

Université de Montréal

**Étude de la déflexion électrochimique de micro-leviers  
fonctionnalisés d'une monocouche auto-assemblée  
électroactive**

par

Catherine Castonguay

Département de chimie, Université de Montréal

Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures et postdoctorales  
en vue de l'obtention du grade de maîtrise ès sciences (M.Sc.) en chimie

Juin 2018

© Catherine Castonguay, 2018

## Résumé

Les monocouches auto-assemblées (*self-assembled monolayers* ou SAMs) chimisorbées sur des substrats métalliques peuvent réagir en changeant leurs propriétés physicochimiques lors de l'application d'un potentiel électrique. Les alcanethiols possédant un groupement fonctionnel terminal redox sont d'excellents candidats pour la préparation de plateformes électroactives sur des électrodes d'or. Les SAMs qui possèdent le ferrocène comme groupement terminal permettent d'obtenir des surfaces modèles, ayant des propriétés électrochimiques stables et réversibles. Dans le cadre de ce projet de recherche, les monocouches auto-assemblées de ferrocénylalcane-thiolates sur substrats d'or sont utilisées en tant que plateformes électrosensibles et plusieurs méthodes de caractérisation ont été utilisées.

L'objectif de ce projet de recherche est d'étudier l'effet de la longueur de chaîne et l'ordre dans une monocouche auto-assemblée. Pour ce faire, la caractérisation de la surface a été effectuée par différentes méthodes (AFM, IR, électrochimie et TOF-SIMS) et la déflexion des micro-leviers fonctionnalisés de ferrocénylalcane-thiolates a été étudiée. Les micro-leviers sont des dispositifs microélectromécaniques (MEMS) simples, ayant la capacité de réagir via un mouvement de déflexion suite à une perturbation physique ou chimique qui induit un changement de stress de surface. L'appariement de l'anion, soit le  $\text{ClO}_4^-$ , suite à l'oxydation du ferrocène en ferrocénium, induit un changement de stress de surface compressif et où il a été possible d'observer trois tendances. La première tendance observée est la comparaison du changement de stress de surface entre les alcanethiols ayant un groupement terminal ferrocène avec les *n*-alcanethiols (thiols inertes). Ceci permet d'observer qu'à des potentiels positifs, la déflexion des alcanethiolates provient de la perméabilité des anions à l'intérieur de la monocouche. Le deuxième phénomène observé est l'effet de l'électrolyte. Ainsi, l'influence de la nature du contre-ion, soit le cation de l'électrolyte, et celle de la concentration en électrolyte ont été analysées. Le troisième phénomène est l'influence de la longueur de la chaîne des ferrocénylalcane-thiols sur le changement du stress de surface. Ces tendances permettront d'évaluer l'utilisation des micro-leviers dans diverses domaines.

**Mots-clés :** Micro-levier, électrochimie, monocouche auto-assemblée, ferrocénylalcane-thiols, stress de surface.

## Abstract

Self-assembled monolayers (SAMs) chemisorbed on a metallic substrate can react and change their physicochemical properties when an electric potential is applied. Alkanethiols with a redox functional end group are excellent candidates for the preparation of electroactive platforms on gold electrode. Ferrocene-terminated SAMs are a great model, whose electrochemical properties are stable and reversible. In this research project, SAMs of ferrocenylalkanethiolates on gold are used as electrochemically switchable surfaces for electroactuation.

The objective of this research project is to study the effect of chain length and order in a self-assembled monolayer. To do this, surface characterization by different methods (AFM, IR, electrochemistry and TOF-SIMS) and the deflection of microcantilevers functionalized with ferrocenylalkanethiolate are studied. Microcantilevers are simple microelectromechanical devices (MEMS), with the ability to react by a movement to a physical or chemical disturbance that induces a surface change. The pairing of the anion of the electrolyte,  $\text{ClO}_4^-$ , following ferrocene oxidation to ferrocenium, which induces a change in compressive surface stress and where three phenomena have been observed. The first phenomenon is the comparison of the surface change between the alkanethiols with a ferrocene terminal group and the *n*-alkanethiols (inert thiols). This allows to observe at positive potentials, the deflection observed for the alkanethiolates comes from the permeability of the anions inside the monolayer. The second phenomenon is the effect of the electrolyte. The trend observed is the influence of the nature of the counter-ion, the cation of the electrolyte, and the influence of the concentration for the electrolyte. The third phenomenon is the influence of the chain length of the ferrocenylalkanethiols chain on the surface stress change. These trends will evaluate the use of micro-levers in different fields.

**Keywords** : Microcantilever, electrochemistry, self-assembled monolayer, ferrocenylalkanethiols, surface stress.

# Table des matières

Résumé.....	i
Abstract.....	ii
Table des matières.....	iii
Liste des tableaux.....	v
Liste des figures .....	vi
Liste des abréviations.....	x
Remerciements.....	xii
Chapitre I: Introduction.....	1
1.1 Les monocouches auto-assemblées.....	2
1.1.1 La préparation d'une SAM d'alcanethiolates .....	4
1.1.2 La structure des thiolates sur l'or .....	6
1.1.3 Les défauts dans les SAMs .....	8
1.1.4 Les monocouches auto-assemblées de ferrocénylcanethiolates.....	9
1.2 L'électrochimie de monocouches auto-assemblées.....	11
1.2.1 La voltampérométrie cyclique .....	13
1.2.2 La voltampérométrie cyclique pour les espèces redox adsorbées en surface .....	15
1.2.3 La voltampérométrie cyclique pour la caractérisation des SAMs de ferrocénylcanethiolates .....	18
1.3 Les micro-leviers .....	21
1.3.1 Les modes d'opération des micro-leviers.....	23
1.3.2 Le stress de surface .....	26
1.3.3 Calibration des micro-leviers.....	29
1.3.4 Les limites de l'utilisation des micro-leviers.....	29
1.4 Les objectifs de recherche.....	30
Chapitre II: Partie expérimentale .....	33
2.1 Synthèse des ferrocénylcanethiolates.....	33

2.2 Préparation des substrats.....	34
2.2.1 Nettoyage des substrats.....	34
2.2.2 Évaporation des métaux.....	34
2.2.3 Nettoyage de la verrerie.....	35
2.2.4 Préparation des monocouches auto-assemblées.....	35
2.3 Préparation des solutions électrolytiques.....	36
2.4 Mesures électrochimiques sur micro-leviers .....	36
2.5 Caractérisation des surfaces.....	37
2.5.1 Microscopie à force atomique.....	37
2.5.2 Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (TOF-SIMS) .....	38
2.5.3 Spectroscopie infrarouge en mode de réflexion totale atténuée à angle rasant .....	38
Chapitre III: Résultats et discussion .....	40
3.1 Caractérisation de la surface fonctionnalisée des micro-leviers.....	40
3.1.1 Analyses topographiques par AFM .....	40
3.1.2 Analyses par spectroscopie infrarouge .....	44
3.1.3 Analyses électrochimiques.....	47
3.1.4 Analyses des espèces présentes en surface du micro-levier par TOF-SIMS.....	52
3.2 Étude de la déflexion de micro-leviers fonctionnalisés d'une monocouche auto-assemblée .....	54
3.2.1 Comparaison d'une SAM ayant un groupement terminal électroactif versus inerte	55
3.2.2 Effet de l'électrolyte sur la déflexion du micro-levier .....	60
3.2.3 Influence de la longueur de la chaîne alkyle.....	67
Chapitre IV: Conclusion et perspectives.....	74
4.1 Résumé.....	74
4.2 Perspectives.....	75
4.3 Applications .....	76
Bibliographie.....	

## Liste des tableaux

Tableau 3.1 : Analyse de SAMs d'alcanethiolates et de ferrocénylalkanethiolates par GATR-IR.....	46
Tableau 3.2 : Capacitance pour différentes longueurs de chaînes de ferrocénylalkanethiolates (FcC <sub>n</sub> SAu).....	70

## Liste des figures

<b>Figure 1.1</b> : Schématisation des trois groupements distincts du surfactant actif d'une SAM. ...	2
<b>Figure 1.2</b> : Illustration de la préparation d'une SAM d'alcanethiolates par la technique d'adsorption passive sur un substrat recouvert d'une couche d'or. ....	4
<b>Figure 1.3</b> : Représentation schématique de l'arrangement d'une SAM d'alcanethiolates sur Au(111). Les cercles jaunes représentent les atomes d'or, alors que les cercles orange représentent les atomes de soufre. Le losange rouge représente la maille conventionnelle de Au(111). Le losange bleu représente la maille conventionnelle des atomes de soufre, dont les paramètres de mailles sont $a = b = 4,97 \text{ \AA}$ et $\gamma = 120^\circ$ (angle entre a et b), en accordance avec la structure $(3 \times 3)R30^\circ$ . Le rectangle représente la superstructure de type $c(4 \times 2)$ . Figure inspirée de la référence 23. ....	7
<b>Figure 1.4</b> : Schéma d'une chaîne d'alcanethiolate adsorbée sur une surface d'or dans la conformation <i>trans</i> . L'angle $\alpha$ représente l'angle d'inclinaison de la chaîne alkyle alors que l'angle $\beta$ représente l'angle de torsion. Figure inspirée de la référence 25. ....	8
<b>Figure 1.5</b> : Représentation des différents types de défauts (intrinsèques et extrinsèques) et leurs impacts sur une SAM d'alcanethiolates. Figure modifiée de la référence 1. ....	9
<b>Figure 1.6</b> : Comparaison de l'effet de la présence ou de l'absence du groupement ferrocène sur l'inclinaison des chaînes d'alcanethiolates adsorbées sur l'or. Pour un alcanethiolate, la valeur de $\phi_1$ est de $\sim 25\text{-}30^\circ$ et de $46 \pm 5^\circ$ pour les ferrocénylalcanethiolates. Figure inspirée de la référence 38. ....	11
<b>Figure 1.7</b> : Schéma général d'une cellule électrochimique à trois électrodes. ....	12
<b>Figure 1.8</b> : Voltampérométrie à balayage linéaire. (A) Potentiel anodique $E$ appliqué en fonction du temps $t$ . $E_i$ correspond au potentiel appliqué initialement lorsque $t = 0$ et $E_f$ est le potentiel final appliqué. (B) Tracé du courant $i$ en fonction du potentiel $E$ appliqué. Figure inspirée de la référence 47. ....	14
<b>Figure 1.9</b> : Voltampérométrie cyclique. (A) Potentiel anodique appliqué $E$ en fonction du temps $t$ . $E_\lambda$ correspond à la fin du balayage linéaire de la réaction d'oxydation et au début du second balayage linéaire pour la réaction de réduction. (B) Tracé du courant $i$ en fonction du	

potentiel appliqué $E$ correspondant au voltampérogramme cyclique. Figure inspirée de la référence 47.....	14
<b>Figure 1.10:</b> Exemple d'un voltampérogramme cyclique d'une espèce redox adsorbée à la surface d'une électrode. Il s'agit du cas idéal d'adsorption (isotherme de Langmuir) où toutes les espèces se retrouvent dans un environnement équivalent et il y a aucune interaction entre les molécules adsorbées. ....	17
<b>Figure 1.11:</b> Schématisation du processus d'appariement ionique des groupements ferrocéniums et réorientation moléculaire. Image inspirée de la référence <sup>55</sup> . ....	20
<b>Figure 1.12:</b> (A) Exemple de voltampérogramme cyclique de $\text{Fc}(\text{CH}_2)_{12}\text{SAu}$ dans une solution électrolytique de 1 M $\text{HClO}_4$ à 10 mV/s. (B) Illustration d'une SAM de $\text{Fc}(\text{CH}_2)_{12}\text{SAu}$ contenant des défauts de surface. ....	21
<b>Figure 1.13:</b> Photo d'une série de micro-leviers utilisée en AFM. Dans le cadre de ce projet de recherche, le micro-levier rectangulaire (B) est utilisé. ....	22
<b>Figure 1.14:</b> Modes d'opération des capteurs à base de micro-leviers. (A) Mode dynamique, (B) Mode bimétallique. (C, D) Modes statiques ou mode du changement de stress de surface. Figure inspirée de la référence 62. ....	23
<b>Figure 1.15:</b> Schématisation de la mesure de déflexion verticale d'un micro-levier par la méthode optique. Schéma inspirée de la référence 65. ....	25
<b>Figure 1.16 :</b> État de l'ionisation de l'acide mercaptohexadécanoïque dans différents régimes de pH. La courbe en verte représente l'attraction entre les ponts H, en rouge la répulsion de la force de Coulomb et en bleu, les interactions résultantes. Figure inspirée de la référence <sup>88</sup> ...	31
<b>Figure 2.1:</b> Schématisation du montage expérimental permettant de mesurer la déflexion électrochimique des micro-leviers. Figure inspirée de la référence 93. ....	37
<b>Figure 3.1 :</b> Image AFM de la surface de la puce d'un micro-levier recouvert d'une couche d'or. Mode <i>tapping</i> dans l'air à température ambiante. ....	41
<b>Figure 3.2 :</b> Image AFM de la surface de la puce d'un micro-levier recouvert d'or et fonctionnalisée d'une SAM de (A) $\text{C}_6\text{SAu}$ et (B) $\text{C}_{12}\text{SAu}$ . Mode <i>tapping</i> dans l'air à température ambiante. ....	42
<b>Figure 3.3 :</b> Image AFM de la surface de la puce d'un micro-levier recouvert d'or et fonctionnalisée d'une SAM de (A) $\text{FcC}_6\text{SAu}$ et (B) $\text{FcC}_{12}\text{SAu}$ . Mode <i>tapping</i> dans l'air à température ambiante. ....	43



<b>Figure 3.4</b> : Spectre infrarouge en mode de réflexion totale atténuée à angle rasant (GATR-IR) de <i>n</i> -alcanethiolates sur un substrat d'or. ....	45
<b>Figure 3.5</b> : Spectre infrarouge en mode de réflexion total atténuée à angle rasant (GATR-IR) de ferrocénylcanethiolates sur un substrat d'or. ....	47
<b>Figure 3.6</b> : Voltampérogramme cyclique de micro-leviers recouverts d'or fonctionnalisés d'une SAM de FcC <sub>6</sub> SAu (bleu), de FcC <sub>12</sub> SAu (rouge) et de FcC <sub>16</sub> SAu (violet) dans une solution aqueuse de 100 mM de NaClO <sub>4</sub> et 10 mM de HClO <sub>4</sub> . Vitesse de balayage = 10 mV/s. ....	49
<b>Figure 3.7</b> : Voltampérogrammes cycliques de micro-leviers recouverts d'or et fonctionnalisés de SAM de (A) C <sub>6</sub> SAu et FcC <sub>6</sub> SAu (B) C <sub>12</sub> SAu et FcC <sub>12</sub> SAu et (C) C <sub>16</sub> SAu et FcC <sub>16</sub> SAu dans une solution aqueuse de 1 M de HClO <sub>4</sub> pour les alcanethiolates et de 100 mM de NaClO <sub>4</sub> et 10 mM de HClO <sub>4</sub> pour les ferrocénylcanethiolates. Vitesse de balayage = 10 mV/s. ....	51
<b>Figure 3.8</b> : Cartographie TOF-SIMS d'une SAM de FcC <sub>12</sub> SAu adsorbée à la surface d'un micro-levier. Les espèces analysées sont indiquées au-dessus de chaque image. ....	53
<b>Figure 3.9</b> : Cartographie TOF-SIMS d'une SAM de C <sub>12</sub> SAu adsorbée à la surface d'un micro-levier. Les espèces analysées sont indiquées au-dessus de chaque image. ....	53
<b>Figure 3.10</b> : Le courant <i>I</i> (rouge) et la déflexion $\Delta z$ du micro-levier correspondante (noir) en fonction du temps lors de l'application d'un potentiel linéaire cyclique d'une SAM de FcC <sub>12</sub> SAu, entre -100 et 700 mV (vs Ag/AgCl), dans une solution de 100 mM NaClO <sub>4</sub> et de 10 mM HClO <sub>4</sub> . ....	55
<b>Figure 3.11</b> : Voltammogrammes cycliques du courant ( <i>I</i> , axe à gauche, ligne) et le changement du stress de surface ( $\Delta\sigma$ , axe à droite, points) de micro-leviers fonctionnalisés de monocouches auto-assemblées de C <sub>6</sub> SAu, C <sub>12</sub> SAu et C <sub>16</sub> SAu dans 1,0 M HClO <sub>4</sub> . Vitesse de balayage = 10 mV/s. Les flèches représentent le début de la déflexion du micro-levier. ....	56
<b>Figure 3.12</b> : Courant <i>I</i> (ligne) et le changement de stress de surface $\Delta\sigma$ (pointillé) en fonction du potentiel <i>E</i> des micro-leviers fonctionnalisés de (A) C <sub>6</sub> SAu (noir) et FcC <sub>6</sub> SAu (bleu) et (B) C <sub>12</sub> SAu (noir) et FcC <sub>12</sub> SAu (rouge). Vitesse de balayage de 10 mV/s dans une solution électrolytique de 1 M HClO <sub>4</sub> . ....	59
<b>Figure 3.13</b> : (A) Potentiel standard apparent $E^{0'}$ et (B) changement du stress de surface $\Delta\sigma$ d'une SAM de FcC <sub>12</sub> SAu en fonction de la mobilité du cation provenant de l'électrolyte. Les concentrations en électrolytes sont de 100 mM pour LiClO <sub>4</sub> , NaClO <sub>4</sub> et HClO <sub>4</sub> . Les valeurs et	

les barres d'erreur correspondent à la moyenne et à l'écart-type d'au moins dix micro-leviers différents pour le  $\text{Li}^+$  (noir), le  $\text{Na}^+$  (rouge) et  $\text{H}^+$  (bleu). La ligne pointillée représente la moyenne..... 62

**Figure 3.14 :** Potentiel standard apparent  $E^{o'}$  en fonction du logarithme de la concentration molaire de  $\text{HClO}_4$  pour des monocouches de  $\text{FcC}_6\text{SAu}$  (carrés, bleu) et de  $\text{FcC}_{12}\text{SAu}$  (cercle, rouge). La valeur de la pente ( $m$ ) est identifiée pour chacune des droites. La vitesse de balayage est de 10 mV/s. .... 64

**Figure 3.15 :** Courant  $I$  (ligne noire) et le changement de stress correspondant  $\Delta\sigma$  (cercles) versus le potentiel  $E$  des monocouches auto-assemblées de (A)  $\text{FcC}_6\text{SAu}$  et (B)  $\text{FcC}_{12}\text{SAu}$  pour différentes concentrations de  $\text{HClO}_4$ . La vitesse de balayage est de 10 mV/s. .... 65

**Figure 3.16 :** Changement du stress de surface  $\Delta\sigma$  au potentiel anodique maximal en fonction de la concentration de  $\text{HClO}_4$ . Les carrés bleus et les cercles rouges représentent respectivement les SAMs de  $\text{FcC}_6\text{SAu}$  et  $\text{FcC}_{12}\text{SAu}$ . Les valeurs et les barres d'erreur correspondent à la moyenne et à l'écart-type d'au moins dix micro-leviers différents. Les voltampérogrammes cycliques du courant  $I$  en fonction du potentiel  $E$  pour des micro-leviers fonctionnalisés de  $\text{FcC}_6\text{SAu}$  (bleu) et  $\text{FcC}_{12}\text{SAu}$  (rouge), dont les concentrations de  $\text{HClO}_4$  sont de 1 mM et 1 M. Les flèches sur le VC représentent le potentiel maximal utilisé pour déterminer le  $\Delta\sigma$ ..... 67

**Figure 3.17 :** Potentiel standard apparent  $E^{o'}$  en fonction de la longueur de la chaîne de la SAM de  $\text{FcC}_n\text{SAu}$  dans une solution électrolytique de 100 mM  $\text{NaClO}_4$  et 10 mM  $\text{HClO}_4$ . Les valeurs ainsi que les barres d'erreur représentent la moyenne et la déviation standard d'au moins dix micro-leviers différents. Les lignes représentent les moyennes pour les différents pics. .... 69

**Figure 3.18 :** Représentation de la perméabilité des anions qui est possible lorsque la SAM est plus désordonnée comme dans le cas du  $\text{FcC}_6\text{SAu}$  (gauche), mais qui ne l'est pas pour le  $\text{FcC}_{12}\text{SAu}$  (droite). .... 71

**Figure 3.19 :** Changement du stress de surface  $\Delta\sigma$  en fonction de la longueur de la chaîne de la SAM de  $\text{FcC}_n\text{SAu}$  dans une solution électrolytique de 100 mM  $\text{NaClO}_4$  et 10 mM  $\text{HClO}_4$ . Les points et les barres d'erreur représentent la moyenne et la déviation standard d'au moins dix micro-leviers différents..... 72

## Liste des abréviations

A	Aire de l'électrode
AFM	Microscopie à force atomique ( <i>cf. Atomic Force Microscopy</i> )
ATR-IR	Spectroscopie infrarouge en mode de réflexion totale atténuée
$C_i$	Capacité électrique au courant $i$
$C_nSH$	Alcanethiol
CV	Voltampérogramme cyclique
$e^-$	Électron
$E^o$	Potentiel standard apparent
Fc / Fc <sup>+</sup>	Ferrocène / Ferrocénium
FcSTMC <sub>n</sub> SAu	Ferrocénylalcanehtiolate adsorbé sur substrat d'or
$i$	Courant
$k$	Constante de raideur du micro-levier
nm	Nanomètre
PSD	Détecteur de position ( <i>cf. Position Sensing Device</i> )
$Q$	Charge associée à l'oxydoréduction
QCM	Microbalance à cristal de quartz ( <i>cf. Quartz Microbalance</i> )
RMN	Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire
RMS	Facteur de rugosité ( <i>cf. root-mean-square</i> )
SAM	Monocouche auto-assemblée ( <i>cf. Self-Assembled Monolayer</i> )
STM	Microscopie à effet tunnel ( <i>cf. Scanning Tunneling Microscopy</i> )
TOF-SIMS	Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol
X <sup>-</sup>	Anion
Å	Angstrom
$\Delta E_{fwhm}$	Largeur du pic à la mi-hauteur
$\Delta E_p$	Différence de potentiel entre le pic anodique et cathodique
$\Delta\sigma$	Changement de stress de surface
$\Delta z$	Déflexion du micro-levier
$v_s / v_a$	Bande d'élongation symétrique et asymétrique

*« Quand on ne sait pas, on ne se pose pas trop de questions,  
mais quand on commence à disposer d'un début d'explication,  
on veut à tout prix tout savoir, tout comprendre. »*

***Bernard Werber***

## Remerciements

Je voudrais tout d'abord remercier la professeure Antonella Badia pour m'avoir donné l'opportunité d'être dans son groupe de recherche. Merci de m'avoir appris ce qu'est la rigueur scientifique.

Merci à Eric Dionne pour son immense aide dans ce projet de recherche, sans quoi, il n'aurait pas été possible d'être aussi efficace (je n'oublierai jamais notre record de dix-neuf micro-leviers en une journée!). Je tiens à remercier Violeta Toader pour la synthèse et la caractérisation des ferrocénylalkanethiolates. Merci à tous les autres membres du groupe: Olga Borozenko, Kim-Ly Nguyễn, Natyvella Umuhire, Adeline Lafon, Souryvanh Nirasay ainsi que tous les stagiaires.

Merci à mes collègues du PJAB pour toutes ces conversations quotidiennes dans les couloirs, qui m'ont permis de rester motivée. Derrière vos facettes de scientifique, il y a de très belles personnalités et celles-ci vous mèneront tous très loin. De plus, un trio d'enfer a été créé au début de mon baccalauréat, grâce à Rémi Vachon et Audrey Laventure. À trois, on a pu s'encourager, se motiver et partager de nombreux moments importants dans nos vies.

Je voudrais également remercier grandement ma famille. Merci à mes parents, Christiane et Sylvain, ainsi qu'à mon frère Anthony et ma sœur Sarah. Sans leurs appuis, leurs supports et l'amour inconditionnel que j'ai reçus quotidiennement, je ne serais pas la femme que je suis aujourd'hui. Merci à ma grand-maman Céline qui a toujours su croire en ses petits-enfants. Merci à Andréanne et Stéphanie, de véritables amies sur qui je peux toujours compter, dans les bons moments, comme dans les plus difficiles. Merci à vous tous de m'avoir toujours encouragé.

# Chapitre I: Introduction

La nanoscience correspond à l'étude des objets et des systèmes ayant au moins une dimension de l'ordre d'un à cent nanomètres. La taille des objets étudiés varie entre la taille d'une grosse molécule jusqu'à la taille des structures utilisées dans les microtechnologies fabriquées à l'aide de la photolithographie.<sup>1</sup> À ces tailles, les nanosystèmes présentent des comportements physiques intéressants, basés sur les phénomènes quantiques, tels que le confinement des électrons,<sup>2</sup> les effets optiques en champ proche,<sup>3</sup> l'enchevêtrement quantique,<sup>4</sup> l'effet tunnel<sup>5,6</sup> et le transport balistique.<sup>7</sup> Les monocouches auto-assemblées sont des nanostructures en deux dimensions.

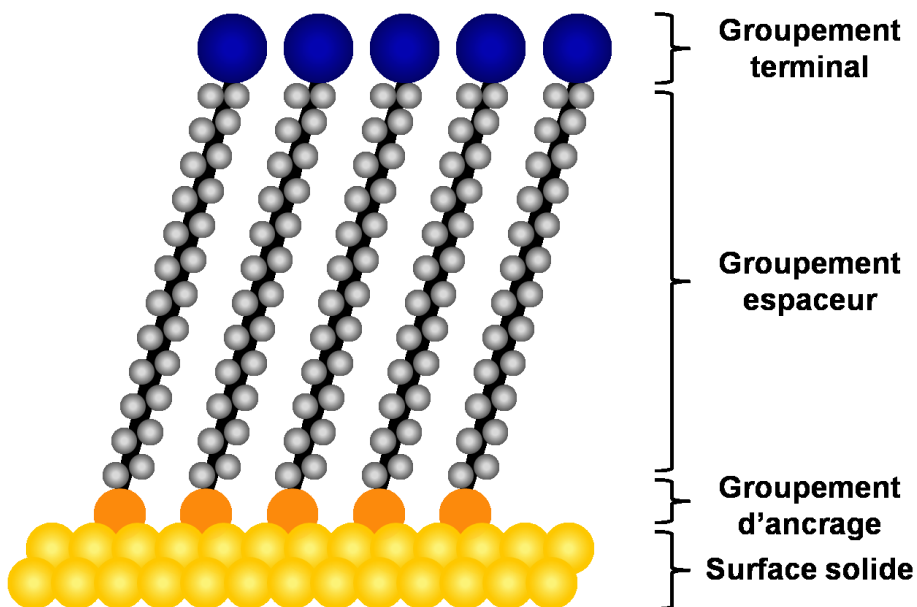
La structure et la composition chimique à l'intérieur d'un objet macroscopique déterminent les propriétés physiques. Par contre, les atomes ou les molécules se retrouvant à la surface d'un certain matériau ont un environnement différent que ceux qui se retrouvent dans la masse. Ainsi, les propriétés physiques telles que les énergies libres, les états électroniques, la réactivité, la mobilité et les structures seront différentes.<sup>8,9</sup> De cette façon, les nanostructures qui possèdent un rapport élevé de l'aire de surface par volume dépendent majoritairement de leurs surfaces et de l'environnement où elles se retrouvent.

La chimie a ainsi un rôle important dans le développement de la nanoscience, notamment pour les surfaces des métaux, ainsi que les oxydes métalliques. En effet, l'un des problèmes majeurs de ces surfaces est l'adsorption de composés organiques non désirés, causant une modification des propriétés aux interfaces. Ces composés organiques peuvent jouer le rôle d'une barrière contre l'agrégation, diminuer la réactivité des atomes se retrouvant à la surface ou alors jouer le rôle d'un film isolant électriquement, ce qui peut grandement influencer la stabilité des nanostructures métalliques ainsi que les oxydes métalliques.<sup>1</sup> Les surfaces recouvertes de composés organiques indésirables ne présentent pas des fonctionnalités chimiques spécifiques et n'ont pas des propriétés physiques reproductibles comme la conductivité, la mouillabilité ou encore la résistance à la corrosion. Pour cette raison, les monocouches auto-assemblées (SAMs) permettent de protéger les métaux, les oxydes métalliques ainsi que les semi-conducteurs.

## 1.1 Les monocouches auto-assemblées

Les SAMs sont définies comme étant un assemblage moléculaire ordonné, en deux dimensions, formé par l'adsorption d'un surfactant actif sur une surface solide.<sup>10</sup> Ce surfactant actif, correspondant à une molécule ou un ligand, qui forme la SAM, est constitué de trois groupements distincts (Figure 1.1):

- 1) Un groupement d'ancrage : Ce groupement a une très grande affinité spécifique pour la surface solide. De plus, ce groupement permet de déplacer les composés organiques indésirables sur la surface.
- 2) Un groupement espaceur : Ce groupement, habituellement constitué de chaînes alcanes, permet de déterminer l'épaisseur de la monocouche, habituellement de 1 à 3 nm. Celui-ci est essentiel pour l'organisation moléculaire de la SAM grâce aux interactions de type van der Waals.
- 3) Un groupement terminal : Ce groupement chimique fonctionnel détermine les propriétés physico-chimiques de la surface et détermine l'organisation moléculaire de la SAM.

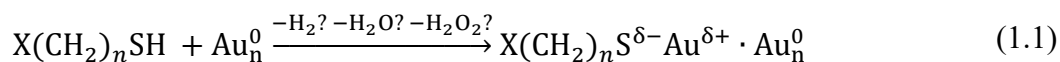


**Figure 1.1** : Schématisation des trois groupements distincts du surfactant actif d'une SAM.

Les SAMs ont beaucoup été étudiées pour leurs propriétés intéressantes, mais particulièrement dans les domaines de la technologie et des nanosciences. En 1983, les premières expériences réalisées par Nuzzo *et coll.*<sup>11</sup> ont démontré la capacité des thiols de se chimisorber spontanément sur l'or. Les premiers articles scientifiques sur les SAMs ont mis l'accent sur les assemblages formés par l'adsorption des composés organosoufrés, en solution ou en phase vapeur, sur des substrats métalliques, plus particulièrement sur l'or et l'argent.<sup>11-13</sup> Ceci est expliqué par le fait que ces composés ont une très grande affinité pour les métaux nobles, tels que l'argent, l'or, le cuivre, le palladium et le platine.<sup>10</sup> Cette réaction d'adsorption est causée par plusieurs facteurs thermodynamiques, tels que la baisse de l'énergie libre de la surface du métal. Les composés organosoufrés permettent de générer des surfaces organiques, bien définies, avec des fonctionnalités chimiques désirées grâce au groupement fonctionnel qui peuvent être modifiées, si désirées, si elles se retrouvent aux interfaces.<sup>14</sup>

L'or est la surface métallique la plus utilisée puisqu'il est facile à sublimer afin de former des films minces. Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour le déposer, telles que l'évaporation ohmique, la déposition physique en phase vapeur, la pulvérisation cathodique, l'électrodéposition ou la formation de nanoparticules.<sup>1</sup> L'or est un métal inerte, ce qui fait en sorte qu'il est très stable puisqu'il s'oxyde très difficilement.

Parmi les composés organosoufrés, les alcanethiolates, HS(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>X, où *n* représente le nombre de groupement méthylène (-CH<sub>2</sub>-) et X représente le groupement fonctionnel de la chaîne alcane (e.g. -CH<sub>3</sub>, -OH, -COOH), ont été énormément utilisés, particulièrement sur l'or. Des expériences en spectroscopie de photoélectrons ont confirmé que l'atome de soufre subit une réduction et devient un groupement thiolate en acquérant une charge d'environ -0,2*e*, ce qui confère à la liaison S-Au un caractère covalent important.<sup>15</sup> Ce type de liaison a la capacité de subir des conditions extrêmes (température, solvant, pH et de potentiel appliqué dont la plage de stabilité est d'environ -1,0 V à 0,6 V vs. Ag/AgCl en solution aqueuse)<sup>1</sup>, selon la réaction suivante<sup>16, 17</sup> :

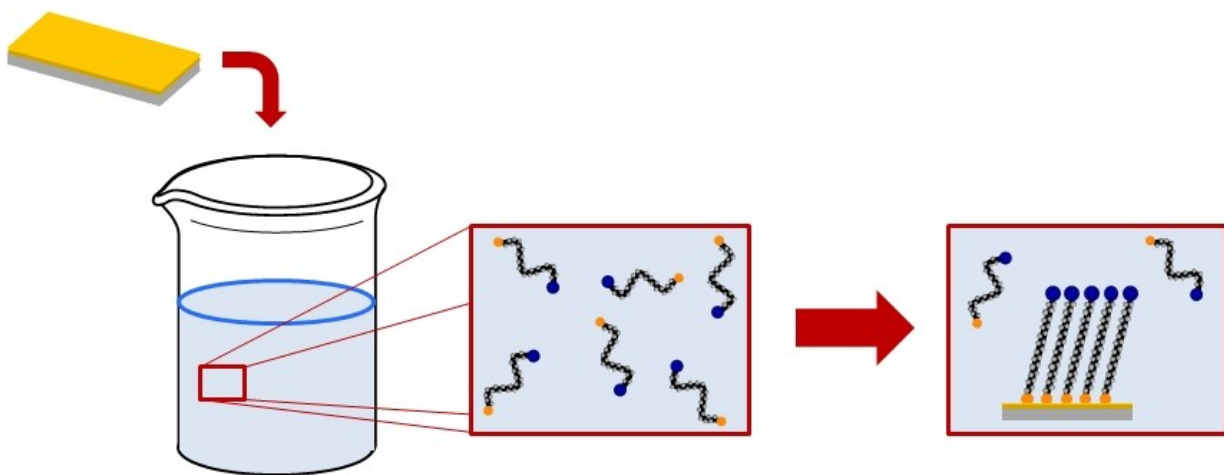




### 1.1.1 La préparation d'une SAM d'alkanethiolates

Plusieurs méthodes sont utilisées pour la préparation de SAMs sur un substrat métallique.<sup>1</sup> L'une des méthodes populaires pour la préparation des SAMs d'alkanethiolates est la technique d'adsorption passive sur un substrat recouvert d'or. Le principal avantage d'utiliser cette méthode de préparation est la compatibilité avec plusieurs techniques analytiques, comme la résonance des plasmons de surface, la microbalance à quartz, la microscopie à sonde locale ainsi que l'électrochimie.

La technique d'adsorption passive consiste à immerger le substrat métallique fraîchement préparé et nettoyé dans une solution diluée en thiols dans l'éthanol (environ 1-10 mM). La durée de l'immersion est de douze à dix-huit heures, puisqu'il s'agit de la procédure optimisée où le processus de réorganisation, qui est très lent, permet d'obtenir une SAM dense, minimisant les défauts et permettant la préparation de SAMs reproductibles. Une fois la monocouche formée, la SAM est retirée de la solution, rincée avec le solvant utilisé et elle est séchée par un jet d'azote ou d'argon.



**Figure 1.2** : Illustration de la préparation d'une SAM d'alkanethiolates par la technique d'adsorption passive sur un substrat recouvert d'une couche d'or.

Plusieurs facteurs expérimentaux peuvent influencer la structure à l'intérieur de la monocouche ainsi que la vitesse de la formation de la SAM, soit la nature du solvant, la température, la concentration en thiols, le temps d'immersion, la pureté du substrat, la

concentration en oxygène dans la solution, la propreté du substrat ainsi que la longueur de la chaîne alcane.

Plusieurs solvants sont utilisés pour diluer les alcanethiols, permettant de former des SAMs d'alcanethiolates, tels que l'éthanol, le tétrahydrofurane, le diméthylformamide, l'acétonitrile, le cyclooctane et le toluène ; tous permettant d'avoir une densité de paquetage intéressante et une bonne mouillabilité.<sup>14</sup> Par contre, le solvant le plus utilisé pour la préparation des SAMs est l'éthanol, puisqu'il peut dissoudre une grande variété d'alcanethiols ayant des degrés de polarité et des longueurs de chaînes alkyles différents. De plus, ce solvant est peu coûteux, a une très grande pureté et a une faible toxicité.<sup>1</sup>

Une augmentation de la température de la solution d'incubation favorise la cinétique d'adsorption des alcanethiols sur le substrat et réduit la quantité de défauts se retrouvant à la surface.<sup>18,19</sup> Les impuretés peuvent ainsi être éliminées tout comme les molécules de solvants physisorbés se retrouvant sur la surface métallique. Une augmentation de la température de la solution permet l'obtention de plus larges domaines très bien ordonnés, diminuant ainsi le nombre d'endroits inoccupés et le nombre de défauts dans la SAM.<sup>19</sup> Malgré les avantages que présentent l'augmentation de la température, la technique d'adsorption passive se fait à température ambiante afin d'éviter la désintégration du groupement fonctionnel.

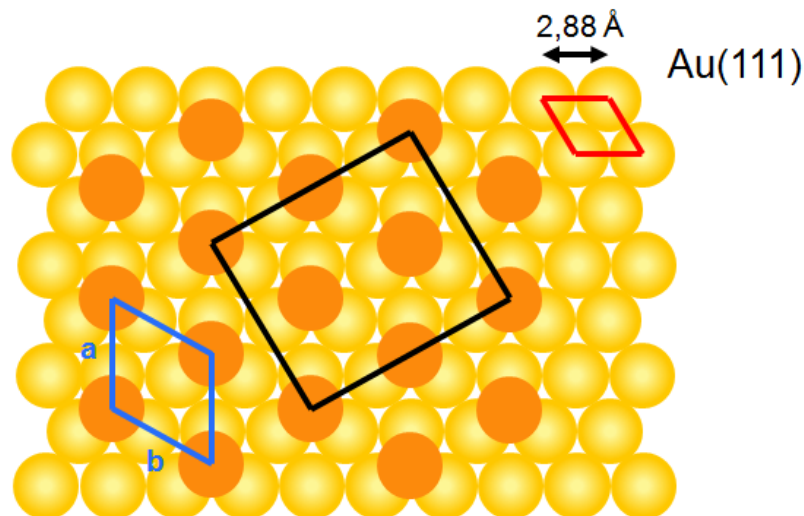
La concentration des thiols en solution ainsi que le temps d'incubation peuvent influencer la qualité de la SAM. De façon générale, la densité des thiolates se retrouvant sur un substrat d'or est  $\sim 4,2 \times 10^{14}$  molécules/cm<sup>2</sup>. La concentration minimum afin d'obtenir une SAM dense est de  $\sim 1$   $\mu$ M.<sup>20</sup> Lorsque les concentrations sont très diluées, les SAMs contiennent plus d'impuretés et ont des propriétés physiques très différentes et non reproductibles,<sup>14</sup> puisque les alcanethiols doivent diffuser sur une plus longue distance afin de s'adsorber sur l'or. Plusieurs preuves expérimentales et spectroscopiques ont permis de déterminer qu'une concentration d'environ 1 mM de *n*-alcanethiols permettait d'avoir des propriétés physiques reproductibles lorsque la durée de l'incubation est d'environ 12 à 18 heures.

Le temps d'incubation influence de manière directe la structure de la SAM. En effet, elle peut continuer d'évoluer lorsque le temps d'incubation est supérieur à quelques jours ( $\sim 7$ -

10 jours), ce qui peut être utile pour quelques applications. Cette évolution de la SAM est expliquée par la cinétique de formation des SAMs qui se fait en deux étapes. Au tout début de l'immersion du substrat dans la solution d'incubation, les interactions de van der Waals permettent une physisorption, soit une adsorption rapide, où la structure obtenue est désorganisée (de type liquide étendue). Lentement, la monocouche se réarrange afin de se rendre vers un état liquide cristallin, si la chaîne alcane est suffisamment longue, typiquement  $n > 10$ . Ce phénomène de réarrangement, causé par la désadsorption ou le réarrangement des thiols, permet l'obtention d'une nanostructure bidimensionnelle de haute densité.<sup>21</sup>

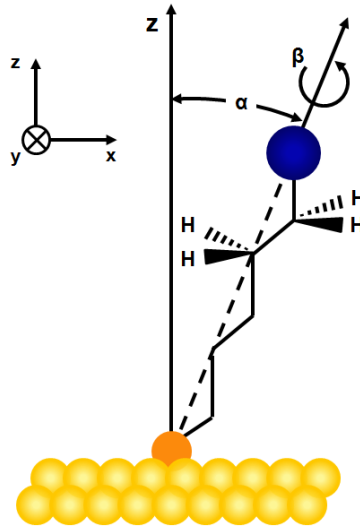
### 1.1.2 La structure des thiolates sur l'or

Les méthodes de caractérisation par spectroscopie, microscopie et par diffraction ont permis l'étude des structures des SAMs. Parmi toutes ces techniques, la microscopie à effet tunnel (STM) a permis de comprendre l'organisation structurale ainsi que le processus d'assemblage de la SAM, puisque cette technique permet d'analyser ce qui se passe au niveau atomique et moléculaire.<sup>22</sup> La STM a permis de démontrer la morphologie des SAMs de *n*-alcanethiolates sur Au(111). Les atomes de soufre ont une forte tendance à s'adsorber dans le creux formé par trois atomes d'or,<sup>22</sup> correspondant au site de liaison le plus stable. La Figure 1.3 représente le site permettant de former un réseau hexagonal<sup>23</sup> où la maille élémentaire est de  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  (où *R* = rotation).<sup>20</sup> Lorsque la SAM est très bien ordonnée et très dense, la densité maximale que peut avoir les *n*-alcanethiolates sur l'or est de  $7,5 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> ou alors 4,5 molécules/nm<sup>2</sup>, ce qui correspond à un espacement de 4,97 Å entre deux atomes de soufre. Ceci permet alors de déterminer que l'aire moléculaire est de 21,6 Å<sup>2</sup>. De plus, cet arrangement donne à la monocouche un niveau d'organisation secondaire, correspondant à une superstructure de type  $c(4 \times 2)$ .<sup>23</sup>



**Figure 1.3 :** Représentation schématique de l'arrangement d'une SAM d'alkanethiolates sur Au(111). Les cercles jaunes représentent les atomes d'or, alors que les cercles orange représentent les atomes de soufre. Le losange rouge représente la maille conventionnelle de Au(111). Le losange bleu représente la maille conventionnelle des atomes de soufre, dont les paramètres de mailles sont  $a = b = 4,97 \text{ \AA}$  et  $\gamma = 120^\circ$  (angle entre  $a$  et  $b$ ), en accord avec la structure  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ . Le rectangle représente la superstructure de type  $c(4 \times 2)$ . Figure inspirée de la référence 23.

Les interactions entre les chaînes alcanes des thiolates contribuent à la formation de la SAM, où chaque unité  $\text{CH}_2$  permet une stabilisation de  $\sim 1,5$  à  $2 \text{ kcal/mol}$ . Afin de maximiser les interactions de van der Waals,<sup>24</sup> ainsi que les liaisons hydrogène (s'il y a lieu), les chaînes alcanes entre  $9 \leq n \leq 21$  sont inclinées de  $\sim 25\text{-}30^\circ$  par rapport à la normale de la surface. Cette inclinaison a été déterminée par les études de Nuzzo *et coll.* en IR,<sup>25</sup> mais également par des études en Raman.<sup>26</sup> Cet angle d'inclinaison ne dépend pas du groupement terminal, du moins lorsque ce dernier est moins large que l'espace entre les chaînes alkyles. Dans le cas où le groupement terminal est plus large que les chaînes alkyles (e.g. ferrocène, viologène, les complexes de ruthénium), l'encombrement stérique créé par le groupement fonctionnel empêche la formation d'une SAM de haute densité et introduit du désordre dans celle-ci.



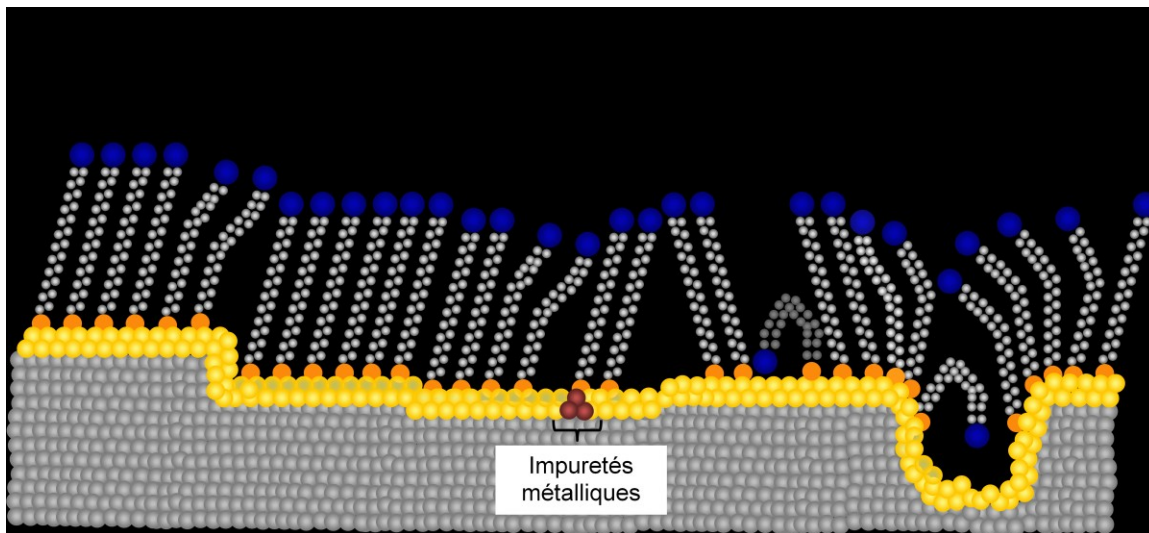
**Figure 1.4** : Schéma d'une chaîne d'alcanethiolate adsorbée sur une surface d'or dans la conformation *trans*. L'angle  $\alpha$  représente l'angle d'inclinaison de la chaîne alkyle alors que l'angle  $\beta$  représente l'angle de torsion. Figure inspirée de la référence 25.

### 1.1.3 Les défauts dans les SAMs

Les structures des SAMs, malgré le très grand ordre apporté par l'auto-assemblage, sont formées par la thermodynamique et comportent quelques défauts. Ces défauts sont à la fois intrinsèques et extrinsèques. En effet, plusieurs facteurs externes, comme la propriété du substrat, les méthodes de préparation des substrats choisies, la pureté des solutions des adsorbants, sont responsables des défauts dans la SAM, mais plusieurs autres sont causés par les différentes phases de formation de la SAM qui est un système thermodynamique complexe.

Les substrats utilisés pour la formation des SAMs ont plusieurs défauts structuraux. L'or polycristallin, un substrat de choix pour ses nombreux avantages, possède des terrasses comme structure atomique. Ces terrasses ont des grosseurs différentes où les grains comportent des irrégularités au niveau structural, comme les frontières entre les grains et les différents îlots formés. Ainsi, les études STM ont permis d'affirmer que les différentes densités des marches atomiques des substrats métalliques ont un impact sur la structure et les défauts de la SAM.<sup>22</sup> Par contre, il est possible de contrôler partiellement les défauts de la surface de

l'or, par exemple via la méthode de préparation du film d'or. En effet, l'évaporation ohmique permet d'obtenir des grains d'or de taille supérieure et une surface moins rugueuse que par la méthode de pulvérisation.<sup>27</sup>



**Figure 1.5 :** Représentation des différents types de défauts (intrinsèques et extrinsèques) et leurs impacts sur une SAM d'alkanethiolates. Figure modifiée de la référence 1.

### 1.1.4 Les monocouches auto-assemblées de ferrocénylalkanethiolates

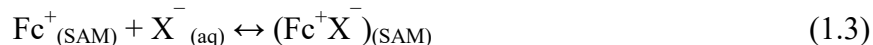
Les surfaces qui ont la capacité de répondre au stimulus externe permettent de développer des surfaces ayant des propriétés commutables. Pour les études des processus biologiques, de la photosynthèse artificielle, des capteurs et de l'électronique moléculaire, les monocouches contenant un groupement électroactif sont utilisées.<sup>28</sup> Dans ce sens, les monocouches ayant un groupement redox ont des propriétés gouvernées par le potentiel électrique appliqué, qui dépendent de l'état dans lequel ce groupement se retrouve (i.e. l'état oxydé ou l'état réduit).

La sonde électrochimique couramment utilisée est le groupement ferrocène, qui a été découvert en 1951 par Pauson et Kealy.<sup>29</sup> Le choix de l'utilisation d'un thiol avec un groupement terminal de ferrocène, soit les ferrocénylalkanethiols, repose sur la facilité de la synthèse, le processus réversible et rapide du transfert électronique lors du processus d'oxydoréduction du ferrocène et la stabilité électrochimique dans la plage de potentiel du

ferrocène et du ferrocénium, où la valeur du potentiel standard apparent  $E^0$  est approximativement de 0,2 V à 0,3 V vs. Ag/AgCl dans une solution aqueuse. Le ferrocène est un groupement redox formé d'un cation Fe(II) et de deux cycles aromatiques anioniques cyclopentadiényles. Lorsque le groupement ferrocène est oxydé, il passe d'un état d'oxydation Fe(II) à Fe(III), ce qui fait que l'état oxydé est chargé +1 :



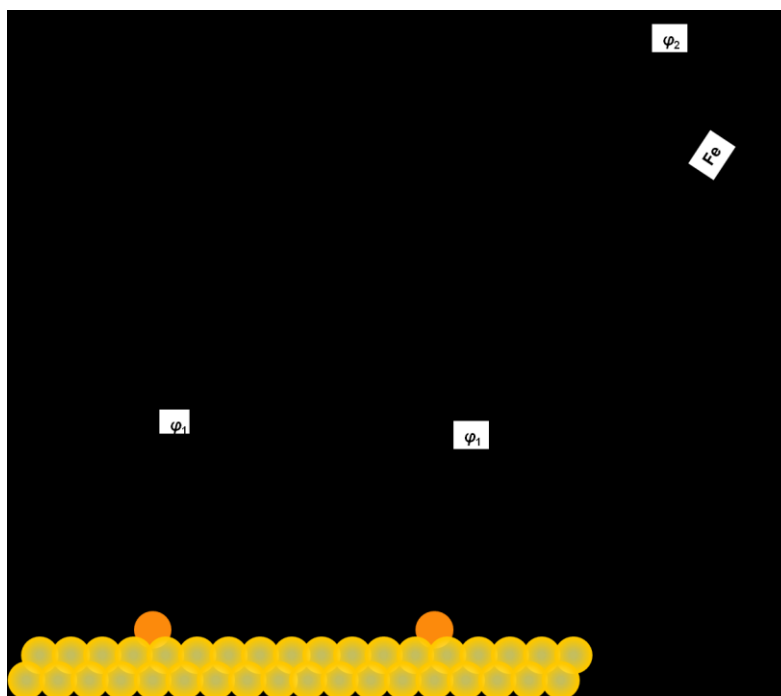
Ce transfert électronique nécessite la présence des anions et ceux-ci sont fixés à une surface solide, correspondant au phénomène d'adsorption à la surface de la SAM par un processus d'appariement d'ions :



L'appariement des anions monovalents ( $\text{X}^-$ ) avec le groupement  $\text{Fc}^+$  permet de stabiliser les charges positives créées à l'interface de la SAM et de l'environnement aqueux lors du processus d'oxydoréduction.<sup>30</sup> Cette interaction est majoritairement gouvernée par un phénomène électrostatique, mais l'efficacité de cet appariement dépend également du caractère hydrophobe de l'anion.<sup>31,32</sup> Les anions hydrophobes, tels que le  $\text{PF}_6^-$ , le  $\text{ClO}_4^-$  et le  $\text{BF}_4^-$ , se solvatent moins bien et permettent l'oxydation efficace du ferrocène,<sup>33,34</sup> comparativement aux anions hydrophiles ( $\text{NO}_3^-$  et  $\text{F}^-$ ).

Le groupement ferrocène en position terminale induit des changements structuraux importants, causés par l'encombrement stérique. En effet, la bande d'élongation asymétrique des groupements méthylènes, obtenue par des mesures STM, a démontré qu'une SAM formée de  $\text{Fc}(\text{CH}_2)_{11}\text{SAu}$  est plus désordonnée que celles formées avec de courtes chaînes alkyle ( $3 \leq n \leq 5$ ) qui est typique aux systèmes liquides.<sup>35,36</sup> Ce désordre est causé par le volume du groupement terminal de la molécule de ferrocène. En effet, en considérant que le ferrocène a un diamètre sphérique d'environ 0,66 nm,<sup>37</sup> alors que celui du groupement méthyle est de 0,46 nm, l'augmentation de volume correspond à un facteur  $\sim 2,7$ . Par contre, les analyses par STM ont démontré que les chaînes s'adsorbent toujours selon une symétrie hexagonale.<sup>36</sup> Ainsi, le recouvrement maximal pour une SAM de  $\text{Fc}(\text{CH}_2)_n\text{SAu}$  est de  $4,5 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ .<sup>37</sup>

Des mesures de spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X (*X-ray absorption near-edge structure* ou XANES) ont permis de démontrer que les chaînes alcanes ayant un groupement terminal de ferrocène ont un angle d'inclinaison ( $\varphi_1$ ) de  $45^\circ$  par rapport à la normale de la surface, alors que l'angle d'inclinaison pour les groupements ferrocènes ( $\varphi_2$ ) est de  $32^\circ$ .<sup>38</sup>



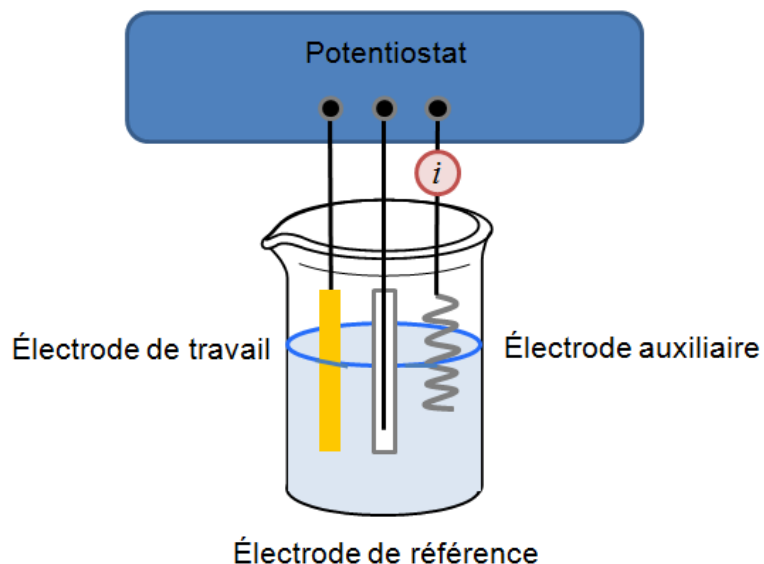
**Figure 1.6 :** Comparaison de l'effet de la présence ou de l'absence du groupement ferrocène sur l'inclinaison des chaînes d'alcanethiolates adsorbées sur l'or. Pour un alcanethiolate, la valeur de  $\varphi_1$  est de  $\sim 25-30^\circ$  et de  $46 \pm 5^\circ$  pour les ferrocénylalcanethiolates. Figure inspirée de la référence 38.

## 1.2 L'électrochimie de monocouches auto-assemblées

L'électrochimie permet de décrire les phénomènes chimiques liés aux transferts d'électrons. Les techniques d'analyse électrochimique sont très utilisées dans le milieu industriel et le milieu académique puisqu'elles sont simples, peu coûteuses et que les résultats sont faciles à analyser. Lors d'une expérience en électrochimie, une cellule électrochimique contient une solution électrolytique, soit une solution contenant un électrolyte de support, dans



laquelle est immergée trois différentes électrodes. Les électrodes nécessaires sont illustrées à la Figure 1.7 et contiennent une électrode de travail, une électrode de référence et une électrode auxiliaire.



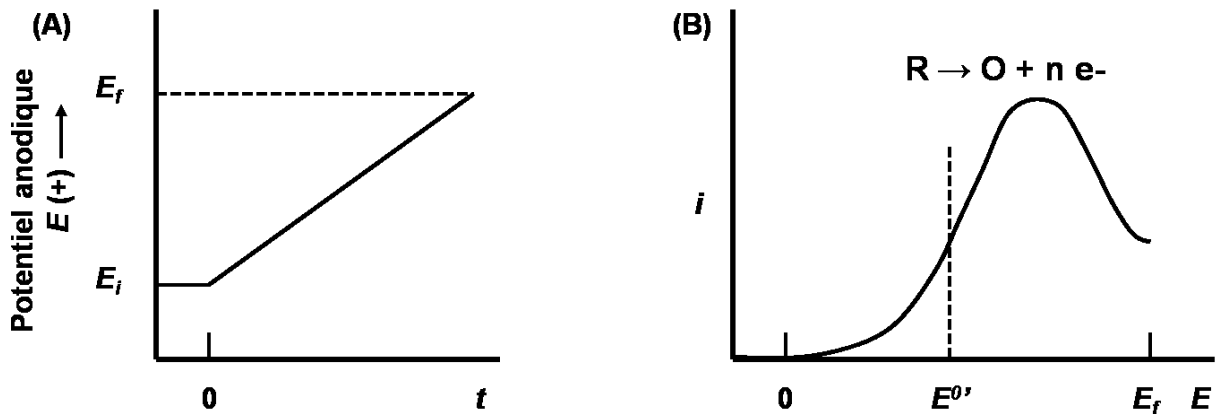
**Figure 1.7 :** Schéma général d'une cellule électrochimique à trois électrodes.

L'électrode de travail ou électrode indicatrice est le cœur du système électrochimique puisque sa surface sert de site pour le transfert d'électrons, nécessaire pour générer de l'énergie électrique. Le choix de l'électrode de travail repose sur la gamme de potentiel qui sera utilisée lors de l'expérience puisque celle-ci doit être polarisable. Habituellement, ce type d'électrode est formé de métaux nobles, tels que l'or ou le platine ou encore au mercure. Quant à l'électrode de référence, elle possède un potentiel interne qui est connu et qui est fixe. Les électrodes au calomel saturée ou encore une électrode au chlorure d'argent saturée sont régulièrement utilisées. Le potentiel est appliqué entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et les réactions d'oxydoréduction d'intérêt ont lieu à l'électrode de travail. Le courant résultant lors de l'application de ce potentiel est mesuré entre l'électrode auxiliaire et l'électrode de travail. L'électrode auxiliaire est typiquement constituée d'un fil de platine ayant une grande surface de contact. Lorsque ces trois électrodes sont branchées, il est possible de contrôler simultanément deux des trois variables de base de l'électrochimie : le courant, le potentiel et le temps.

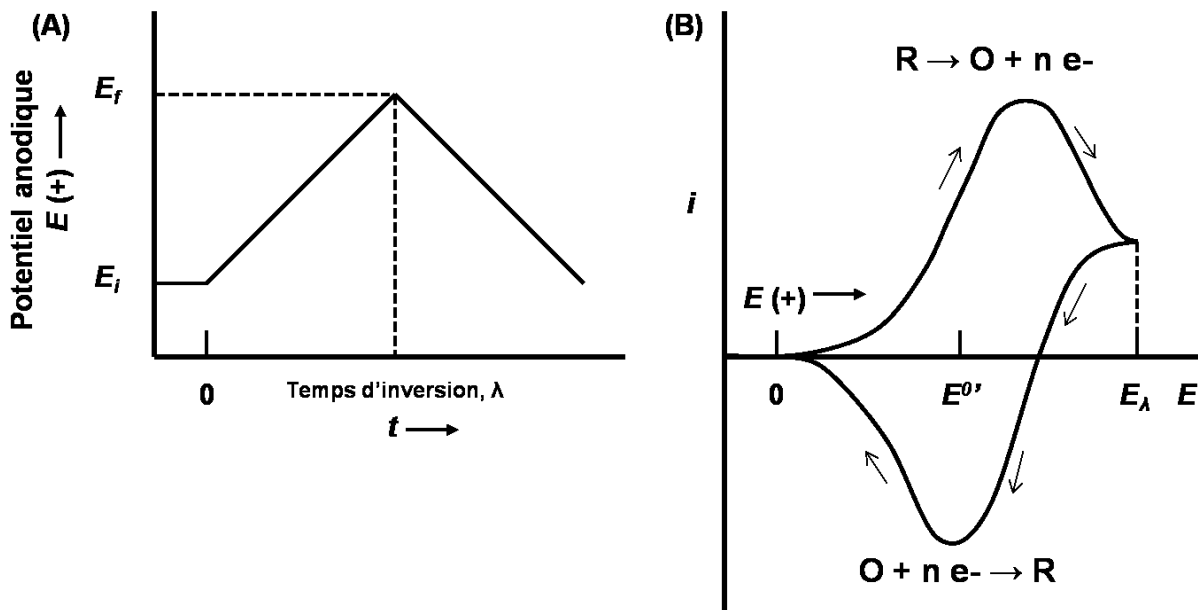
Plusieurs théories, dont la théorie de Marcus<sup>39-41</sup> et le modèle de Laviron,<sup>42</sup> ont permis de comprendre les processus du transfert électronique de surface à travers une couche diélectrique en utilisant des SAM de ferrocénylalkanethiolates. La chronoampérométrie,<sup>43,44</sup> la voltampérométrie à courant alternatif<sup>45</sup> ainsi que la voltampérométrie cyclique<sup>44,46</sup> sont des techniques électrochimiques qui ont été utilisées pour les études sur les SAMs de ferrocénylalkanethiolates, dont les longueurs des chaînes alkyles varient entre 7 et 18 atomes de carbone. Par contre, la voltampérométrie cyclique est une technique de choix pour la caractérisation des propriétés redox de ces SAMs.

### 1.2.1 La voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie consiste à balayer le potentiel appliqué à l'électrode de travail à une vitesse fixe et de mesurer le courant résultant, permettant l'étude de la cinétique et des mécanismes de processus électrochimiques. Selon les besoins, la forme de potentiel appliqué peut différer, en étant de forme carrée, en escalier, linéaire ou encore triangulaire.<sup>47</sup> Dans le cas de la voltampérométrie à balayage linéaire, un potentiel initial  $E_i$  est appliqué à l'électrode de travail et augmente jusqu'à un potentiel limite  $E_f$  selon une vitesse constante  $v$  (V/s). De cette façon, il est possible d'obtenir un voltampérogramme, soit le graphique du courant  $i$  en fonction du potentiel appliqué  $E$  (Figure 1.8). L'analyse des voltampérogrammes permet d'obtenir certaines informations sur le système étudié, tel que le nombre d'électrons échangés lors de la réaction électrochimique. Le nombre de pics présents sur le voltampérogramme permet de caractériser le nombre de réactions se produisant à l'électrode. Lorsque la réaction produite est réversible, il est possible d'utiliser la voltampérométrie cyclique. Cette méthode repose sur la voltampérométrie à balayage linéaire, mais où le potentiel appliqué à l'électrode de travail est de forme triangulaire (Figure 1.9).



**Figure 1.8 :** Voltampérométrie à balayage linéaire. (A) Potentiel anodique  $E$  appliqué en fonction du temps  $t$ .  $E_i$  correspond au potentiel appliqué initialement lorsque  $t = 0$  et  $E_f$  est le potentiel final appliqué. (B) Tracé du courant  $i$  en fonction du potentiel  $E$  appliqué. Figure inspirée de la référence 47.



**Figure 1.9:** Voltampérométrie cyclique. (A) Potentiel anodique appliqué  $E$  en fonction du temps  $t$ .  $E_\lambda$  correspond à la fin du balayage linéaire de la réaction d'oxydation et au début du second balayage linéaire pour la réaction de réduction. (B) Tracé du courant  $i$  en fonction du potentiel appliqué  $E$  correspondant au voltampérogramme cyclique. Figure inspirée de la référence 47.

Sur le voltampérogramme cyclique d'une espèce en solution (Figure 1.9), il est possible de remarquer, au début de l'expérience, que le courant est nul puisque le potentiel appliqué ne permet pas l'oxydation des espèces se retrouvant à l'état réduit de se rendre à l'état oxydé. Il est nécessaire d'appliquer des potentiels plus positifs afin de convertir les espèces à l'état réduit à l'état oxydé. À ce moment, un pic d'oxydation apparaît sur le voltampérogramme, où le maximum du courant mesuré est dû au transfert de masse, la diffusion. Le courant maximum obtenu représente le moment où il y a un équilibre entre la cinétique du processus électrochimique et la concentration d'espèces réduites à la surface de l'électrode. L'amplitude du courant est déterminée, entre autre, par la vitesse de balayage du potentiel et la concentration en solution pour une espèce donnée. Par la suite, une chute du courant est observée, causée par l'accroissement de la couche d'espèces oxydées qui a été générée. En effet, les espèces réduites doivent parcourir une plus longue distance avant d'atteindre l'électrode, puisque la chute de la concentration en surface se fait par diffusion.<sup>47</sup> Lorsqu'il y a inversion du balayage de potentiel, le cycle de réduction commence. Il s'agit du même principe que le précédent, outre qu'il y a réduction des espèces à l'état oxydé en espèces à l'état réduit. À la fin du cycle de réduction, le courant mesuré est presque nul, puisqu'il y a absence de la couche de diffusion.

La voltampérométrie cyclique permet d'analyser plusieurs informations importantes sur le système étudié, tel que les courants anodique ( $i_a$ ) et cathodique ( $i_c$ ), les potentiels du pic anodique ( $E_{p,a}$ ) et cathodique ( $E_{p,c}$ ), le potentiel redox apparent ( $E^{0'}$ ), la largeur des pics à la mi-hauteur ( $\Delta E_{fwhm}$ ) ainsi que la séparation des pics ( $\Delta E_p$ ). Toutes ces différentes informations permettent la caractérisation et la comparaison entre différents systèmes redox, tels que les espèces redox adsorbés en surface qui ont été étudiées lors de ce projet de recherche.

## **1.2.2 La voltampérométrie cyclique pour les espèces redox adsorbées en surface**

La voltampérométrie appliquée à une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et ayant la capacité de passer de sa forme oxydée  $O_{(ads)}$  à sa forme réduite  $R_{(ads)}$ , tout en respectant la loi de Nernst, peut être représenté par l'équation générale suivante:



Puisque le groupement subissant l'oxydation et la réduction est fortement adsorbé sur la surface de l'électrode, c'est-à-dire qu'il ne diffuse pas à l'intérieur de la solution électrolytique, le traitement théorique est légèrement différent de celui qui se retrouve en solution. En effet, il faut considérer le phénomène d'adsorption, reposant sur le principe d'une isotherme d'adsorption, où plusieurs caractéristiques sont différentes de ce qui se produit en solution. L'isotherme de Langmuir représente le cas idéal d'adsorption, où les espèces sont adsorbées de façon homogène à la surface de l'électrode, où il n'y a aucune interaction entre les espèces.

Par contre, puisque la surface utilisée pour l'électrode n'est pas homogène et qu'il y a des interactions électrostatiques entre les espèces se retrouvant à la surface, l'isotherme de Frumkin permet de décrire ce type de système.<sup>47</sup> En effet, puisque les espèces redox ne peuvent diffuser de la solution vers l'électrode, car elles y sont adsorbées, il est alors nécessaire d'utiliser un électrolyte, où les contre-ions assureront l'électroneutralité de la couche. Le courant au pic  $i_p$  pour ce type de système est donné par l'équation suivante:

$$i_p = \frac{n^2 F^2 \Gamma A v}{4RT} = \frac{n F Q v}{4RT} \quad (1.5)$$

où  $n$  représente le nombre d'électrons échangés dans la réaction,  $F$  est la constante de Faraday,  $\Gamma$  est la concentration d'espèces redox se retrouvant sur la surface de l'électrode,  $A$  est l'aire de l'électrode,  $v$  est la vitesse de balayage,  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $T$  est la température absolue et  $Q$  est la charge associée au recouvrement.

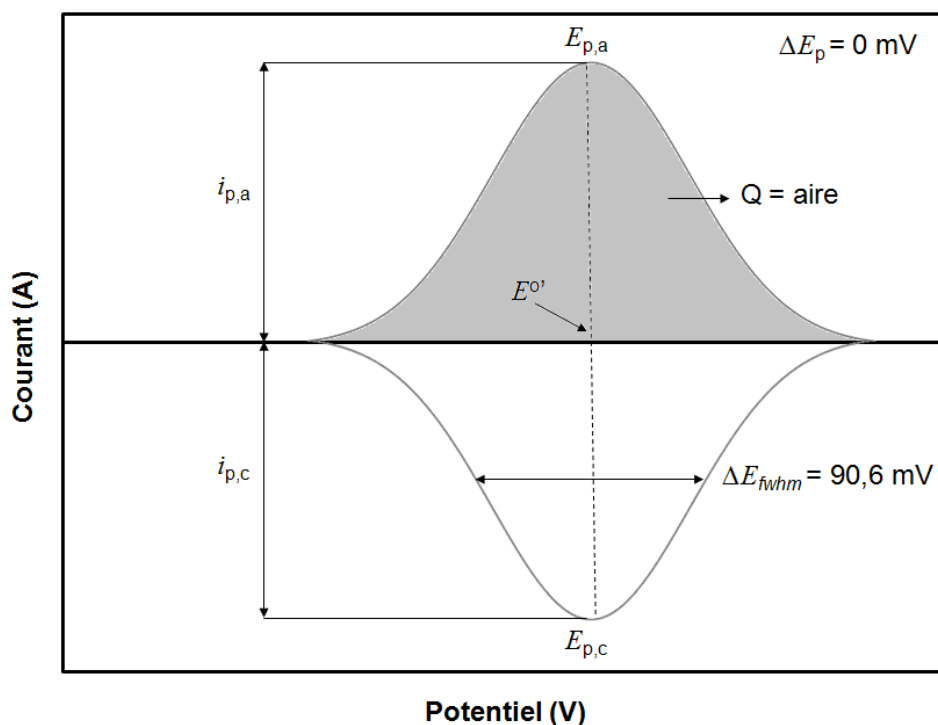
Dans un système idéal, l'équation de Nernst permet de déterminer le potentiel standard apparent  $E^{o'}$  d'une espèce adsorbée à la surface de l'électrode:

$$E^{o'} = E^o - \frac{RT}{nF} \ln \frac{b_O}{b_R} \quad (1.6)$$

où  $b_O$  et  $b_R$  représentent respectivement les coefficients d'adsorption des espèces oxydées et réduites. Puisqu'il n'est pas possible d'obtenir la valeur du potentiel standard apparent  $E^o$  pour les espèces adsorbées sur une surface, il est possible d'utiliser la relation suivante:

$$E^{0'} = \frac{E_{p,a} + E_{p,c}}{2} \quad (1.7)$$

Lorsque la valeur de  $E^{0'}$  augmente, l'énergie nécessaire pour le transfert électronique est plus importante. Inversement, lorsqu'une diminution du  $E^{0'}$  est observée, soit vers des valeurs plutôt négatives, cela signifie que l'énergie pour le transfert électronique est plus faible, représentant un processus d'oxydo-réduction plus favorable.



**Figure 1.10:** Exemple d'un voltampérométrie cyclique d'une espèce redox adsorbée à la surface d'une électrode. Il s'agit du cas idéal d'adsorption (isotherme de Langmuir) où toutes les espèces se retrouvent dans un environnement équivalent et il y a aucune interaction entre les molécules adsorbées.

La Figure 1.10 représente le cas idéal, correspondant à un isotherme de type Langmuir,<sup>48</sup> où la différence de potentiel entre le pic anodique et cathodique ( $\Delta E_p$ ) est nulle et où le pic anodique est l'image miroir du pic cathodique par rapport à l'axe des potentiels. Cette valeur peut être presque nulle pour une espèce adsorbée sur la surface de l'électrode lorsque la vitesse de balayage est très faible, soit entre 1 et 5 mV/s. Par contre, plus la vitesse de balayage est élevée, plus la séparation entre le pic anodique et cathodique augmente, ce qui

provoque un accroissement du  $\Delta E_p$ . Pour un VC idéal, la largeur à la mi-hauteur des pics anodique et cathodique symétriques correspond à :

$$\Delta E_{fwhm} = 3,53 \frac{RT}{nF} = \frac{90,6}{n} \text{ mV à } 25^\circ\text{C} \quad (1.8)$$

Le système expérimental étudié n'est pas un système idéal puisqu'il y a notamment des interactions latérales, en plus de l'hétérogénéité causée à la surface de l'électrode. Les interactions présentes dans le système étudié sont à la fois attractives (entre les chaînes alcanes) et répulsives (entre les groupements ferrocènes lors de l'oxydation). La largeur du pic à la mi-hauteur, le  $\Delta E_{fwhm}$ , permet d'évaluer ces interactions en quantifiant l'environnement des sites où se produisent l'oxydation et la réduction. Dans le cas d'une monocouche idéale ayant un groupement terminal redox, le  $\Delta E_p$  est nul et la valeur du  $\Delta E_{fwhm}$  doit être de 90,6 mV lorsqu'il y a qu'un seul électron échangé ( $n = 1$ ). Ainsi, lorsque le paramètre d'interaction est plus élevé, l'isotherme de Frumkin prédit que la largeur du pic à la mi-hauteur sera plus petite que 90,6 mV lorsque les interactions sont attractives. Inversement, si les attractions sont répulsives, la valeur du  $\Delta E_{fwhm}$  sera supérieure à 90,6 mV. De cette façon, les mesures de  $\Delta E_p$  et de  $\Delta E_{fwhm}$  sur les voltampérogrammes cycliques permettent la comparaison du système

### 1.2.3 La voltampérométrie cyclique pour la caractérisation des SAMs de ferrocénylalkanethiolates

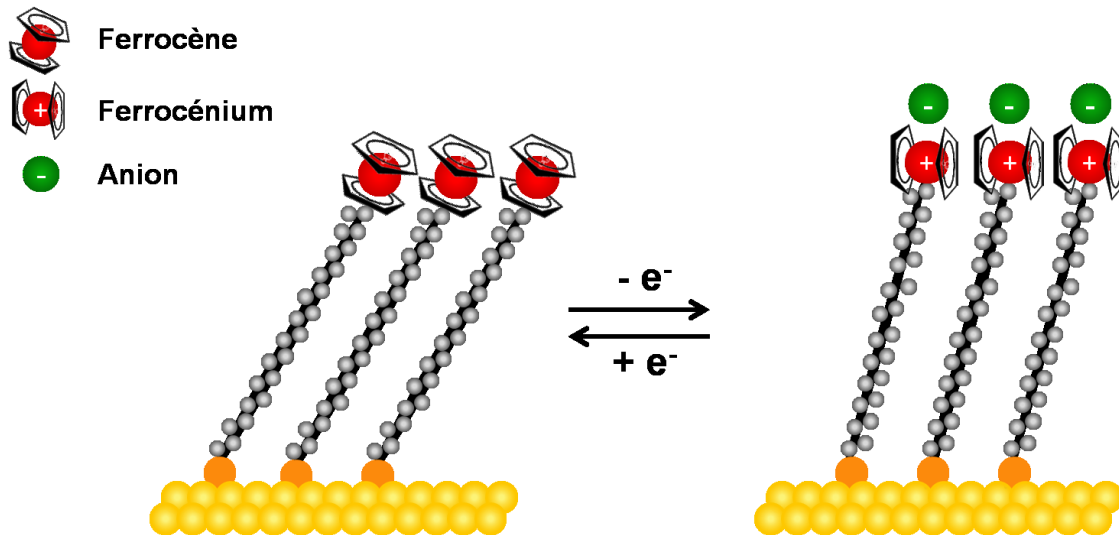
La voltampérométrie cyclique est une méthode de choix pour la caractérisation de SAMs, notamment pour celles de ferrocénylalkanethiolates. En effet, l'électrochimie sur ce type de SAMs est reproductible et le potentiel à appliquer pour l'oxydation est relativement faible. Les recherches de Rowe et Creager<sup>33</sup> ont permis de démontrer l'appariement d'anions lors de l'oxydation du ferrocène en ferrocénium afin de stabiliser les charges positives. Ainsi, le transfert électronique se produit en deux étapes distinctes. La première étape correspond au transfert électronique, générant une espèce instable, alors que la deuxième étape consiste à stabiliser l'espèce qui a été générée grâce à la solution électrolytique :



où  $K$  représente la constante de formation  $\text{Fc}^+\text{X}^-$  et  $a_{\text{x}^-}$  correspond à l'activité de l'anion en solution. Les anions hydrophobes, tels que  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  et  $\text{BF}_4^-$  ont une grande capacité à se désolvater et sont idéals pour stabiliser la charge positive du ferrocénium ( $\text{Fc}^+$ ). Les recherches de Ju et Leech<sup>34</sup> ont déterminé, en utilisant le  $\text{Cl}^-$  (un anion hydrophile) comme référence et la constante de formation relative  $K_{\text{X}^-/\text{Cl}^-}$ , que l'anion hydrophobe perchlorate ( $\text{ClO}_4^-$ ) est 47,5 fois meilleur que l'anion hydrophile  $\text{Cl}^-$  pour se païrer au  $\text{Fc}^+$ . De plus, ils ont également démontré la relation entre la concentration de  $\text{ClO}_4^-$  et du potentiel standard apparent de la SAM ( $E^0$ ), soit une variation de -59 mV lorsqu'un facteur de dilution de 10 est utilisé. Ainsi, il est possible d'affirmer que ce pairage repose sur la loi de Nernst et que la stœchiométrie est d'un anion pour un groupement ferrocénium généré. Par contre, le couplage de la balance à cristal quartz à la voltampérométrie cyclique de Viana *et coll.*<sup>49</sup> a démontré que l'appariement n'est pas toujours de cet ordre, notamment lorsqu'il y a des défauts dans la SAM, ce qui peut provoquer l'introduction de molécules d'eau à l'intérieur de celle-ci.

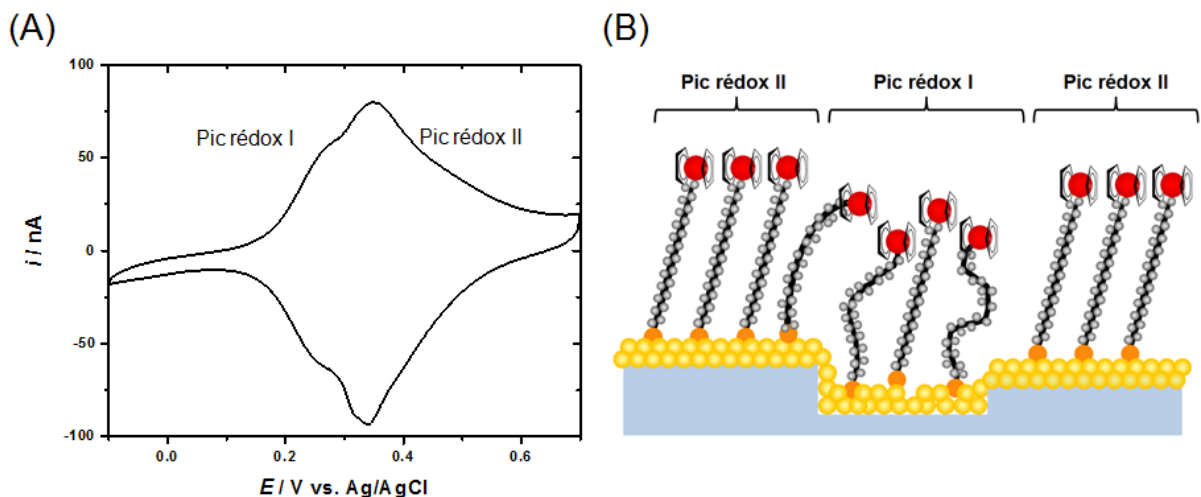
Les expériences voltampérométriques de Cruaños,<sup>50</sup> effectuées sous différentes pressions hydrostatiques et sur des SAMs de  $\text{Fc}(\text{CH}_2)_{11}\text{SAu}$ , ont montré que la monocouche subit une expansion de son volume, entre 10 et 20  $\text{cm}^3/\text{mol}$  lors de l'oxydation du groupement ferrocène. D'autres expériences ont permis d'approuver le phénomène d'expansion d'une SAM ayant un groupement terminal ferrocène, soient la spectroscopie de plasmons de surface,<sup>51</sup> la spectroscopie infrarouge de réflexion-absorption à modulation de phase à transformée de Fourier (FT-IRRAS)<sup>52</sup> et d'ellipsométrie.<sup>53,54</sup> En effet, il a été suggéré que le changement d'épaisseur lors de l'oxydation du groupement ferrocène, de l'ordre de 0,09 et 0,3 nm, est causé par une réorientation des molécules adsorbées à la surface (Figure 1.11).





**Figure 1.11:** Schématisation du processus d'appariement ionique des groupements ferrocéniums et réorientation moléculaire. Image inspirée de la référence <sup>55</sup>.

L'encombrement du groupement terminal, soit le ferrocène, fait en sorte que les voltampérogrammes cycliques obtenus expérimentalement ne sont pas idéaux, tel que le système proposé par les isothermes de Langmuir. En effet, le recouvrement élevé des groupements redox fait en sorte que le système se rapproche de la description de l'isotherme de Frumkin. De plus, les défauts, de l'ordre microscopique, du substrat et de la morphologie de la SAM sont d'autres sources de déviation du cas idéal. Ces défauts sont notamment responsables de l'apparition de différents environnements redox, provoquant l'apparition de pics supplémentaires sur le voltampérogramme cyclique.<sup>56-58</sup> Ainsi, dans les expériences effectuées, les voltampérogrammes cycliques présentent habituellement deux pics redox. Le pic apparaissant vers les plus bas potentiels correspond aux groupements Fc adsorbés sur les défauts de surface. De cette façon, les molécules adsorbées se retrouvent plus loin des molécules voisines, diminuant les interactions latérales entre les ferrocéniums. Le pic apparaissant vers les plus haut potentiels correspond à la partie ordonnée de la monocouche.



**Figure 1.12:** (A) Exemple de voltampérométrie cyclique de  $\text{Fc}(\text{CH}_2)_{12}\text{SAu}$  dans une solution électrolytique de 1 M  $\text{HClO}_4$  à 10 mV/s. (B) Illustration d'une SAM de  $\text{Fc}(\text{CH}_2)_{12}\text{SAu}$  contenant des défauts de surface.

### 1.3 Les micro-leviers

La détection chimique est populaire dans plusieurs domaines, comme en pharmaceutique, en alimentation pour la détection de la fraîcheur des aliments et en environnement pour la détection de certains polluants. Il est alors impératif de concevoir de nouveaux capteurs ayant une grande sensibilité, des temps de réponse très rapides de l'ordre des millisecondes, une sélectivité pour un composé chimique ainsi qu'un faible coût. C'est pour ces raisons que les micro-leviers peuvent être utilisés comme plateforme électrosensible.

Les micro-leviers sont en forme de petits tremplins, de l'ordre du micromètre, attachés sur un substrat de l'ordre du millimètre. Cette petite taille permet une qualité de réponse à des stimuli tels qu'un changement de température, de masse, de champ magnétique ou encore de stress de surface. C'est la déformation ou alors un changement de la fréquence de résonance qui permet d'avoir une réponse expérimentale de la part du micro-levier. Ces changements peuvent être analysés par des méthodes optiques, piézorésistives, piézoélectriques ou encore

par effet tunnel d'électrons.<sup>59</sup> Il est important que ces structures soient de bonne qualité et qu'elles puissent être utilisées en milieu liquide ou gazeux. C'est pourquoi ils sont fabriqués en silicium ou en nitrure de silicium à l'aide de la technologie de micro-fabrication. Plusieurs compagnies les commercialisent, notamment à cause de leur utilisation pour la microscopie à force atomique (AFM). Les mesures effectuées avec des micro-leviers sont fonction du mouvement vertical, soit de la déflexion de celui-ci, qui dépend des interactions entre la pointe du micro-levier et la surface analysée. Ces interactions sont habituellement de type électrostatique, Van der Waals ou de force capillaire due à l'humidité présente dans l'air.



**Figure 1.13:** Photo d'une série de micro-leviers utilisée en AFM. Dans le cadre de ce projet de recherche, le micro-levier rectangulaire (B) est utilisé.

La loi de Hooke permet de constater que la déflexion d'un micro-levier ( $\Delta z$ ) est proportionnelle à la force ( $F$ ) qui est appliquée à l'extrémité de celui-ci:

$$F = -k_f \Delta z \quad (1.11)$$

La constante de force du micro-levier ( $k_f$ ) est proportionnelle à la capacité du micro-levier à fléchir. Ce paramètre permet de décrire la sensibilité selon les propriétés géométriques de celui-ci. Dans le cas d'un micro-levier rectangulaire, la valeur de  $k_f$  est déterminée par l'équation suivante:

$$k_f = \frac{EWt^3}{4L^3} \quad (1.12)$$

où  $W$ ,  $t$  et  $L$  représentent respectivement la largeur, l'épaisseur, ainsi que la longueur du micro-levier et où  $E$  correspond au module de Young. Le module de Young d'un certain matériau est le rapport entre la quantité de stress mesuré (force par unité de surface) appliquée selon un axe défini et la quantité de la déformation subie.

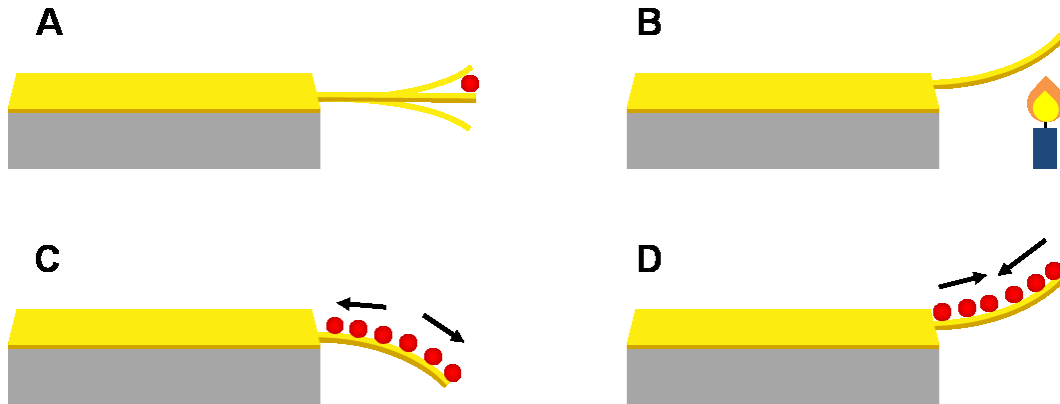
Lorsque le micro-levier oscille, sa fréquence de résonance  $f$  dépend de sa constante de force ( $k_f$ ):

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_f}{m^*}} \quad (1.13)$$

où  $m^*$  est la masse effective du micro-levier, qui correspond à la masse de la partie oscillant librement. De plus, cette masse dépend de la géométrie du micro-levier, soit le facteur  $n$ , et de la masse du micro-levier  $m$ , de sorte que  $m^* = nm$ . Dans le cas d'un micro-levier rectangulaire, la valeur de  $n$  est de 0,24.<sup>60, 61</sup>

### 1.3.1 Les modes d'opération des micro-leviers

Pour décrire le fonctionnement des capteurs à base de micro-levier, il y a trois modes d'opération: le mode dynamique, le mode bimétallique, ainsi que le mode statique.



**Figure 1.14:** Modes d'opération des capteurs à base de micro-leviers. (A) Mode dynamique, (B) Mode bimétallique. (C, D) Modes statiques ou mode du changement de stress de surface. Figure inspirée de la référence 62.

Le mode dynamique, ou le mode de résonance (Figure 1.14(A)), consiste à exciter le micro-levier près de sa fréquence de résonance, de l'ordre du kHz au MHz. L'ajout d'une masse au bout du micro-levier oscillant diminuera la fréquence de résonance mesurée. Plus

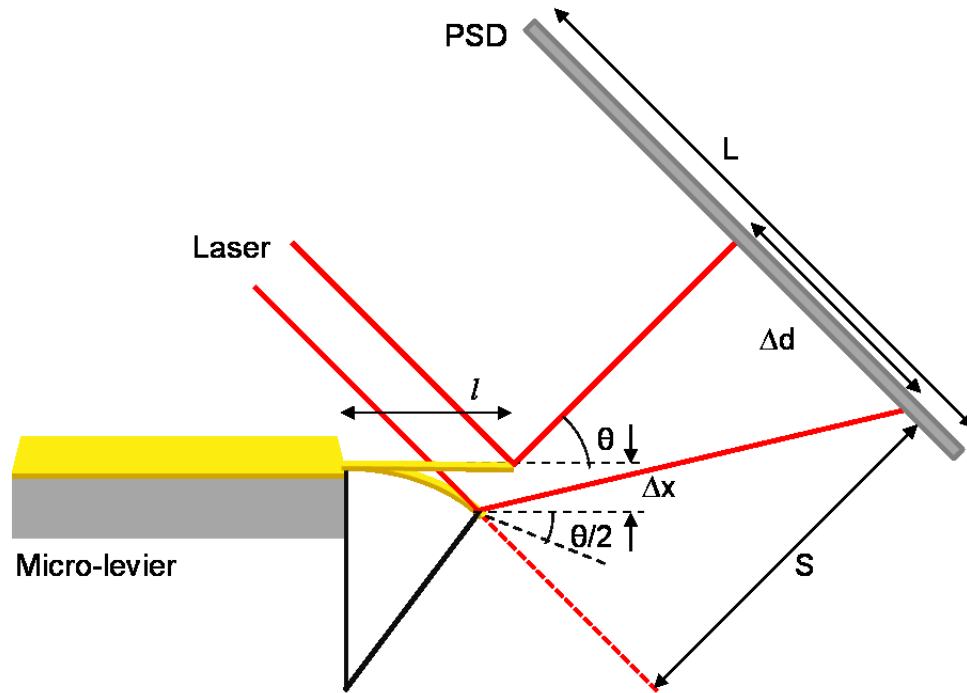
cette masse est importante, plus la fréquence de résonance en sera affectée et diminuera. Le fait que le micro-levier ait une très grande résonance dans le vide permet de détecter des masses aussi petite que  $1,4 \times 10^{-22}$  g.<sup>63</sup> Par contre, ce mode d'opération n'est pas adéquat en milieu liquide puisque le micro-levier subira une baisse de sa fréquence de résonance, causée par l'environnement dans lequel il se retrouve.

Le mode d'action bimétallique (Figure 1.14(B)) consiste à recouvrir l'une des faces du micro-levier d'une fine couche métallique. Ainsi, lors du chauffage, la structure cristalline du silicium et celle différente du métal causera une déflexion du micro-levier, due à l'expansion thermique asymétrique de ces différents matériaux. Ce type de mode peut alors agir comme un capteur thermique ou d'un calorimètre ayant une grande sensibilité. Ce mode d'action permet d'analyser des changements de l'ordre de  $10^{-15}$  J,<sup>62</sup> ce qui permet de mesurer des énergies de réactions chimiques de surface, en milieu liquide ou gazeux.

Le mode statique ou le mode de changement de stress (Figure 1.14(C,D)) consiste à exposer le micro-levier, directement ou à proximité, à un changement chimique ou physique. Un stress de surface correspond à une expansion (stress compressif) (Figure 1.14 C) ou à une contraction (stress de tension) (Figure 1.14 D) à la surface du micro-levier.<sup>62</sup> Par convention, un stress de surface compressif possède un signe négatif alors qu'un stress de tension a un signe positif.<sup>64</sup> Il est important de souligner qu'il n'est pas possible de déterminer un stress de surface absolu, puisque lors de la fabrication du micro-levier ou encore lors de la préparation de celui-ci, il y aura un certain niveau de stress. Par contre, il est possible de mesurer un changement de stress. Ce type de mode est fréquemment utilisé en recherche, par exemple pour prendre des mesures en solutions aqueuses, ce qui permet d'effectuer des analyses biochimiques.

Le mode de transduction le plus utilisé est le mode statique,<sup>62</sup> puisque c'est celui qui facilite la prise de mesures. De plus, c'est ce mode qui est couramment utilisé en microscopie à force atomique.<sup>59</sup> Ce mode consiste à focaliser un laser sur le sommet du micro-levier recouvert d'une couche réfléchissante, soit une couche métallique. Le faisceau est réfléchi jusqu'à un détecteur de position (*position sensitive device* ou PSD), où il est alors possible de quantifier l'amplitude de la déflexion verticale. En effet, ceci est possible, car le PSD peut

convertir la position du laser en un signal électrique grâce à ses photodiodes. Un système d'acquisition de données permet de convertir ce signal électrique en un signal numérique. Il y a différents paramètres qui doivent être considérés afin de mesurer, au nanomètre près, l'amplitude de la déflexion du micro-levier ( $\Delta z$ ).



**Figure 1.15:** Schématisation de la mesure de déflexion verticale d'un micro-levier par la méthode optique. Schéma inspirée de la référence 65.

L'amplitude de la déflexion du micro-levier provoque un changement de position du laser, représenté par  $\Delta d$ , sur le PSD. Ainsi, il est possible d'approximer que l'angle de déflexion du micro-levier est la moitié de l'angle de réflexion du laser ( $\theta$ ), puisque tous les angles sont très petits.<sup>65</sup> Grâce à cette approximation et du changement de position du laser ( $\Delta S$ ) sur le PSD, il est possible de calculer la déflexion du micro-levier,  $\Delta z$ , à partir de l'angle de déflexion:

$$\theta = \frac{\Delta S}{L} \quad (1.14)$$

et de la longueur du micro-levier,  $l$  :

$$\Delta z = \frac{\theta}{4} l \quad (1.15)$$

où  $L$  représente la longueur entre le PSD et le micro-levier. Puisque  $L$  est très grande par rapport à  $\Delta z$ , il est possible d'approximer que  $L \approx L \pm \Delta z$ . Ainsi, il est possible de relier la déflexion au signal du PSD par:

$$\Delta z = \frac{l}{4L} \Delta S \quad (1.16)$$

Par contre, l'équation précédente est valide pour une mesure de la déflexion dans l'air. Dans le cas où la prise de mesure se ferait dans le liquide, il faut prendre en considération la déviation que subira le faisceau laser lorsque celui-ci passe de l'air ( $n = 1,00$ ) au milieu aqueux ( $n > 1,00$ ), tel que décrit par la loi de Snell. Une équation développée par le groupe de P. Grütter<sup>66</sup> permet l'obtention de la valeur du changement de position du laser en tenant compte de ce changement de milieu:

$$\Delta S = \frac{\Delta S'}{n_{solution}} \frac{1}{\left(1 - \frac{d}{L} + \frac{d}{n_{solution}L}\right)} \quad (1.17)$$

où  $\Delta S'$  représente la distance séparant la fenêtre optique de la cellule contenant la solution et le micro-levier et  $n_{solution}$  est l'indice de réfraction de la solution (puisque'il s'agit d'une solution aqueuse,  $n \approx 1,33$ ).

### 1.3.2 Le stress de surface

Le stress de surface (en N/m) est défini par Josiah Willard Gibbs comme étant la quantité de travail nécessaire pour étirer élastiquement une surface par unité de surface.<sup>67</sup> Les senseurs constitués de micro-leviers utilisent donc le stress de surface afin de pouvoir comparer les résultats obtenus selon les différentes expériences effectuées, afin de comprendre ce qui se produit au niveau moléculaire ou atomique. En effet, à petite échelle, un changement de stress de surface est produit lorsque les atomes ou un film mince, étant fixés sur un substrat,

ont un changement de densité. Ainsi, lorsque les forces de liaison entre atomes sont plus importantes, les forces d'attraction provoquent une courbure concave du micro-levier, ce qui correspond à une déflexion de tension. À l'inverse, si les atomes ont plutôt tendance à s'éloigner les uns des autres, il y aura une courbure convexe du micro-levier, ce qui correspond à une déflexion compressive. Ces phénomènes peuvent également s'appliquer pour les films minces, très fortement attachés aux substrats, qui subissent une contraction ou une extension. Les origines du stress de surface peuvent être différentes, soient en provenant des interactions entre les atomes, les interactions intermoléculaires entre les différentes espèces adsorbées à la surface ou encore par l'expansion d'un film causée par le changement de température ou de phase.

Le stress de surface associé à la courbure du substrat peut être calculé par la formule développée par Stoney en 1909.<sup>68</sup> En effet, cette formule dérive d'une expérience où une fine couche de nickel a été déposée sur une fine feuille d'acier. La détermination du stress de surface,  $\Delta\sigma$ , repose sur le rayon de courbure  $R$  du substrat métallique obtenu expérimentalement, d'où la formule:

$$\Delta\sigma = \frac{E t^2}{6R(1-\nu)} \quad (1.18)$$

où  $E$  est le module de Young,  $t$  représente l'épaisseur du film de métal alors que  $\nu$  est le coefficient de Poisson.

L'application de la formule de Stoney pour les expériences sur les micro-leviers a suscité plusieurs interrogations dans le milieu scientifique, puisque cette formule s'appliquait pour les matériaux non fixés. En effet, les micro-leviers sont attachés par l'une des deux extrémités, la courbure induite dévie du modèle qui était parfaitement circulaire, d'où le fait que la validité de la formule devient discutable. Par contre, l'une des plus grandes préoccupations est que les propriétés élastiques des micro-leviers, le module de Young ainsi que le coefficient de Poisson, doivent être connus afin d'appliquer la formule de Stoney. Ceci constitue un très grand problème pour les micro-leviers fabriqués commercialement en nitrure de silicium puisqu'ils sont fabriqués par un processus de déposition chimique en phase vapeur où le ratio atomique entre le Si et le N n'est pas très bien défini.<sup>69</sup> Ceci fait en sorte que le



module de Young n'est pas très bien défini et que les calculs du stress de surface sont moins fiables.<sup>69</sup> De plus, l'ajout de couches métalliques peut modifier les propriétés élastiques du micro-levier.

Une nouvelle formule, développée par le groupe de recherche de Grütter et *coll.* a été dérivée afin de déterminer le stress de surface pour une déflexion d'un micro-levier.<sup>70</sup> Cette nouvelle approche permet d'éliminer le module de Young des calculs, mais en utilisant plutôt la constante de ressort du micro-levier. Cette nouvelle formule repose sur la loi de Hooke afin de calculer l'énergie emmagasinée dans un micro-levier ayant une déflexion  $\Delta z$  en utilisant la constante de ressort du micro-levier  $k$ . De plus, cette équation comporte des paramètres qui sont facilement accessibles, tels que le coefficient de Poisson  $\nu$ , la longueur  $l$ , la largeur  $W$  et l'épaisseur  $t$  du micro-levier ainsi que la constante de force du micro-levier  $k_f$ . Ainsi, le coefficient de Poisson est défini comme le rapport entre la déformation transversale ( $\varepsilon_t$ ) et la déformation longitudinale ( $\varepsilon_l$ ):

$$\nu = - \frac{\varepsilon_t}{\varepsilon_l} \quad (1.19)$$

où la déformation d'un matériau  $\varepsilon$  correspond au rapport entre le changement de longueur  $dl$  et la longueur initiale  $l$ :

$$\varepsilon = \frac{dl}{l} \quad (1.20)$$

Pour les micro-leviers fabriqués en nitrure de silicium, le coefficient de Poisson est de 0,25.<sup>70</sup> Ainsi, dans le cas d'un micro-levier rectangulaire, l'équation pour déterminer le changement de stress de surface est<sup>70</sup> :

$$\Delta\sigma = \frac{4}{3(1-\nu)} \frac{1}{W_t} k_f \Delta Z \quad (1.21)$$

### 1.3.3 Calibration des micro-leviers

La nanotechnologie permet la fabrication de micro-leviers ayant une certaine gamme de constante de force  $k$ . Par contre, il est nécessaire de connaître exactement cette valeur, puisque les valeurs du stress de surface  $\Delta\sigma$  pourraient en être affectées d'environ 3% pour des micro-leviers provenant de cette compagnie.<sup>71</sup> Par contre, les micro-leviers utilisés ont subi plusieurs traitements, tels qu'un trempage dans une solution de piranha (3:1 V/V H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) pour enlever les contaminants organiques et une évaporation thermique, ce qui pourrait influencer davantage la valeur de  $k$ . En effet, si une calibration n'est pas effectuée, les valeurs réelles pourraient se retrouver à quelques dizaines de mN/m de ce qui est estimé pour certaines mesures expérimentales.

Il y a plusieurs façons de déterminer la constante de force  $k$  d'un micro-levier. La méthode de Sader<sup>72</sup> s'applique uniquement aux micro-leviers rectangulaires et permet d'avoir la plus petite source d'incertitude pour la détermination de la constante de force, soit d'environ 4 %.<sup>73</sup> La principale source expliquant cette incertitude pour la détermination de  $k$  est la largeur du micro-levier, valeur qui est généralement fournie par le fabricant. En utilisant la méthode de Sader pour la détermination de  $k$ , il est nécessaire de considérer la fréquence de résonance du micro-levier ainsi qu'un facteur de correction, le *Quality factor*, qui sont obtenus en faisant un *Thermal Tune*, une méthode basée sur l'utilisation du théorème d'équipartition afin de relier la constante de ressort du micro-levier à son mouvement thermique brownien.<sup>74</sup> Cette méthode nécessite l'utilisation de l'interface *Thermal tune* du NanoScope V du microscope à force atomique de marque Veeco.

### 1.3.4 Les limites de l'utilisation des micro-leviers

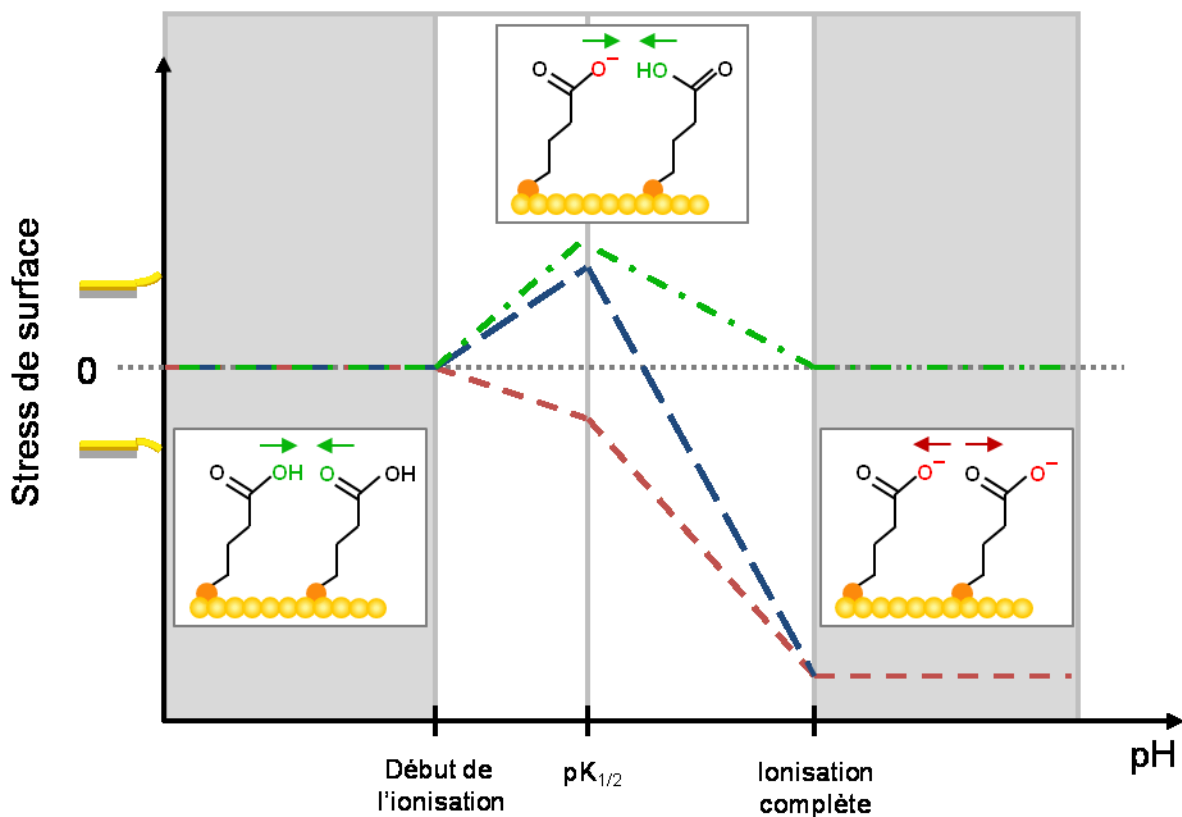
L'interprétation de l'origine du stress de surface n'est pas triviale sur les expériences comprenant des micro-leviers. En effet, la courbure générée correspond à des adsorptions spécifiques et non spécifiques, ce qui fait en sorte que le changement de stress de surface généré ne correspond pas nécessairement au matériel ou couche adsorbé. Puisque les micro-leviers sont très sensibles à des déflexions verticales, il y a de fortes chances que ceux-ci soient affectés par d'autres interactions, majoritairement lorsqu'ils se retrouvent en milieu

liquide. C'est notamment pour cette raison qu'il y a un manque de reproductibilité lorsque les micro-leviers sont utilisés comme biocapteurs, notamment dans la découverte de nouveaux médicaments<sup>62,75,76</sup>. En effet, les micro-leviers sont utilisés en milieu liquide notamment pour la détection de protéines développées lors de certains cancers,<sup>77,78</sup> pour l'hybridation de l'ADN<sup>79</sup>, pour les interactions biochimiques entre le ligand et le récepteur,<sup>80</sup> pour la reconnaissance entre deux protéines différentes<sup>81</sup> et pour l'adhésion cellulaire.<sup>82</sup> La principale raison de la variabilité des résultats est la méconnaissance du mécanisme responsable de la déflexion du micro-levier, puisque les interactions intermoléculaires diffèrent d'un système biochimique à un autre. De plus, lors de ce type d'analyses, le rapport signal/bruit est très important, typiquement de l'ordre de 1 à 10 mN/m,<sup>83</sup> ce qui limite le développement et l'utilisation de cette microtechnologie.

## 1.4 Les objectifs de recherche

Les micro-leviers sont utilisés dans de nombreux domaines, tels que la robotique,<sup>84</sup> dans la microfluidique<sup>85</sup> ainsi qu'en chimie analytique pour développer des biocapteurs.<sup>86,87</sup> La création de nouveaux dispositifs nécessite la capacité de translater des réactions chimiques en mouvement micro-mécanique. Par contre, afin que ces réactions soient spécifiques, il est essentiel de comprendre l'origine du stress de surface. McKendry<sup>88</sup> a fait une étude sur l'influence du pH sur le stress de surface généré d'un système *in situ* analysant l'effet de la déprotonation et de la protonation d'une monocouche ayant un groupement terminal acide carboxylique, soit l'acide mercaptohexadécanoïque  $\text{HS}(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$ . Lors de la déprotonation, la répulsion électrostatique provoque une réponse mécanique différente qui est influencée par la force ionique et les espèces ioniques présentes dans la solution aqueuse. En effet, un changement de stress compressif maximal de  $-14.5 \pm 0.5$  mN/m est observé lors de la déprotonation du groupement terminal acide carboxylique, causée par répulsion électrostatique entre les groupements d'acide carboxylique. Par contre, près de la valeur du  $\text{pK}_{1/2}$ , une attraction électrostatique entre les groupements d'acide carboxylique protonés et déprotonés, causant un changement de stress de surface *tensile* est de  $+1,2 \pm 0,3$  mN/m. Ces recherches ont

permis de comprendre les phénomènes fondamentaux sur l'influence des mécanismes moléculaires sur la déflexion des micro-leviers.



**Figure 1.16 :** État de l'ionisation de l'acide mercaptohexadécanoïque dans différents régimes de pH. La courbe en verte représente l'attraction entre les ponts H, en rouge la répulsion de la force de Coulomb et en bleu, les interactions résultantes. Figure inspirée de la référence <sup>88</sup>.

L'oxydation du groupement ferrocène de la monocouche auto-assemblée induit une réorientation des chaînes alkyles, provoquant une augmentation de l'épaisseur de la SAM ainsi que de son volume, ce qui donne lieu à un changement compressif du stress de surface mesuré.<sup>89,55</sup> Cette réorientation, illustrée à la *Figure 1.11*, est causée par l'encombrement stérique des anions appariés au groupement ferrocénium de la SAM. De plus, les forces de van der Waals ont un impact sur les dispositifs créés.

Le but de ce projet de recherche est d'étudier l'effet de la longueur de chaîne et de l'ordre de la SAM sur la déflexion du micro-levier. Pour ce faire, une étude plus approfondie

de la déflexion induite par l'encombrement stérique à l'intérieur d'une monocouche auto-assemblée électrosensible, soit des SAMs de ferrocénylalkanethiolates.

La première section de ce mémoire (chapitre 2) est la présentation du matériel, des méthodes utilisées et la méthode de préparation des SAMs de  $FcC_nSAu$  sur les micro-leviers. La deuxième partie (chapitre 3) porte sur la caractérisation du substrat et de la surface fonctionnalisée utilisés ainsi que l'étude de la déflexion des micro-leviers fonctionnalisés d'une monocouche auto-assemblée de ferrocénylalkanethiolates. Finalement, la dernière section (chapitre 4) porte sur les conclusions générales des travaux présentés ainsi que des suggestions pour des travaux futurs.

## Chapitre II: Partie expérimentale

### 2.1 Synthèse des ferrocénylalkanethiolates

Le 6-ferrocényl-1-hexanethiol (FcC<sub>6</sub>SH), le 8-ferrocényl-1-octanethiol (FcC<sub>8</sub>SH), le ferrocényl-1-décane-thiol (FcC<sub>10</sub>SH), le 11-ferrocényl-1-undécane-thiol (FcC<sub>11</sub>SH) et le 14-ferrocényl-1-tétradécane-thiol (FcC<sub>14</sub>SH), où Fc = (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Fe, sont synthétisés selon la procédure de Creager et Rowe.<sup>33</sup> Ces ferrocénylalkanethiols sont purifiés par chromatographie *flash* sur gel de silice (99:1 v/v hexanes/acétate d'éthyle). La pureté et l'identification de ces produits sont vérifiées par la chromatographie sur couche mince (99:1 v/v hexanes/acétate d'éthyle) et par la spectroscopie <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

Le 12-ferrocényl-1-dodécane-thiol (FcC<sub>12</sub>SH) est synthétisé en utilisant une procédure adaptée de la littérature.<sup>91,92</sup> Une alkylation de Friedel-Crafts du ferrocène est obtenue en mélangeant du chlorure de 12-bromododécane et du dichlorométhane anhydre, à 0°C, afin d'obtenir du [12-bromododécane]ferrocène. Ce dernier est subséquentement hydrogéné à la température de la pièce en utilisant un mélange de triéthyle silane (4 équiv.) et du chlorure de titane (1 équiv.) dans le dichlorométhane anhydre. Le [12-bromododécane]ferrocène obtenu de cette manière est mis en réaction avec du thio-urée dans de l'éthanol anhydre afin de donner le bromure de 12-ferrocényldodécyl isothorium. Le 12-ferrocényl-1-dodécane-thiol est obtenu par l'hydrolyse de l'intermédiaire (isothorium) dans des conditions basiques. Le produit est purifié par une chromatographie flash avec gel de silice et où l'éluant est un mélange 9:1 (v/v) d'hexanes et de dichlorométhane. Les fractions ayant un R<sub>f</sub> = 0,37 sont collectées. La pureté du produit final est vérifiée par RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

Le 9-ferrocényl-1-nonane-thiol (FcC<sub>9</sub>SH) et le 16-ferrocényl-1-hexadécane-thiol (FcC<sub>16</sub>SH) sont synthétisés en utilisant une procédure adaptée de la littérature,<sup>91,92</sup> en commençant par l'oxydation du 9-bromo-1-nonanol ou du 16-bromo-1-hexadécane-thiol avec de l'acide nitrique afin d'obtenir l'acide 9-bromononanoïque ou l'acide 16-bromohexadécanoïque. La réaction de substitution nucléophile de l'acide carboxylique a permis l'obtention du chlorure de *n*-bromoalcanoyl, permettant la séquence des réactions précédentes. Les

synthèses des différents ferrocénylalkanethiols et la caractérisation sont effectuées par Violeta Toader du *Centre de recherche sur les matériaux auto-assemblés* du FRQNT.

## **2.2 Préparation des substrats**

### **2.2.1 Nettoyage des substrats**

Les micro-leviers en nitrure de silicium (model MLCT, Veeco Probes, Camarillo, CA) sont nettoyés dans une solution de piranha (3:1 v/v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré et 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) pendant au moins cinq minutes, à la température de la pièce, afin d'éliminer les contaminants organiques. Par la suite, les micro-leviers sont rincés généreusement dans de l'eau ultrapure (résistivité de 18,2 MΩ cm) obtenue par la purification de l'eau distillée par un système Milli-Q Gradient (Millipore, Bedford, MA). Ils sont ensuite rincés avec de l'éthanol anhydre et séchés avec de l'azote.

Pour les mesures en spectroscopie infrarouge en mode de réflexion totale atténuée (ATR-IR), les micro-leviers sont remplacés par des plaques de verres B270 (Esco Products Inc., Oak Ridge, NJ). Pour les analyses de microscopie à force atomique (AFM), les micro-leviers sont remplacés par des plaques de silicium (Monitor Wafer, MEMC Electronic Materials, Malaysia). Après un lavage de chaque côté du substrat dans une solution de piranha, le substrat est rincé et soniqué dans un bain à ultrasons (Branson) pendant au moins 5 minutes, à plusieurs reprises, avec de l'eau ultrapure à au moins trois reprises, afin d'éliminer les dernières traces d'acide. Le rinçage et la sonication se font ensuite avec de l'éthanol anhydre.

### **2.2.2 Évaporation des métaux**

L'une des faces des micro-leviers est rendue électriquement conductrice par la déposition de 2 nm de titane (Ti, 99.99%, Alfa Aesar, USA) à une vitesse de 0,01 nm/s, suivi de 50 nm d'or (Au, 99.99% Kitko Metals Inc., Montreal, QC) à une vitesse de 0,02 nm/s, par évaporation thermique (VE90 thermal evaporator, Thermionics Vacuum Products, USA). La

quantité de métal déposée est déterminée par une microbalance à cristal de quartz. L'évaporation est commencée lorsque la pression à l'intérieur de la chambre d'évaporation est inférieure à  $5,0 \times 10^{-7}$  Torr. L'application d'un courant aux bateaux (i.e. de petits réservoirs permettant de contenir les métaux) est nécessaire pour une évaporation par déposition. Cette évaporation provoque une augmentation de la température à l'intérieur de la cloche d'évaporation, où la température finale se situe autour de 200°C. Pour les analyses AFM, cette même procédure est respectée, à l'exception que le substrat constitué de plaques de silicium. Pour les mesures en ATR-IR, le substrat utilisé consiste en des plaques de verre B270 et la quantité de métaux déposée est de 5 nm de Ti et de 150 à 200 nm de Au.

### **2.2.3 Nettoyage de la verrerie**

Les ballons jaugés et les vials sont lavés dans un mélange 1:1 (v/v) de chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ , American Chemicals LTD, Montréal) et d'éthanol 95% chaud, suivi d'au moins trois rinçages à l'éthanol 95%.

Pour les différentes analyses avec les alcanethiols ou pour l'incubation des substrats dans les solutions de thiols, les ballons jaugés et les vials sont préalablement lavés à l'eau régale, soit un mélange 3:1 (v/v) d'acide chlorhydrique ( $\text{HCl}$ , American Chemicals LTD, Montréal) et d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ , 70%, Sigma Aldrich), afin d'éliminer les traces de Fc. À au moins trois reprises, les vials sont rincés à l'eau ultrapure et mis dans un bain à ultrasons (Branson) pendant 5 minutes. Ensuite, ils sont rincés avec de l'éthanol anhydre.

### **2.2.4 Préparation des monocouches auto-assemblées**

Après le dépôt des couches métalliques, les substrats sont fonctionnalisés par une déposition passive, en les immergeant dans une solution de ferrocénylalcane-thiol de concentration de 0,2 mM ou une concentration de 1mM pour les alcanethiols. Toutes les solutions sont préparées dans de l'éthanol anhydre. La durée de l'incubation est supérieure à douze heures. Il est à noter qu'avant chaque analyse, les micro-leviers ou les substrats sont



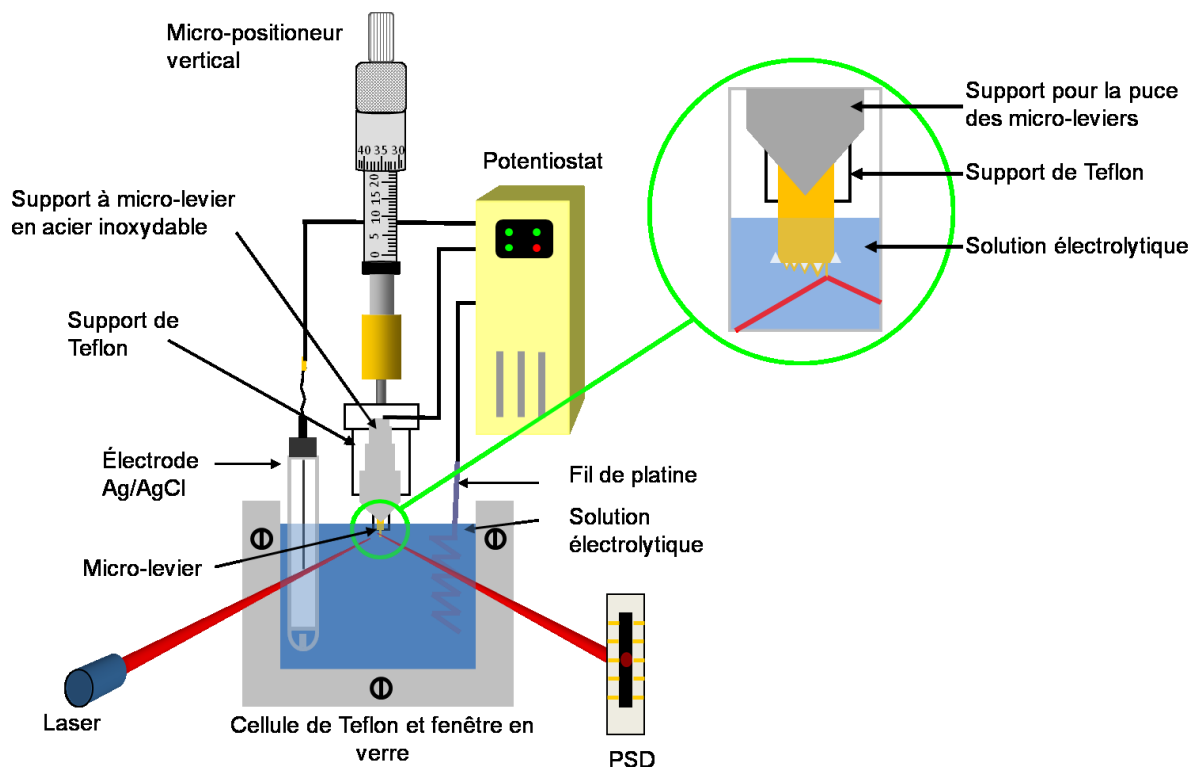
abondamment rincés avec de l'éthanol anhydre et de l'eau ultrapure, afin d'éliminer les thiols non-adsorbés sur la surface d'or.

## 2.3 Préparation des solutions électrolytiques

Les solutions électrolytiques sont préparées avec de l'eau ultrapure. Elles sont composées de perchlorate de sodium ( $\text{NaClO}_4$ , 99+%, Acros Organics) et/ou d'acide perchlorique ( $\text{HClO}_4$ , 70%, American Chemicals Ltd.), sont purgées avec de l'azote pour au moins trente minutes avant l'acquisition des mesures électrochimiques. Ceci a pour effet de minimiser la présence d'oxygène dans la solution.

## 2.4 Mesures électrochimiques sur micro-leviers

Une cellule électrochimique construite sur mesure est reliée à un potentiostat Epsilon (Bioanalytical Systems Inc., West Lafayette, IN) afin de contrôler la déflexion statique du micro-levier, grâce à la réflexion du faisceau laser sur la face recouverte d'or et fonctionnalisée d'une SAM lorsqu'un potentiel est appliqué au cours d'une expérience de voltampérométrie cyclique. Une partie de cette puce ainsi que les micro-leviers sont immergés dans la solution électrolytique en étant attachée à un micro-positionneur, permettant un ajustement de la hauteur verticale en utilisant un microscope monoculaire (grossissement de 45×). La Figure 2.1 illustre le montage expérimental utilisé. Les micro-leviers ainsi que la puce qui les relie ont une surface immergée approximative de 1,6 mm × 3,4 mm et ils sont fonctionnalisés de thiols afin d'être utilisés à titre d'électrode de travail. La cellule électrochimique liquide contient un fil de platine (99,99%, Alfa Aesar) comme contre-électrode et une Ag/AgCl (3M NaCl, Bioanalytical Systems) comme électrode de référence. Les CV sont acquis avec un balayage linéaire du potentiel à une vitesse de 10 mV s<sup>-1</sup>.



**Figure 2.1:** Schématisation du montage expérimental permettant de mesurer la déflexion électrochimique des micro-leviers. Figure inspirée de la référence 93.

Sur une seule puce, il y a cinq micro-leviers ayant des formes, des tailles et constantes de force différentes. Le micro-levier rectangulaire de la Figure 1.13 ayant une constante de raideur de  $0,02 \text{ N m}^{-1}$  est utilisé. Les micro-leviers modifiés de  $C_n\text{SAu}$ - and  $\text{Fc}C_n\text{SAu}$ - ont été calibrés individuellement en utilisant la méthode de Sader.<sup>94-96</sup>

## 2.5 Caractérisation des surfaces

### 2.5.1 Microscopie à force atomique

La surface de l'or de la puce du micro-levier est analysée dans l'air à l'aide du microscope à force atomique Dimension 5000 muni d'un contrôleur Nanoscope V (Bruker/Veeco, Santa Barbara, CA, USA). L'acquisition des images, en topographie et en phase, se font en mode de contact intermittent (i.e. *Tapping mode*). Les images ont une

résolution de  $512 \times 512$  pixels et la vitesse de balayage de la surface se situe entre 1 et 1,2 Hz. Les sondes de modèle OTESPA (Veeco, Santa Barbara, CA) ayant une fréquence de résonance d'environ 300 kHz ont été utilisées. Les images présentées ont été corrigées en utilisant les fonctions *Plane fit* et *Flatten* du logiciel.

### 2.5.2 Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (TOF-SIMS)

Les analyses par TOF-SIMS sur des micro-leviers recouverts de titane et d'or étant non fonctionnalisés ainsi que les micro-leviers fonctionnalisés avec des alcanethiolates et de ferrocénylcanethiolates ont été effectuées. Les ions positifs ou négatifs utilisés ont une énergie cinétique de 25 kV et la résolution des images est de  $500 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$  est de  $128 \times 128$  pixels.

Ce type d'analyse a été effectué sur des micro-leviers fonctionnalisés d'alcanethiols et de ferrocénylcanethiolates afin de confirmer leurs présences de façon homogène sur la surface de la puce et des micro-leviers. L'analyse des micro-leviers a été effectuée par l'appareil ION-TOF SIMS IV (Cameca/ION-TOF) muni d'une source de bismuth ( $\text{Bi}_3^+$ ). Les mesures sont effectuées lorsque la pression est d'environ  $5 \times 10^{-9}$  Torr et que le courant ionique se situe entre 0,17 pA et 0,3 pA. Les images dont la surface analysée est de  $200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$  ont une résolution de  $128 \times 128$  pixels, alors que les images de  $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$  acquises en mode *Stage Scan* ont une résolution de  $256 \times 256$  pixels.

### 2.5.3 Spectroscopie infrarouge en mode de réflexion totale atténuée à angle rasant

L'étude de l'organisation des molécules dans les SAMs de  $\text{FcC}_n\text{SAu}$  et de  $\text{C}_n\text{SAu}$  a été effectuée avec le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Tensor 27, Bruker Optics) muni d'un module ATR (Grazing Angle, Harrick Scientific). Avant l'acquisition de chaque échantillon, un spectre de référence a été acquis dans l'air. Les spectres IR, de références et des échantillons, sont enregistrés à une résolution de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , afin d'avoir un nombre total de 1024

co-additions. La surface d'or fonctionnalisée d'une SAM est comprimée contre le cristal de germanium ayant une forme hémisphérique. Il est important de rappeler que l'épaisseur d'or est entre 150 et 200 nm, afin d'assurer une réflexion du faisceau. L'angle d'incidence utilisé est de 65°. Les positions des bandes d'élongation CH<sub>2</sub>, symétrique et asymétrique, et de la bande d'élongation CH du Fc ont été déterminées en mesurant le centre de gravité avec le logiciel OPUS 6.0 (Bruker Optics Inc.) à une hauteur de 50%.

## Chapitre III: Résultats et discussion

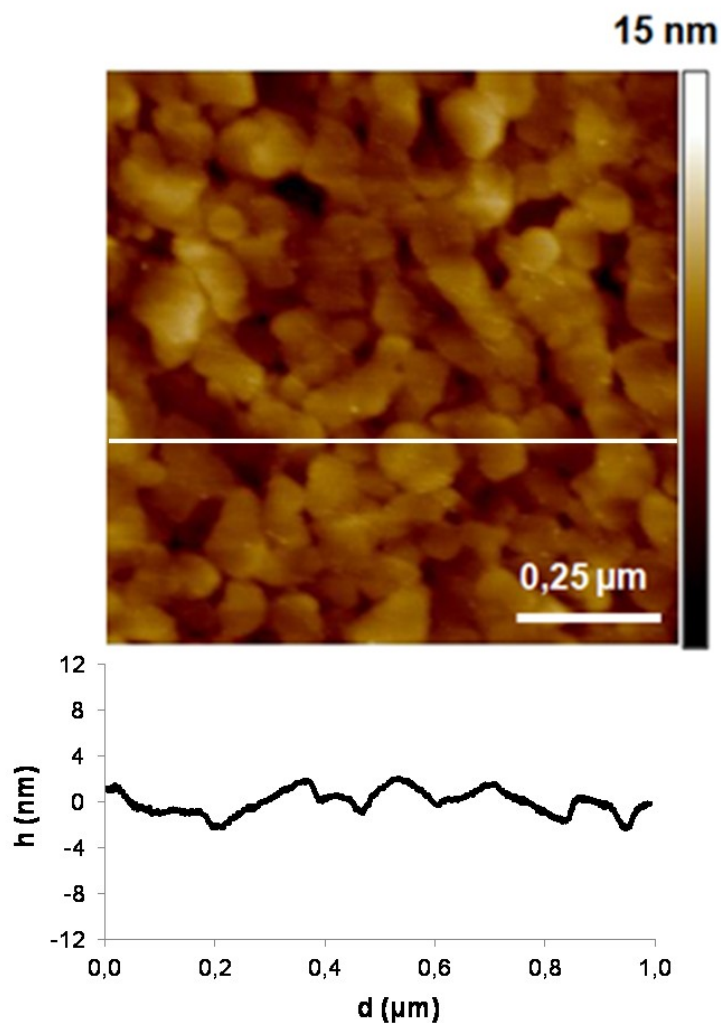
### 3.1 Caractérisation de la surface fonctionnalisée des micro-leviers

La caractérisation du substrat vierge est nécessaire pour évaluer sa morphologie et elle permet de faire une comparaison avec le substrat fonctionnalisé. Pour ce faire, plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées, soient par AFM, par électrochimie et par TOF-SIMS.

#### 3.1.1 Analyses topographiques par AFM

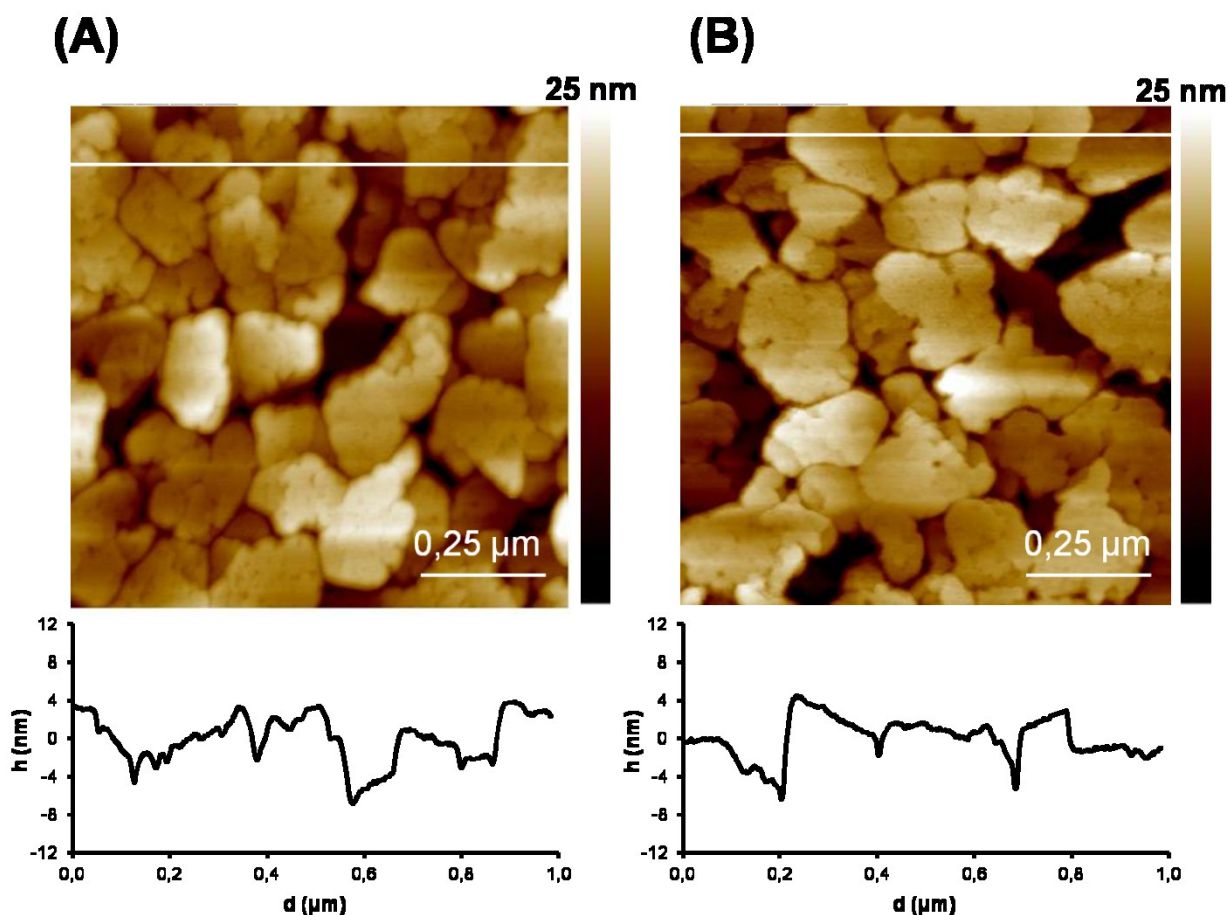
Avant d'effectuer les différentes expériences sur un substrat, il est important de préalablement caractériser la surface. En effet, le groupe de Grütter et *coll.* a démontré que la morphologie de l'or, plus particulièrement l'analyse de la grosseur des grains d'or, a une influence sur le changement de stress de surface mesuré sur les micro-leviers.<sup>97</sup> En fait, la taille des grains d'or influence la structure de la monocouche auto-assemblée, ce qui aura une influence directe sur le stress de surface mesuré. Pour cette raison, la topographie de la puce d'un micro-levier recouverte de 2 nm de titane et de 50 nm d'or a été effectuée et celle-ci permet de servir de référence.

La Figure 3.1 permet de visualiser la surface du substrat. Une surface recouverte d'or n'est jamais parfaitement plane et contient des défauts, comme des marches et des terrasses. Par contre, il est possible de remarquer que la taille des terrasses est relativement grande avec un paramètre de rugosité obtenu par AFM (root-mean-square, soit le *RMS*) de  $0,97 \pm 0,04$  nm sur des aires de  $0,5 \mu\text{m}^2$  à  $1 \mu\text{m}^2$ . Ce paramètre représente l'écart-type de la hauteur, où plus la valeur du RMS est élevée, plus la surface sera considérée comme rugueuse. Grütter et *coll.*<sup>97</sup> ont obtenu des grains ayant un diamètre de  $100 \pm 60$  nm et un paramètre de rugosité RMS de  $1,0 \pm 0,2$  nm sur une aire de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  pour l'Au(111). La taille des grains obtenue par ce groupe de recherche est sensiblement la même que pour celle de l'or qui recouvre les micro-leviers, ce qui suggère l'obtention de l'Au(111), nécessaire pour avoir un site stable pour former une monocouche auto-assemblée stable.



**Figure 3.1** : Image AFM de la surface de la puce d'un micro-levier recouvert d'une couche d'or. Mode *tapping* dans l'air à température ambiante.

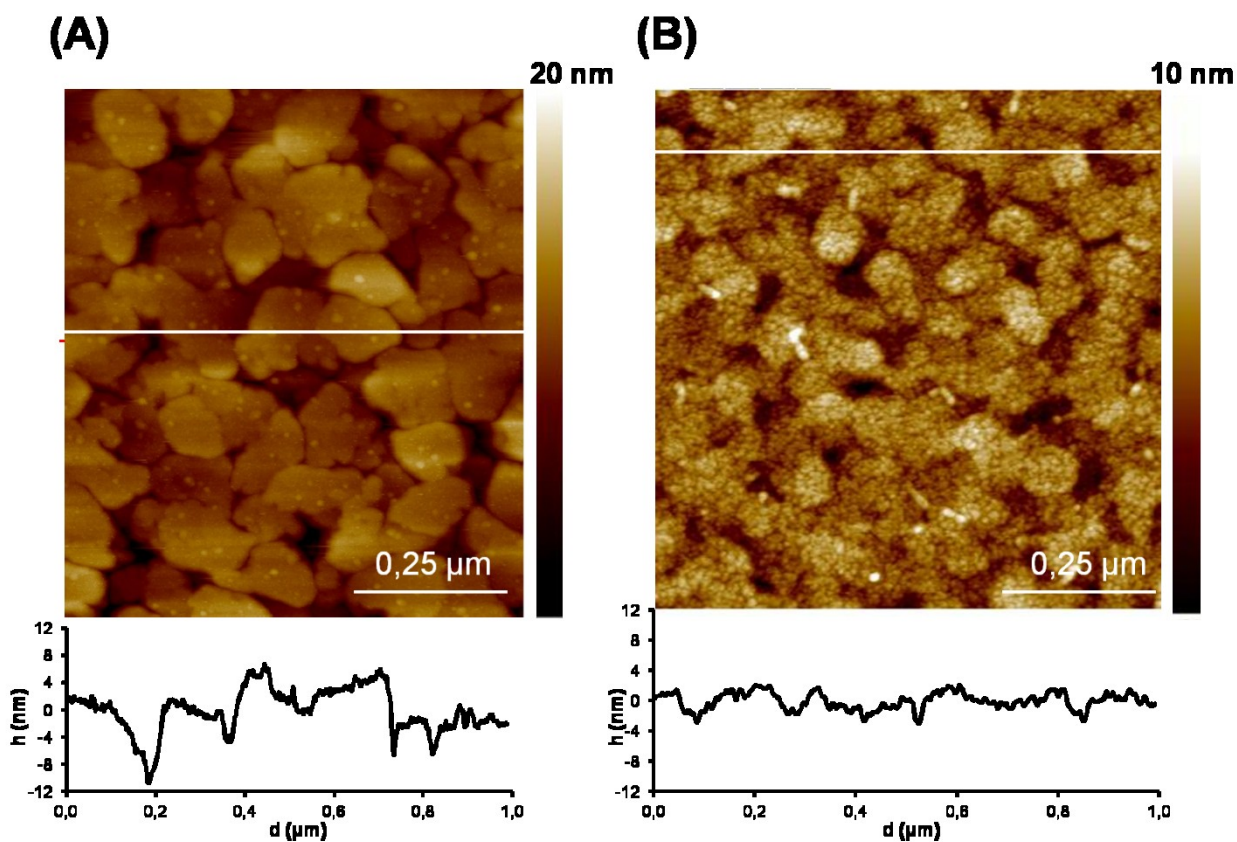
La Figure 3.2 démontre la topographie d'une puce d'un micro-levier fonctionnalisée d'une SAM d'alcanethiolates, soient le  $C_6SAu$  (Figure 3.2A) et  $C_{12}SAu$  (Figure 3.2B), sont très similaires à celle de l'or. En effet, il est toujours possible d'observer l'apparence du substrat d'or, mais dont la surface est recouverte d'alcanethiolates de façon uniforme.



**Figure 3.2** : Image AFM de la surface de la puce d'un micro-levier recouvert d'or et fonctionnalisée d'une SAM de (A)  $C_6SAu$  et (B)  $C_{12}SAu$ . Mode tapping dans l'air à température ambiante.

La topographie d'une puce d'un micro-levier fonctionnalisée d'une SAM de ferrocénylalkanethiolates, illustrée à la Figure 3.3, diffère de l'image de l'or non modifiée. À la Figure 3.3, il est toujours possible de remarquer la morphologie de l'or à la suite de l'incubation des micro-leviers dans une solution de  $FcC_6SH$  ou de  $FcC_{12}SH$ . Pour le  $FcC_6SAu$ , la Figure 3.3A montre que la topographie diffère peu à celle de l'or, où il est possible d'observer simplement quelques îlots, ce qui peut être dû à la structure plutôt désordonnée de la SAM. Des méthodes *in situ*, en utilisant la spectroscopie à plasmons de surface pour suivre l'auto-assemblage d'alkanethiols dans l'éthanol et l'heptane sur une surface d'or, ont démontré que lors de l'adsorption, des îlots de l'échelle nanométrique apparaissent immédiatement sur les terrasses plates du substrat recouvert d' $Au(111)$ .<sup>98</sup> Lorsque la longueur de la chaîne alkyle

augmente ( $n > 6$ ), les îlots recouvrent toute la surface du substrat. Ce même phénomène a été observé pour le  $\text{FcC}_{12}\text{SAu}$ , où de petits îlots augmentent en nombre et en taille jusqu'à l'atteinte des valeurs maximales.<sup>99</sup> Des regroupements sphériques de  $\text{FcC}_{12}\text{SAu}$  sont présents uniformément sur toute la surface (*Figure 3.3B*). Ces petits agrégats augmentent la rugosité de la surface, ce qui fait en sorte que le facteur de rugosité, le *RMS*, est légèrement plus élevé, soit d'environ  $1,1 \pm 0,3$  nm sur des aires de  $0,5 \mu\text{m}^2$  à  $1 \mu\text{m}^2$  comparativement à la surface de l'or qui a un facteur de rugosité de  $0,97 \pm 0,04$  nm sur des tailles d'aires comparables.

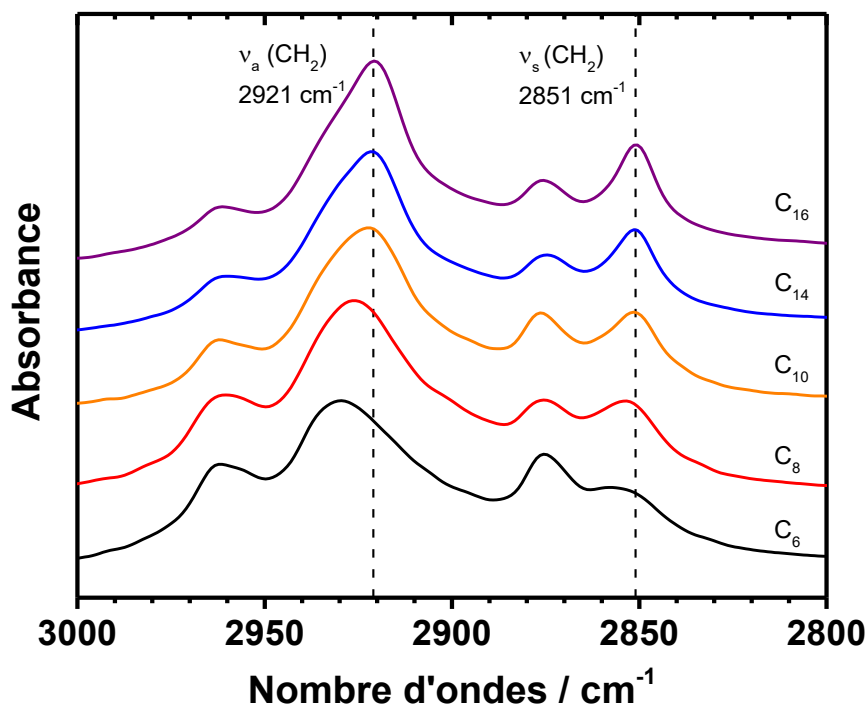


**Figure 3.3** : Image AFM de la surface de la puce d'un micro-levier recouvert d'or et fonctionnalisée d'une SAM de (A)  $\text{FcC}_6\text{SAu}$  et (B)  $\text{FcC}_{12}\text{SAu}$ . Mode *tapping* dans l'air à température ambiante.



### 3.1.2 Analyses par spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est utile pour comprendre les interactions intermoléculaires, en analysant les bandes du spectre. Sur les échantillons d'alcanethiolates ( $C_n$ SAu), dont la valeur de  $n$  varie entre 6 et 16 carbones, il est possible de distinguer les différences au niveau structural entre une chaîne alcane courte et longue. D'une part, il est possible d'observer à la Figure 3.4 que les bandes d'élongation  $CH_2$  symétrique ( $\nu_s$ ) et asymétrique ( $\nu_a$ ) ont une absorbance relative plus importante pour le  $C_{16}$ SAu que le  $C_6$ SAu, ce qui concorde avec le fait qu'il y a un nombre de groupements  $CH_2$  plus important. D'autre part, il est nécessaire d'analyser le positionnement des bandes d'élongation  $CH_2$  symétrique ( $\nu_s$ ) et asymétrique ( $\nu_a$ ) puisque celles-ci sont sensibles aux interactions intermoléculaires ainsi qu'à la structure des chaînes des alcanethiolates.<sup>12</sup> Les analyses obtenues par la spectroscopie infrarouge de la monocouche auto-assemblée de  $C_n$ SAu permettent de confirmer que la SAM devient plus ordonnée lorsque la valeur de  $n$  augmente. En effet, en comparant le  $C_6$ SAu et  $C_{16}$ SAu, il y a une diminution des positions des bandes  $\nu_s$  et  $\nu_a$  d'environ  $7\text{ cm}^{-1}$  lorsque l'on passe du  $C_{16}$ SAu au  $C_6$ SAu (Figure 3.4). Pour le  $C_{16}$ SAu, ces bandes se retrouvent respectivement à  $2851\text{ cm}^{-1}$  et  $2921\text{ cm}^{-1}$ , alors que le  $C_6$ SAu, elle se retrouvent à  $2858\text{ cm}^{-1}$  et  $2929\text{ cm}^{-1}$ . Cette diminution des nombres d'ondes et de la largeur des bandes spectrales permettent de confirmer que la monocouche auto-assemblée est plus ordonnée lorsque la chaîne alkyle est plus longue, puisque les forces de van der Waals sont plus importantes entre les chaînes.<sup>21</sup>



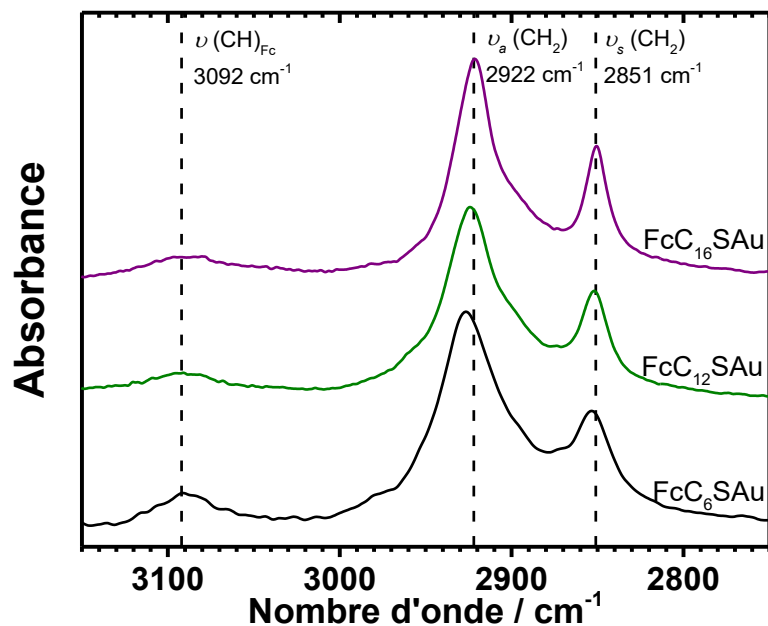
**Figure 3.4** : Spectre infrarouge en mode de réflexion totale atténuée à angle rasant (GATR-IR) de *n*-alcanethiolates sur un substrat d'or.

Une comparaison des positions des bandes d'élongation  $\nu_s$  (CH<sub>2</sub>) et  $\nu_a$  (CH<sub>2</sub>) des SAMs de C<sub>*n*</sub>SAu et FcC<sub>*n*</sub>SAu se retrouve au Tableau 3.1, dont les longueurs des chaînes alcane diffèrent. Une comparaison entre le C<sub>6</sub>SAu et FcC<sub>6</sub>SAu, dont la longueur de la chaîne alkyle est identique, mais dont le groupement terminal est différent permet de remarquer qu'il y a une diminution du nombre d'onde pour le FcC<sub>6</sub>SAu d'environ 4 cm<sup>-1</sup> pour ces deux bandes. Puisque le groupement terminal, le ferrocène, est plus volumineux qu'un groupement méthyle, la SAM de FcC<sub>6</sub>SAu est moins ordonnée que celle de C<sub>6</sub>SAu. Lorsque le groupement terminal est encombrant, cela provoque une séparation entre les alcanethiolates, ce qui diminue les interactions de van der Waals entre les chaînes. Ce phénomène mène à une SAM désordonnée, dont la taille par molécule est significativement plus importante et présentant de nombreux défauts de conformation *gauche*.<sup>21</sup> À la Figure 3.5, il est également possible de constater qu'il y a une diminution du nombre d'ondes des bandes d'élongations  $\nu_s$  (CH<sub>2</sub>) et  $\nu_a$  (CH<sub>2</sub>) lorsque le nombre de groupements alkyles augmente, soit en passant du FcC<sub>6</sub>SAu au FcC<sub>16</sub>SAu. La

diminution est de  $3 \text{ cm}^{-1}$  pour ces deux bandes d'élongation entre le  $\text{FcC}_6\text{SAu}$  et  $\text{FcC}_{16}\text{SAu}$ . Ceci permet de confirmer ce qui a été observé pour les chaînes d'alkanethiolates, soit qu'une diminution des nombres d'ondes confirme que la monocouche auto-assemblée est plus ordonnée lorsque la chaîne alkyle est plus longue, puisque les forces attractives de type van der Waals sont plus importantes entre les chaînes. De plus, la bande d'élongation  $\nu(\text{CH})_{\text{Fc}}$  est présente dans le spectre, permettant de confirmer la présence du groupement terminal ferrocène pour la monocouche auto-assemblée. La Figure 3.5 permet de remarquer que la position de cette bande ne varie pas en fonction de la longueur de la chaîne pour les ferrocénylalkanethiolates, puisque les interactions restent dans le même ordre de grandeur, peu importe la longueur de la chaîne alcane.

**Tableau 3.1** : Analyse de SAMs d'alkanethiolates et de ferrocénylalkanethiolates par GATR-IR.

	$\nu_s(\text{CH}_2)$ $\text{cm}^{-1}$	$\nu_a(\text{CH}_2)$ $\text{cm}^{-1}$		$\nu_s(\text{CH}_2)$ $\text{cm}^{-1}$	$\nu_a(\text{CH}_2)$ $\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{CH})_{\text{Fc}}$ $\text{cm}^{-1}$
$\text{C}_6\text{SAu}$	2858	2929	$\text{FcC}_6\text{SAu}$	2854	2925	3094
$\text{C}_8\text{SAu}$	2854	2926	$\text{FcC}_8\text{SAu}$	-	-	-
$\text{C}_{10}\text{SAu}$	2852	2923	$\text{FcC}_{10}\text{SAu}$	-	-	-
$\text{C}_{12}\text{SH}$	-	-	$\text{FcC}_{12}\text{SAu}$	2851	2923	3094
$\text{C}_{14}\text{SH}$	2852	2924	$\text{FcC}_{14}\text{SAu}$	-	-	-
$\text{C}_{16}\text{SH}$	2851	2921	$\text{FcC}_{16}\text{SAu}$	2851	2922	3094



**Figure 3.5 :** Spectre infrarouge en mode de réflexion total atténuée à angle rasant (GATR-IR) de ferrocénylalkanethiolates sur un substrat d'or.

### 3.1.3 Analyses électrochimiques

La Figure 3.6 montre des voltampérogrammes cycliques (VCs) de FcC<sub>6</sub>SAu, FcC<sub>12</sub>SAu et FcC<sub>16</sub>SAu sur un substrat d'or dans une solution de 0,100 M de NaClO<sub>4</sub> et 0,010 M de HClO<sub>4</sub>. La solution de NaClO<sub>4</sub> est acidifiée avec du HClO<sub>4</sub> (pH ≈ 2) afin de protéger les groupements ferrocéniums électrogénérés d'une attaque nucléophile.<sup>100</sup> De plus, l'anion ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> est un électrolyte couramment utilisé pour ce type de monocouche auto-assemblée électroactive puisqu'il forme une paire ionique forte et de façon stoechiométrique (1:1) avec le ferrocénium, tout en permettant d'éviter la décomposition du Fc<sup>+</sup>.<sup>34, 101, 102</sup>

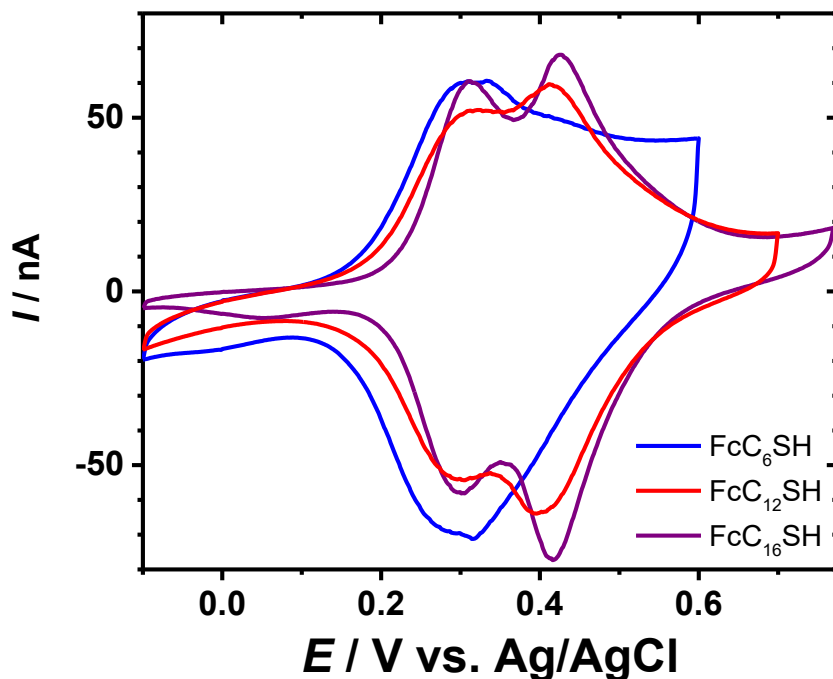
Théoriquement, dans une monocouche électroactive idéale, où les adsorbants n'interagissent pas entre eux et tous les sites redox sont équivalents, le VC résultant a une allure parfaitement symétrique en forme gaussienne, ce qui correspond à un *isotherme de Langmuir*.<sup>42</sup> Par contre, dans une monocouche où il y a des interactions attractives entre les

adsorbants, le VC résultant peut avoir une forme plus large si les interactions sont répulsives ou plus pointue lorsque les interactions sont attractives. Les résultats obtenus ont une forme plutôt pointue, ce qui correspond à un isotherme de Frumkin.<sup>47</sup> Selon la loi de Nernst, la largeur à la mi-hauteur du pic anodique et cathodique, ayant une forme gaussienne, correspond à 90,6 mV, lorsqu'il y a un seul électron d'échangé. De plus, il devrait y avoir aucune différence de potentiel entre le pic anodique et cathodique.

L'allure des VCs de la Figure 3.6 indique un comportement non-idéal pour les monocouches ayant un groupement terminal ferrocène. En effet, il y a une séparation entre les pics anodique et cathodique et, expliquée par une interaction entre les groupements électroactifs et une réorientation structurale de la SAM.<sup>103</sup> De plus, il est possible d'observer deux séries de pics redox. Dans cette situation, Lee *et coll.* ont utilisé la déconvolution mathématique afin de séparer le double pic anodique en deux populations distinctes.<sup>58</sup> Le premier pic correspond aux ferrocènes isolés alors que le deuxième pic correspond aux ferrocènes agrégés. Ces populations ne peuvent être observées par des analyses chimiques en surface comme la spectroscopie de masse des ions secondaires à temps de vol ou par spectroscopie infrarouge. Pour le deuxième pic, la valeur du potentiel d'oxydoréduction est plus élevée, ce qui indique qu'il faut une plus grande quantité d'énergie pour forcer le groupement électroactif à céder son électron, ce qui fait en sorte qu'il est plus difficile d'oxyder une population de ferrocènes agrégés. Ceci peut également être expliqué par le fait que la répulsion électrostatique entre les ferrocéniums générés est plus importante pour la population agrégée où il y a une forte interaction entre les ferrocènes avoisinants.

Il est possible de remarquer que le FcC<sub>6</sub>SAu possède deux pics anodiques, mais le pic se retrouvant à un potentiel moins élevé, soit celui correspondant aux ferrocènes isolés, est nettement prédominant. En appui avec les analyses de spectroscopie infrarouge précédentes, cela démontre que la SAM de FcC<sub>6</sub>SAu est plutôt désordonnée et lorsque le nombre de groupements alkyles augmente, un deuxième pic apparaît à un potentiel plus élevé, démontrant la présence de la population de ferrocènes agrégés. Lorsque le nombre de groupements alkyles augmente, la hauteur relative de ce pic est plus importante. Il est possible d'observer à la Figure 3.6 que les pics redox ont une forme plus pointue lorsque le nombre de groupements

alkyles augmente, puisque les forces attractives de type van der Waals sont plus importantes, tel que prédit par l'isotherme de Frumkin.<sup>47</sup>

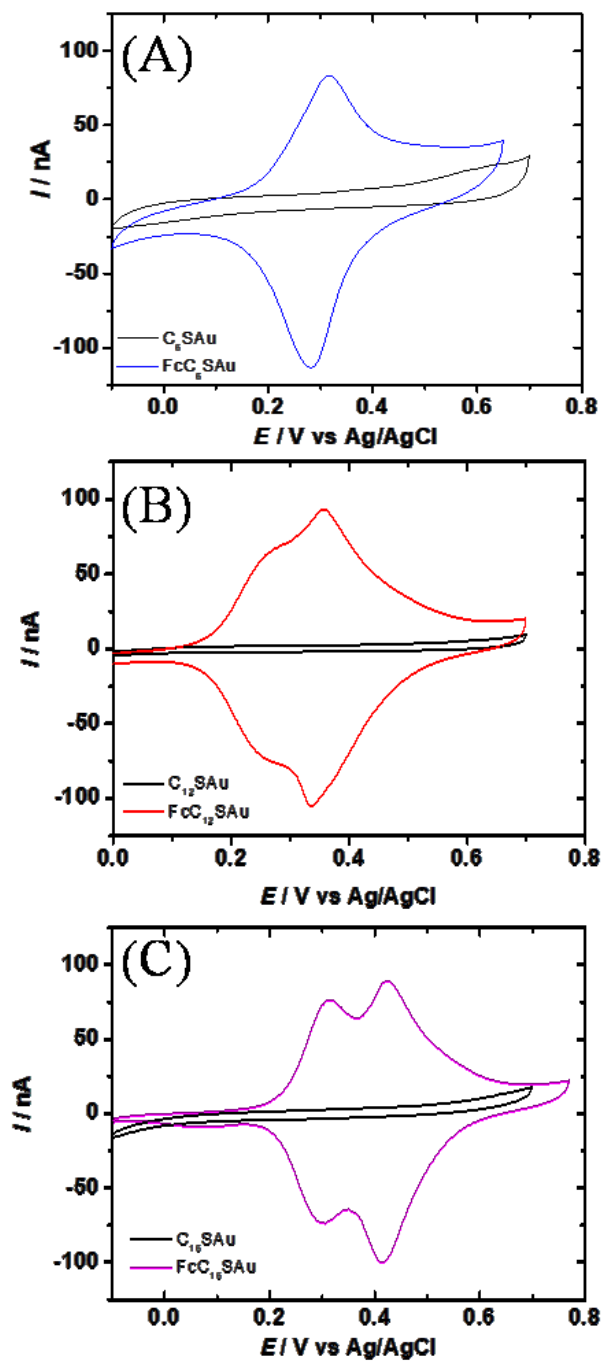


**Figure 3.6 :** Voltampérogramme cyclique de micro-leviers recouverts d'or fonctionnalisés d'une SAM de FcC<sub>6</sub>SAu (bleu), de FcC<sub>12</sub>SAu (rouge) et de FcC<sub>16</sub>SAu (violet) dans une solution aqueuse de 100 mM de NaClO<sub>4</sub> et 10 mM de HClO<sub>4</sub>. Vitesse de balayage = 10 mV/s.

La densité de paquetage peut également être obtenue à partir de la densité de charge obtenue lors de l'oxydation d'une monocouche ayant un groupement terminal de ferrocène dans une solution électrolytique constituée de 1,0 M de NaClO<sub>4</sub> et de 0,010 M HClO<sub>4</sub>, sur une plaque de silicium recouverte de titane et d'or. Il n'est pas possible d'utiliser le micro-levier pour faire ces mesures puisque l'aire de la puce exposée à la solution électrolytique varie grandement d'une analyse à l'autre. En utilisant une plaque de silicium dans une cellule électrochimique, l'aire de la surface fonctionnalisée exposée à la solution électrolytique est beaucoup mieux contrôlée, ce qui diminue l'incertitude de la densité de paquetage. La surface d'or est recouverte d'environ  $4,6 (\pm 0.3) \times 10^{-10}$  mol cm<sup>-2</sup> de ferrocénylalkanethiolates,<sup>103</sup> ce qui

est comparable à la valeur estimée théoriquement de  $4,5 \times 10^{-10}$  mol cm<sup>-2</sup> dû au paquetage en considérant que les ferrocènes sont des sphères ayant un diamètre de 0,66 nm.<sup>37</sup>

La Figure 3.7 permet de comparer les VC des alcanethiolates (C<sub>6</sub>SAu, C<sub>12</sub>SAu et C<sub>16</sub>SAu) à ceux des ferrocénylalcanethiolates (FcC<sub>6</sub>SAu, FcC<sub>12</sub>SAu et FcC<sub>16</sub>SAu). Il est possible de remarquer qu'il n'y a pas de pics d'oxydation et de réduction pour les thiols inertes lorsqu'un potentiel est appliqué dans la même plage que pour ceux qui ont des longueurs de chaîne comparable ayant un groupement terminal redox. En effet, le courant mesuré correspond au courant capacitif, puisqu'il n'y a pas de réaction électrochimique qui se produit à la surface de l'électrode.



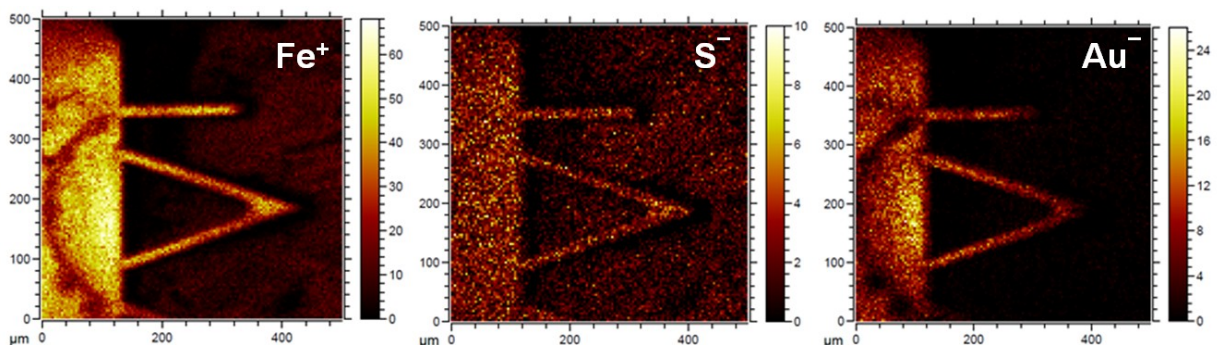
**Figure 3.7 :** Voltampérogrammes cycliques de micro-levers recouverts d'or et fonctionnalisés de SAM de (A)  $C_6SAu$  et  $FcC_6SAu$  (B)  $C_{12}SAu$  et  $FcC_{12}SAu$  et (C)  $C_{16}SAu$  et  $FcC_{16}SAu$  dans une solution aqueuse de 1 M de  $HClO_4$  pour les alcanethiolates et de 100 mM de  $NaClO_4$  et 10 mM de  $HClO_4$  pour les ferrocénylalkanethiolates. Vitesse de balayage = 10 mV/s.



### 3.1.4 Analyses des espèces présentes en surface du micro-levier par TOF-SIMS

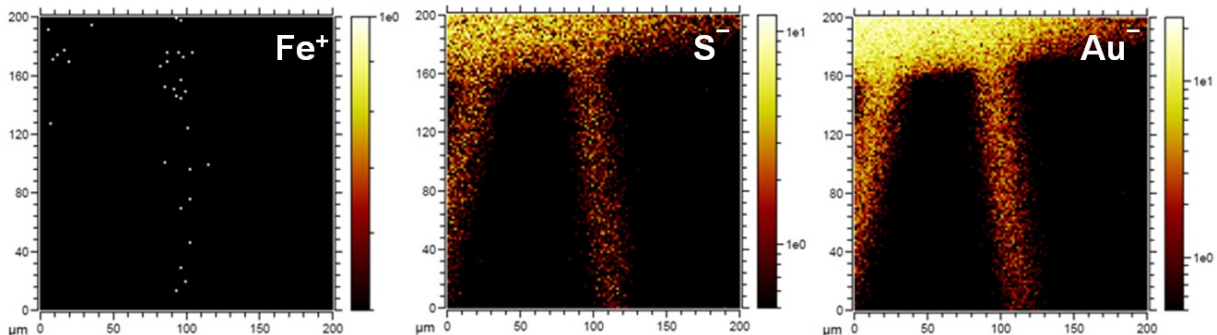
Le principe de la spectrométrie TOF-SIMS consiste à bombarder un échantillon cible avec un faisceau d'ions primaires, soit  $\text{Ga}^+$ ,  $\text{He}^+$  et  $\text{Ar}^+$ , ayant une énergie de quelques keV.<sup>104</sup> Ainsi, il y a une série de collisions entre les ions primaires et les atomes de la surface (collisions directes) et des atomes de l'échantillon (collisions indirectes). Les particules éjectées de l'échantillon sont des atomes et des molécules neutres, des ions et des électrons. Les ions secondaires émis, ayant des charges positives ou négatives, sont détectés en fonction de leur rapport masse sur charge ( $m/z$ ) par un spectromètre de masse. L'analyse de ces rapports fournit des spectres donnant le nombre d'ions détectés en fonction de chaque  $m/z$ , ce qui permet d'identifier et de quantifier la nature et la composition chimique de la surface de l'échantillon. Il est également possible d'utiliser un mode d'imagerie, ce qui permet de cartographier la distribution des espèces chimiques sur une surface. La détection des ions donne lieu à une image individuelle de la répartition spatiale de chaque espèce ou élément ionique.

Les analyses effectuées par TOF-SIMS permettent de déterminer la présence des espèces présents à la surface de la puce et sur les micro-leviers, permettant ainsi d'étudier différents phénomènes chimiques grâce à la déflexion du micro-levier. La Figure 3.8 permet de confirmer la présence d'anions  $\text{S}^-$  provenant du groupement thiol et la présence d'anions  $\text{Au}^-$  provenant du micro-levier étant recouvert d'or afin d'assurer une liaison covalente entre les atomes d'or et de soufre provenant d'une monocouche auto-assemblée. Dans ce cas-ci, l'analyse en TOF-SIMS a été effectuée sur une SAM de  $\text{FcC}_{12}\text{SAu}$ . De plus, il y a présence de l'ion  $\text{Fe}^+$  sur la puce et les micro-leviers fonctionnalisés d'une monocouche comprenant un groupement ferrocène. Il est également possible de remarquer que les ions se retrouvent sur l'entièreté de la surface et de façon à former une distribution homogène. En effet, la population en ion  $\text{Fe}^+$  est aussi importante sur la puce d'où provient le courant faradique mesuré que sur le micro-levier rectangulaire d'où provient le stress de surface mesuré.



**Figure 3.8 :** Cartographie TOF-SIMS d'une SAM de  $FcC_{12}SAu$  adsorbée à la surface d'un micro-levier. Les espèces analysées sont indiquées au-dessus de chaque image.

La Figure 3.9 permet de faire la distinction entre une SAM de  $FcC_{12}SAu$  et une SAM de  $C_{12}SAu$ . En effet, la Figure 3.9 permet de confirmer la présence d'anions  $S^-$  provenant du groupement thiolate et la présence d'anions  $Au^-$  provenant du micro-levier étant recouvert d'or et d'une monocouche auto-assemblée de  $C_{12}SAu$ . Ces espèces se retrouvent sur l'entièreté du micro-levier rectangulaire. De plus, il est possible de remarquer l'absence de  $Fe^+$ , notamment dû au fait qu'il n'y a pas de groupement terminal ferrocène.



**Figure 3.9 :** Cartographie TOF-SIMS d'une SAM de  $C_{12}SAu$  adsorbée à la surface d'un micro-levier. Les espèces analysées sont indiquées au-dessus de chaque image.

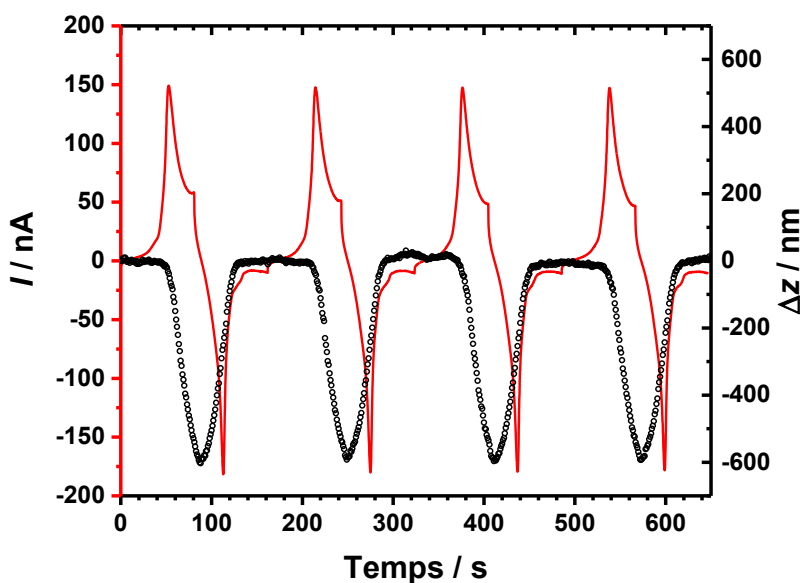
Le côté arrière du micro-levier est en nitrure de silicium. Précédemment, des analyses effectuées par Quist et *coll.* en TOF-SIMS ont permis la comparaison de l'intensité de l'ion  $Au^+$  du côté recouvert d'or versus celui en nitrure de silicium. Ces recherches ont permis de confirmer qu'il y avait 60 fois moins d'or du côté arrière que celui recouvert d'or, correspondant à 3% de la couche d'or.<sup>105</sup> En d'autres mots, cela veut dire que la monocouche auto-assemblée se retrouve presque entièrement d'un seul côté du micro-levier.

### 3.2 Étude de la déflexion de micro-leviers fonctionnalisés d'une monocouche auto-assemblée

Les analyses effectuées sur les micro-leviers fonctionnalisés doivent tout d'abord être reproductibles en fonction du temps. Les réponses typiques du courant et de la déflexion des micro-leviers lors de différents cycles voltampérométriques appliqués sur un micro-levier fonctionnalisé de FcC<sub>12</sub>SAu dans une solution électrolytique constituée de 100 mM de NaClO<sub>4</sub> et 10 mM de HClO<sub>4</sub> sont démontrées à la Figure 3.10. Le courant mesuré correspond à celui généré par l'aire de la surface de la puce et la surface des micro-leviers immergés dans la solution électrolytique. Par contre, puisque l'aire du micro-levier ( $4,2 \times 10^{-3} \text{ mm}^2$ ) est négligeable par rapport à celle de la puce ( $3,4 \text{ mm}^2$ ), le courant généré provient majoritairement de la puce. De plus, il a été vérifié que lorsque le laser est aligné sur la puce, il n'y avait aucun changement de position sur le PSD,<sup>89</sup> ce qui confirme que la mesure du signal de la déflexion provient seulement de la pointe du micro-levier rectangulaire.

La Figure 3.10 permet d'observer le courant ( $I$ ) et la déflexion ( $\Delta z$ ) en fonction du temps lors du balayage linéaire du potentiel appliqué de façon linéaire entre -100 mV et 700 mV (vs. Ag/AgCl), où le groupement terminal ferrocène devient un groupement ferrocénium, avec une vitesse de balayage de 10 mV/s. Avant l'acquisition des données, une période de stabilisation à circuit ouvert permet de s'assurer que le micro-levier ne subit aucune déflexion. Ainsi, le potentiel appliqué permet de générer un courant lorsque les ferrocènes s'oxydent en ions ferrocénium. Un stress de surface compressif est engendré, ce qui explique l'obtention de valeurs négatives pour la déflexion. Par contre, il est possible de remarquer que c'est seulement lorsque la population de ferrocènes agrégés est oxydée en ferrocénium que la déflexion a lieu. À la fin du cycle d'oxydation, tous les ferrocènes ont été transformés en ions ferrocénium et la déflexion est alors maximale, correspondant à une déflexion  $\Delta z$  de  $598 \pm 4$  nm qui peut être converti en changement du stress de surface ( $\Delta\sigma$ ) moyen de  $226 \pm 24$  mN/m pour le FcC<sub>12</sub>SAu. Lors de la réduction, le courant ( $I$ ) diminue et les ions ferrocénium se retransforment en ferrocène, ce qui provoque une diminution du stress de surface puisqu'il y a de moins en moins de répulsion entre les groupements. Ainsi, lorsque tous les ions ferrocénium sont transformés en ferrocène, le stress de surface redevient nul, tout comme le

courant  $I$ . La Figure 3.10 représente quatre cycles d'oxydation-réduction, où il est possible de remarquer que le courant généré ainsi que la déflexion obtenue par le stress de surface sont identiques de cycle en cycle, démontrant que les phénomènes donnant lieu à la déflexion sont réversibles et rapides.

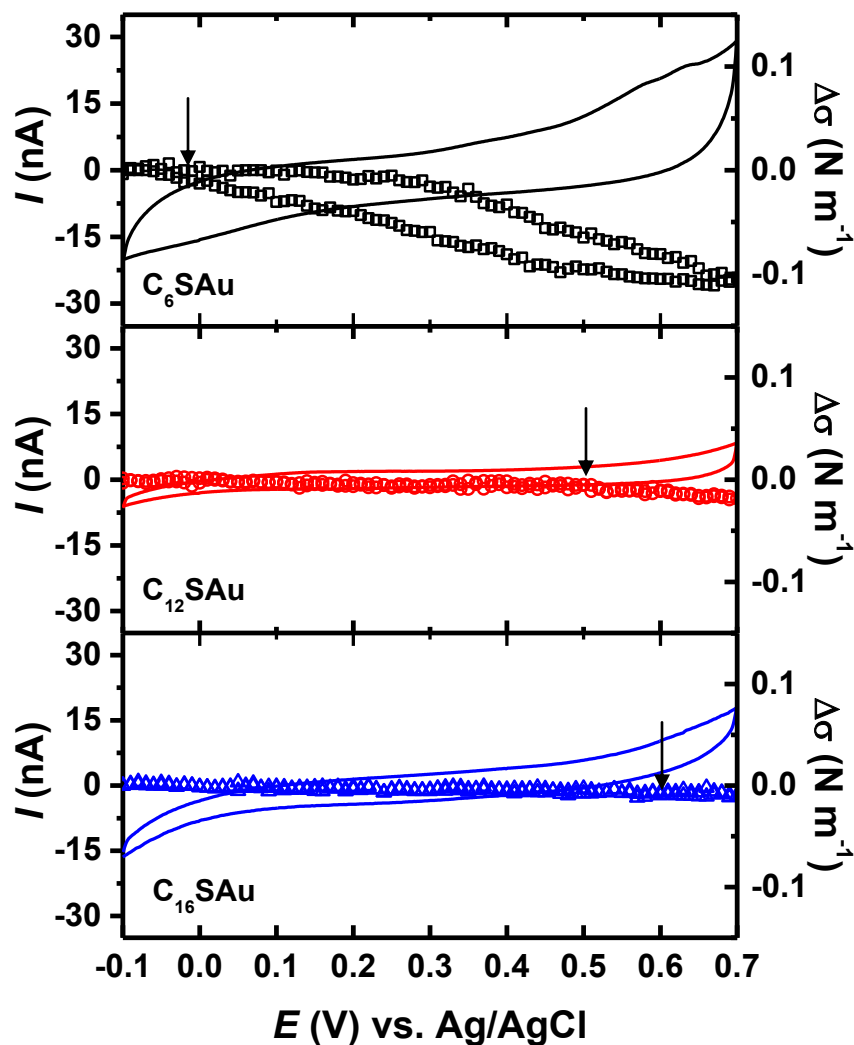


**Figure 3.10 :** Le courant  $I$  (rouge) et la déflexion  $\Delta z$  du micro-levier correspondante (noir) en fonction du temps lors de l'application d'un potentiel linéaire cyclique d'une SAM de  $\text{FcC}_{12}\text{SAu}$ , entre -100 et 700 mV (vs Ag/AgCl), dans une solution de 100 mM  $\text{NaClO}_4$  et de 10 mM  $\text{HClO}_4$ .

### 3.2.1 Comparaison d'une SAM ayant un groupement terminal électroactif versus inerte

Pour évaluer l'effet du groupement terminal électroactif, soit le ferrocène, sur la déflexion du micro-levier, il est intéressant de faire les mêmes analyses avec un groupement non-électroactif. La Figure 3.11 présente des mesures typiques de la déflexion des micro-leviers ( $\Delta\sigma$ ) et le courant ( $I$ ) qui ont été effectuées sur des micro-leviers fonctionnalisés d'alcanethiolates, soient  $\text{C}_6\text{SAu}$ ,  $\text{C}_{12}\text{SAu}$  et  $\text{C}_{16}\text{SAu}$ , dans une solution de  $\text{HClO}_4$  de

concentration 1,0 M. Ces thiols possèdent aucun groupement terminal fonctionnel, mais ont des longueurs de chaîne semblable aux ferrocénylalkanethiolates.



**Figure 3.11** : Voltammogrammes cycliques du courant ( $I$ , axe à gauche, ligne) et le changement du stress de surface ( $\Delta\sigma$ , axe à droite, points) de micro-leviers fonctionnalisés de monocouches auto-assemblées de  $C_6SAu$ ,  $C_{12}SAu$  et  $C_{16}SAu$  dans 1,0 M  $HClO_4$ . Vitesse de balayage = 10 mV/s. Les flèches représentent le début de la déflexion du micro-levier.

Les alcanethiolates ne possèdent pas de groupement électroactif, mais il est possible d'observer une déflexion significative du micro-levier à la Figure 3.11. Le début de la

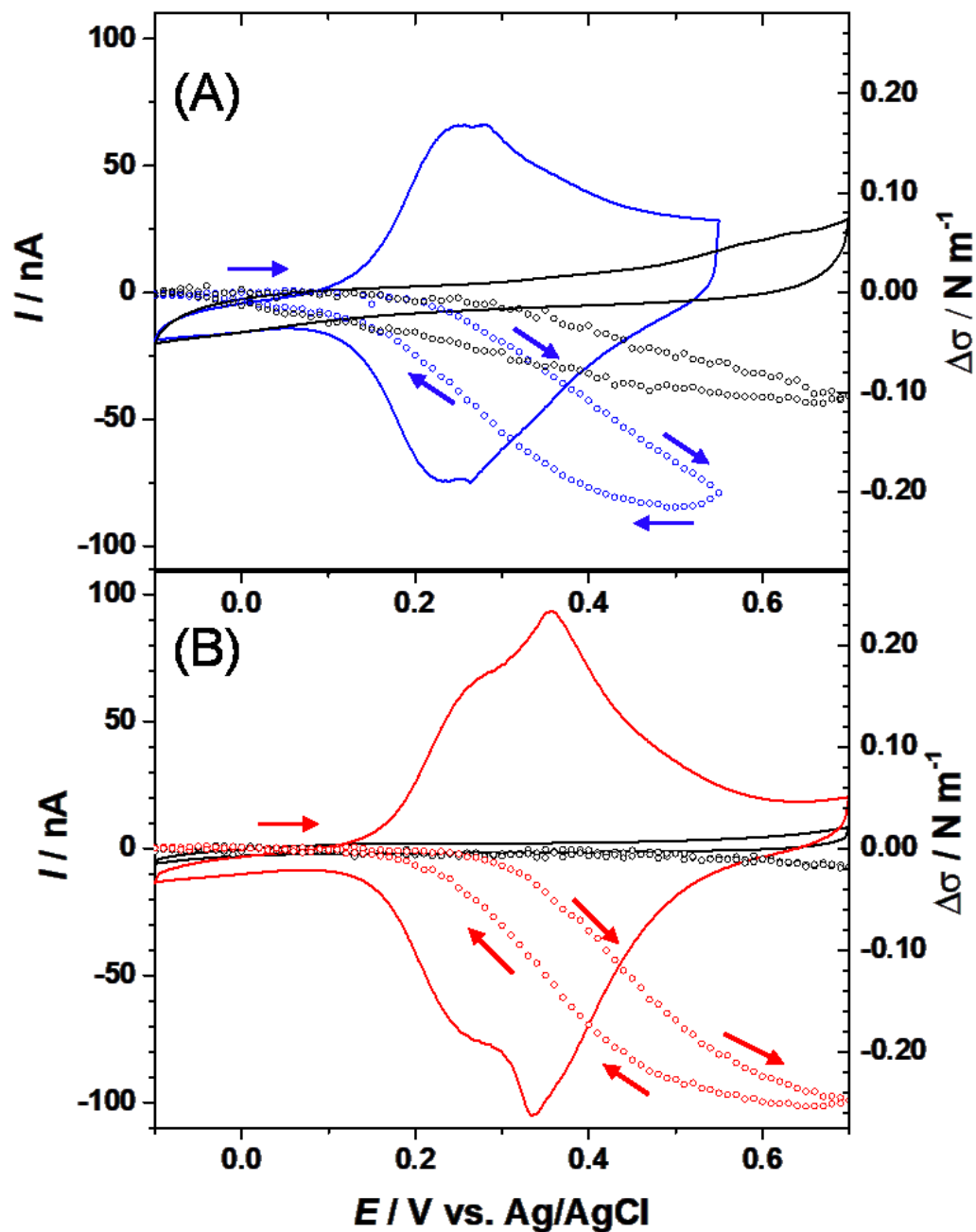
déflexion est représentée par une flèche noire. Les mesures effectuées sur plus de dix micro-leviers différents permettent d'obtenir une déflexion moyenne de  $132 \pm 40$  mN/m pour le C<sub>6</sub>SAu, de  $23 \pm 2$  mN/m pour le C<sub>12</sub>SAu et de  $12 \pm 4$  mN/m pour le C<sub>16</sub>SAu à 700 mV. Cette diminution du stress de surface mesuré lorsque la longueur de la chaîne alcane augmente est expliqué par le fait que lorsque  $n$  augmente, l'épaisseur de la monocouche, correspondant à une diélectrique, augmente et la SAM est ainsi moins perméable aux ions.

Des mesures d'impédance sur différentes longueurs de chaîne des alcanethiols sur substrat de cuivre ont démontré que les valeurs diminuaient lorsque la longueur de la chaîne augmente. En effet, les valeurs obtenues par impédance sont d'un ordre plus important lorsque  $n \geq 12$  due à la nature plus cristalline des films plus épais.<sup>106</sup> Par ailleurs, un groupe de chercheurs a démontré que cette diminution du stress de surface lorsque la longueur de la chaîne augmente. Lorsque la surface est recouverte entièrement par une monocouche d'alcanethiolates, soit lorsqu'elle est complètement protégée, les interactions entre les anions et la surface sont drastiquement réduites.<sup>66</sup> Ce même groupe de recherche avait fait la démonstration que le changement du stress de surface sur un micro-levier recouvert d'or est beaucoup plus important que lorsqu'il est recouvert d'une SAM. En d'autres mots, le stress de surface augmente lorsque le nombre de défauts dans la SAM augmentent, laissant des sites libres pour une adsorption des anions avec l'or. En effet, dans une solution comprenant du ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, un micro-levier recouvert d'or a une déflexion d'environ 300 mN/m lorsqu'un potentiel de 400 mV vs. Ag/AgCl est appliqué.<sup>66</sup> Ainsi, les micro-leviers recouverts d'alcanethiols courts ( $n \leq 10$ ), comme le C<sub>6</sub>SAu, comportent beaucoup de défauts, ce qui explique que sa déflexion soit importante et il est normal d'observer un écart-type plus important pour celui-ci puisque les défauts dans la SAM varient d'un micro-levier à l'autre.<sup>107</sup>

La Figure 3.11 illustre que la déflexion pour l'aller-retour du micro-levier fonctionnalisé de C<sub>6</sub>SAu, lorsqu'un potentiel linéaire est appliqué, n'est pas identique (hystérèse), alors que c'est le cas pour ceux fonctionnalisés de C<sub>12</sub>SAu et de C<sub>16</sub>SAu. Ceci est causé par les défauts se retrouvant dans la monocouche, ce qui fait en sorte que les anions peuvent s'insérer à l'intérieur de la monocouche. Ainsi, les anions ont une plus grande difficulté à quitter la monocouche, ce qui explique que le tracé de la déflexion est différent, c'est-à-dire que le micro-levier prend un peu plus de temps avant de revenir à son état initial.

Une comparaison avec la monocouche auto-assemblée inerte, soit la monocouche n'ayant aucun groupement terminal fonctionnel, est nécessaire pour comprendre ce qui se produit dans la monocouche électroactive. La Figure 3.12 permet de différencier un VC d'une SAM d'alcanethiolates, le C<sub>12</sub>SAu (noir, ligne), de celle comprenant le groupement terminal ferrocène, le FcC<sub>12</sub>SAu (vert, ligne). En effet, la monocouche auto-assemblée constituée d'alcanethiolates ne possède aucun pic d'oxydation et réduction, puisqu'il n'y a pas un échange d'électron. Par contre, pour le cas d'un groupement terminal ferrocène, il est possible d'observer deux pics d'oxydoréduction. Dans la littérature, la forme asymétrique des pics du voltampérogramme cyclique est attribuée à un changement à l'intérieur de la structure de la monocouche lors de l'oxydation du ferrocène.<sup>108</sup>

En général, la déflexion mesurée pour les SAMs d'alcanethiolates est nulle lorsqu'un potentiel est appliqué. Par contre, il est possible de mesurer une déflexion pour les chaînes alcanes courtes ( $n \leq 10$ ),<sup>107</sup> puisqu'elle est causée par les défauts de conformation gauche qui se retrouvent dans la monocouche, permettant aux anions de pénétrer à l'intérieur de celle-ci. Tel que mentionné précédemment, pour le C<sub>12</sub>SAu, les défauts à l'intérieur de la monocouche sont relativement peu importants, ce qui fait en sorte que la déflexion est faible, alors que pour une longueur de chaîne semblable ayant un groupement terminal électroactif, la déflexion est environ dix fois plus importante. La Figure 3.12 montre un cas typique de déflexion pour le FcC<sub>12</sub>SAu où le changement du stress de surface ( $\Delta\sigma$ ) moyen de  $226 \pm 24$  mN/m. À la fin du cycle d'oxydation, il est possible de remarquer qu'il y a une augmentation du courant ( $I$ ), correspondant à des anions qui sont forcés d'entrer dans la monocouche. La déflexion obtenue correspond à la valeur mesurée juste avant cette augmentation du courant ( $I$ ). La déflexion du FcC<sub>12</sub>SAu est plus importante que celle du C<sub>12</sub>SAu, puisqu'il y a une réorientation des chaînes alkyles lors de l'oxydation du groupement ferrocène, provoquant une augmentation de l'épaisseur et du volume de la SAM. La réorientation est causée par l'encombrement stérique des anions appariés au groupement ferrocénium de la SAM.<sup>89</sup> En résumé, la déflexion et le changement de stress de surface mesurés sont principalement dus à la réaction redox dans la SAM.



**Figure 3.12** : Courant  $I$  (ligne) et le changement de stress de surface  $\Delta\sigma$  (pointillé) en fonction du potentiel  $E$  des micro-levers fonctionnalisés de (A) C<sub>6</sub>SAu (noir) et FcC<sub>6</sub>SAu (bleu) et (B) C<sub>12</sub>SAu (noir) et FcC<sub>12</sub>SAu (rouge). Vitesse de balayage de 10 mV/s dans une solution électrolytique de 1 M HClO<sub>4</sub>.



### 3.2.2 Effet de l'électrolyte sur la déflexion du micro-levier

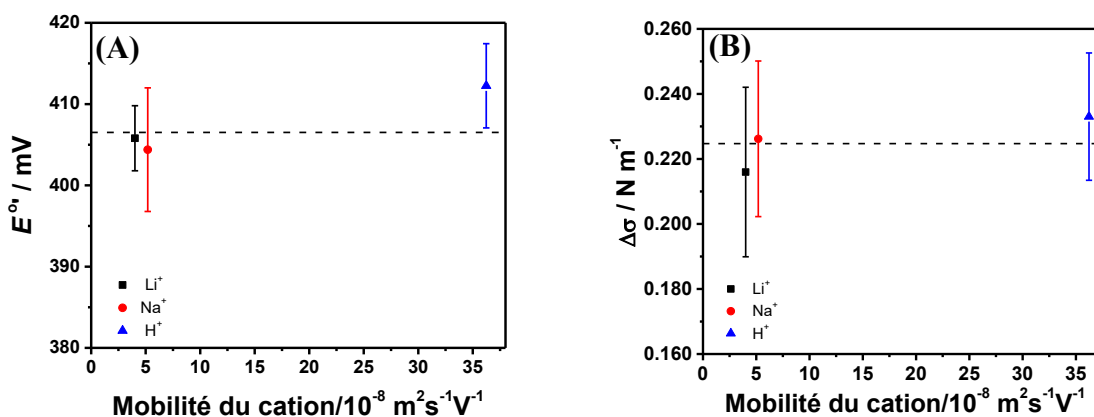
Les anions provenant de la solution électrolytique sont attirés par les ions ferrocéniums générés lors de l'oxydation du ferrocène. Plusieurs recherches ont démontré que les anions peuvent grandement affecter la réponse sur le voltampérogramme cyclique et de la stabilité d'une monocouche de FcRSAu.<sup>21,34</sup> Pour cette raison, un anion peu hydraté ou hydrophobe, tel que le  $\text{PF}_6^-$ , le  $\text{ClO}_4^-$  et le  $\text{BF}_4^-$ , est utilisé puisqu'il permet d'avoir une liaison efficace avec le  $\text{Fc}^+$  qui est peu solvato, <sup>55</sup> que ceux qui sont hydrophile comme le  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{F}^-$ . Par contre, puisque l'électrolyte peut avoir un effet sur la déflexion induite par l'appariement d'ions,<sup>88</sup> l'influence de l'électrolyte de support (soit le cation), et l'influence de la concentration de l'électrolyte ont été étudiées.

#### 3.2.2.1 Influence du cation

Plusieurs études ont déjà montré que l'influence des anions (i.e. hydratation, taille et concentration en solution) sur les paramètres cinétiques et thermodynamiques lors de la réaction redox de monocouches auto-assemblées de ferrocénylalkanethiolates. En effet, cette influence est expliquée par l'appariement des ferrocéniums électrogénérés avec des anions provenant de la solution électrolytique. Par contre, les premières études sur l'effet du cation ont été effectuées par Redepenning et Flood<sup>109</sup> qui ont démontré que le proton et l'ion sodium ont une faible influence sur la distribution du potentiel et ainsi, une faible influence sur la structure ionique près de l'interface monocouche/solution. Ju et Leech<sup>34</sup> ont également montré que le cation affecte la thermodynamique de la réaction électrochimique du ferrocène en ferrocénium lorsque la vitesse de balayage est relativement très élevée, soit de  $10 \text{ V s}^{-1}$ . Les cations ayant une plus faible mobilité ont des valeurs de potentiel légèrement plus élevées.

La Figure 3.13A montre l'effet du potentiel standard apparent ( $E^{\circ}$ ) de la SAM en fonction de la mobilité de différents cations pour des micro-leviers fonctionnalisés de  $\text{FcC}_{12}\text{SAu}$ . Tel que vu dans les caractérisations de surfaces précédentes, la monocouche de  $\text{FcC}_{12}\text{SAu}$  est très ordonnée et elle ne permet pas aux ions d'entrer dans la monocouche, ce qui constitue un bon choix pour l'étude de l'influence du cation. La concentration des cations étudiés, soient le  $\text{Li}^+$ , le  $\text{Na}^+$  et le  $\text{H}^+$ , est de 100 mM. La tendance observée par Leech, soit que

les cations ayant une plus faible mobilité donnent lieu à des valeurs de potentiel apparent légèrement plus élevées,<sup>34</sup> n'a pas été observée. En effet, le  $E^{0'}$  moyen obtenu est de  $407 \pm 6$  mV pour l'ensemble des cations étudiés. De plus, la valeur de l'intervalle de confiance, en considérant les trois différentes populations, est de  $407 \pm 10$  mV. Puisque la valeur de l'écart-type est plus petite que l'intervalle de confiance, cela veut dire que le cation n'a pas d'influence significative sur le  $E^{0'}$  mesuré. La Figure 3.13B présente le changement du stress de surface ( $\Delta\sigma$ ) en fonction de la mobilité des cations. Cette fois-ci encore, il est possible d'observer que la déflexion du micro-levier des cations est sensiblement la même. En effet, la déflexion moyenne mesurée est de  $216 \pm 26$  mN/m pour le  $\text{Li}^+$ , de  $226 \pm 24$  mN/m pour  $\text{Na}^+$  et de  $233 \pm 20$  mN/m pour le  $\text{H}^+$ . Pour l'ensemble des cations, la déflexion moyenne mesurée est de  $225 \pm 24$  mN/m. L'intervalle de confiance a également été mesuré pour ces trois populations et une valeur de  $225 \pm 60$  mN/m a été calculée. Puisque la valeur de l'écart-type est plus petite que l'intervalle de confiance, cela veut dire que le cation n'a pas d'influence significative sur la déflexion mesurée. Cela est expliqué par le fait que la vitesse de balayage est beaucoup plus petite que celle utilisée dans les expériences de Leech, permettant aux ions d'ont de s'équilibrer puisqu'ils ont assez de temps. Il est possible d'observer que le potentiel apparent ne diminue pas lorsque la mobilité du cation augmente pour les cations  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{H}^+$ . La tendance observée dans cette étude de l'influence du cation, soit qu'il n'y ait aucune influence du potentiel apparent et de la déflexion, avait également été démontrée dans les études de Redepening et Flood<sup>109</sup> pour le  $\text{Na}^+$  et le  $\text{H}^+$ . En d'autres mots, dans les expériences effectuées dans le cadre de ce projet de recherche, ces contre-ions provenant de la solution électrolytique ont alors peu d'influence sur une monocouche auto-assemblée de  $\text{FcC}_{12}\text{SAu}$  dans les conditions utilisées dans le cadre de ce projet de recherche. Il ne faut pas oublier que c'est l'anion qui lui joue un rôle très important sur le VC et sur la déflexion puisqu'il s'apparie avec le ferrocénium qui induit une réorientation moléculaire dans la SAM.



**Figure 3.13 :** (A) Potentiel standard apparent  $E^{o'}$  et (B) changement du stress de surface  $\Delta\sigma$  d'une SAM de FcC<sub>12</sub>SAu en fonction de la mobilité du cation provenant de l'électrolyte. Les concentrations en électrolytes sont de 100 mM pour LiClO<sub>4</sub>, NaClO<sub>4</sub> et HClO<sub>4</sub>. Les valeurs et les barres d'erreur correspondent à la moyenne et à l'écart-type d'au moins dix micro-leviers différents pour le Li<sup>+</sup> (noir), le Na<sup>+</sup> (rouge) et H<sup>+</sup> (bleu). La ligne pointillée représente la moyenne.

Dans ce même ordre d'idée, le titrage d'une SAM formée par l'acide mercaptohexadécanoïque, où le groupement terminal est le -COOH, sur un micro-levier a permis à McKendry de constater le phénomène de déprotonation/protonation cyclique.<sup>88</sup> Les réponses micromécaniques lui ont permis d'observer que les espèces ioniques présentes dans la solution électrolytique ont une influence sur le stress de surface mesuré, dont le cation.<sup>88</sup> Par contre, dans le cadre de ce projet de recherche, l'influence du cation n'a pas été observé de façon significative pour ceux utilisés avec une SAM de FcC<sub>12</sub>SAu.

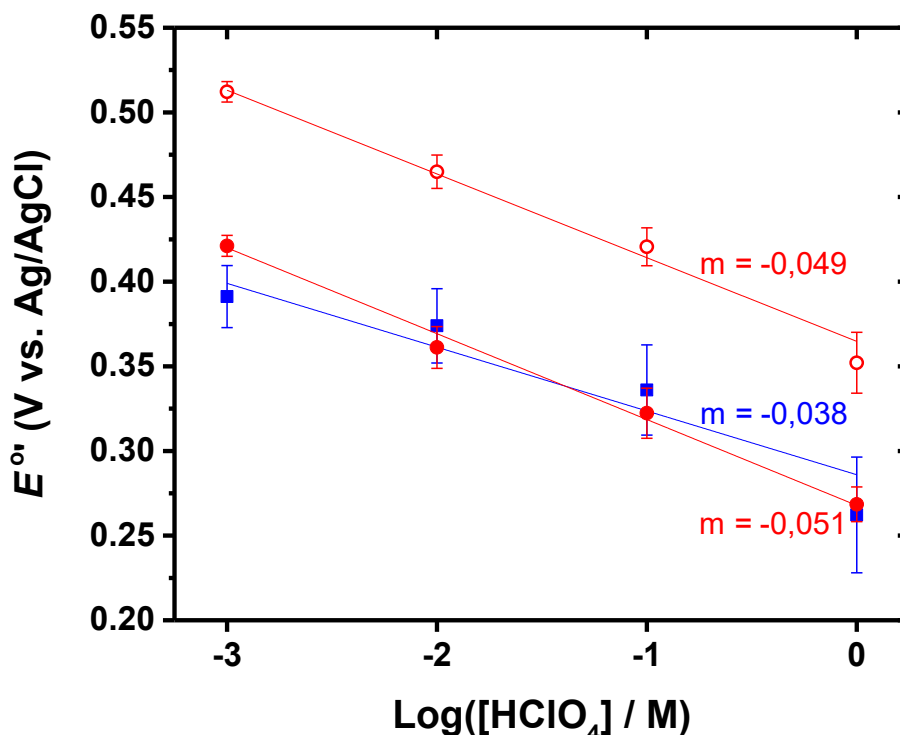
### 3.2.2.2 Influence de la concentration de la solution électrolytique

Le potentiel standard apparent  $E^{o'}$  de la monocouche auto-assemblée de FcC<sub>12</sub>SAu dépend de la concentration de l'anion provenant de la solution électrolytique. L'équation de Nernst permet de faire le lien entre ces deux paramètres:

$$E^{o'} = E_{SAM}^o - 2,303 \frac{RT}{F} \log \frac{\Gamma_{Fc}}{\Gamma_{Fc^+X^-}} K - 2,303 \frac{RT}{F} \log a_{X^-} \quad (3.1)$$

où  $R$  représente la constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ),  $T$  représente la température en kelvin,  $F$  est la constante de Faraday ( $96\,485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $\Gamma_{\text{Fc}}$  and  $\Gamma_{\text{Fc}^+\text{X}^-}$  représentent le recouvrement de ferrocène en surface et de ferrocénium apparié à l'ion et  $a$  est l'activité chimique de l'anion en solution aqueuse.

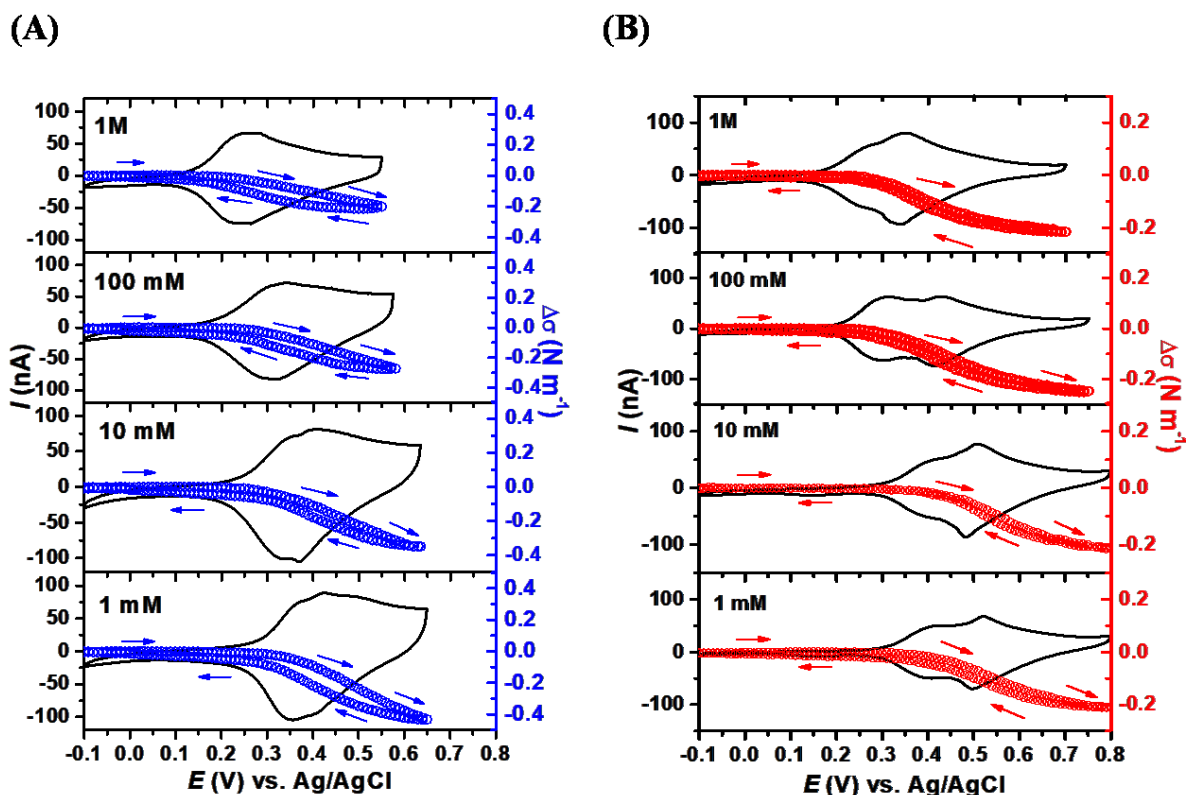
Les analyses des VCs permettent de faire le graphique du potentiel standard apparent  $E^{o'}$  en fonction du logarithme de la concentration de  $\text{HClO}_4$  à la Figure 3.14. Ces analyses ont été effectuées sur une monocouche auto-assemblée de  $\text{FcC}_6\text{SAu}$  (bleu) et de  $\text{FcC}_{12}\text{SAu}$  (rouge). Il est possible de remarquer qu'il y a qu'une seule série de données pour le  $\text{FcC}_6\text{SAu}$ , alors qu'il y en a deux pour le  $\text{FcC}_{12}\text{SAu}$ . Ceci est expliqué par le fait qu'il y a un seul pic d'oxydation et de réduction dominant pour le  $\text{FcC}_6\text{SAu}$  (l'autre pic ne peut être analysé puisqu'il est trop faible), alors qu'il y en a deux pour le  $\text{FcC}_{12}\text{SAu}$  (voir la Figure 3.6). Les deux populations de ferrocènes sont représentées à la Figure 3.14 respectivement par des symboles pleins (ferrocènes dispersés) et par des symboles vides (ferrocènes agrégés). Selon la loi de Nernst, les droites se retrouvant dans le graphique doivent avoir une pente de  $-59 \text{ mV}$  pour signifier qu'il y a un pairage de 1:1 pour le  $\text{Fc}^+\text{X}^-$ . La tendance de cette pente fait du sens, puisque cela veut dire que lorsque la solution électrolytique est faible en concentration, plus le potentiel à appliquer doit être important, puisque cela demande plus d'énergie pour forcer les ions à se rapprocher de la monocouche auto-assemblée afin que la réaction d'oxydoréduction ait lieu. Pour le  $\text{FcC}_{12}\text{SAu}$ , les valeurs des pentes ( $m$ ) sont de  $-49$  et  $-51 \text{ mV}$ , signifiant qu'il y a un pairage quasi de 1:1 pour le  $\text{Fc}^+\text{X}^-$ . Par contre, pour le  $\text{FcC}_6\text{SAu}$ , la valeur de la pente est de  $-38 \text{ mV}$ , ce qui signifie que le pairage n'est pas optimal entre l'ion ferrocénium et l'anion provenant de l'électrolyte.



**Figure 3.14** : Potentiel standard apparent  $E^{o'}$  en fonction du logarithme de la concentration molaire de  $\text{HClO}_4$  pour des monocouches de  $\text{FcC}_6\text{SAu}$  (carrés, bleu) et de  $\text{FcC}_{12}\text{SAu}$  (cercle, rouge). La valeur de la pente ( $m$ ) est identifiée pour chacune des droites. La vitesse de balayage est de 10 mV/s.

La Figure 3.15 permet d'analyser le courant  $I$  (ligne noire) versus le potentiel  $E$  des monocouches auto-assemblées de  $\text{FcC}_6\text{SAu}$  et  $\text{FcC}_{12}\text{SAu}$  pour différentes concentrations de  $\text{HClO}_4$ . Tel qu'observé à la Figure 3.14, il est possible de remarquer que plus la concentration en électrolytes est élevée, l'oxydation des ferrocènes demandera moins d'énergie puisqu'une plus grande quantité d'ions se retrouve près de la monocouche et se produira ainsi à des potentiels faibles. La Figure 3.15 permet également d'analyser le changement de stress  $\Delta\sigma$  (cercles) versus le potentiel  $E$  des monocouches auto-assemblées de  $\text{FcC}_6\text{SAu}$  et  $\text{FcC}_{12}\text{SAu}$  pour différentes concentrations de  $\text{HClO}_4$ . Un changement du stress de surface est obtenu, pour l'ensemble des concentrations, lorsque le groupement  $\text{Fc}$  est oxydé en  $\text{Fc}^+$ . En effet, peu importe la concentration, lorsque le  $\text{Fc}$  est transformé en  $\text{Fc}^+$ , une réorientation des chaînes

ainsi qu'une augmentation de l'épaisseur de la monocouche sont observées,<sup>50</sup> provoquant un changement de stress de surface qui peut être mesuré par un micro-levier.<sup>89</sup>

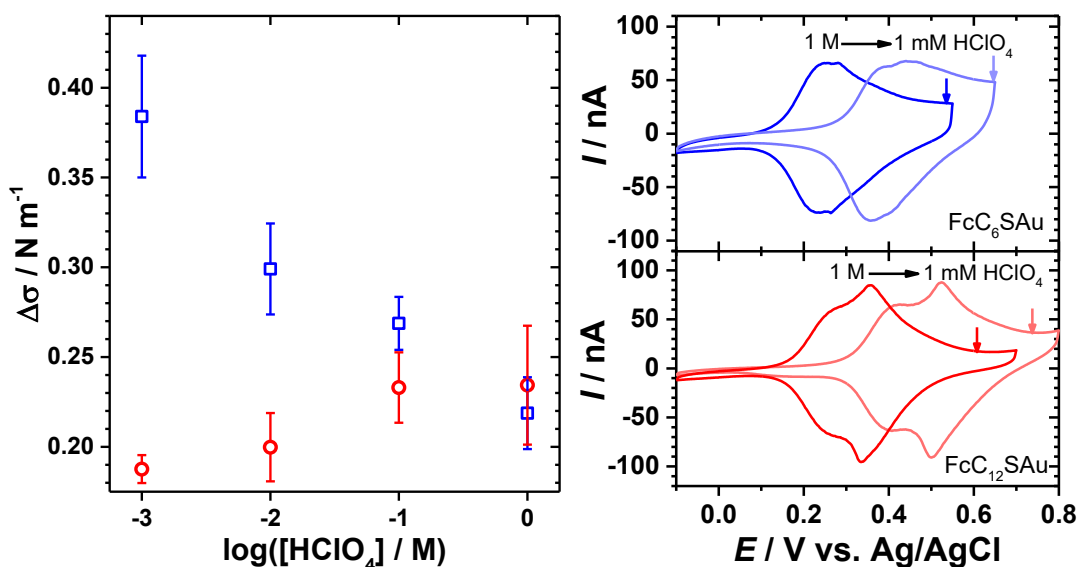


**Figure 3.15 :** Courant  $I$  (ligne noire) et le changement de stress correspondant  $\Delta\sigma$  (cercles) versus le potentiel  $E$  des monocouches auto-assemblées de (A) FcC<sub>6</sub>SAu et (B) FcC<sub>12</sub>SAu pour différentes concentrations de HClO<sub>4</sub>. La vitesse de balayage est de 10 mV/s.

La Figure 3.16 permet de constater l'effet de la concentration de la solution électrolytique sur les voltampérogrammes cycliques de FcC<sub>6</sub>SAu et de FcC<sub>12</sub>SAu, dont la concentration de HClO<sub>4</sub> varie de 1 M à 1 mM. La flèche se retrouvant à la fin du cycle d'oxydation représente le potentiel maximal, soit le potentiel où tous les ferrocènes sont oxydés sous forme d'ions ferrocéniums. Lorsqu'un plus grand potentiel que le potentiel maximal est appliqué, il peut y avoir une décomposition des ferrocéniums, ce qui provoque une charge résiduelle sur l'or. Ce phénomène fait en sorte qu'il y a une attraction entre la surface chargée positivement et les anions ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, ce qui les force à entrer à l'intérieur de la monocouche.<sup>89, 110</sup> Ainsi, la déflexion mesurée serait surévaluée. Pour cette raison, le

changement du stress de surface mesuré correspond au potentiel maximal, correspondant au potentiel représenté par la flèche sur le VC.

Une analyse de la déflexion  $\Delta\sigma$  en fonction du logarithme de la concentration en  $\text{HClO}_4$  est représentée à la Figure 3.16 pour des micro-leviers fonctionnalisés de  $\text{FcC}_6\text{SAu}$  (carrés, bleu) et de  $\text{FcC}_{12}\text{SAu}$  (cercles, rouge). Pour le  $\text{FcC}_6\text{SAu}$ , il est possible de remarquer que plus la concentration en électrolyte est faible, plus la valeur de la déflexion est importante. En effet, la  $\Delta\sigma$  est environ deux fois plus importante lorsque la concentration passe de 1M à 1 mM. En fait, plus la concentration est faible, plus le potentiel  $E$  doit être élevé pour permettre l'oxydation des  $\text{Fc}$  en  $\text{Fc}^+$ . Dans ce cas, la déflexion du micro-levier n'est pas provoquée seulement par l'oxydation du  $\text{Fc}$ . En effet, plus le potentiel est élevé, plus les anions ont la capacité de s'insérer à l'intérieur de la monocouche, provoquant cette augmentation de changement du stress de surface. En ce même sens, il a été démontré précédemment que les micro-leviers fonctionnalisés de  $\text{FcC}_{12}\text{SAu}$  ont des SAMs plutôt ordonnées et moins perméables aux ions. Il est encore possible d'observer ce phénomène en analysant l'influence de la concentration de l'électrolyte sur le  $\Delta\sigma$  du micro-levier. En effet, la variation du changement du stress de surface est plus faible lorsque la concentration en  $\text{HClO}_4$  varie. Par contre, en faisant la moyenne des différentes concentrations, le changement de stress de surface est de  $213 \pm 29$  mN/m, pour l'ensemble des micro-leviers fonctionnalisés de  $\text{FcC}_{12}\text{SAu}$ .



**Figure 3.16 :** Changement du stress de surface  $\Delta\sigma$  au potentiel anodique maximal en fonction de la concentration de  $\text{HClO}_4$ . Les carrés bleus et les cercles rouges représentent respectivement les SAMs de  $\text{FcC}_6\text{SAu}$  et  $\text{FcC}_{12}\text{SAu}$ . Les valeurs et les barres d'erreur correspondent à la moyenne et à l'écart-type d'au moins dix micro-leviers différents. Les voltampérogrammes cycliques du courant  $I$  en fonction du potentiel  $E$  pour des micro-leviers fonctionnalisés de  $\text{FcC}_6\text{SAu}$  (bleu) et  $\text{FcC}_{12}\text{SAu}$  (rouge), dont les concentrations de  $\text{HClO}_4$  sont de 1 mM et 1 M. Les flèches sur le VC représentent le potentiel maximal utilisé pour déterminer le  $\Delta\sigma$ .

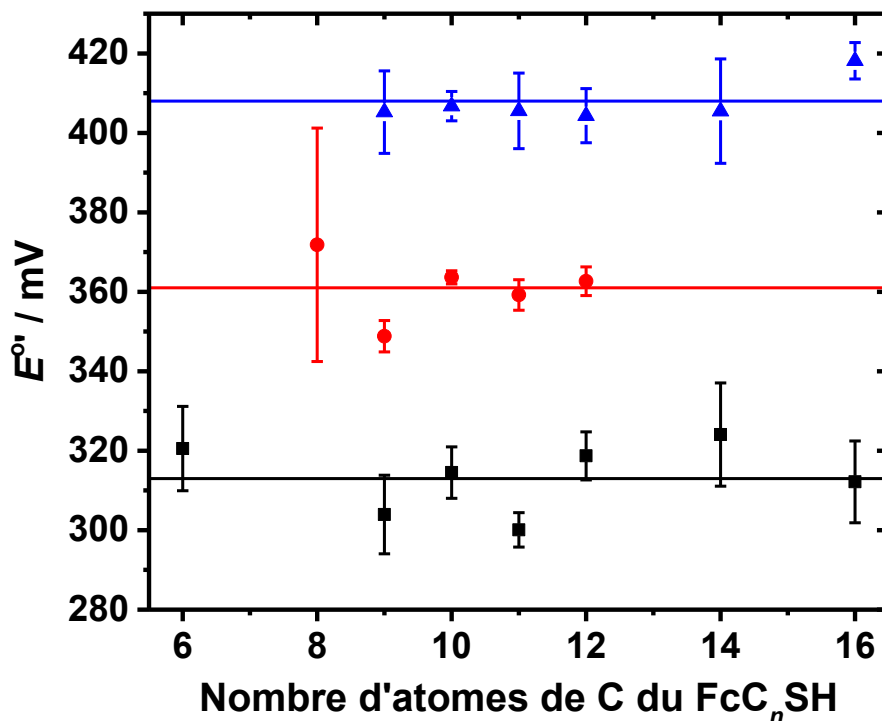
### 3.2.3 Influence de la longueur de la chaîne alkyle

La longueur de la chaîne alkyle a une importance sur la densité de paquetage, sur l'environnement intermoléculaire et sur la géométrie des assemblages mono-moléculaires.<sup>10</sup> Les voltampérogrammes cycliques ainsi que le changement de stress correspondant ont été obtenus dans une solution électrolytique de 100 mM  $\text{NaClO}_4$  et 10 mM de  $\text{HClO}_4$  pour des monocouches auto-assemblées de  $\text{FcC}_6\text{SAu}$ ,  $\text{FcC}_8\text{SAu}$  à  $\text{FcC}_{12}\text{SAu}$ ,  $\text{FcC}_{14}\text{SAu}$  et  $\text{FcC}_{16}\text{SAu}$ . Ces différentes longueurs de chaîne permettront de comprendre les effets du nombre impair de groupements  $-\text{CH}_2-$  ainsi que les liaisons intermoléculaires sur les voltampérogrammes cycliques et le changement du stress de surface.



À partir des VCs, il a été possible de faire le graphique du  $E^{0'}$  en fonction du nombre de méthylènes des  $\text{FcC}_n\text{SAu}$  à la Figure 3.17. En variant le nombre de groupements  $-\text{CH}_2-$ , il est possible d'observer un, deux ou trois pics d'oxydation-réduction. Lorsque la chaîne alcane est courte, soit dans le cas du  $\text{FcC}_6\text{SAu}$  et  $\text{FcC}_8\text{SAu}$ , un seul pic dominant est observé. En effet, pour le  $\text{FcC}_6\text{SAu}$ , la valeur du  $E^{0'}$  est  $321 \pm 11$  mV. Cette valeur de potentiel indique que la monocouche auto-assemblée est plutôt désordonnée (défauts gauches), puisqu'elle correspond à une population de ferrocènes dispersés. Pour le  $\text{FcC}_8\text{SAu}$ , le  $E^{0'}$  est de  $367 \pm 22$  mV, correspondant à une valeur de potentiel indiquant qu'il agit d'une population intermédiaire. En considérant les études précédentes,<sup>111</sup> il s'agit d'une phase où les ferrocènes sont moins dispersés de façon homogène puisque le  $E^{0'}$  moyen pour l'ensemble des longueurs de  $\text{FcC}_n\text{SAu}$  est de  $313 \pm 9$  mV pour les ferrocènes dispersés et de  $408 \pm 5$  mV pour les ferrocènes agrégés. Nijhuis *et coll.* ont expliqué ce comportement électrochimique, où il ne s'agit plus de parler des ferrocènes dispersés ou agrégés, mais plutôt du microenvironnement du groupement redox, soit du groupement terminal ferrocène.<sup>90</sup> La séparation et l'élargissement du pic dépendent de la densité de paquetage des SAMs de  $\text{FcC}_n\text{SAu}$  où le groupement Fc se retrouve dans différents environnements électrochimiques causés par l'accumulation de la pression à l'intérieur de la monocouche. Ces microenvironnements dépendent des interactions intermoléculaires entre Fc-Fc, Fc- $\text{C}_n$  et  $\text{C}_n$ - $\text{C}_n$  et de la nature des interactions du Fc-Au (i.e. covalent ou non covalent). Selon cette étude,<sup>90</sup> le pic redox se retrouvant à de plus faibles potentiels (noir) correspond à une phase désordonnée, soit les ferrocènes complètement exposés à l'électrolyte, alors que le pic redox se retrouvant aux plus hauts potentiels (bleu) correspond à ceux se retrouvant à l'intérieur de la monocouche. Ce troisième pic (rouge) correspond alors à une population partiellement exposée à l'électrolyte. D'autre part, toutes les monocouches de  $\text{FcC}_n\text{SAu}$  présentent une différence entre les pics d'oxydation et de réduction, soit un  $\Delta E_p$  non nul, ce qui indique qu'il y a des interactions intermoléculaires entre les groupements redox ou un changement de structure de la SAM lors de l'oxydation.<sup>89</sup> Pour les micro-leviers recouverts d'une monocouche auto-assemblée de  $\text{FcC}_9\text{SAu}$ , il est possible d'observer trois pics distincts sur le VC, tout comme pour les SAMs de  $\text{FcC}_{10}\text{SAu}$ ,  $\text{FcC}_{11}\text{SAu}$  et  $\text{FcC}_{12}\text{SAu}$ . Pour les micro-leviers fonctionnalisés de  $\text{FcC}_{14}\text{SAu}$  et  $\text{FcC}_{16}\text{SAu}$ , il n'y a que deux pics redox qui sont observés, suggérant que lorsque les chaînes alkyles sont plus longues, une plus grande organisation se retrouve à l'intérieur de la

monocouche, tel qu'il a été possible de le confirmer par les mesures en spectroscopie infrarouge.



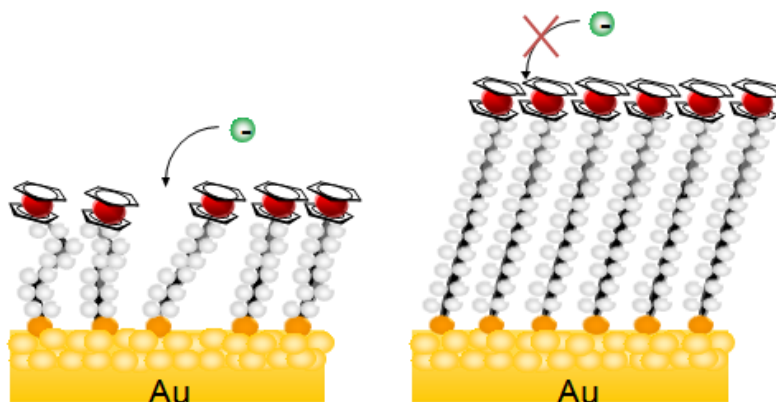
**Figure 3.17** : Potentiel standard apparent  $E^{\circ}$  en fonction de la longueur de la chaîne de la SAM de  $\text{FcC}_n\text{SAu}$  dans une solution électrolytique de 100 mM  $\text{NaClO}_4$  et 10 mM  $\text{HClO}_4$ . Les valeurs ainsi que les barres d'erreur représentent la moyenne et la déviation standard d'au moins dix micro-leviers différents. Les lignes représentent les moyennes pour les différents pics.

Ce phénomène peut également être expliqué par la capacitance de la SAM dans une solution de perchlorate. En effet, la capacitance est la capacité d'un matériau à stocker une charge électrique. Des mesures de capacitance effectuées par Sondag-Huethorst et Fokkink<sup>112</sup> ont démontré que les SAMs ayant un groupement terminal ferrocène avaient des valeurs de capacitance plus élevée que les SAMs d'alcanethiolates, ce qui était causé par la polarité du groupement terminal ferrocène, mais également par un désordre à l'intérieur de la monocouche. En d'autres mots, plus la capacitance est élevée, plus la SAM est dite

désordonnée. Le *Tableau 3.2* permet d'observer les résultats de la capacitance pour différentes longueurs de ferrocénylalkanethiols sur une surface d'or. Ces mesures ont été obtenues par la spectroscopie d'impédance électrochimique sur des billes d'or afin d'avoir une surface d'or la plus lisse possible. Le potentiel appliqué est de 0 V vs. Ag/AgCl dans une solution électrolytique de 100 mM de NaClO<sub>4</sub>. Il est alors possible de remarquer que les valeurs de capacitance pour le FcC<sub>6</sub>SAu sont plus élevées que pour les plus longues longueurs de chaînes, telle que le FcC<sub>16</sub>SAu. Ceci confirme les résultats obtenus dans les différentes sections précédentes, où une chaîne plus courte représente un désordre à l'intérieur de la monocouche, telle qu'illustrée à la Figure 3.18. D'autre part, pour une même longueur de *n*, une SAM de FcC<sub>*n*</sub>SAu a une capacitance plus élevée que la SAM de CH<sub>3</sub>C<sub>*n*</sub>SAu, soit son analogue ayant une densité de paquetage plus élevée.

**Tableau 3.2** : Capacitance pour différentes longueurs de chaînes de ferrocénylalkanethiolates (FcC<sub>*n*</sub>SAu).

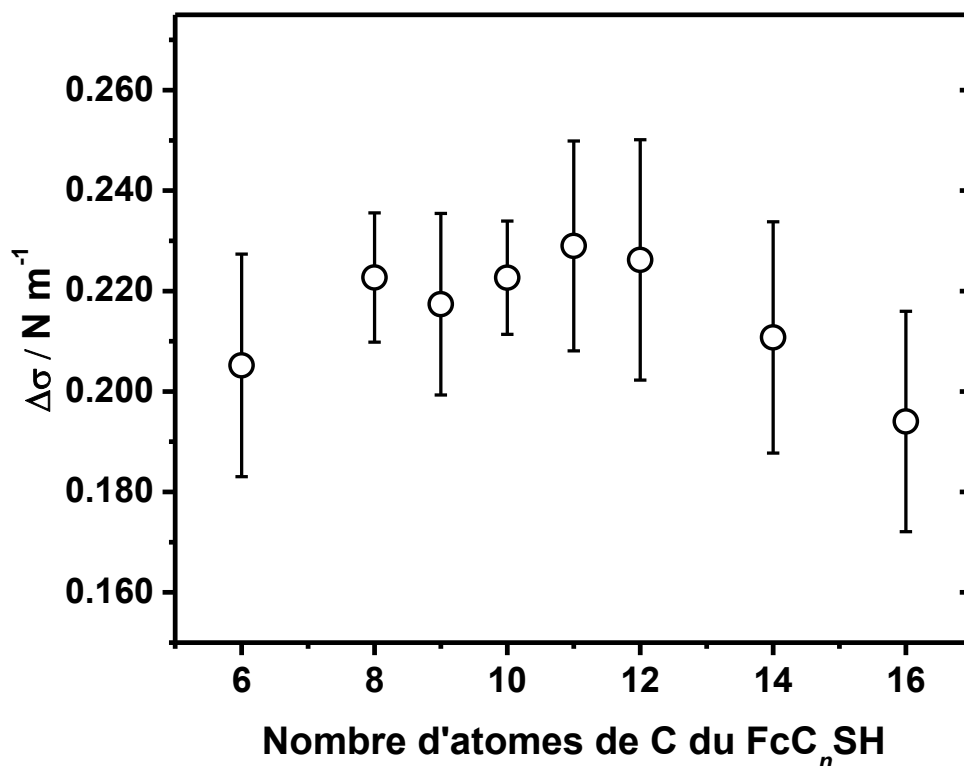
	Capacitance μF cm <sup>-2</sup>
FcC <sub>6</sub> SAu	3,6 ± 0,3
FcC <sub>8</sub> SAu	2,8 ± 0,4
FcC <sub>10</sub> SAu	2,4 ± 0,6
FcC <sub>11</sub> SAu	1,7 ± 0,4
FcC <sub>12</sub> SAu	1,7 ± 0,2
FcC <sub>14</sub> SAu	1,3 ± 0,5
FcC <sub>16</sub> SAu	1,0 ± 0,2



**Figure 3.18 :** Représentation de la perméabilité des anions qui est possible lorsque la SAM est plus désordonnée comme dans le cas du FcC<sub>6</sub>SAu (gauche), mais qui ne l'est pas pour le FcC<sub>12</sub>SAu (droite).

D'autre part, pour les SAMs de FcC<sub>*n*</sub>SAu, les interactions entre les chaînes alkyles sont plus faibles pour  $n_{\text{impair}}$  que pour  $n_{\text{pair}}$ , puisqu'il en demande moins d'énergie pour se réarranger lors de l'oxydation, faisant en sorte que le potentiel d'oxydation est plus faible.<sup>113</sup> Il est possible d'observer ce phénomène à la Figure 3.17 pour le FcC<sub>9</sub>SAu et FcC<sub>11</sub>SAu, puisque leurs valeurs de  $E^0$  sont plus faibles que pour ceux qui ont un  $n_{\text{pair}}$ , mais dont la longueur de la chaîne est relativement semblable (afin que les interactions de type chaîne-chaîne soient équivalentes).

Le changement de stress de surface dépend de la longueur de la chaîne des ferrocénylalkanethiolates adsorbés sur la surface d'or, notamment causée par deux interactions importantes à l'intérieur de la monocouche. Une étude<sup>114</sup> a démontré que des micro-leviers recouverts d'or et fonctionnalisés d'une SAM ayant un groupement carboxylique comme groupement terminal, que la longueur de la chaîne alcane avait une influence sur l'amplitude de la déflexion du micro-levier. La Figure 3.19 permet d'analyser le changement du stress de surface  $\Delta\sigma$  en fonction de la longueur de la chaîne de FcC<sub>*n*</sub>SAu. Pour les valeurs obtenues, le potentiel maximal a été utilisé, soit le moment où le courant faradique devient constant. Il s'agit du moment où tous les Fc sont oxydés en Fc<sup>+</sup> et c'est à ce moment que le changement du stress  $\Delta\sigma$  est considéré afin de ne pas forcer les anions à pénétrer à l'intérieur de la monocouche, ce qui provoque une surévaluation du  $\Delta\sigma$  mesuré.



**Figure 3.19** : Changement du stress de surface  $\Delta\sigma$  en fonction de la longueur de la chaîne de la SAM de FcC<sub>n</sub>SAu dans une solution électrolytique de 100 mM NaClO<sub>4</sub> et 10 mM HClO<sub>4</sub>. Les points et les barres d'erreur représentent la moyenne et la déviation standard d'au moins dix micro-leviers différents.

Les interactions de type chaîne-chaîne augmentent en fonction du  $n$ , en plus d'être plus favorables ( $0,4 \pm 0,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) pour les SAMs sur l'or ayant un  $n_{\text{pair}}$  que ceux ayant un  $n_{\text{impair}}$ .<sup>113</sup> Lors de l'oxydation du Fc, il y a une liaison formée entre le ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> et le Fc<sup>+</sup>, accompagné d'un changement structural de la SAM.<sup>52</sup> Durant l'oxydation de la SAM, la liaison formée entre l'anion ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> et le Fc<sup>+</sup> engendre un bris des interactions Fc-Fc et Fc-chaîne alkyle, obligeant les molécules de se redresser,<sup>52</sup> produisant un réarrangeant des interactions de type van der Waals entre les chaînes. En théorie, le redressement des chaînes alkyles est plus petit pour les  $n_{\text{pair}}$  que les  $n_{\text{impair}}$ , ce qui réduit l'encombrement stérique et qui maximise les interactions de type van der Waals entre les chaînes alkyles et les interactions latérales entre les ferrocènes.<sup>90, 115</sup> Comme il a été vu précédemment, les interactions entre les chaînes

alkyles sont plus faibles pour  $n_{\text{impair}}$  que pour  $n_{\text{pair}}$ .<sup>113</sup> Il est possible de remarquer cette tendance à la Figure 3.19, puisque le changement du stress de surface d'un  $n_{\text{impair}}$ , tel que le  $\text{FcC}_9\text{SAu}$ , est plus faible que pour le  $\text{FcC}_8\text{SAu}$ , dont la longueur de la chaîne est relativement plus courte, à cause des interactions qui sont plus fortes pour les  $n_{\text{impair}}$ .<sup>116</sup> Par contre, il est possible de remarquer que le changement du stress de surface du  $\text{FcC}_{11}\text{SAu}$  est plus important que pour le  $\text{FcC}_{10}\text{SAu}$ , ce qui ne suit pas la tendance observée dans la littérature. Par contre, il avait été observé dans la littérature qu'une SAM formée de  $\text{Fc}(\text{CH}_2)_{11}\text{SAu}$  est plus désordonnée que celles formée avec de courtes chaînes alkyle ( $3 \leq n \leq 5$ ), ce qui pourrait porter à croire qu'une quantité plus importante de défauts dans la SAM.<sup>35</sup> Une plus grande quantité de défauts signifie que la SAM est perméable aux ions, faisant en sorte que la déflexion mesurée sera plus importante.

La Figure 3.19 permet également de constater que la déflexion décroît pour les micro-leviers fonctionnalisés de longues chaînes de ferrocénylalkanethiolates, correspondant aux  $\text{FcC}_{12}\text{SAu}$ ,  $\text{FcC}_{14}\text{SAu}$  et  $\text{FcC}_{16}\text{SAu}$ . Cette diminution est causée par le fait que les interactions attractives, de type van der Waals, sont plus importantes lorsque le nombre de groupements méthylènes ( $-\text{CH}_2-$ ) augmentent, puisqu'une étude<sup>20</sup> a démontré que chaque groupement méthylène stabilise la SAM d'environ  $1,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Ainsi, plus ces interactions sont importantes, plus cela nécessite un coût énergétique pour l'expansion du film, ce qui diminue la déflexion du micro-levier.<sup>55</sup>

## Chapitre IV: Conclusion et perspectives

Le but principal de ce mémoire consistait à étudier l'effet de la longueur de chaîne et l'ordre de la SAM afin d'optimiser leur utilisation dans diverses applications. Pour y arriver, le projet de recherche a été divisé en deux objectifs, soit la caractérisation de la surface fonctionnalisée et la déflexion des micro-leviers fonctionnalisés d'une SAM de ferrocénylalkanethiolates.

### 4.1 Résumé

Le premier objectif de cette étude était de caractériser la surface fonctionnalisée d'une SAM d'alkanethiolates et de ferrocénylalkanethiolates ayant des longueurs de chaîne différentes. Pour ce faire, quatre techniques d'analyse ont été utilisées, ce qui a permis de bien comprendre l'influence des longueurs de chaînes sur les propriétés de surface. En premier lieu, les analyses effectuées par AFM ont permis de constater que plus la longueur de chaîne est importante, plus la taille des îlots recouvrant la surface du substrat est importante. Ensuite, une diminution des nombres d'ondes des bandes d'élongations  $\nu_s$  (CH<sub>2</sub>) et  $\nu_a$  (CH<sub>2</sub>) mesurée par la spectroscopie infrarouge est observée lorsque la longueur de la chaîne alcane augmente, dues aux forces de van der Waals plus importantes entre les chaînes. Puis, la voltampérométrie cyclique a permis de montrer qu'un seul pic anodique dominant est observable pour le FcC<sub>6</sub>SAu, correspondant aux ferrocènes isolés, alors qu'un deuxième pic apparaît de façon plus significative lorsque la longueur de chaîne augmente, montrant la présence de la population de ferrocènes agrégés. Finalement, les analyses par TOF-SIMS ont permis de confirmer que les alkanethiolates et les ferrocénylalkanethiolates recouvrent entièrement et uniformément le substrat. En somme, ces différentes méthodes de caractérisation de la surface ont permis de montrer que la longueur de la chaîne alcane avait une influence significative sur l'ordre dans la SAM.

Le deuxième objectif de cette étude était d'étudier la déflexion des micro-leviers fonctionnalisés d'une SAM ayant un groupement terminal électroactif. Une analyse de la

déflexion des thiols inertes (alcanethiolates) a tout d'abord permis d'observer une déflexion importante du micro-levier pour les longueurs de chaîne courtes dans la plage de potentiel utilisée dans cette étude, suggérant l'insertion des anions à l'intérieur de la SAM. L'effet de l'électrolyte sur la déflexion du micro-levier a aussi été vérifié en évaluant l'influence du cation ainsi que de la concentration de l'anion de l'électrolyte. Les résultats ont montré que les contre-ions (cations) provenant de la solution électrolytique ont peu d'influence sur la déflexion d'un micro-levier fonctionnalisé de FcC<sub>12</sub>SAu. D'autre part, cette déflexion est peu influencée par la concentration en électrolyte puisque les ions ne peuvent pas pénétrer à l'intérieur de la monocouche. Cependant, pour le FcC<sub>6</sub>SAu, la concentration en électrolyte a une plus grande importance puisqu'une faible concentration en électrolyte provoque une augmentation de la déflexion. Ainsi, dans ce système, les anions ont une plus grande capacité à s'insérer à l'intérieur de la monocouche. Cet effet de la longueur de la chaîne des ferrocénylalcane thiols souligne l'importance des interactions intermoléculaires dans la SAM. C'est pour cette raison que l'effet de la longueur de chaîne des FcC<sub>n</sub>SAu a été vérifiée. Les interactions de type chaîne-chaîne augmentent en fonction du nombre de groupements -CH<sub>2</sub>-, ce qui fait en sorte que la déflexion mesurée est plus faible. En mesurant la déflexion des micro-leviers, il a été possible d'établir une corrélation entre la longueur de la chaîne alcane et l'ordre dans la SAM.

## 4.2 Perspectives

Les travaux de ce mémoire ont permis de montrer que l'utilisation de plusieurs méthodes de caractérisation différentes permet de consolider les diverses tendances induites par la variation de la longueur de chaîne ou de l'ordre de la SAM. À travers ces différentes méthodes de caractérisation, il a été possible de fonctionnaliser des micro-leviers par une SAM ayant un groupement terminal électroactif et ces données expérimentales ont permis d'acquérir une compréhension détaillée des effets visés. Suite aux tendances obtenues lors de ce projet de recherche, il serait intéressant d'utiliser la résonance des plasmons de surface couplée à l'électrochimie a permis de constater l'effet de la longueur de la chaîne, en plus d'évaluer l'effet du  $n_{\text{impair}}$  et  $n_{\text{pair}}$ <sup>116</sup> et mieux compléter la compréhension de cet aspect. Les



études préliminaires de ce projet de recherche sur l'effet de la longueur de chaîne, notamment de l'influence du  $n_{\text{impair}}$  sur la déflexion des micro-leviers, ont permis une étude plus approfondie qui est actuellement sur une gamme plus importante de ferrocénylalkanethiolates.

Il est aussi à noter que les SAMs étudiées dans ce projet de recherche sont polyvalentes, étant utilisées dans de nombreux projets de recherche, ce qui ouvre la porte à l'exploration de d'autres axes de recherche. Présentement, l'utilisation des micro-leviers est freinée dans nombreux domaines, notamment à cause de l'incompréhension de l'origine du signal. En effet, l'un des plus grands impacts est dû au rapport signal sur bruit faible.<sup>117</sup> Ainsi, l'utilisation d'une SAM ayant un groupement terminal électroactif, comme présentée dans ce mémoire, est un bon choix puisqu'elle permet d'augmenter le rapport signal sur bruit et la sensibilité.<sup>118</sup>

### 4.3 Applications

Ce projet de recherche ouvre la voie à de nouvelles applications dans plusieurs domaines, tel que le milieu pharmaceutique. En s'inspirant des travaux de McKendry,<sup>83</sup> il pourrait être intéressant de fonctionnaliser des micro-leviers par des monocouches binaires de  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{12}\text{SAu} / \text{Fc}(\text{CH}_2)_{12}\text{SAu}$ , afin de poursuivre la compréhension des interactions intermoléculaires. Par exemple, en variant le pH de la solution électrolytique, il serait possible de déprotonner le groupement carboxylique. Ensuite, il serait possible d'appliquer un potentiel oxydatif au ferrocène et ainsi étudier l'effet de la force d'attraction entre les groupements ferrocénium et carboxylate en effectuant des mesures de changement de stress de surface. Ceci donnerait de l'information expérimentale sur l'effet des interactions intermoléculaires sur les propriétés de surface. La compréhension de ces effets permettrait l'utilisation des micro-leviers comme plateforme pour la détection dans divers domaines.

## Bibliographie

1. Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M., *Chem. Rev.* **2005**, *105* (4), 1103-1170.
2. Petroff, P. M.; Lorke, A.; Imamoglu, A., *Phys. Today* **2001**, *54* (5), 46-52.
3. Alkaisi, M. M.; Blaikie, R.; McNab, S., *Adv. Mater.* **2001**, *13* (12-13), 877-887.
4. Bao, J.; Bragas, A. V.; Furdyna, J. K.; Merlin, R., *Nat. Mater.* **2003**, *2* (3), 175-179.
5. Wang, W.; Lee, T.; Reed, M. A., *Phys. Rev. B* **2003**, *68* (3), 035416.
6. Binnig, G.; Rohrer, H., *IBM J. Res. Dev.* **2000**, *44* (1/2), 279.
7. Torchynska, T. V., *J. Appl. Phys.* **2002**, *92* (7), 4019-4023.
8. Daen, J., Academic Press: 1966.
9. Adamson, A.; Gast, A., Wiley, New York: 1997.
10. Ulman, A., *Chem. Rev.* **1996**, *96* (4), 1533-1554.
11. Nuzzo, R. G.; Allara, D. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105* (13), 4481-4483.
12. Porter, M. D.; Bright, T. B.; Allara, D. L.; Chidsey, C. E., *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109* (12), 3559-3568.
13. Fenter, P.; Eisenberger, P.; Li, J.; Camillone III, N.; Bernasek, S.; Scoles, G.; Ramanarayanan, T.; Liang, K., *Langmuir* **1991**, *7* (10), 2013-2016.
14. Bain, C. D.; Troughton, E. B.; Tao, Y. T.; Evall, J.; Whitesides, G. M.; Nuzzo, R. G., *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111* (1), 321-335.
15. Bourg, m.-C.; Badia, A.; Lennox, R. B., *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104* (28), 6562-6567.
16. Whitesides, G. M.; Laibinis, P. E., *Langmuir* **1990**, *6* (1), 87-96.
17. Ulman, A., Academic press: 2013.
18. Kawasaki, M.; Sato, T.; Tanaka, T.; Takao, K., *Langmuir* **2000**, *16* (4), 1719-1728.
19. Yamada, R.; Wano, H.; Uosaki, K., *Langmuir* **2000**, *16* (13), 5523-5525.
20. Dubois, L. H.; Nuzzo, R. G., *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1992**, *43* (1), 437-463.

21. Porter, M. D.; Bright, T. B.; Allara, D. L.; Chidsey, C. E. D., *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109* (12), 3559-3568.
22. Poirier, G. E., *Chem. Rev.* **1997**, *97* (4), 1117.
23. Stroeve, P., *Structure* **2009**, *3*, R30.
24. Ulman, A.; Eilers, J. E.; Tillman, N., *Langmuir* **1989**, *5* (5), 1147-1152.
25. Nuzzo, R. G.; Dubois, L. H.; Allara, D. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112* (2), 558-569.
26. Bryant, M. A.; Pemberton, J. E., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (10), 3629-3637.
27. Golan, Y.; Margulis, L.; Rubinstein, I., *Surf. Sci.* **1992**, *264* (3), 312-326.
28. Eckermann, A. L.; Feld, D. J.; Shaw, J. A.; Meade, T. J., *Coordin. Chem. Rev.* **2010**, *254* (15), 1769-1802.
29. Kealy, T.; Pauson, P., *Nature* **1951**, *168*, 1039-1040.
30. Yokota, Y.; Yamada, T.; Kawai, M., *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (14), 6775-6781.
31. Filippini, G.; Goujon, F.; Bonal, C.; Malfreyt, P., *Soft Matter* **2011**, *7* (19), 8961-8968.
32. Kondo, T.; Okamura, M.; Uosaki, K., *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637*, 841-844.
33. Rowe, G. K.; Creager, S. E., *Langmuir* **1991**, *7* (10), 2307-2312.
34. Ju, H.; Leech, D., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1* (7), 1549-1554.
35. Müller-meskamp, L.; Lüssem, B.; Karthäuser, S.; Prikhodovski, S.; Homberger, M.; Simon, U.; Waser, R., *Phys. Status Solidi A* **2006**, *203* (6), 1448-1452.
36. Müller-Meskamp, L.; Karthäuser, S.; Waser, R.; Homberger, M.; Wang, Y.; Englert, U.; Simon, U., *Surf. Sci.* **2009**, *603* (4), 716-722.
37. Chidsey, C. E. D.; Bertozzi, C. R.; Putvinski, T. M.; Mujsce, A. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112* (11).
38. Watcharinyanon, S.; Moons, E.; Johansson, L. S. O., *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (5), 1972-1979.
39. Marcus, R. A., *J. Chem. Phys.* **1956**, *24* (5), 966-978.
40. Marcus, R., *Can. J. Chem.* **1959**, *37* (1), 155-163.
41. Marcus, R., *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1964**, *15* (1), 155-196.

42. Laviron, E., *J. Electroanal. Chem.* **1979**, *100* (1), 263-270.
43. Chidsey, C. E. D., *Science* **1991**, *251* (4996), 919-922.
44. Robinson, D. B.; Chidsey, C. E. D., *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106* (41), 10706-10713.
45. Sumner, J. J.; Creager, S. E., *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105* (37), 8739-8745.
46. Weber, K.; Hockett, L.; Creager, S., *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101* (41), 8286-8291.
47. Bard, A. J.; Faulkner, L. R., *Electrochemical Methods: Principles and Applications* **2001**, 386-428.
48. Hubbard, A. T.; Anson, F. C., *Anal. Chem.* **1966**, *38* (1), 58-61.
49. Viana, A. S.; Kalaji, M.; Abrantes, L. M., *Langmuir* **2003**, *19* (22), 9542-9544.
50. Cruanes, M. T.; Drickamer, H. G.; Faulkner, L. R., *Langmuir* **1995**, *11* (10), 4089-4097.
51. Xin, Y.; Jianxiu, W.; Feimeng, Z.; Jun, W.; Nongjian, T., *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (22), 7206-7212.
52. Ye, S.; Sato, Y.; Uosaki, K., *Langmuir* **1997**, *13* (12), 3157-3161.
53. Abrantes, L.; Kalaji, M.; Viana, A., *Russ. J. Electrochem.* **2002**, *38* (1), 39-43.
54. Ohtsuka, T.; Sato, Y.; Uosaki, K., *Langmuir* **1994**, *10* (10), 3658-3662.
55. Norman, L. L.; Badia, A., *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (5), 1985-1995.
56. Uosaki, K.; Sato, Y.; Kita, H., *Langmuir* **1991**, *7* (7), 1510-1514.
57. Ye, S.; Haba, T.; Sato, Y.; Shimazu, K.; Uosaki, K., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1* (15), 3653-3659.
58. Lee, L. Y. S.; Sutherland, T. C.; Rucareanu, S.; Lennox, R. B., *Langmuir* **2006**, *22* (9), 4438-4444.
59. Lavrik, N. V.; Sepaniak, M. J.; Datskos, P. G., *Rev. Sci. Instrum.* **2004**, *75*, 2229.
60. Chen, G. Y.; Warmack, R. J.; Thundat, T.; Allison, D. P.; Huang, A., *Rev. Sci. Instrum.* **1994**, *65*, 2532.
61. Chasiotis, I., Springer: New York, 2008.
62. Fritz, J., 2008; Vol. 133, pp 855-863.

63. Yang, J.; Ono, T.; Esashi, M., *Sensor Actuat. A-Phys.* **2000**, *82* (1), 102-107.
64. Ibach, H., *Surf. Sci. Rep.* **1997**, *29* (5), 195-263.
65. Lang, H. P.; Gerber, C., Microcantilever sensors. In *Top. Curr. Chem.*, Springer: 2008; pp 1-27.
66. Godin, M.; Tabard-Cossa, V.; Miyahara, Y.; Monga, T.; Williams, P. J.; Beaulieu, L. Y.; Lennox, R. B.; Grutter, P., *Nanotechnology* **2010**, *21* (7), 8.
67. Gibbs, J. W., Longmans, Green and Company: 1906; Vol. 1.
68. Stoney, G. G., *P. R. S. Lond. A-Conta.* **1909**, *82* (553), 172-175.
69. Miyatani, T.; Fujihira, M., *J. Appl. Phys.* **1997**, *81* (11), 7099-7115.
70. Godin, M.; Tabard-Cossa, V.; Grütter, P.; Williams, P., *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79* (4), 551-553.
71. Tortonese, M.; Kirk, M. In *Characterization of application-specific probes for SPMs*, Photonics West'97, International Society for Optics and Photonics: 1997; pp 53-60.
72. Ohler, B., *Application Note AN94, Veeco Instruments Inc* **2007**.
73. Cook, S.; Schäffer, T.; Chynoweth, K.; Wigton, M.; Simmonds, R.; Lang, K., *Nanotechnology* **2006**, *17* (9), 2135.
74. Belikov, S.; Alexander, J.; Wall, C.; Yermolenko, I.; Magonov, S.; Malovichko, I. In *Thermal tune method for AFM oscillatory resonant imaging in air and liquid*, American Control Conference (ACC), 2014, IEEE: 2014; pp 1009-1014.
75. Raiteri, R.; Grattarola, M.; Butt, H.-J.; Skládal, P., *Sensor Actuat. B-Chem.* **2001**, *79* (2), 115-126.
76. Hansen, K. M.; Thundat, T., *Methods* **2005**, *37* (1), 57-64.
77. Yue, M.; Stachowiak, J. C.; Lin, H.; Datar, R.; Cote, R.; Majumdar, A., *Nano Lett.* **2008**, *8* (2), 520-524.
78. Wu, G.; Datar, R. H.; Hansen, K. M.; Thundat, T.; Cote, R. J.; Majumdar, A., *Nat. Biotechnol.* **2001**, *19* (9), 856-860.
79. Mukhopadhyay, R.; Lorentzen, M.; Kjems, J.; Besenbacher, F., *Langmuir* **2005**, *21* (18), 8400-8408.
80. Park, J.; Ryu, J.; Choi, S. K.; Seo, E.; Cha, J. M.; Ryu, S.; Kim, J.; Kim, B.; Lee, S. H., *Anal. Chem.* **2005**, *77* (20), 6571-6580.

81. Savran, C. A.; Knudsen, S. M.; Ellington, A. D.; Manalis, S. R., *Anal. Chem.* **2004**, *76* (11), 3194-3198.
82. Ilic, B.; Yang, Y.; Craighead, H., *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85* (13), 2604-2606.
83. McKendry, R.; Zhang, J.; Arntz, Y.; Strunz, T.; Hegner, M.; Lang, H. P.; Baller, M. K.; Certa, U.; Meyer, E.; Güntherodt, H.-J.; Gerber, C., *PNAS* **2002**, *99* (15), 9783-9788.
84. Kim, D.-H.; Kim, B.; Park, J.-O., *KSME Int. J.* **2004**, *18* (5), 789-797.
85. Islam, N.; Lian, M.; Wu, J., *Microfluid. Nanofluid.* **2007**, *3* (3), 369-375.
86. Khaled, A.-R.; Vafai, K.; Yang, M.; Zhang, X.; Ozkan, C., *Sensor Actuat. B-Chem.* **2003**, *94* (1), 103-115.
87. Gopinath, P.; Anitha, V.; Mastani, S. A., *Science* **2015**, *24*, 34.
88. Watari, M.; Galbraith, J.; Lang, H.-P.; Sousa, M.; Hegner, M.; Gerber, C.; Horton, M. A.; McKendry, R. A., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (3), 601-609.
89. Norman, L. L.; Badia, A., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (6), 2328.
90. Nerngchamnong, N.; Thompson, D.; Cao, L.; Yuan, L.; Jiang, L.; Roemer, M.; Nijhuis, C. A., *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (38), 21978-21991.
91. Tazaki, M.; Okada, K.; Yakata, K.; Nakano, K.; Sakai, M.; Yonemitsu, T., *Phosphorus Sulfur* **2000**, *167* (1), 239-249.
92. Bhattacharyya, S., *J. Org. Chem.* **1998**, *63* (20), 7101-7102.
93. Dionne, E. R.; Toader, V.; Badia, A., *Langmuir* **2014**, *30* (3), 742-752.
94. Sader, J. E.; Chon, J. W.; Mulvaney, P., *Rev. Sci. Instrum.* **1999**, *70* (10), 3967-3969.
95. Sader, J. E.; Sanelli, J. A.; Adamson, B. D.; Monty, J. P.; Wei, X.; Crawford, S. A.; Friend, J. R.; Marusic, I.; Mulvaney, P.; Bieske, E. J., *Rev. Sci. Instrum.* **2012**, *83* (10), 103705.
96. Sader, J. E.; Lu, J.; Mulvaney, P., *Rev. Sci. Instrum.* **2014**, *85* (11), 113702.
97. Tabard-Cossa, V.; Godin, M.; Burgess, I. J.; Monga, T.; Lennox, R. B.; Grütter, P., *Anal. Chem.* **2007**, *79* (21), 8136-8143.
98. Peterlinz, K. A.; Georgiadis, R., *Langmuir* **1996**, *12* (20), 4731-4740.
99. Godin, M.; Williams, P.; Tabard-Cossa, V.; Laroche, O.; Beaulieu, L.; Lennox, R.; Grütter, P., *Langmuir* **2004**, *20* (17), 7090-7096.

100. Popenoe, D. D.; Deinhammer, R. S.; Porter, M. D., *Langmuir* **1992**, *8* (10), 2521-2530.
101. Rowe, G. K.; Creager, S. E., *J. Phys. Chem.* **1994**, *98* (21), 5500-5507.
102. Valincius, G.; Niaura, G.; Kazakevičienė, B.; Talaikytė, Z.; Kažemėkaitė, M.; Butkus, E.; Razumas, V., *Langmuir* **2004**, *20* (16), 6631-6638.
103. Dionne, E. R.; Sultana, T.; Badia, A., *ECS Transactions* **2013**, *53* (22), 17-30.
104. Belu, A. M.; Graham, D. J.; Castner, D. G., *Biomaterials* **2003**, *24* (21), 3635-3653.
105. Quist, F.; Tabard-Cossa, V.; Badia, A., *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (39), 10691-10695.
106. Jennings, G. K.; Munro, J. C.; Yong, T.-H.; Laibinis, P. E., *Langmuir* **1998**, *14* (21), 6130-6139.
107. Pan, H.; Xu, Y.; Wu, S.; Zhang, B.; Tang, J., *Nanotechnology* **2011**, *22* (22), 225503.
108. Collard, D. M.; Fox, M. A., *Langmuir* **1991**, *7* (6), 1192-1197.
109. Redepenning, J.; Flood, J. M., *Langmuir* **1996**, *12* (2), 508-512.
110. Green, J.-B. D.; McDermott, M. T.; Porter, M. D., *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (32), 13342-13345.
111. Dionne, E. R.; Sultana, T.; Norman, L. L.; Toader, V.; Badia, A., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (46), 17457-68.
112. Sondag-Huethorst, J.; Fokkink, L., *Langmuir* **1994**, *10* (11), 4380-4387.
113. Nerngchamnong, N.; Yuan, L.; Qi, D.-C.; Li, J.; Thompson, D.; Nijhuis, C. A., *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8* (2), 113-118.
114. Sushko, M. L.; Harding, J. H.; Shluger, A. L.; McKendry, R. A.; Watari, M., *Adv. Mater.* **2008**, *20* (20), 3848-3853.
115. Nerngchamnong, N.; Yuan, L.; Qi, D.-C.; Li, J.; Thompson, D.; Nijhuis, C. A., *Nature Nanotech.* **2013**, *8* (2), 113.
116. Feng, Y.; Dionne, E. R.; Toader, V.; Beaudoin, G.; Badia, A., *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (44), 24626-24640.
117. Fadel, L.; Dufour, I.; Lochon, F.; Francois, O., *Sens. Actuator B-Chem.* **2004**, *102* (1), 73-77.
118. Haag, A.-L.; Nagai, Y.; Lennox, R. B.; Grütter, P., *EPJ Tech Instrum* **2015**, *2* (1), 1.