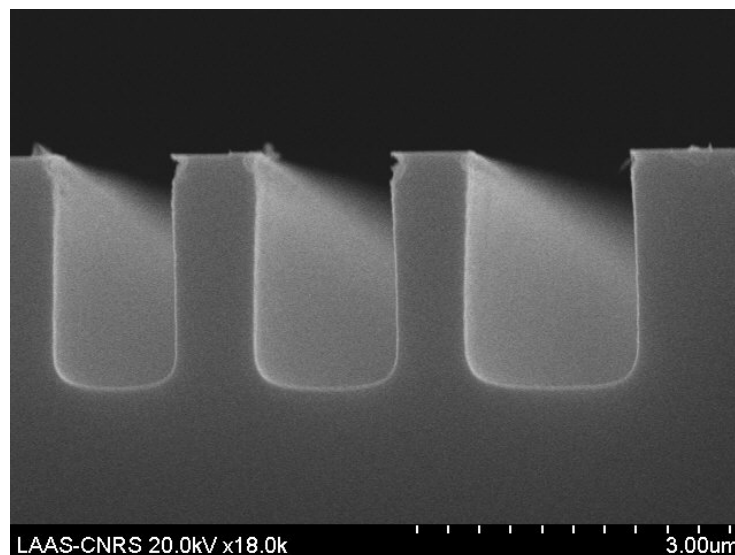


FIGURE 16 – Profil de gravure des substrats obtenus par DRIE

F.2 Substrats avec électrodes

Nous avons réalisé un lift-off à base de résine NLOF. Une variation des doses et du focus a permis de déterminer le meilleur compromis pour nos besoins en résolution submicronique. Les conditions optimales sont une dose d'exposition de 700 J/m^2 et un focus de $-0,5$. Ceci permet d'obtenir une résolution de $0,6 \mu\text{m}$.

F.3 Résonateur à nanohélice

Le résonateur à nanohélice a été conçu en utilisant les paramètres et le design d'électrodes du procédé précédent. La figure 17 résume les étapes de la fabrication en salle blanche.

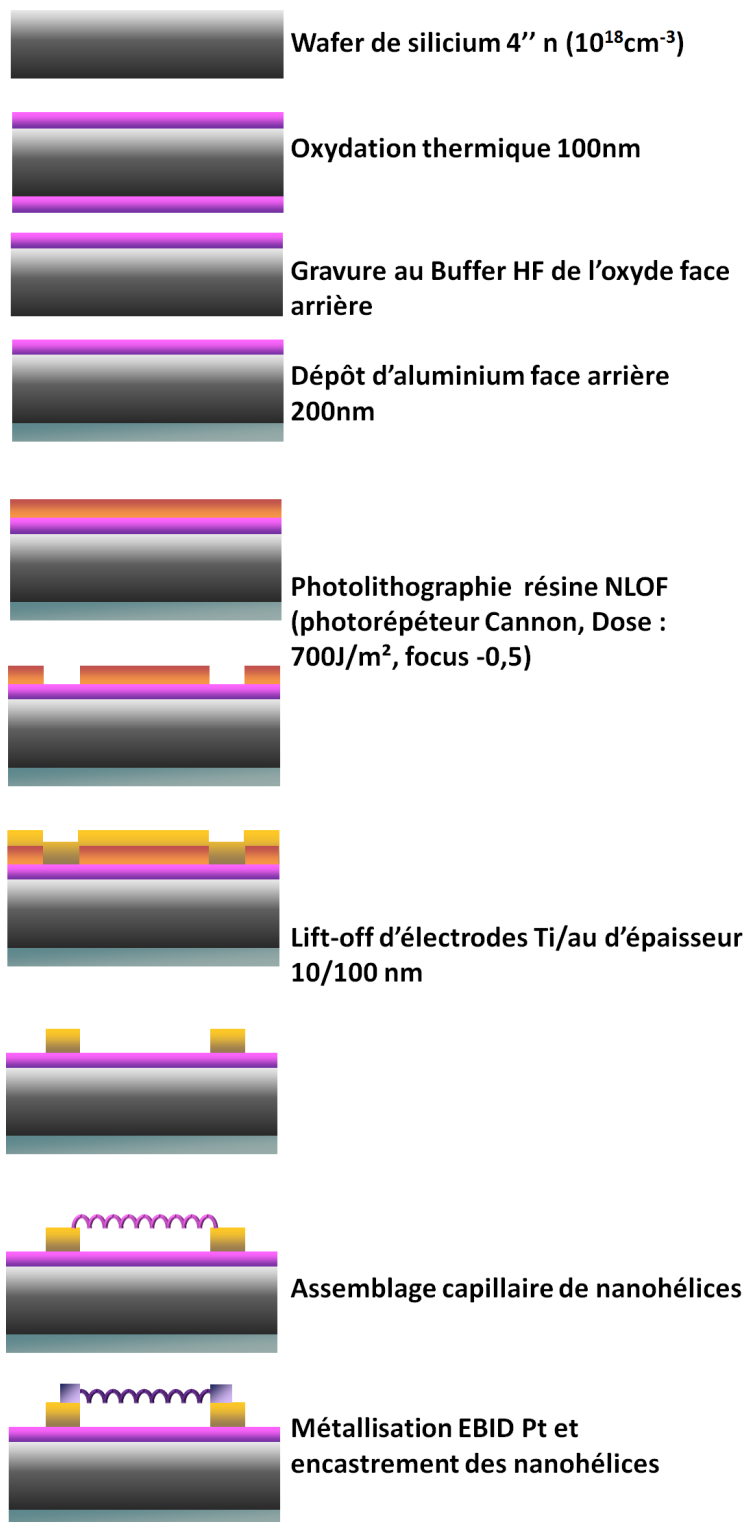


FIGURE 17 – Etapes du procédé de fabrication du résonateur

G Mesures à l'ILM

Une pointe est fixée à un diapason millimétrique commercial, typiquement utilisé en horlogerie, de fréquence de résonance connue et calibrée. Il est fixé sur un actionneur piézoélectrique, relié à une boucle de rétroaction sur la fréquence. La nanostructure est fixée à la pointe et donc au diapason par un dépôt EBID.

La raideur de la nanostructure peut être évaluée par la formule[32]

$$K_{NS} = \frac{2\Delta f K_{diapason}}{f_0}$$

où Δf est la variation de fréquence, $K_{diapason}$ la raideur du diapason et f_0 la fréquence de résonance du diapason.

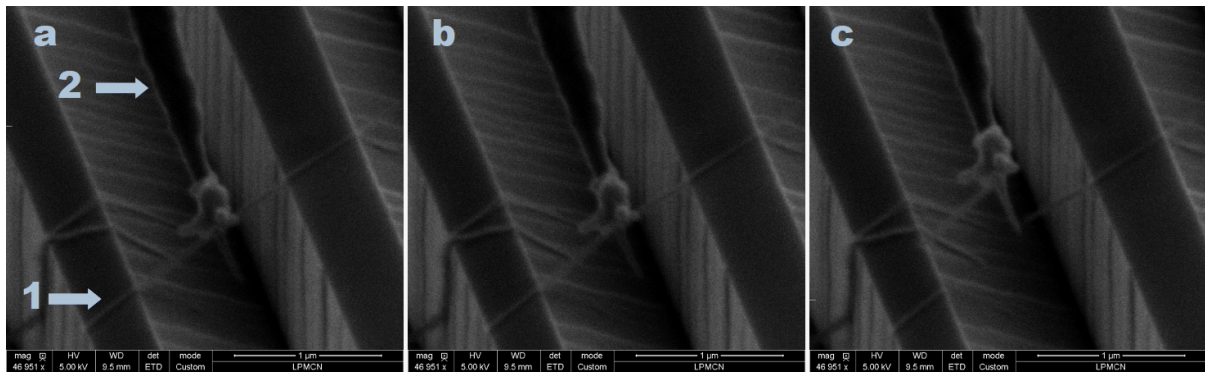


FIGURE 18 – Interaction de la pointe collée au diapason (en 2) et le nanotube (en 1) : accroche (a), puis tension (b), et enfin rupture (c)

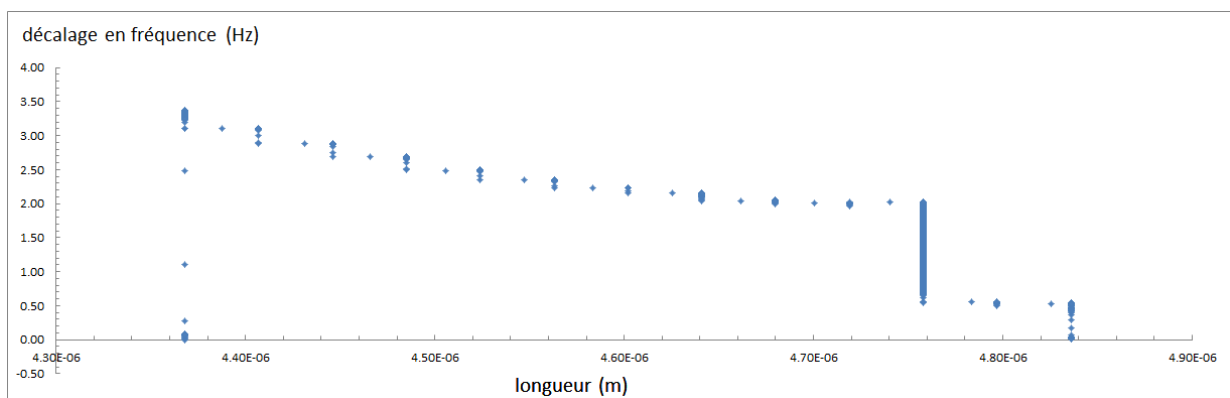


FIGURE 19 – Décalage en fréquence mesuré. Le déplacement est de la droite vers la gauche. Le premier décalage en fréquence montre l'influence du nanotube et le second sa rupture.

La mesure du décalage en fréquence permet de déterminer une raideur de 1,3 N/m.

Bibliographie

- [1] EGERTON, R. F. *Physical Principles of Electron Microscopy*. Springer US, 2005.
- [2] WILLIAMS, D. B., AND CARTER, C. B. *Transmission Electron Microscopy*. Springer US, 2009.
- [3] McMULLAN, D. Scanning electron microscopy 1928-1965. *Scanning* 17, 3 (Dec. 2006), 175–185.
- [4] LABORATOIRE DE PHYSIQUE DES SOLIDES, U. P. S. Les lentilles électroniques magnétiques : principe et fonctionnement. <https://www.stem.lps.u-psud.fr/book/export/html/227>.
- [5] WIKIMEDIA. Auteur : Gringer. Licence CC, <https://commons.wikimedia.org/>.
- [6] AMELINCKX, S., VAN DYCK, D., VAN LANDUYT, J., AND VAN TENDELOO, G., Eds. *Electron Microscopy*. Wiley, June 1997.
- [7] GOLDSTEIN, J. I., NEWBURY, D. E., ECHLIN, P., JOY, D. C., LYMAN, C. E., LIFSHIN, E., SAWYER, L., AND MICHAEL, J. R. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. Springer US, 2003.
- [8] BINNIG, G., AND QUATE, C. F. Atomic force microscope. *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986), 930–933.
- [9] ISRAELACHVILI, J. N., AND ADAMS, G. E. Direct measurement of long range forces between two mica surfaces in aqueous KNO₃ solutions. *Nature* 262, 5571 (Aug. 1976), 774–776.
- [10] VOIGTLÄNDER, B. *Scanning Probe Microscopy*. Springer Berlin Heidelberg, 2015.
- [11] EATON, P., AND WEST, P. *Atomic Force Microscopy*. Oxford University Press, 2010.
- [12] BINNIG, G., GERBER, C., STOLL, E., ALBRECHT, T. R., AND QUATE, C. F. Atomic resolution with atomic force microscope. *Europhysics Letters (EPL)* 3, 12 (jun 1987), 1281–1286.
- [13] GIESSIBL, F. J. Atomic resolution of the silicon (111)-(7x7) surface by atomic force microscopy. *Science* 267, 5194 (Jan. 1995), 68–71.
- [14] BRUKER. <http://www.brukerafmprobes.com>.
- [15] PAYTON, O. D., PICCO, L., AND SCOTT, T. B. High-speed atomic force microscopy for materials science. *International Materials Reviews* 61, 8 (June 2016), 473–494.
- [16] KODERA, N., YAMAMOTO, D., ISHIKAWA, R., AND ANDO, T. Video imaging of walking myosin V by high-speed atomic force microscopy. *Nature* 468, 7320 (Oct. 2010), 72–76.
- [17] BINNIG, G., AND ROHRER, H. Scanning tunneling microscopy. *Surface science* 126, 1-3 (1983), 236–244.
- [18] ROZLER, M., AND BEASLEY, M. R. Design and performance of a practical variable-temperature scanning tunneling potentiometry system. *Rev. Sci. Instrum.* 79, 7 (2008), 073904.
- [19] BADDORE, A. P. Scanning tunneling potentiometry: The power of STM applied to electrical transport. In *Scanning Probe Microscopy*. Springer New York, 2006, pp. 11–30.

- [20] LEFORT, P. Céramiques - caractéristiques et technologies. *Techniques de l'ingénieur* (2018).
- [21] BRINKER, C., AND SCHERER, G. *Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*. Academic Press, 1990.
- [22] LEVY, D., AND ZAYAT, M., Eds. *The Sol-Gel Handbook*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Sept. 2015.
- [23] WIKIMEDIA. Auteur : Fvasconcellos. Licence CC, <https://commons.wikimedia.org/>.
- [24] CORTÉS-ESCOBEDO, C., MUÑOZ-SALDAÑA, J., DAVID, J.-V., AND ESPINOZA-BELTRÁN, F. *Preparation of Size Controlled Nanometric Spheres of Colloidal Silica for Synthetic Opal Manufacture*, vol. 509. 03 2006, pp. 187–192.
- [25] WANG, Y., SU, X., DING, P., LU, S., AND YU, H. Shape-controlled synthesis of hollow silica colloids. *Langmuir* 29, 37 (Sept. 2013), 11575–11581.
- [26] CUNFENG, S., ZHANG, A., SHI, W., JIANG, H., AND GE, D. Functionalized silica nanotubes as affinity matrices for bilirubin removal. *Nanotechnology, IEEE Transactions on* 10 (06 2011), 626 – 631.
- [27] WEN, S., LIU, L., ZHANG, L., CHEN, Q., ZHANG, L., AND FONG, H. Hierarchical electrospun SiO₂ nanofibers containing SiO₂ nanoparticles with controllable surface-roughness and/or porosity. *Materials Letters* 64, 13 (July 2010), 1517–1520.
- [28] DEDOVETS, D. *Amphiphiles gemini cationiques : de l'auto-assemblage organique chiral aux micro- et nanomatériaux composites fonctionnels*. PhD thesis, Université de Bordeaux, 2014. dirigée par Oda, Reiko et Delville, Marie-Hélène.
- [29] BLEVINS, R. D. *Formulas for natural frequency and mode shape*. Krieger, 1979.
- [30] SÖNNERLIND, H. What is geometric nonlinearity? <https://www.comsol.com/blogs/what-is-geometric-nonlinearity/>.
- [31] COMSOL. *Comsol 4.3 Documentation*, structural mechanics module ed.
- [32] ACOSTA, J. C., HWANG, G., POLESEL-MARIS, J., AND RÉGNIER, S. A tuning fork based wide range mechanical characterization tool with nanorobotic manipulators inside a scanning electron microscope. *Rev. Sci. Instrum.* 82 (2011), 035116.