



**HAL**  
open science

# Assemblage dirigé de nanoparticules colloïdales par nanoxérographie : développement et application à la réalisation de marquages sécurisés

Pierre Moutet

## ► To cite this version:

Pierre Moutet. Assemblage dirigé de nanoparticules colloïdales par nanoxérographie : développement et application à la réalisation de marquages sécurisés. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. INSA de Toulouse, 2014. Français. NNT : 2014ISAT0046 . tel-02083558

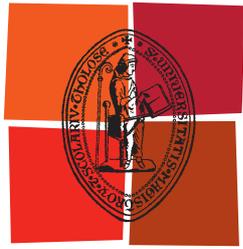
**HAL Id: tel-02083558**

**<https://theses.hal.science/tel-02083558>**

Submitted on 29 Mar 2019

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

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



Université  
de Toulouse

# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

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

---

**Présentée et soutenue par :**

**Moutet Pierre**

le 21 novembre 2014

**Titre :**

Assemblage dirigé de nanoparticules colloïdales par nanoxérographie :  
développement et application à la réalisation de marquages sécurisés

---

**École doctorale et discipline ou spécialité :**

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

**Unité de recherche :**

Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets (UMR LPCNO - IRSAMC 5215)

**Directeur(s) de Thèse :**

RESSIER L., Professeur des Universités, INSA (Toulouse)

**Jury :**

BEGIN-COLIN S., Professeur des Universités, IPCMS (Strasbourg)

GAUTIER B., Professeur des Universités, INL (Lyon)

MARTY J.D., Maitre de Conférences, IMRCP (Toulouse)

MALAQUIN L., Chargé de Recherche, Institut Curie (Paris)



# Sommaire

---

<b>Introduction .....</b>	<b>1</b>
---------------------------	----------

## **Chapitre I : État de l'art de l'assemblage dirigé de nanoparticules colloïdales**

<b>I.1 Les dispersions colloïdales.....</b>	<b>6</b>
I.1.1 Définition .....	6
I.1.2 Synthèse de dispersions colloïdales de nanoparticules .....	7
I.1.3 Forces exercées sur les nanoparticules colloïdales .....	8
<i>I.1.3.1 Forces issues d'interactions avec le milieu de dispersion.....</i>	<i>8</i>
<i>I.1.3.2 Forces issues d'interactions entre nanoparticules.....</i>	<i>9</i>
<i>I.1.3.3 Forces issues d'interactions avec une surface non chargée.....</i>	<i>12</i>
<i>I.1.3.4 Forces gravitationnelles.....</i>	<i>12</i>
I.1.4 Caractéristiques des dispersions colloïdales .....	13
<i>I.1.4.1 Dispersion en taille .....</i>	<i>13</i>
<i>I.1.4.2 Charge effective des nanoparticules .....</i>	<i>14</i>
<i>I.1.4.3 Concentration .....</i>	<i>15</i>
<i>I.1.4.4 Stabilité colloïdale.....</i>	<i>15</i>
<b>I.2 Les techniques d'assemblage dirigé de dispersions colloïdales sur des surfaces .....</b>	<b>18</b>
I.2.1 Assemblage dirigé par forces de capillarité.....	18
<i>I.2.1.1 Uniquement par forces de capillarité.....</i>	<i>18</i>
<i>I.2.1.2 Forces de capillarité couplées à des flux convectifs .....</i>	<i>20</i>
<i>I.2.1.3 Forces de capillarité et flux convectifs avec fonctionnalisation du substrat .....</i>	<i>21</i>
I.2.2 Assemblage dirigé par interactions chimiques .....	23
I.2.3 Assemblage dirigé par forces magnétiques .....	25
I.2.4 Assemblage dirigé par forces électriques .....	26
<i>I.2.4.1 Avec des électrodes polarisées.....</i>	<i>26</i>
<i>I.2.4.2 Avec des espèces chargées assemblées localement.....</i>	<i>28</i>
<i>I.2.4.3 Avec des motifs de charges injectés dans une surface.....</i>	<i>29</i>
<b>I.3 État de l'art de la nanoxérographie .....</b>	<b>30</b>
I.3.1 Injection séquentielle de charges .....	30
<i>I.3.1.1 Par faisceau d'électrons focalisé.....</i>	<i>30</i>
<i>I.3.1.2 Par faisceau d'ions focalisé.....</i>	<i>30</i>
<i>I.3.1.3 Par polarisation d'une pointe de microscope à force atomique.....</i>	<i>31</i>
I.3.2 Injection parallèle de charges .....	33
<i>I.3.2.1 Par microcontact printing électrique .....</i>	<i>33</i>
<i>I.3.2.2 Par décharge par microcontact printing.....</i>	<i>34</i>
<i>I.3.2.3 Par nanoimpression électrique .....</i>	<i>35</i>

<b>I.4 Conclusion .....</b>	<b>37</b>
<b>I.5 Références.....</b>	<b>38</b>

## **Chapitre II : La nanoxérographie par AFM**

<b>II.1 Le protocole de nanoxérographie par AFM.....</b>	<b>46</b>
<b>II.2 L’outil : le microscope à force atomique .....</b>	<b>48</b>
II.2.1 Cartographie topographique en mode tapping.....	48
II.2.1.1 <i>Fonctionnement du mode tapping.....</i>	49
II.2.1.2 <i>Les forces sondées.....</i>	52
II.2.1.3 <i>Résolution.....</i>	53
II.2.2 Cartographie de potentiel de surface par AM-KFM.....	54
II.2.2.1 <i>Principe de fonctionnement.....</i>	54
II.2.2.2 <i>Théorie de la mesure.....</i>	55
II.2.2.3 <i>Effet de moyennage par KFM.....</i>	57
II.2.2.4 <i>Conversion du potentiel de surface en densité surfacique de charges.....</i>	57
<b>II.3 Injection de charges dans un film mince de PMMA : réalisation d’un électret .....</b>	<b>59</b>
II.3.1 L’électret polymère choisi : le PolyMéthylMéthAcrylate (PMMA) .....	59
II.3.2 Protocole d’injection de charges.....	60
II.3.3 Contrôle des caractéristiques des motifs de charges .....	61
II.3.3.1 <i>Contrôle de la répartition des points de charges.....</i>	61
II.3.3.2 <i>Contrôle de la quantité de charges injectées.....</i>	61
II.3.4 Exemples de motifs de charges .....	63
II.3.5 La rétention de charges injectées dans une fine couche de PMMA.....	65
<b>II.4 Développement de motifs de charges dans une dispersion colloïdale .....</b>	<b>68</b>
II.4.1 Le piégeage électrostatique .....	69
II.4.2 Impact de quelques paramètres clés.....	70
II.4.2.1 <i>Polarisabilité vs charge des nanoparticules colloïdales.....</i>	70
II.4.2.2 <i>Contrôle de la densité d’adsorption non spécifique.....</i>	72
II.4.1 Exemples d’assemblages de nanoparticules colloïdales .....	73
<b>II.5 Conclusion.....</b>	<b>75</b>
<b>II.6 Références .....</b>	<b>76</b>

## **Chapitre III : Assemblage dirigé de nanoparticules colloïdales par nanoxérographie par AFM**

<b>III.1 Assemblages binaires.....</b>	<b>81</b>
III.1.1 Assemblage binaire en deux étapes de développement .....	81

III.1.1.1	<i>Caractéristiques du protocole expérimental</i>	81
III.1.1.2	<i>Contrôle de la densité en nanoparticules d'un assemblage binaire</i>	82
III.1.2	Assemblage binaire en une étape de développement	85
III.1.2.1	<i>Le système colloïdale : nanofils et nanosphères d'or</i>	85
III.1.2.2	<i>Caractérisations de l'assemblage à deux populations</i>	87
<b>III.2</b>	<b>Assemblages de nanoparticules individuelles</b>	<b>91</b>
III.2.1	Chaînes de nanoparticules d'or	92
III.2.1.1	<i>Contexte et objectifs</i>	92
III.2.1.2	<i>Stratégie d'assemblage</i>	93
III.2.1.3	<i>Résultat de l'assemblage des chaînes de nanoparticules d'or</i>	95
III.2.2	Réseaux d'îlots de nanoparticules d'or	97
III.2.2.1	<i>Contexte et objectifs</i>	97
III.2.2.2	<i>Stratégie d'assemblage</i>	98
III.2.2.3	<i>Résultat de l'assemblage des réseaux d'îlots de nanoparticules d'or</i>	98
III.2.2.4	<i>Caractérisations par SERS</i>	101
III.2.3	Assemblage de nanofils d'or uniques	104
III.2.3.1	<i>Contexte et objectifs</i>	104
III.2.3.2	<i>Stratégie d'assemblage</i>	104
III.2.3.3	<i>Résultats de l'assemblage de nanofils d'or uniques</i>	104
<b>III.3</b>	<b>Assemblages 3D de nanoparticules colloïdales</b>	<b>108</b>
III.3.1	Élaboration d'assemblage 3D via nanoxérographie par AFM	108
III.3.1.1	<i>Discussion sur les conditions favorables à un assemblage 3D</i>	108
III.3.1.2	<i>Réalisation d'un assemblage 3D par nanoxérographie par AFM</i>	109
III.3.2	Contrôle des caractéristiques d'assemblage 3D	111
III.3.2.1	<i>Influence du potentiel de surface des motifs de charges</i>	111
III.3.2.2	<i>Influence de la concentration de la dispersion colloïdale</i>	112
III.3.2.3	<i>Influence de la taille des NPs</i>	114
III.3.2.4	<i>Influence de la durée du développement</i>	115
III.3.3	Cinétique d'assemblages 3D : théorie et simulation	118
III.3.3.1	<i>Élaboration d'un modèle de simulation</i>	118
III.3.3.2	<i>Paramètres de simulations et résultats</i>	121
III.3.4	Exemple de réalisation	123
<b>III.4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>125</b>
<b>III.5</b>	<b>Références</b>	<b>126</b>

## **Chapitre IV : Élaboration d'étiquettes de marquage sécurisées en nanocristaux de NaYF<sub>4</sub> dopés avec des terres rares par nanoxérographie par AFM**

<b>IV.1</b>	<b>Les concepts des étiquettes de marquage</b>	<b>132</b>
-------------	--	------------

IV.1.1 État de l'art des étiquettes de marquage .....	132
IV.1.2 La structure des étiquettes .....	134
IV.1.2.1 <i>Le Quick Response code</i> .....	134
IV.1.2.2 <i>Motifs en demi-teintes</i> .....	136
IV.1.3 Choix de la brique élémentaire des étiquettes de marquage: les nanocristaux colloïdaux de NaYF <sub>4</sub> dopés avec des terres rares .....	138
IV.1.3.1 <i>Synthèse et caractérisation des nanocristaux</i> .....	139
IV.1.3.2 <i>Photoluminescence des nanocristaux par conversion ascendante de photons</i> .....	140
IV.1.4 Bilan .....	143
<b>IV.2 Étiquette n°1 : QR codes micrométriques à différents niveaux de sécurités.....</b>	<b>144</b>
IV.2.1.1 <i>QR code micrométrique simple</i> .....	144
IV.2.1.2 <i>QR code micrométrique binaire</i> .....	146
IV.2.1.3 <i>QR code micrométrique 3D</i> .....	150
<b>IV.3 Étiquette n°2 : reproduction de motifs micrométriques en demi-teintes par assemblage de colloïdes .....</b>	<b>153</b>
IV.3.1 Écriture de motifs de charges en demi-teintes .....	153
IV.3.1.1 <i>Adaptation de l'étape d'injection</i> .....	153
IV.3.1.2 <i>Exemples de réalisation</i> .....	154
IV.3.2 Motifs en demi-teintes par assemblages de nanoparticules .....	156
IV.3.2.1 <i>Motifs en demi-teintes par assemblage de nanocristaux NaYF<sub>4</sub></i> .....	156
IV.3.2.2 <i>Motifs en demi-teintes par assemblage de nanoparticules d'argent</i> .....	159
<b>IV.4 Vers une production parallèle d'étiquettes de marquage .....</b>	<b>165</b>
IV.4.1 La nano-impression électrique (NIL-é) .....	165
IV.4.1.1 <i>Protocole de nanoxérogaphie par NIL-é pour la réalisation de QR codes</i> .....	166
IV.4.1.2 <i>Résultats obtenus</i> .....	167
IV.4.2 Transfert des étiquettes de marquage sur substrat souple.....	169
<b>IV.5 Conclusion.....</b>	<b>171</b>
<b>IV.6 Références .....</b>	<b>172</b>
<b>Conclusion.....</b>	<b>175</b>
<b>Annexe A : Liste des travaux et publications.....</b>	<b>179</b>
<b>Annexe B : Copie des publications .....</b>	<b>181</b>





# Chapitre I - État de l’art de l’assemblage dirigé de nanoparticules colloïdales

---

<b>I.1 Les dispersions colloïdales .....</b>	<b>6</b>
I.1.1 Définition .....	6
I.1.2 Synthèse de dispersions colloïdales de nanoparticules .....	7
I.1.3 Forces exercées sur les nanoparticules colloïdales .....	8
<i>I.1.3.1 Forces issues d’interactions avec le milieu de dispersion .....</i>	<i>8</i>
<i>I.1.3.2 Forces issues d’interactions entre nanoparticules .....</i>	<i>9</i>
<i>I.1.3.3 Forces issues d’interactions avec une surface non chargée .....</i>	<i>12</i>
<i>I.1.3.4 Forces gravitationnelles .....</i>	<i>12</i>
I.1.4 Caractéristiques des dispersions colloïdales .....	13
<i>I.1.4.1 Dispersion en taille .....</i>	<i>13</i>
<i>I.1.4.2 Charge effective des nanoparticules .....</i>	<i>14</i>
<i>I.1.4.3 Concentration .....</i>	<i>15</i>
<i>I.1.4.4 Stabilité colloïdale .....</i>	<i>15</i>
<b>I.2 Les techniques d’assemblage dirigé de dispersions colloïdales sur des surfaces .....</b>	<b>18</b>
I.2.1 Assemblage dirigé par forces de capillarité .....	18
<i>I.2.1.1 Uniquement par forces de capillarité .....</i>	<i>18</i>
<i>I.2.1.2 Forces de capillarité couplées à des flux convectifs .....</i>	<i>20</i>
<i>I.2.1.3 Forces de capillarité et flux convectifs avec fonctionnalisation du substrat .....</i>	<i>21</i>
I.2.2 Assemblage dirigé par interactions chimiques .....	23
I.2.3 Assemblage dirigé par forces magnétiques .....	25
I.2.4 Assemblage dirigé par forces électriques .....	26
<i>I.2.4.1 Avec des électrodes polarisées .....</i>	<i>26</i>
<i>I.2.4.2 Avec des espèces chargées assemblées localement .....</i>	<i>28</i>
<i>I.2.4.3 Avec des motifs de charges injectés dans une surface .....</i>	<i>29</i>
<b>I.3 État de l’art de la nanoxérographie .....</b>	<b>30</b>
I.3.1 Injection séquentielle de charges .....	30
<i>I.3.1.1 Par faisceau d’électrons focalisé .....</i>	<i>30</i>
<i>I.3.1.1 Par faisceau d’ions focalisé .....</i>	<i>30</i>
<i>I.3.1.2 Par polarisation d’une pointe de microscope à force atomique .....</i>	<i>31</i>
I.3.2 Injection parallèle de charges .....	33
<i>I.3.2.1 Par microcontact printing électrique .....</i>	<i>33</i>
<i>I.3.2.2 Par décharge par microcontact printing .....</i>	<i>34</i>
<i>I.3.2.3 Par nanoimpression électrique .....</i>	<i>35</i>
<b>I.4 Conclusion .....</b>	<b>37</b>
<b>I.5 Références .....</b>	<b>38</b>

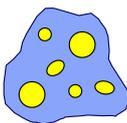
La matière structurée à l’échelle nanométrique présente des propriétés physiques originales (électroniques, optiques, magnétiques, mécaniques,...) en comparaison de son état massif. Parmi les techniques permettant de structurer la matière à cette échelle, la synthèse par voie chimique de colloïdes permet d’obtenir des nanoparticules aux caractéristiques finement contrôlées et dispersées dans des milieux liquides. L’étude et la caractérisation des propriétés physiques de ces nanoparticules, isolées ou en groupes de taille contrôlée, nécessite leur assemblage dirigé depuis le milieu liquide de dispersion vers des zones prédéfinies sur une surface.

La première partie de ce chapitre est consacrée à une présentation générale des systèmes colloïdaux. Nous détaillerons en particulier les forces s’appliquant sur les nanoparticules au sein de la dispersion, ainsi que quelques-unes des principales caractéristiques des dispersions colloïdales. Dans un second temps, nous présenterons les différentes techniques d’assemblage dirigé de nanoparticules colloïdales sur des surfaces employées à travers la littérature. Nous terminerons par une présentation détaillée de la technique utilisée dans le cadre de ces travaux : la nanoxérographie.

## I.1 Les dispersions colloïdales

### I.1.1 Définition

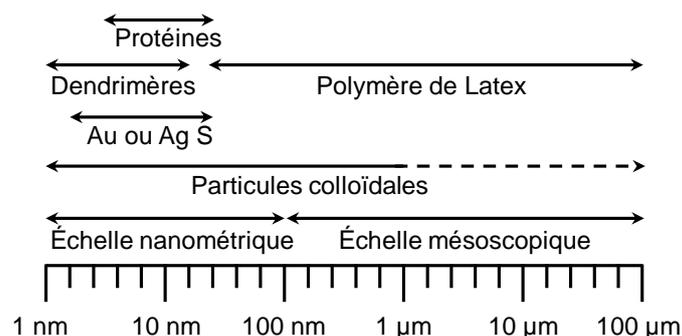
Un système colloïdal est composé *a minima* de deux phases : une phase dispersée et une phase dispersante. En pratique, les systèmes colloïdaux peuvent comporter plus de deux phases, ou des phases sans nettes séparations, entraînant la formation respective de systèmes colloïdaux multiples ou interconnectés [1]. Chacune de ces phases peut être gazeuse, liquide ou solide [2][3]. Le Tableau I.1 présente une classification des différents types de systèmes colloïdaux à deux phases en fonction de la nature de ces dernières.



		Phase de dispersion		
		Gaz ( <i>bulles</i> )	Liquide ( <i>gouttes</i> )	Solide( <i>particules</i> )
Phase dispersée	Gaz	-	<b>Mousse</b> <i>Mousse de savon</i>	<b>Mousse solide</b> <i>Polystyrène expansé</i>
	Liquide	<b>Aérosol liquide</b> <i>Brouillard</i>	<b>Émulsion</b> <i>Mayonnaise</i>	<b>Émulsion solide</b> <i>Beurre</i>
	Solide	<b>Aérosol solide</b> <i>Fumée</i>	<b>Dispersion ou suspension liquide</b> <i>Encre, peinture</i>	<b>Suspension solide</b> <i>Plastique composite</i>

**Tableau I.1 :** Les différents types de systèmes colloïdaux à deux phases en fonction de la nature de ces dernières et quelques exemples associés.

La gamme de tailles des éléments de la phase dispersée peut varier d’un système à l’autre, quelques exemples sont représentés sur la Figure I.1.



**Figure I.1** : Exemples de dispersions colloïdales et gammes de tailles caractéristiques. Adapté de [4].

Les travaux présentés au sein de ce manuscrit sont centrés sur l'usage de dispersions colloïdales de nanoparticules. Si la taille des nanoparticules peut fortement varier entre les différents systèmes (de quelques nanomètres à plusieurs micromètres), leur forme est également grandement variable. Il est par exemple possible d'obtenir des nano-sphères [5], des nano-fils [6], des nano-cubes [7], des nano-étoiles [8], ou encore des nano-bâtonnets [9]. Il ne s'agit là que de quelques exemples témoignant de la grande diversité des dispersions colloïdales de nanoparticules.

### I.1.2 Synthèse de dispersions colloïdales de nanoparticules

Les dispersions colloïdales de nanoparticules peuvent être synthétisées par deux approches : descendante ou ascendante [2][10]. Ces travaux sont focalisés sur l'utilisation de nanoparticules colloïdales obtenues par approche ascendante.

L'approche ascendante, aussi appelée "bottom-up" ou nucléation et croissance, consiste à réaliser **une synthèse chimique** des nanoparticules à partir d'atomes ou de groupements d'atomes dispersés en milieu liquide. Dans un premier temps, une phase mère homogène est saturée en matériau destiné à la fabrication des nanoparticules. Cette saturation peut être obtenue par changements de paramètres physiques (température, pression) ou de composition chimique (modification du solvant, réaction chimique). Suite à la saturation, deux étapes successives sont mises en œuvre : la nucléation (formation de centres de cristallisation) et la croissance. La nucléation est destinée à l'élaboration de germes de croissance. Elle peut être obtenue de manière homogène dans le cas d'un dépassement de la concentration critique de saturation de la phase mère, ou de manière hétérogène dans le cas d'un ajout d'impuretés dans la phase mère saturée. L'étape de croissance est déterminante pour le contrôle des caractéristiques de la dispersion colloïdale. Les espèces présentes au sein de la dispersion et leur concentration, la vitesse de nucléation et la vitesse de croissance, sont autant de leviers permettant de moduler les caractéristiques finales des nanoparticules (géométrie, nature, état de surface,...). Au terme de la synthèse, les nanoparticules sont enrobées d'une couche de ligands organiques permettant de stabiliser la dispersion colloïdale.

Un large choix de dispersions colloïdales est accessible commercialement. Cependant il s'avère délicat de connaître précisément les caractéristiques de ces dispersions colloïdales (type de ligands, présence de surfactants, charge effective des colloïdes,...). Pour cette raison, nous avons fait le choix de collaborer étroitement avec des chimistes tout au long de nos travaux, afin de pouvoir accéder à des dispersions colloïdales de caractéristiques finement contrôlées (nature des nanoparticules, taille, fonctionnalisation, propriétés, solvant de dispersion, concentration,...). Cette collaboration est l'une des pierres angulaires de nos travaux, et nous a permis d'appréhender plus facilement les différents phénomènes observés lors de l'assemblage dirigé de nanoparticules

colloïdales. Le Tableau I.2 présente le récapitulatif des dispersions colloïdales utilisées au cours des travaux présentés au sein de ce manuscrit, et des chimistes ayant réalisé les synthèses.

Chimiste	Dispersion colloïdale
N.M Sangeetha (équipe Nanotech du LPCNO)	Nanocristaux de $\text{NaYF}_4$ dopés aux terres-rares enrobés d’acide oléique dispersés dans l’hexane ou dans l’eau
	Nanoparticules d’or enrobées de TDSP dispersées dans l’eau
	Nanoparticules d’or enrobées d’oleylamine dispersées dans l’hexane
L.M Lacroix (équipe NCO du LPCNO)	Nanofils unidimensionnels et nanosphères d’or enrobés d’oleylamine dispersés dans l’hexane
S. Lemonier (équipe IDeAS de l’IMRCP)	Nanoparticules d’or de charge effective ajustables dispersées dans l’eau
M. Comesaña (équipe MaFIC du CRPP)	Nanoparticules d’or de 60 nm enrobées de citrates dispersées dans l’eau
N. Vilar-Vidal (équipe MaFIC du CRPP)	Nanoparticules cœur-coquilles or-silice de 100 nm dispersées dans l’éthanol

**Tableau I.2 :** Récapitulatif des dispersions colloïdales utilisées au cours des travaux présentés au sein de ce manuscrit.

### I.1.3 Forces exercées sur les nanoparticules colloïdales

De nombreuses forces s’exercent sur les nanoparticules dispersées dans un milieu liquide. Au cours des paragraphes suivants, nous présenterons un bilan de ces forces. Une attention particulière a été portée sur l’estimation de leurs intensités, permettant d’identifier les principales forces s’appliquant sur les nanoparticules.

#### I.1.3.1 Forces issues d’interactions avec le milieu de dispersion

Divers phénomènes physiques génèrent l’apparition de forces d’interactions entre les nanoparticules et leur milieu de dispersion, par exemple des mouvements de convection générés par évaporation du solvant ou par agitation mécanique de la dispersion colloïdale. Au niveau macroscopique, les flux du milieu de dispersion génèrent un déplacement des nanoparticules. Ce déplacement est déterminé par l’importance relative de deux phénomènes : l’inertie des nanoparticules et leur frottement visqueux avec le milieu de dispersion. Le calcul du nombre de Reynolds particulaire  $Re$  permet d’estimer l’importance relative de ces deux phénomènes [11]. Pour une nanoparticule isolée de rayon  $R_{NP}$ , de masse volumique  $\rho_{NP}$ , en mouvement à une vitesse  $v$  dans un fluide de viscosité  $\eta$ , le nombre de Reynolds est défini par l’Équation I.1 :

$$Re = \frac{\rho_{NP} v 2R_{NP}}{\eta} \quad \text{Équation I.1}$$

Pour  $Re \ll 1$ , les effets de l’inertie sont négligeables et le mouvement est principalement limité par les frottements visqueux. Dans le cadre de nos travaux, les dimensions nanométriques des particules et la faible viscosité des solvants utilisés nous permettent de négliger les effets de l’inertie. A titre d’exemple, pour une nanoparticule d’or de masse volumique  $\rho_{NP} = 19,3 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$  se

déplaçant à une vitesse  $v = 4 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ , de rayon  $R_{NP} = 14 \text{ nm}$ , et immergée dans de l'hexane ( $\eta_{\text{hexane}} = 3 \times 10^{-4} \text{ Pa.s}$ ),  $Re$  sera de  $7,5 \times 10^{-5}$ .

La force de frottement visqueux appliquée sur les nanoparticules est exprimée par la loi de Stokes (Équation I.2) :

$$F_S = -6\pi\eta R_{NP}v \quad \text{Équation I.2}$$

et vaudra dans le cas des nanoparticules d'or environ  $3 \times 10^{-3} \text{ pN}$ .

Les multiples collisions entre les molécules du milieu de dispersion et les nanoparticules génèrent également un déplacement perpétuel de ces dernières, portant le nom de mouvement Brownien. L'agitation thermique du solvant est responsable de ces collisions. Statistiquement, le mouvement Brownien est modélisé par une équation différentielle stochastique. La force moyenne appliquée sur une nanoparticule est nulle [12]. Le maximum de la force Brownienne, défini comme la force nécessaire pour déplacer une nanoparticule d'une distance égale à son diamètre [13], est exprimé par l'Équation I.3:

$$F_{Max\_B} \approx \frac{k_b T}{2R_{NP}} \quad \text{Équation I.3}$$

Avec  $k_b$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température et  $R_{NP}$  le rayon de la nanoparticule.

Plus la nanoparticule est petite, plus le maximum de la force Brownienne sera important. Pour une nanoparticule de 28 nm, elle vaudra  $1,4 \times 10^{-1} \text{ pN}$  à température ambiante (300K).

La vitesse Brownienne  $v_B$  associée au déplacement généré par la force Brownienne s'exprime pour une nanoparticule sphérique selon l'Équation I.4 :

$$v_B = \frac{3}{2} \left( \frac{k_b T}{\pi \rho_{NP} R_{NP}^3} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Équation I.4}$$

Avec  $\rho_{NP}$  la masse volumique de la nanoparticule.

A titre d'exemple, pour une nanoparticule d'or ( $\rho_{or} = 1,93 \times 10^4 \text{ kg.m}^{-3}$ ) de 50 nm de rayon, la vitesse Brownienne sera de  $1,1 \text{ mm.s}^{-1}$ .

### I.1.3.2 Forces issues d'interactions entre nanoparticules

Les interactions entre nanoparticules au sein d'une dispersion colloïdale sont régies par un ensemble de forces attractives et répulsives. Ces forces jouent un rôle prépondérant dans la stabilité des dispersions colloïdales. Cet aspect spécifique sera plus amplement détaillé au cours du paragraphe I.1.4.4.

Les forces de Van der Waals sont des forces d'origine électrostatique, généralement attractives. Les interactions de Van der Waals peuvent être séparées en trois types : (i) les interactions dipôle-dipôle de Keesom, (ii) les interactions dipôle-dipôle induit de Debye et (iii) les interactions dipôle induit-dipôle induit de London [14]. Les forces de Keesom proviennent de l'interaction moyennée de deux nanoparticules présentant chacune un dipôle permanent. Les forces de Debye sont issues de l'interaction entre une nanoparticule polaire et le dipôle induit au sein d'une nanoparticule non polaire et polarisable. Ces deux forces sont *a priori* négligeables dans le cas de nanoparticules colloïdales, ne présentant que rarement des dipôles permanents [2]. En revanche, les forces de London ne peuvent être négligées. Ces forces résultent de la fluctuation aléatoire de la distribution de charges autour de chaque nanoparticule. Sur un intervalle de temps très court, ces fluctuations peuvent causer l'apparition quasi-ponctuelle d'un moment dipolaire instantané. Le moment dipolaire moyenné sur des

longs temps reste nul. Néanmoins, le champ électrique généré ponctuellement par le dipôle instantané peut interagir avec la distribution de charges d’une nanoparticule voisine, aboutissant à l’apparition d’un dipôle induit, et donc d’une force attractive. Cette force attractive, moyennée au cours du temps, est non nulle. Une expression de la force de Van der Waals est obtenue par dérivation de l’énergie d’interaction de Van der Waals entre deux nanoparticules. Pour deux nanoparticules sphériques de rayon  $R$ , séparées d’une distance  $d$  ( $d \ll R$ ), l’énergie d’interaction de Van der Waals est donnée par l’Équation I.5 [15] :

$$W_{VdW\ NP\_NP} = -\frac{AR_{NP}}{12d} \quad \text{Équation I.5}$$

où  $A$  est la constante d’Hamaker, approximée par l’Équation I.6 :

$$A \approx \frac{3}{2} k_b T \left( \frac{\epsilon_{NP} - \epsilon_{sol}}{\epsilon_{NP} + \epsilon_{sol}} \right)^2 \quad \text{Équation I.6}$$

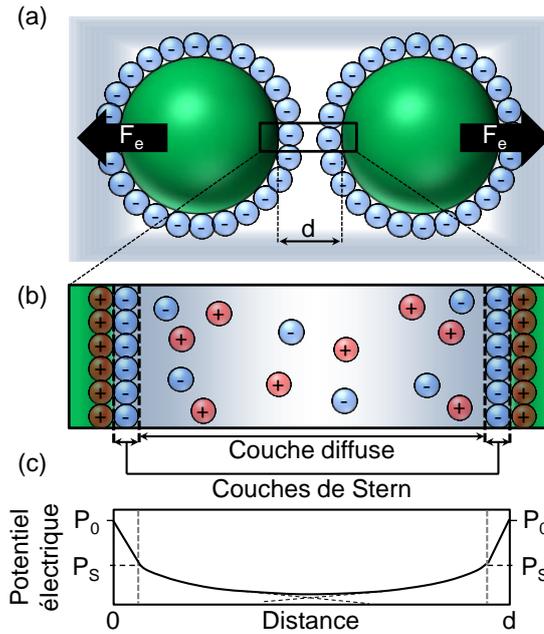
avec  $\epsilon_{NP}$  et  $\epsilon_{sol}$  les constantes diélectriques relatives respectivement de la nanoparticule et du solvant de dispersion.

La dérivation de l’Équation I.5 par rapport à la distance  $d$  permet d’obtenir la force de Van der Waals entre deux nanoparticules :

$$F_{VdW\ NP\_NP} = -\frac{AR_{NP}}{12d^2} \quad \text{Équation I.7}$$

La quantification de cette force est complexifiée par la détermination de la constante d’Hamaker. Dans le cas de deux nanoparticules identiques, les constantes d’Hamaker sont généralement comprises entre  $10^{-19}$  J et  $10^{-20}$  J en fonction des constantes diélectriques respectives des nanoparticules et du solvant de dispersion [2], aboutissant à des forces de l’ordre de **quelques dizaines de piconewton** pour des distance entre nanoparticules de quelques nanomètres. La portée des forces de Van der Waals peut atteindre plusieurs dizaines de nanomètres.

Si les forces de Van der Waals s’appliquent pour tous les types de nanoparticules, l’apparition d’interactions électrostatiques répulsives par recouvrement des doubles couches électriques est spécifique aux nanoparticules chargées. Les nanoparticules en dispersion dans un solvant polaire, tel que l’eau, développent une charge surfacique. Cette charge peut provenir par exemple d’une ionisation des ligands, d’une adsorption d’espèces ioniques dispersées dans le solvant en surface des nanoparticules, ou bien d’une dissolution et solvation d’espèces initialement présentes en surface des nanoparticules, suivie d’une dissociation en espèces ioniques [2][16]. Bien que les nanoparticules chargées soient généralement dispersées dans des solvants polaires, favorisant l’existence d’espèces ioniques, plusieurs cas ont été rapportés dans la littérature de nanoparticules comportant une petite charge et dispersées dans des solvants faiblement polaires [17][18]. Dans le cas de nanoparticules possédant une charge, les ions de charges opposées (contre-ions) sont attirés vers la surface des nanoparticules, tandis que les ions de charges identiques (co-ions) sont repoussés. Ce phénomène aboutit à la formation d’une double couche électrique. Selon le modèle théorique proposé par Stern en 1924 [19], la double couche électrique est divisée en deux parties : la couche de Stern et la couche diffuse (cf. Figure I.2.a-b).



**Figure I.2 :** Représentations schématiques (a) de la répulsion électrostatique entre deux nanoparticules identiques issue du recouvrement de leurs doubles couches électriques, (b) des doubles couches électriques selon la théorie de Stern et (c) distribution du potentiel électrique entre les deux nanoparticules.

La variation du potentiel électrique entre deux nanoparticules identiques est représentée sur la Figure I.2.c. Depuis la surface des nanoparticules et à la traversée de la couche de Stern, le potentiel électrique diminue linéairement de  $P_0$  à  $P_s$ , ce dernier étant le potentiel en surface de la couche de Stern. Au sein de la couche diffuse, le potentiel électrique suit une décroissance exponentielle de constante égale à la longueur de Debye,  $\kappa^{-1}$  :

$$P(x) = P_0 e^{-\kappa x} \quad \text{Équation I.8}$$

avec

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_{sol} k_B T}{2 N_A e^2 I}} \quad \text{Équation I.9}$$

Où  $e$  est la charge de l'électron,  $\epsilon_0$  et  $\epsilon_{sol}$  sont respectivement la permittivité du vide et du solvant de dispersion,  $N_A$  le nombre d'Avogadro et  $I$  la force ionique du solvant en  $\text{mol.m}^{-3}$ .

La longueur de Debye correspond à la distance nécessaire pour obtenir une diminution d'environ 77% du potentiel initial  $P_0$ , et permet de caractériser l'épaisseur de la double couche électronique. On constate que cette épaisseur est d'autant plus importante que la permittivité relative du milieu et/ou la force ionique sont faibles. Ainsi sous certaines conditions, la double couche électrique pourra s'étendre à des distances supérieures au diamètre de la nanoparticule. Signalons que plus une double couche est étendue, et plus elle sera affectée par l'application d'un champ électrique externe.

L'énergie de recouvrement des doubles couches électrique  $W_e$  entre deux nanoparticules identiques espacées d'une distance  $d$  suit l'Équation I.10 [2][14] :

$$W_e = 2\pi R_{NP} \epsilon_0 \epsilon_{sol} P_s^2 e^{-\kappa d} \quad \text{Équation I.10}$$

La force de répulsion électrique  $F_e$  s'écrit alors suivant l'Équation I.11 :

$$F_e = 2\pi R_{NP} \epsilon_0 \epsilon_{sol} \kappa P_s^2 e^{-\kappa d} \quad \text{Équation I.11}$$

Pour deux nanoparticules de 100 nm de diamètre dispersées dans l'eau ( $\epsilon_{eau}=80$ ), de potentiel de Stern  $P_s=75$  mV, de longueur de Debye  $\kappa^{-1}=1$  nm et séparées de  $d=5$  nm, la force de répulsion électrique  $F_e$  vaut environ **8,4 pN**. Notons cependant que la dépendance exponentielle de cette force en  $d$  entraîne une diminution très rapide de son intensité pour de longues distances ( $F_e = 0,38$  fN pour  $d=15$  nm).

### I.1.3.3 Forces issues d'interactions avec une surface non chargée

Au sein de leur dispersion, les nanoparticules entrent en interaction avec des surfaces, par exemple les parois du contenant ou la surface d'objets immergés. L'interaction entre une nanoparticule et une surface est régie par un cortège de forces issues de phénomènes physiques variés.

La force image est issue de l'apparition d'une charge image sur une surface lors de l'approche d'une nanoparticule chargée. En considérant le cas d'une nanoparticule de charge effective  $Q$ , de rayon  $R_{NP}$  et immergée dans un solvant de permittivité relative  $\epsilon_{sol}$ , la force image générée à l'approche d'une surface de permittivité relative  $\epsilon_{surface}$  s'exprime par la relation [20] :

$$F_{image} = \alpha \frac{Q'Q}{16\pi \epsilon_{sol} R_{NP}} \quad \text{Équation I.12}$$

avec  $\alpha$  un terme correctif dépendant des permittivités relatives de la nanoparticule, du solvant et de la surface, et  $Q'$  la charge image générée sur la surface. Cette charge est corrélée à  $Q$  par la relation :

$$Q' = Q \left( \frac{\epsilon_{surface} - \epsilon_{sol}}{\epsilon_{surface} + \epsilon_{sol}} \right) \quad \text{Équation I.13}$$

Dans le cas où  $\epsilon_{surface} < \epsilon_{sol}$ ,  $F_{image}$  sera attractive et participera à l'adsorption de nanoparticules sur la surface.

Les forces de Van der Waals sont également présentes, et peuvent s'exprimer pour une interaction de type sphère-plan par la relation suivante [15] :

$$F_{VDW\ P,S} = -\frac{AR_{NP}}{6d^2} \quad \text{Équation I.14}$$

où  $d$  est la distance entre la nanoparticule et la surface et  $A$  la constante d'Hamaker.

De la même manière que précédemment, une surface présentant une charge possèdera une double couche électronique. Les explications du paragraphe I.1.3.2 sont donc également valables pour décrire les interactions entre une nanoparticule et une surface. L'équilibre de ces différentes forces traduit l'affinité d'un système colloïdal avec une surface, et peut se traduire par une adsorption de nanoparticules sur la surface dans le cas de forces attractives dominantes.

### I.1.3.4 Forces gravitationnelles

Les nanoparticules ne peuvent se disperser de manière homogène dans un solvant qu'à condition que leur masse volumique et leur taille ne génère pas de forces gravitationnelles trop importantes. Pour des nanoparticules de masse volumique et de taille importante, une sédimentation est attendue par gravitation. La vitesse de sédimentation  $v_{sed}$  est obtenue par écriture de l'équilibre des forces exercées sur une nanoparticule en sédimentation :

$$F_g + F_A + F_S + F_B + F_i = 0 \quad \text{Équation I.15}$$

avec  $F_g$  la force de gravitation,  $F_A$  la poussée d'Archimède,  $F_S$  la force de frottement visqueux de Stokes introduite au paragraphe I.1.3.1,  $F_B$  la force due au mouvement Brownien - de valeur moyenne nulle sur de longue durée, et  $F_i$  la force moyenne d'interaction entre les nanoparticules, négligeable pour des distances entre nanoparticules supérieures à plusieurs fois leur rayon (valable dans le cas d'une faible concentration). Après développement de l'Équation I.15, la vitesse de sédimentation peut être exprimée par l'Équation I.16 [2]:

$$v_g = \frac{2}{9} \frac{\Delta\rho g R_{NP}^2}{\eta} \quad \text{Équation I.16}$$

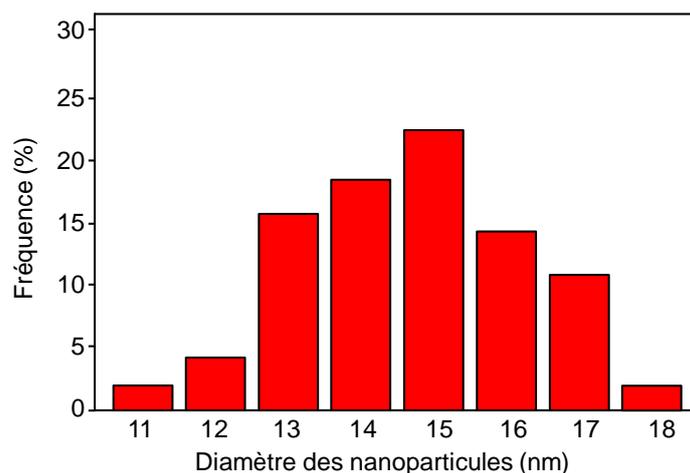
Avec  $\Delta\rho$  la différence de masse volumique entre la nanoparticule et le solvant,  $\eta$  la viscosité dynamique du solvant et  $g$  l'accélération de la pesanteur.

Cette vitesse de sédimentation est en pratique négligeable dans le cas de nanoparticules dispersées dans des solvants peu visqueux (comme l'hexane), car induit des vitesses de déplacement beaucoup plus faibles que celles générées par le mouvement Brownien. A titre d'exemple, pour des nanoparticules d'or ( $\rho_{or} = 1,93 \times 10^4 \text{ kg.m}^{-3}$ ) de 50 nm de rayon dispersées dans de l'hexane ( $\rho_{hexane} = 6,59 \times 10^2 \text{ kg.m}^{-3}$ ,  $\eta_{hexane} = 0,309 \times 10^{-3} \text{ Pa.s}$ ), la vitesse de sédimentation  $v_g$  sera d'environ  $320 \text{ nm.s}^{-1}$ , à comparer avec une vitesse de mouvement Brownien  $v_B = 1,1 \text{ mm.s}^{-1}$  (cf. I.1.3.1).

### I.1.4 Caractéristiques des dispersions colloïdales

#### I.1.4.1 Dispersion en taille

La taille des nanoparticules d'une dispersion colloïdale varie d'une nanoparticule à l'autre. Cette variation de taille est quantifiée par la dispersion en taille. Un exemple d'histogramme de distribution en taille d'une dispersion de nanoparticules d'or est présenté en Figure I.3. Cet histogramme associe à chaque diamètre  $\Phi_i$  la fréquence correspondante  $f_i$ , définie par  $f_i = N_i/N_{tot}$  où  $N_i$  est le nombre de nanoparticules ayant un diamètre  $\Phi_i$  et  $N_{tot}$  est le nombre total de nanoparticules [3]. La dispersion en taille d'une dispersion colloïdale est le plus souvent caractérisée par son coefficient de variation : le rapport de l'écart type ( $\Delta$ ) sur la moyenne ( $\Phi_m$ ) du diamètre des nanoparticules. Une dispersion colloïdale est usuellement considérée monodispersée si sa dispersion en taille, *i.e.* son coefficient de variation, est inférieure à 10 %.



**Figure I.3 :** Histogramme de distribution en taille d’une dispersion colloïdale aqueuse de nanoparticules d’or de 15 nm. Dispersion en taille de 9 %.

#### I.1.4.2 Charge effective des nanoparticules

Comme vu au paragraphe I.1.3.2, certaines nanoparticules possèdent une charge, générée par exemple par une adsorption d’espèces ioniques à leur surface. La caractérisation de cette charge est complexifiée par l’apparition de la couche de Stern et de la couche diffuse, présentées au paragraphe I.1.3.2. Dans le cas d’une nanoparticule chargée et en mouvement dans un solvant, le déplacement de l’ensemble des espèces ioniques constituant la double couche électrique ne s’effectue pas en parfaite synchronisation avec le déplacement de la nanoparticule. Ce phénomène génère l’apparition d’un plan de cisaillement, localisé entre la partie fixe et la partie mobile de la double couche électrique. Le potentiel au niveau de ce plan de cisaillement est appelé potentiel zêta  $\xi$ , et est fréquemment utilisé dans la littérature pour caractériser la charge *effective* d’une particule. Son expression en fonction de la charge effective  $Q$  de la nanoparticule, vérifie l’Équation I.17:

$$\xi = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{sol}R_{NP}} \quad \text{Équation I.17}$$

En pratique, la mesure du potentiel zêta d’une nanoparticule est indirecte, et provient généralement d’une interprétation de la mobilité électrophorétique avec un modèle électrocinétique approprié, par exemple ceux de Hückel et de Smoluchowski [21]. Ces modèles sont cependant définis pour des nanoparticules sphériques, dispersées dans des solvants polaires. En dehors de ces conditions, par exemple pour des nanoparticules fortement anisotropes dispersées dans un solvant peu polaire, l’estimation du potentiel zêta à partir de la mobilité électrophorétique et des modèles traditionnels est erronée. Pour cette raison, la charge effective des nanoparticules utilisées au cours de nos travaux sera préférentiellement quantifiée par une valeur de mobilité électrophorétique. Dans le cas particulier de nanoparticules sphériques dispersées dans des solvants polaires, une valeur de potentiel zêta pourra être ponctuellement présentée, calculée à partir du modèle proposé par Smoluchowski.

### I.1.4.3 Concentration

La concentration d'une dispersion colloïdale peut s'exprimer de plusieurs manières différentes. La concentration massique  $C_m$  correspond à la masse  $m$  de matériau composant les nanoparticules utilisée au cours de la synthèse par unité de volume de la dispersion finale :

$$C_m(\text{mg. mL}^{-1}) = \frac{m}{V} \quad \text{Équation I.18}$$

Le nombre volumique  $n_v$  correspond au rapport du nombre de nanoparticules  $N_{NP}$  contenues dans la dispersion sur son volume :

$$n_v(\text{NPs. mL}^{-1}) = \frac{N_{NP}}{V} \quad \text{Équation I.19}$$

La fraction volumique  $\Phi$  est définie par le rapport des volumes des nanoparticules et du solvant, et peut être calculée à partir de la concentration volumique  $n_v$  en connaissance du volume moyen  $V_{NP}$  d'une nanoparticule :

$$\Phi(\% \text{vol.}) = \frac{N_{NP}V_{NP}}{V} = n_v V_{NP} \quad \text{Équation I.20}$$

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

$$\%w = \frac{N_{NP}V_{NP}\rho_{NP}}{V\rho_{sol}} = \frac{\Phi\rho_{NP}}{\rho_{sol}} \quad \text{Équation I.21}$$

où  $\rho_{NP}$  et  $\rho_{sol}$  sont les masses volumiques respectives des nanoparticules et du solvant.

### I.1.4.4 Stabilité colloïdale

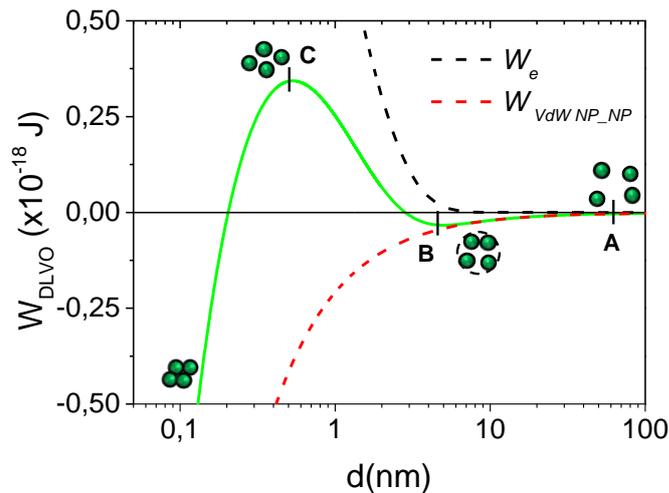
La stabilité d'une dispersion colloïdale de nanoparticules correspond à sa capacité à maintenir l'ensemble des nanoparticules dispersées de manière homogène dans la totalité du volume de solvant, sans interventions extérieures (agitation de la dispersion, ultra-son, etc...). La stabilité est déterminée par l'équilibre des différentes forces s'exerçant sur les nanoparticules.

La théorie DLVO<sup>1</sup> vise à décrire la stabilité d'une dispersion colloïdale à travers l'étude de l'énergie totale d'interaction entre nanoparticules en fonction de leur distance de séparation [2][14][22]. L'énergie totale d'interaction  $W_{DLVO}$  est obtenue par addition l'énergie de Van der Waals  $W_{vdW_{NP\_NP}}$  (Équation I.5) et de l'énergie de recouvrement des doubles couches électrique  $W_e$  (Équation I.10) :

$$W_{DLVO} = W_e + W_{vdW_{NP\_NP}} = 2\pi R_{NP}\epsilon_0\epsilon_{sol}P_s^2 e^{-\kappa d} - \frac{AR_{NP}}{12d} \quad \text{Équation I.22}$$

La Figure I.4 présente la variation d'énergie totale d'interaction entre deux nanoparticules de latex ( $\epsilon_{latex} = 2,5$ ) de 100 nm dans l'eau ( $\epsilon_{eau} = 80$ ), de potentiel de Stern  $P_s = 75$  mV, de longueur de Debye  $\kappa^{-1} = 1$  nm et de constante d'Hamaker  $A = 5 \times 10^{-20}$  :

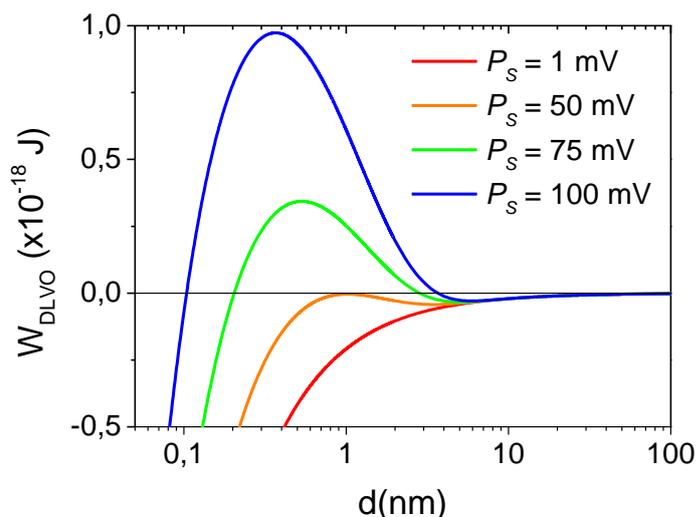
<sup>1</sup> DLVO : Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek



**Figure I.4 :** Variation de l’énergie totale d’interaction entre deux nanoparticules de latex ( $\epsilon_{latex} = 2,5$ ) de 100 nm dans l’eau ( $\epsilon_{eau} = 80$ ), de potentiel de Stern  $P_s = 75$  mV, de longueur de Debye  $\kappa^{-1} = 1$  nm et de constante d’Hamaker  $A = 5 \times 10^{-20}$  en fonction de la distance de séparation  $d$ . Les courbes pointillées noire et rouge correspondent respectivement à l’énergie de recouvrement des doubles couches répulsives et à l’énergie de Van der Waals.

Cette courbe peut être décomposée en quatre domaines. (i) Pour des distances entre nanoparticules supérieures à la centaine de nanomètres ( $d > A$ ), les énergies de Van der Waals et de recouvrement de la double couche électrique sont négligeables et n’influencent pas l’organisation des nanoparticules. Dans ce domaine, leur organisation est déterminée par l’influence d’autres forces. (ii) Pour des distances entre nanoparticules plus faibles ( $d \approx B = 4$  nm), l’énergie de Van der Waals (courbe pointillée rouge) domine légèrement l’énergie de recouvrement des doubles couches (courbe pointillée noire), traduisant l’apparition d’une force attractive entraînant une floculation des nanoparticules. Cette floculation est cependant réversible, par agitation mécanique ou augmentation de la température de la dispersion colloïdale. (iii) Pour des distances entre nanoparticules encore plus faibles ( $d \approx C = 0,5$  nm), l’énergie de recouvrement de la double couche électrique domine cette fois l’énergie de Van der Waals. La barrière de potentiel qui en découle génère une force répulsive entre nanoparticules et permet d’éviter l’agrégation des nanoparticules. Il s’agit d’une **stabilisation électrostatique** de la dispersion colloïdale. (iv) Pour des distances entre nanoparticules fortement réduites ( $d < 0,2$  nm), l’énergie de Van der Waals domine de nouveau. Le puits de potentiel induit des forces attractives déclenchant une agrégation des nanoparticules. Cette agrégation est ici en pratique irréversible, du fait d’une énergie de liaison ( $W_{DLVO} = -3 \times 10^{-19}$  J à 0,15 nm) supérieure aux énergies accessibles thermiquement ( $E_{kBT} = 4,14 \times 10^{-21}$  J à 300 K).

L’allure de cette courbe peut varier en fonction de la constante diélectrique du milieu de dispersion et des nanoparticules, de leur charge effective, de la température, de la constante d’Hamaker et de la longueur de Debye. L’exemple de l’impact de la charge effective des nanoparticules (ici représentée par le potentiel de Stern) sur l’énergie totale d’interaction est présentée la Figure I.5.



**Figure I.5 :** Variation d'énergie totale d'interaction entre deux nanoparticules de latex ( $\epsilon_{latex} = 2,5$ ) de 100 nm dans l'eau ( $\epsilon_{eau} = 80$ ), de longueur de Debye  $\kappa^{-1} = 1$  nm et de constante d'Hamaker  $A = 5 \times 10^{-20}$  en fonction de la distance de séparation  $d$ . Les courbes bleu, verte, orange et rouge correspondent respectivement à des potentiels de Stern  $P_s$  de 100, 75, 50 et 1 mV.

On constate que l'existence des quatre domaines décrits précédemment est conditionnée par la charge effective des nanoparticules. Ainsi pour des nanoparticules faiblement chargées ( $P_s = 1$  mV), la disparition de la barrière énergétique générée par la très faible énergie de recouvrement des doubles couches électriques implique nécessairement une agrégation rapide des nanoparticules. Cette agrégation est en pratique évitée par l'adsorption d'une couche protectrice de macromolécules (polymères, oligomères ou dendrimères) en surface des nanoparticules permettant de créer une barrière "physique" (de manière qualitative), et d'empêcher une agrégation. Cette technique correspond à une **stabilisation stérique** des nanoparticules colloïdales.

## I.2 Les techniques d'assemblage dirigé de dispersions colloïdales sur des surfaces

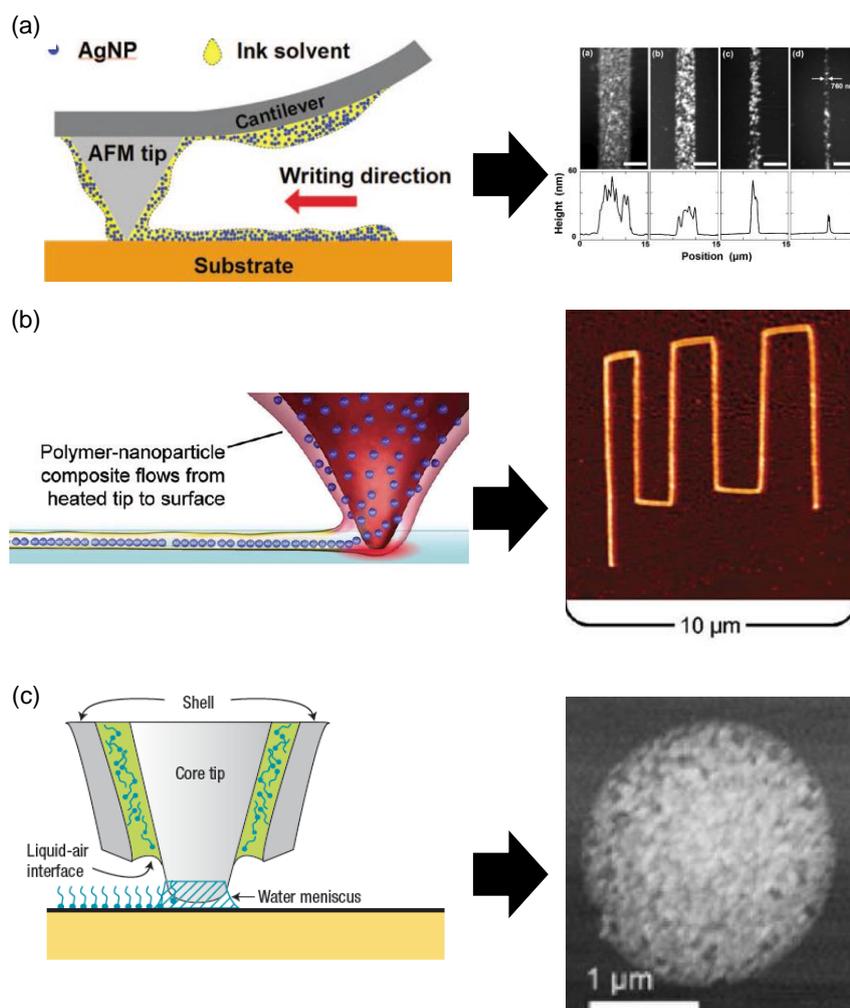
L'assemblage dirigé de nanoparticules colloïdales consiste à transférer des nanoparticules depuis leur milieu liquide de dispersion vers des zones prédéfinies sur une surface solide. Cet assemblage est obtenu par création d'une force ou d'un groupe de forces sur les nanoparticules ou par augmentation de l'intensité de forces préexistantes. L'intensité totale de ces forces doit être suffisamment importante pour déstabiliser l'équilibre colloïdal, et diriger l'assemblage des nanoparticules sur des zones spécifiques de surfaces solides. Ces assemblages dirigés permettent d'envisager des études et caractérisations approfondies des propriétés physiques des nanoparticules, ou de tirer parti de ces dernières pour l'élaboration de dispositifs fonctionnels innovants. Au cours de cette partie, nous présenterons, de manière non exhaustive, les techniques mises en œuvre par la communauté scientifique pour répondre à cette problématique. Ces techniques ont été conçues à partir de la maîtrise de différents phénomènes physiques et s'appuient sur une large gamme d'outils. Il en résulte un grand nombre de techniques différentes. Plusieurs classifications de ces techniques ont été proposées dans la littérature [23][24][25]. Nous avons ici fait le choix d'une classification en fonction du type de forces employées pour diriger l'assemblage.

### I.2.1 Assemblage dirigé par forces de capillarité

#### I.2.1.1 Uniquement par forces de capillarité

Une première approche pour réaliser l'assemblage dirigé de nanoparticules colloïdales consiste à réaliser un dépôt localisé d'un petit volume (quelques nL) de dispersion colloïdale. A l'issue de ce dépôt, l'évaporation du solvant permet d'obtenir l'assemblage des nanoparticules sur la surface grâce aux forces de capillarité. Parmi les techniques reposant sur ce principe, citons le jet d'encre électrohydrodynamique [26][27] ou la lithographie par "Dip-Pen" DPN<sup>®</sup> [28][29]. Ces techniques permettent d'assembler une large gamme de dispersions colloïdales de nanoparticules (métalliques [30], organiques [31] ou inorganiques [26]), dans de nombreux solvants et sur de nombreux substrats différents (oxyde de nitrure [31], polymères[30], matériaux organiques[32]).

Par exemple l'équipe de Mirkin, pionnière dans le DPN, utilise la pointe d'un AFM à la manière d'un stylo à plume trempé dans une encre, remplacée ici par une dispersion de nanoparticules colloïdales. Le ménisque formé lors du contact de la pointe de l'AFM imprégnée de dispersion colloïdale avec la surface de l'échantillon permet de piéger les nanoparticules par capillarité (Figure I.6.a).



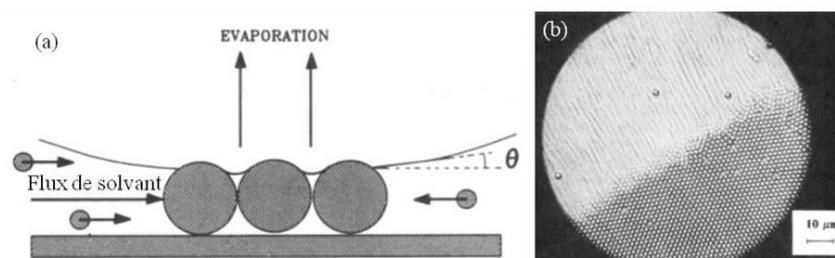
**Figure I.6 :** Représentations schématiques de diverses techniques basées sur le "dip-pen" et résultats d'assemblages dirigés associés : (a) "dip-pen" classique et topographies par AFM d'un assemblage de nanoparticules d'argent de 30 nm – adapté de [29], (b) "dip-pen" thermique (tDPN) et cartographie par AFM d'un assemblage de boîtes quantiques d' $\text{Alq}_3$  dispersées dans du P(VDF-TrFE) – adapté de [33], (c) "dip-pen" nanofontaine et exemple d'un dépôt de nanoparticules d'or de 15 nm – adapté de [34].

La difficulté d'imprégner efficacement la pointe AFM avec certaines dispersions colloïdales et l'évaporation rapide de certains solvants constituent cependant la gamme de dispersions colloïdales pouvant être utilisées avec cette technique. Afin de tenter de surmonter ces facteurs limitants, plusieurs variantes ont été développées. Citons notamment le "dip-pen" thermique, présenté sur la Figure I.6.b, consistant à enduire la pointe d'un polymère comportant des nanoparticules [33]. Le contrôle de la viscosité du polymère par une régulation en température permet de favoriser l'imprégnation de la pointe de l'AFM. Une augmentation de la température de la pointe permet de fluidifier le polymère et de déposer les nanoparticules sur la surface. Au besoin, le polymère assemblé sur la surface avec les nanoparticules peut être retiré par traitement plasma oxygène. Si cette alternative apporte une solution concrète pour imprégner efficacement la pointe de l'AFM, la taille du réservoir de nanoparticules reste cependant limitée à la petite quantité présente sur la pointe. Une autre variation, inspirée de la technique de jet d'encre électrohydrodynamique, consiste à créer un canal traversant la pointe pour alimenter en continu l'apex de la pointe en dispersion colloïdale : le "dip-pen" nanofontaine [34]. Le canal relie l'apex de la pointe à un réservoir de grande capacité. Notons cependant que des problèmes d'encrassement du canal entraînent régulièrement une diminution du flux de nanoparticules, allant parfois jusqu'à l'arrêt complet.

En résumé, ces différentes techniques permettent d’effectuer l’assemblage d’une large gamme de nanoparticules colloïdales sur des substrats divers. Cependant, en fonction de la technique employée, plusieurs limitations importantes sont attendues : résolution limitée à seulement quelques dizaines de micromètres [30], forte charge résiduelle des nanoparticules assemblées [35], quantité limitée de nanoparticules assemblées [33] et encrassement de l’outil utilisé [34]. La principale contrainte globalement commune à toutes ces techniques est leur faible vitesse de l’assemblage, typiquement de quelques  $100 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

### I.2.1.2 Forces de capillarité couplées à des flux convectifs

Alternativement au dépôt localisé d’un petit volume de dispersion pour réaliser l’assemblage dirigé de nanoparticules colloïdales, l’assemblage par convection ou CSA<sup>1</sup>, repose sur le couplage des forces de capillarité avec des flux de convection. Ces flux sont générés par l’évaporation progressive du solvant de la dispersion colloïdale déposée sur le substrat. L’assemblage des nanoparticules sur la surface s’effectue par capillarité au sein du ménisque créé par la dispersion colloïdale à l’interface avec le substrat et le milieu ambiant (Figure I.7).

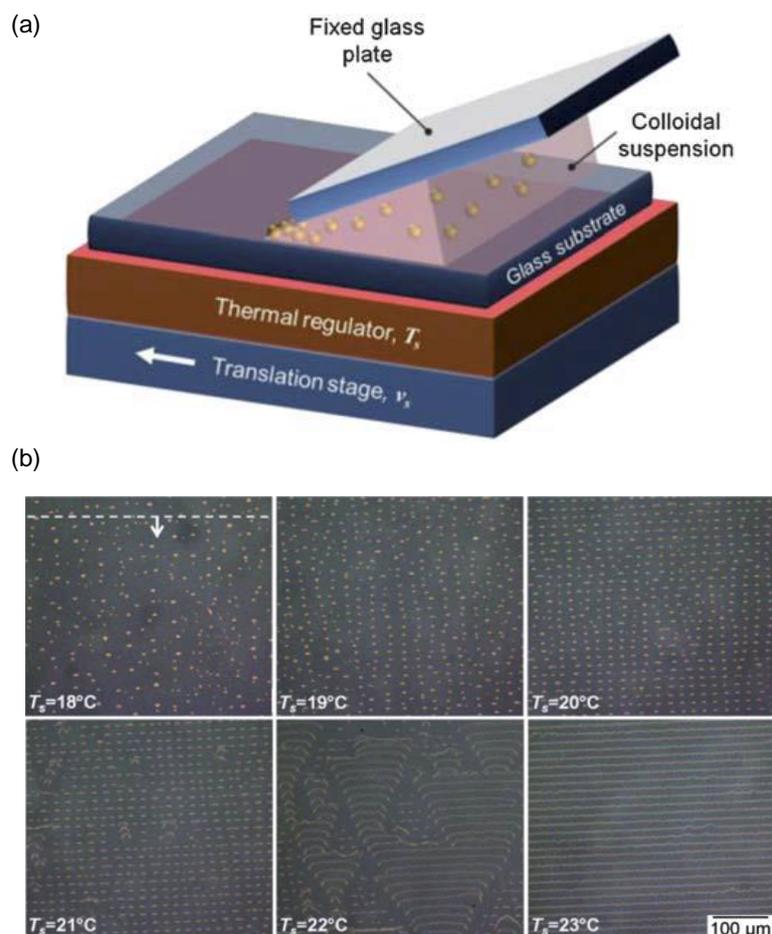


**Figure I.7 :** (a) Principe d’assemblage de nanoparticules par capillarité couplée aux flux convectifs, (b) cliché de microscopie optique d’un assemblage de particules de latex de  $1,7 \mu\text{m}$  sur un substrat de verre. Adapté de [36].

Cette technique permet de réaliser des films minces de nanoparticules colloïdales avec un arrangement compact et une épaisseur contrôlée [37]. Le raffinement de cette technique par ajustement de la vitesse de déplacement du ménisque permet d’augmenter le niveau de contrôle de l’assemblage dirigé. La vitesse de déplacement du ménisque peut être par exemple contrôlée par retrait forcé de la ligne de contact. Plusieurs techniques sont ainsi basées sur un retrait horizontal [38] ou vertical [39] [40] de la ligne de contact.

Une technique de CSA avec retrait horizontal de la ligne de contact est utilisée au sein de notre équipe [41][42]. Son procédé est présenté sur la Figure I.8.a. Le contrôle de la vitesse de déplacement du ménisque et de la vitesse d’évaporation du solvant (ajustée par la température du substrat) permet d’ajuster le type d’assemblage obtenu : des lignes, des îlots, ou des bandes (cf. Figure I.8.b). Cette technique est employée avec des dispersions colloïdales contenant des nanoparticules de petites tailles, typiquement d’une dizaine de nanomètres de diamètre.

<sup>1</sup> CSA : Convective Self Assembly



**Figure I.8 :** (a) Principe schématique du banc de CSA développé au LPCNO et (b) clichés de microscopie optique d’assemblages de nanoparticules d’or enrobées de citrates obtenus par CSA en fonction de la température du substrat. Adapté de [43].

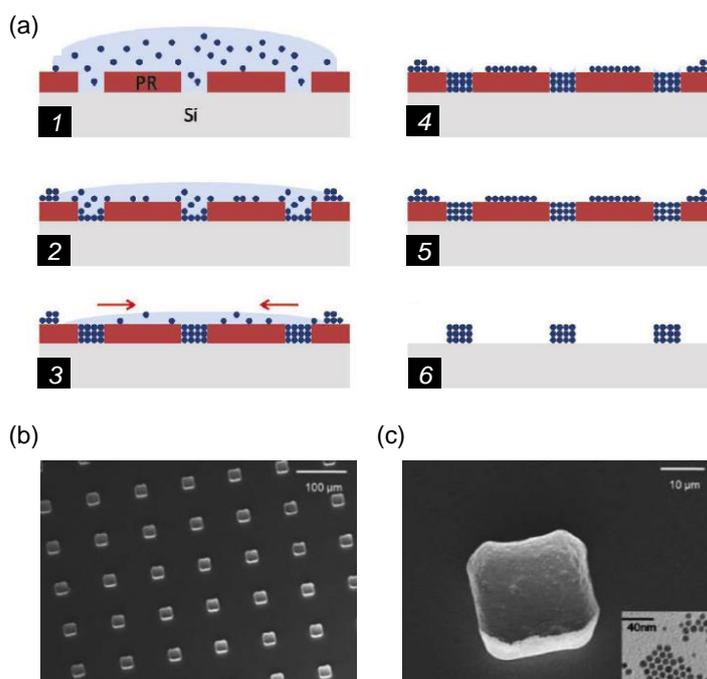
Notons cependant que le niveau de contrôle de l’assemblage dirigé souffre de sérieuses limitations : impossibilité de réaliser des assemblages de géométries complexes, et longues durées nécessaires pour réaliser l’assemblage de nanoparticules aqueuses sur des surfaces importantes. La vitesse de déplacement du ménisque est typiquement de quelques  $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  pour des solvants peu volatils (eau) et peut atteindre jusqu’à  $100 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  pour des solvants fortement volatils (hexane). Cependant dans ce dernier cas, le contrôle de l’assemblage est complexifié par la vitesse d’évaporation importante du solvant.

### 1.2.1.3 Forces de capillarité et flux convectifs avec fonctionnalisation du substrat

Le contrôle de l’assemblage dirigé obtenu par CSA peut être accru par ajout d’une étape de fonctionnalisation du substrat. La fonctionnalisation est typiquement réalisée par voie chimique ou par structuration topographique. Diverses techniques peuvent être employées pour effectuer cette fonctionnalisation, les plus répandues étant le micro-contact printing [44] [45], la nano-impession [44][46] et les différents procédés de lithographie [47][48].

(a) Structuration topographique

La structuration topographique du substrat, régulièrement utilisée dans la littérature [49][50][51], permet d’assembler une très large gamme de nanoparticules colloïdales (organiques [51], inorganiques [51], métalliques [49]) sur un grand nombre de substrat (PMMA<sup>1</sup>, PDMS<sup>2</sup>, verre). A titre d’exemple, le protocole expérimental employé par Zohdi *et al.* [52] est schématisé sur la Figure I.9.a. En premier lieu, une couche mince de résine photosensible conventionnelle (type I-line) est déposée sur un substrat de silicium, puis structurée topographiquement par un procédé de photolithographie. Après structuration, une goutte de dispersion colloïdale de nanoparticules d’argent de 7 nm de diamètre enrobées d’amines est déposée sur le substrat. L’assemblage des nanoparticules s’effectue majoritairement au fond des motifs topographiques grâce aux mécanismes présentés au cours du paragraphe précédent (convections et forces de capillarité). Quelques amas de nanoparticules sont ponctuellement assemblés en dehors des motifs. Après évaporation totale du solvant, le masque de résine photosensible est dissous dans un bain d’acétone. A l’issue de ce protocole, les clichés de microscopie électronique à balayage présentés sur la Figure I.9.b-c révèlent un assemblage dirigé tridimensionnel des nanoparticules colloïdales sur le substrat de silicium.



**Figure I.9 :** (a) Représentation schématique du processus d’assemblage dirigé obtenu par évaporation d’une goutte de dispersion colloïdale sur un substrat de silicium recouvert d’une fine couche de résine photosensible structurée topographiquement et (b) et (c) clichés de microscopie électronique à balayage de l’assemblage 3D obtenu avec des nanoparticules d’argent de 7 nm de diamètre. Adapté de [52] .

Ces techniques permettent de réaliser l’assemblage dirigé d’une large gamme de dispersions colloïdales et d’obtenir des assemblages compacts dont l’épaisseur peut être ajustée. Cependant elles

<sup>1</sup> PMMA : Poly(MethylMethAcrylate)

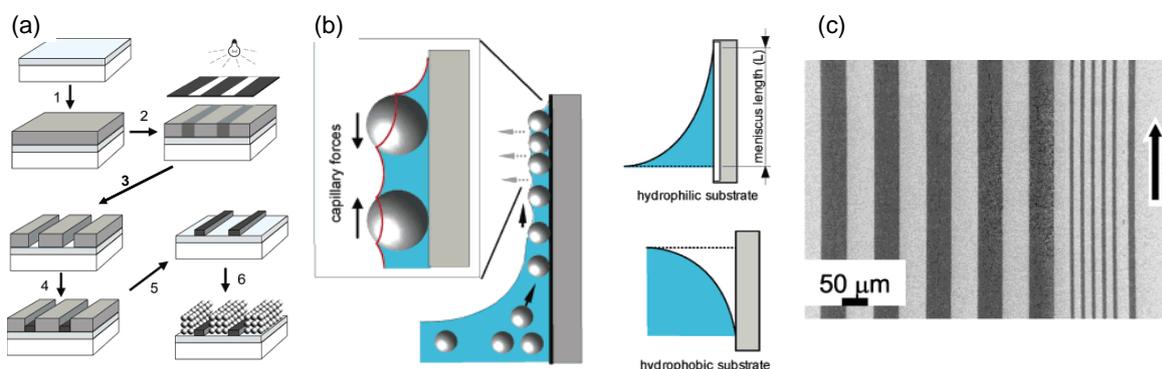
<sup>2</sup> PDMS : PolyDiMéthylSiloxane

souffrent d’une faible vitesse d’assemblage, tributaire de la vitesse de déplacement du ménisque de l’ordre de quelques  $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ , et nécessitent plusieurs dizaines de minutes pour réaliser un assemblage sur des surfaces de quelques  $\text{cm}^2$ . Enfin, la structuration du substrat peut s’avérer limitante pour l’utilisation des assemblages obtenus. Un procédé permettant de contourner cette limitation a cependant été proposée par Kraus *et al.* [48]. Dans un premier temps des nanoparticules d’or de 60 nm dispersées dans l’eau ont été assemblées par CSA au fond de motifs topographiques d’un timbre de PDMS. Après assemblage, les nanoparticules sont transférées sur une surface plane de silicium ou de PMMA par contact. Ce transfert est facilité par des énergies d’interaction plus fortes entre les nanoparticules et la surface de silicium qu’avec la surface de PDMS. Le transfert des nanoparticules peut être assisté par application d’une pression sur le timbre ainsi que par l’ajout d’une étape de chauffage. Notons toutefois que ce procédé implique de choisir judicieusement les matériaux des différents supports afin de réaliser le transfert des nanoparticules assemblées par CSA.

### (b) Fonctionnalisation chimique

La fonctionnalisation du substrat peut également être chimique, correspondant par exemple à des contrastes de zones hydrophobes ou hydrophiles.

En suivant cette approche, Fustin *et al.* [53] ont couplé un procédé de photolithographie à une étape de silanisation permettant d’obtenir la fonctionnalisation hydrophobe/hydrophile d’un substrat de silicium ou de verre (Figure I.10) suivi d’un assemblage convectif vertical de nanoparticules de latex de 255 nm dispersées dans de l’eau. Les nanoparticules de latex s’assemblent uniquement sur les zones hydrophiles grâce à un angle de contact favorable (Figure I.10.b-c).



**Figure I.10 :** (a) Représentation schématique du procédé de photolithographie couplé à l’étape de silanisation permettant d’obtenir une structuration d’une surface en zones hydrophobes/hydrophiles, (b) assemblage convectif vertical des nanoparticules sur une zone hydrophile (gauche) et comparaison de l’angle de contact entre une zone hydrophobe et une zone hydrophile (droite), (c) cliché de microscopie électronique à balayage de l’assemblage de nanoparticules de latex (zones sombres) sur un substrat de verre. Adapté de [53].

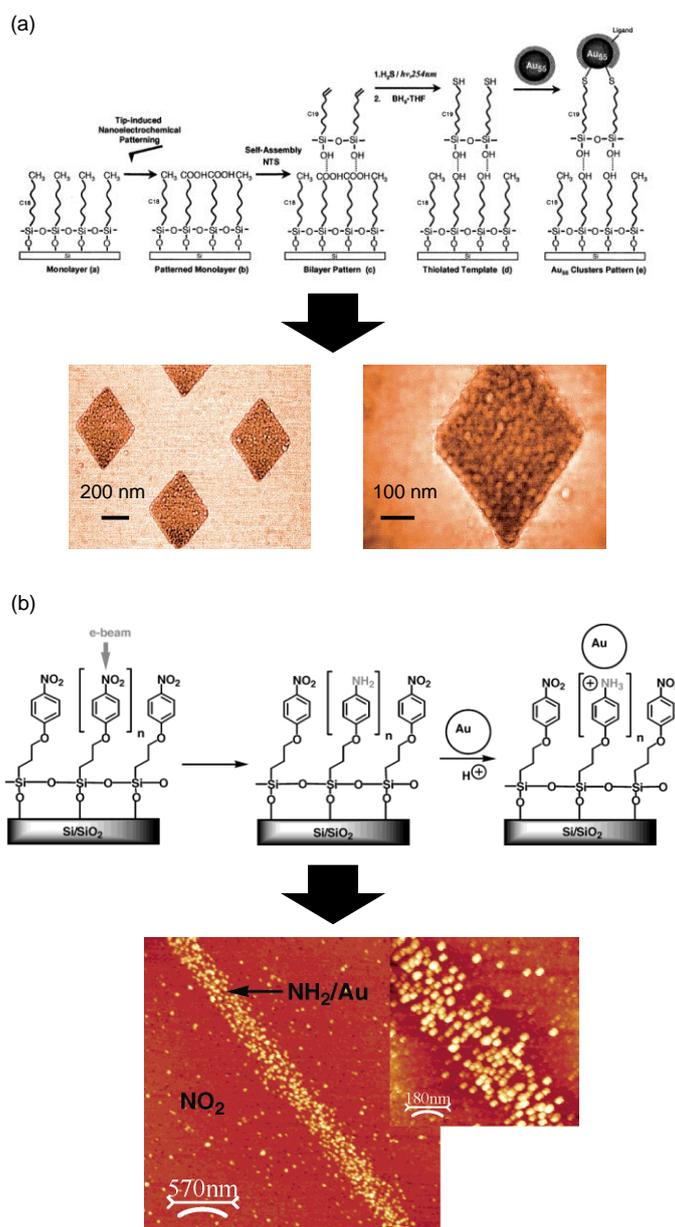
Ces techniques souffrent cependant des mêmes avantages et limitations que l’assemblage dirigé par CSA avec structuration topographique du substrat.

## I.2.2 Assemblage dirigé par interactions chimiques

L’assemblage dirigé de nanoparticules colloïdales peut également être obtenu par interactions chimiques des ligands des nanoparticules avec des molécules spécifiques. Cette approche permet d’obtenir un assemblage robuste grâce aux intensités importantes des forces d’interaction chimiques

(cf. I.1.3.3). Des nanoparticules métalliques [54] [55] ou inorganiques [56], ont été ainsi assemblées sur des substrats inorganiques (silicium [55], oxyde de silicium[57]) ou organiques (PDMS [56]). Ces techniques nécessitent des protocoles en deux étapes : la première étape est destinée à l'assemblage dirigé des molécules sur un substrat, suivi d'un assemblage obtenu par développement du substrat avec une dispersion colloïdale.

Liu *et al.* [54] ont ainsi réalisé l'assemblage de nanoparticules d'or de 1,5 nm de diamètre sur une monocouche d'OTS<sup>1</sup> préalablement fonctionnalisée localement par des groupements thiols *via* la pointe d'un AFM (Figure I.11.a).



**Figure I.11 :** Représentations schématiques de l'assemblage dirigé de nanoparticules d'or obtenu par interactions chimiques avec des groupements thiols (a) et des groupements NH<sub>2</sub> (b) et topographies par AFM des assemblages dirigés obtenus. Adaptés de [54] et [55].

<sup>1</sup> OTS : C18, *n*-OctadecylTrichloroSilane

Au cours d'un développement du substrat fonctionnalisé durant 12 h avec une dispersion colloïdale, les nanoparticules d'or s'assemblent spécifiquement sur les groupements thiols. Mendes *et al.* ont suivi un procédé similaire, partant d'une SAM<sup>1</sup> de NPPTMS<sup>2</sup> fonctionnalisée par la suite avec des groupements NH<sub>2</sub> à des endroits spécifiques par exposition à un faisceau d'électrons [55]. Ce substrat chimiquement structuré permet d'obtenir un assemblage dirigé de nanoparticules d'or de 16 nm enrobées de citrates et dispersées dans l'eau par développement avec la dispersion colloïdale durant 2 heures (Figure I.11.b).

Notons que cette technique souffre de facteurs limitants importants : nombreuses étapes pour réaliser la fonctionnalisation chimique du substrat, courtes portées des forces d'interactions chimiques impliquant des durées de développement de quelques heures afin de maximiser le nombre de nanoparticules assemblées, ajustement des molécules employées à chaque changement de dispersion colloïdale et assemblages limités à des monocouches.

### I.2.3 Assemblage dirigé par forces magnétiques

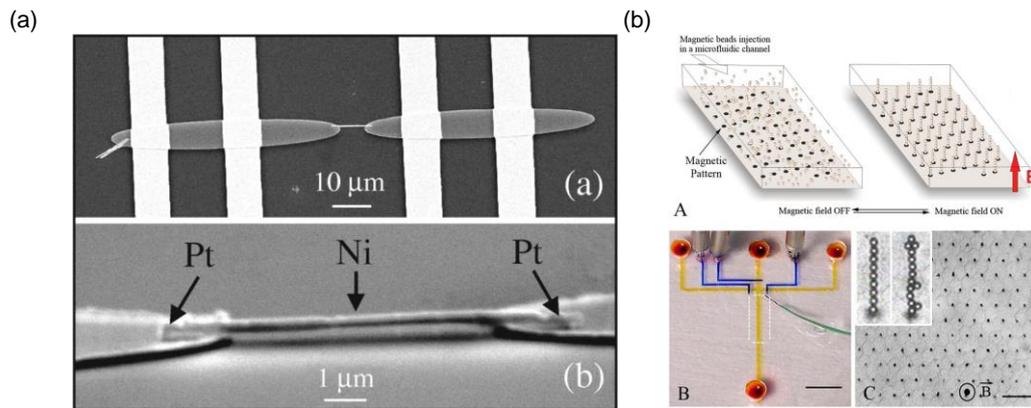
L'utilisation de forces magnétiques est une autre approche pour diriger l'assemblage de nanoparticules colloïdales sur des surfaces. Cette approche est envisageable par exemple pour des nanoparticules magnétiques[58][59] ou ferroélectriques[60]. L'obtention d'un assemblage dirigé de nanoparticules colloïdales avec des forces magnétiques peut nécessiter l'élaboration d'électrodes destinées à guider les lignes de champ magnétiques [58][59][60].

Suivant ce concept, Tanase *et al.* [60] ont réalisé l'assemblage sur des électrodes de nickel de nanofils composés de trois segments : un segment central de 8 µm de nickel et deux embouts de 2 µm de platine. Les nanofils sont dispersés dans du KOH avec une concentration maximale de  $4 \times 10^5$  nanofils.mL<sup>-1</sup>. Les électrodes, composées de deux ellipses de nickel (grand axe de 80 µm et petit axe de 8 µm) de 50 nm d'épaisseur, sont réalisées sur un substrat de verre par photolithographie et évaporation thermique (Figure I.12.a). L'assemblage d'un nanofil unique entre les deux électrodes est obtenu par développement du substrat de verre avec une dispersion colloïdale de nanofils tandis qu'un faible champ magnétique (< 1 mT) est appliqué. Des mesures de transport ont permis d'estimer la résistance des nanofils à 85-90 Ω à température ambiante. Viovy *et al.* [58] ont de leur côté développé un assemblage vertical de particules magnétiques de 4,5 µm de diamètre sur une surface préalablement fonctionnalisée par microcontact printing avec une encre magnétique (Figure I.12.b). L'assemblage des particules est obtenu au sein d'un canal microfluidique contenant la dispersion colloïdale tandis qu'un champ magnétique de 10-30 mT est appliqué. Une fonctionnalisation de ces particules permet aux piliers obtenus de constituer des sites d'accroche privilégiés pour la détection d'espèces biologiques.

---

<sup>1</sup> SAM : Self-Assembled Monolayer

<sup>2</sup> NPPTMS : 3-(4-nitrophenoxy)-propyltriméthoxysilane



**Figure I.12 :** (a) Clichés de microscopie électronique à balayage des électrodes elliptique de nickel avec un nanofils d’or-platine assemblé - adapté de [60], et (b) assemblage vertical de microparticules magnétiques de 4,5 µm dans un canal microfluidique. Exemple des piliers de particules obtenus. Adapté de [58].

A travers ces quelques exemples nous pouvons constater que l’assemblage dirigé de nanoparticules colloïdales par forces magnétiques présente plusieurs avantages : un faible écrantage du champ magnétique par le solvant impliquant une longue portée des forces magnétiques, les forces magnétiques sont principalement appliquées sur les nanoparticules favorisant une bonne sélectivité d’assemblage, et les électrodes ne nécessitent pas nécessairement de contact électrique pour être alimentées, l’application d’un champ magnétique pouvant suffire. Cependant, la principale limitation de cette approche est qu’elle ne permet d’assembler que des nanoparticules compatibles avec l’application d’un champ magnétique, typiquement des nanoparticules magnétiques ou ferroélectriques. Notons que la présence des électrodes peut s’avérer handicapante pour la réalisation de certaines études ou caractérisations des propriétés physiques des nanoparticules, ou pour le développement de dispositifs innovants.

## I.2.4 Assemblage dirigé par forces électriques

L’assemblage dirigé par des forces électriques repose sur l’interaction entre un champ électrique et des nanoparticules chargées et/ou polarisables. Dans le cas de nanoparticules chargées, l’assemblage est dirigé par la force électrophorétique [20], tandis que pour des nanoparticules non chargées mais polarisables l’assemblage est dirigé par la force diélectrophorétique [13]. Des précisions sur ces forces et leurs expressions seront apportées au cours du chapitre II. Ces techniques peuvent être appliquées à un grand nombre de systèmes colloïdaux : en effet la majorité des nanoparticules colloïdales présentent une charge effective ou sont polarisables. Plusieurs approches sont utilisées dans la littérature pour créer le champ électrique dirigeant l’assemblage : par application d’une polarisation continue ou alternative sur des électrodes, par fonctionnalisation du substrat avec des espèces chimiques chargées ou par injection de charges dans un substrat diélectrique.

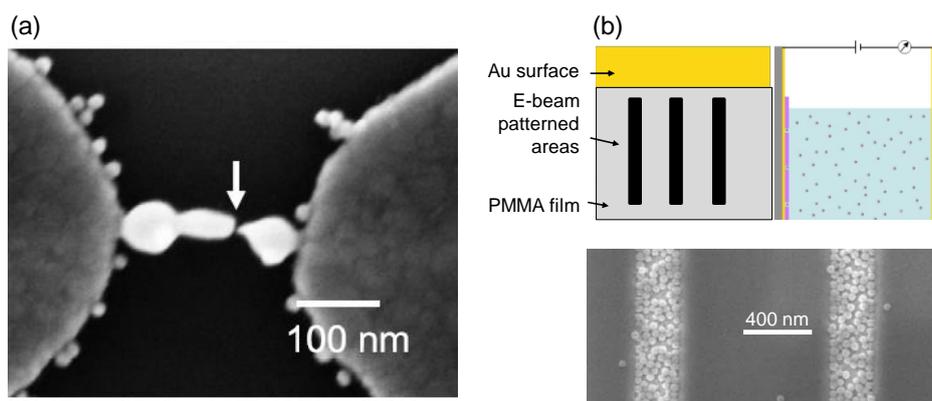
### I.2.4.1 Avec des électrodes polarisées

Une première approche consiste à polariser des électrodes préalablement structurées sur un substrat avec une tension continue ou alternative. Les techniques associées à cette approche portent le

nom des forces utilisées (électrophorèse ou diélectrophorèse) et ont fait l’objet de nombreux articles dans la littérature[61][62][63][64]. Dans le cas de l’électrophorèse, un champ électrique uniforme, le plus couramment produit par une source de tension continue, permet d’obtenir l’assemblage de nanoparticules chargées sur l’électrode de polarité opposée à leur charge [64]. La diélectrophorèse est obtenue par application d’un champ électrique non uniforme, généralement produit par une source de tension alternative, et permet d’obtenir l’assemblage de nanoparticules polarisables sur les minima du champ électrique (diélectrophorèse négative) ou sur les maxima (diélectrophorèse positive)[65].

Citons par exemple Khondaker *et al.* [62] ayant assemblé par diélectrophorèse une nanoparticule d’or unique de 10 nm enrobée de thiol chargée négativement et dispersée dans l’eau par application d’une tension alternative de fréquence 1 MHz pendant quelques minutes entre deux électrodes d’or. Le gap entre les deux électrodes, d’une dizaine de nanomètres, est obtenu par fusion d’un filament de nanoparticules d’or de 20 nm précédemment assemblées par diélectrophorèse (cf. Figure I.13.a). Similairement, Barsotti *et al.* [65] ont réalisé l’assemblage de nanoparticules d’or de 15 nm chargées négativement et dispersées dans l’eau. Leur travail a mis en évidence la nécessité de produire des forces diélectrophorétiques suffisamment intenses pour surpasser la répulsion électrophorétique produite par l’interaction des nanoparticules chargées négativement et les surfaces des électrodes. En effet, ces dernières possèdent également un potentiel de surface négatif avant application de la tension.

Un exemple d’électrophorèse est proposé par Xiong *et al.* [66]. Leur article présente l’assemblage dirigé de nanoparticules de polystyrène de 50 nm et de nanoparticules de silices de 50 à 10 nm dispersées dans l’eau et chargées négativement. L’assemblage est effectué sur un substrat d’or recouvert d’une couche mince de PMMA comportant des tranchées de 30 nm à 260 nm de large. Une tension positive continue (de +2 V à +3V) est appliquée pendant 90 secondes entre le substrat d’or (borne positive) et une contre-électrode (borne négative) en contact avec la dispersion colloïdale. Il en résulte un assemblage des nanoparticules chargées négativement dans les tranchées par électrophorèse (cf. Figure I.13.b). De nombreux résultats similaires ont été obtenus dans la littérature, par exemple par Kumacheva *et al.*[67] avec des nanoparticules de PMMA de 580 nm et un substrat en indium-étain comportant des motifs non conducteurs en résine, ou par Bailey *et al.*[68] avec des nanoparticules d’or de 14 nm dispersés dans de l’eau et chargés négativement.



**Figure I.13 :** (a) Cliché de microscopie électronique à balayage du gap de 10 nm obtenu par fusion d’un assemblage de nanoparticules d’or de 20 nm – adapté de [62], et (b) représentation schématique du procédé de dépôt par électrophorèse de nanoparticules chargées négativement sur un substrat d’or recouvert d’un film mince de PMMA structuré topographiquement par lithographie à faisceau d’électrons (haut) et cliché de microscopie électronique à balayage d’un assemblage de nanoparticules de 50 nm de diamètre de polystyrène dans des tranchées de 260 nm de large – adapté de [66].

Ces techniques peuvent être appliquées à un large éventail de nanoparticules colloïdales du fait de l'usage de force électriques. Elles permettent de plus d'obtenir des assemblages d'épaisseur contrôlée [69]. Néanmoins la présence des électrodes sur le substrat peut s'avérer handicapante pour la réalisation de certaines études ou le développement de dispositifs innovants.

### I.2.4.2 Avec des espèces chargées assemblées localement

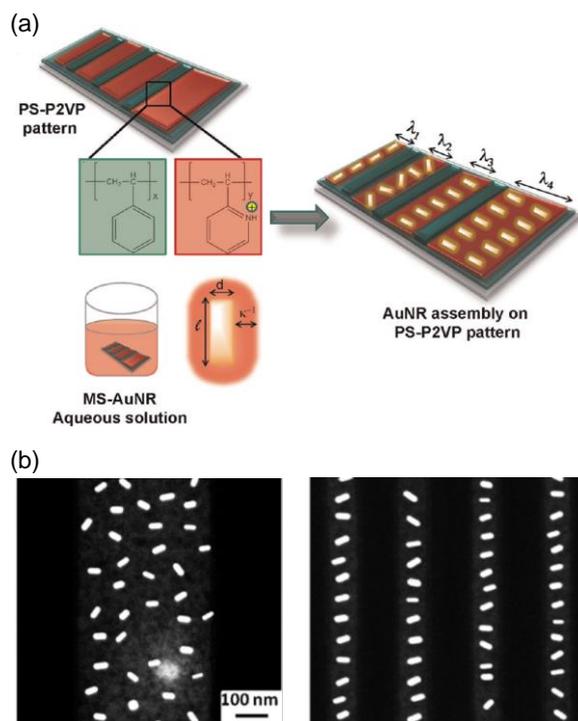
Une seconde approche consiste à utiliser le champ électrique émanant d'espèces chimiques chargées afin de diriger l'assemblage de nano-objets. Nepal *et al.* [70] ont ainsi réalisé l'assemblage de nano-bâtonnets d'or de  $48 \pm 5$  nm de long et de  $20 \pm 3$  nm de diamètre enrobés de MS<sup>1</sup> chargés négativement et dispersés dans l'eau sur un substrat comportant des zones de PS<sup>2</sup> et de P2VP<sup>3</sup>. Le confinement des deux polymères sur des zones spécifiques est obtenu à l'issue d'un procédé comportant une étape de lithographie par faisceau d'électrons. Durant les 30 minutes de développement, une ionisation des molécules de P2VP au contact de la dispersion colloïdale permet d'obtenir l'assemblage dirigé par électrophorèse des nano-bâtonnets d'or (Figure I.14). Le nombre de nano-bâtonnets assemblés et la distance entre nano-bâtonnets sont contrôlés par modulation de la concentration en NaCl de la dispersion colloïdale, permettant une ionisation plus ou moins importante des molécules de P2VP. L'orientation des nano-bâtonnets est contrôlée par variation de la largeur des zones de P2VP. D'autres auteurs ont utilisé cette approche avec des procédés équivalents [71] [72][73] [74], comme par exemple Aizenberg *et al.* [75], qui ont réalisé en quelques minutes de développement l'assemblage de nanoparticules de polystyrène chargées négativement dispersées dans l'eau sur des motifs cationiques obtenus à l'issue d'un procédé de microcontact printing. Cette approche peut donc permettre d'obtenir un assemblage rapide et robuste, mais nécessite cependant systématiquement une étape de fonctionnalisation du substrat. Le contrôle exercé sur le champ électrique est de plus limité par le type de molécules utilisées, et ne peut varier sur des plages importantes.

---

<sup>1</sup> MS : Mercaptopropane Sulfonate

<sup>2</sup> PS : PolyStyrène

<sup>3</sup> P2VP : Poly(2-vinylpyridine)



**Figure I.14 :** (a) Représentation schématique du procédé d'assemblage des nano-bâtonnets d'or sur un substrat comportant des motifs de PS-P2VP par électrophorèse et (b) cliché de microscopie électronique à balayage des nano-bâtonnets d'or assemblés sur les motifs de P2VP. Adapté de [70].

#### I.2.4.3 Avec des motifs de charges injectés dans une surface

Cette technique, portant le nom de nanoxérographie, est une transposition à l'échelle nanométrique du procédé de xérographie, utilisé dans les imprimantes laser et les photocopieurs. Les forces électriques sont dans ce cas générées par interaction des nanoparticules colloïdales avec un champ électrique émis par les motifs de charges d'un substrat. Cette technique permet d'obtenir un assemblage rapide grâce à la portée importante des forces électriques et peut être appliquée à une large gamme de dispersions colloïdales. Sa principale contrainte apparente est l'utilisation d'un substrat pouvant comporter des motifs de charges et de sa compatibilité avec le solvant de la dispersion colloïdale.

## I.3 État de l'art de la nanoxérographie

Cette partie vise à décrire les approches et solutions techniques développées pour l'assemblage de nanoparticules colloïdales par nanoxérographie. Comparativement aux techniques présentées au cours de la section I.2, seul un petit nombre d'équipes travaille sur la nanoxérographie. Les différentes techniques ont été classifiées en fonction du type d'injection de charges utilisée pour former le substrat électret : injection séquentielle ou parallèle.

### I.3.1 Injection séquentielle de charges

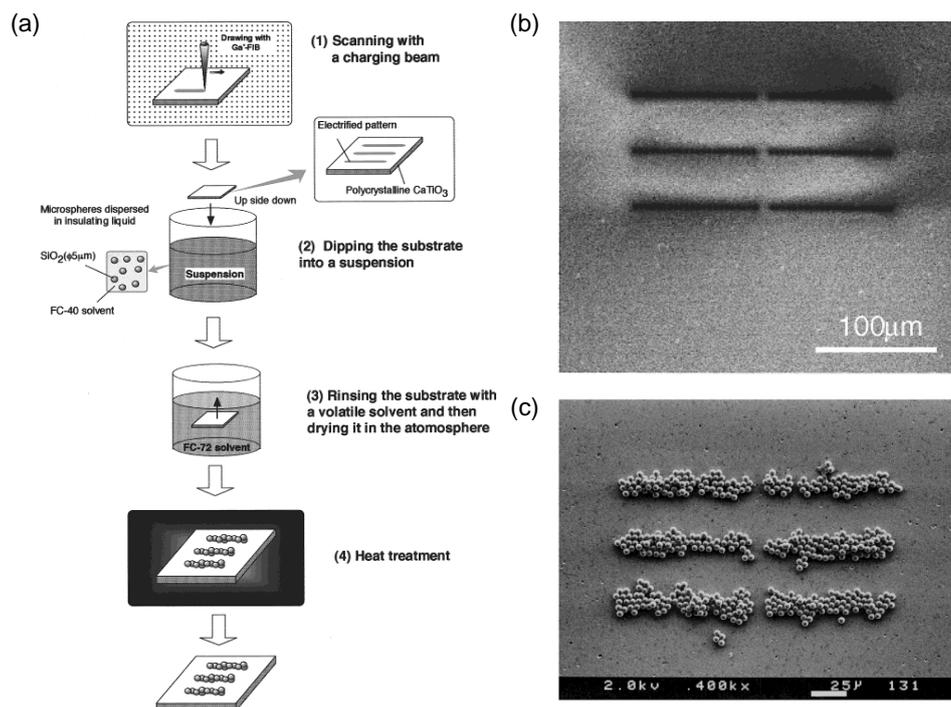
#### I.3.1.1 Par faisceau d'électrons focalisé

Le protocole de nanoxérographie par faisceau d'électrons focalisé a été utilisé par Fudouzi *et al.* en 2001 [76], Jacobson *et al.* en 2006 [77] et Kolibal *et al.* en 2012 [78]. Fudouzi *et al.* ont présenté l'utilisation d'un faisceau d'électrons focalisé de 10 keV pour former des lignes de charges négatives de 20  $\mu\text{m}$  de large et de densité surfacique de charges de  $0,2 \text{ pC} \cdot \mu\text{m}^{-2}$  sur un substrat de  $\text{CaTiO}_3$ . Après injection, le substrat est développé dans une dispersion de nanoparticules de silice de 900 nm, ou de nanoparticules d'alumine de 100 nm. Aucune précision n'est apportée concernant la charge de ces nano-objets. Dans les deux cas, le solvant de dispersion est du perfluorocarbone FC-40. Après développement, le substrat est rincé dans du fluorocarbone (FC-72), puis séché à l'air. Les durées de développement et de rinçage ne sont pas précisées. La caractérisation des substrats par microscopie optique a mis en évidence l'assemblage des nanoparticules sur les motifs de charges. L'absence de caractérisations plus résolues ne permet pas de commenter la structure des assemblages obtenus. Les auteurs attribuent l'assemblage à la force électrophorétique, malgré une absence de connaissance de la charge des nanoparticules et une injection de motifs de charges uniquement négatifs.

Soulignons que cette technique permet d'ajuster la géométrie des motifs de charges à façon lors de chaque protocole expérimental. Néanmoins la nécessité de réaliser l'étape d'injection de charges sous vide ainsi que l'incapacité à injecter des motifs de charges positifs constituent de sérieux facteurs limitants.

#### I.3.1.1 Par faisceau d'ions focalisé

Fudouzi *et al.* ont également été les premiers à présenter en 2002 des résultats de nanoxérographie de microparticules colloïdales *via* une injection par faisceau d'ions focalisé [79][80]. La Figure I.15 présente le protocole employé ainsi que le résultat en assemblage.



**Figure I.15 :** (a) Représentation schématique du procédé de xérographie par faisceau d’ions focalisé : (1) injection de motifs de charges sur un substrat de  $\text{CaTiO}_3$  par focalisation d’un faisceau d’ions  $\text{Ga}^{3+}$  sous vide, (2) développement du substrat électret dans une dispersion colloïdale de microparticules de  $\text{SiO}_2$ , (3) rinçage dans un bain de solvant et (4) chauffage pour favoriser une adhésion forte des microparticules sur le substrat, (b) cliché de microscopie électronique à balayage (2,5 kV) de six lignes de points de charges positifs de 100  $\mu\text{m}$  et (c) cliché de microscopie électronique à balayage de l’assemblage de microparticules de  $\text{SiO}_2$  de 5,1  $\mu\text{m}$  de diamètre. Adapté de [79].

En premier lieu six lignes de 100  $\mu\text{m}$  constituées de points de charges de 2,2 pC distants de 5  $\mu\text{m}$  ont été inscrites par focalisation sous vide d’un faisceau d’ions  $\text{Ga}^{3+}$  sur un substrat de  $\text{CaTiO}_3$  (Figure I.15.a1). L’observation par microscopie électronique à balayage du substrat après injection permet une observation des motifs de charges positifs (Figure I.15.b). Le substrat est ensuite développé avec une dispersion colloïdale de microparticules de  $\text{SiO}_2$  de 5,1  $\mu\text{m}$  de diamètre dans du perfluorocarbure (FC-40) pendant des durées de 30 secondes à quelques minutes, puis rincé dans du fluorocarbure (FC-72) pendant 30 secondes. Enfin, le substrat est porté à 1150  $^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes afin de favoriser une adhésion forte des microparticules avec le substrat. Le cliché de microscopie électronique à balayage permet de valider l’assemblage monocouche des microparticules sur les motifs de charges. Les auteurs démontrent de plus une augmentation du potentiel de surface des motifs de charges et du nombre de microparticules assemblées avec l’augmentation de la dose d’ions injectée.

Cette technique a été reprise par Shahmoon *et al.* en 2010 [81][82] et Kolibal *et al.* en 2012 [78], et a permis de produire des résultats similaires. Notons toutefois que cette technique souffre des mêmes avantages et défauts que la nanoxérographie par faisceau d’électrons focalisé.

### I.3.1.2 Par polarisation d’une pointe de microscope à force atomique

La nanoxérographie par polarisation d’une pointe AFM, plus simplement appelée nanoxérographie par AFM, a été développée dans les années 2000 dans l’équipe de Stemmer à ETH<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ETH : Eidgenössische Technische Hochschule

Zurich par Mesquida au cours de son doctorat [83]. Cette équipe a continué le développement de cette technique jusqu'en 2008, date de leur dernier article [84]. La technique a en parallèle été utilisée pour l'assemblage de nanoparticules colloïdales ponctuellement par Tzeng *et al.* en 2006 [85] et Verveniotis *et al.* en 2011 [86]. Elle est également développée au sein de notre équipe depuis 2008 [87] et a fait l'objet d'un doctorat de 2008 à 2011 [88].

Le protocole de nanoxérographie par AFM se décompose en deux étapes : l'injection de motifs de charges suivi d'un développement dans une dispersion colloïdale. L'injection de motifs de charges est réalisée par application d'une tension, pouvant être continue ou alternative, entre la pointe d'un AFM en déplacement et un substrat électret (PFTE[89], PMMA[90], film mince de diamant [86], silicium/oxyde de silicium/nitride de silicium[85],...). Cette étape ne prend que quelques dizaines de minutes, et permet de réaliser des motifs avec une grande flexibilité sur leur géométrie. Notons également que l'AFM peut être utilisé pour réaliser une caractérisation des motifs de charges par cartographie de leur potentiel de surface, ainsi qu'une caractérisation topographique des assemblages de nanoparticules. Le détail du protocole utilisé dans le cadre de ces travaux sera présenté au cours du chapitre II.

Avant le début de ces travaux, la nanoxérographie par AFM avait prouvé sa capacité à assembler une large gamme de nano-objets, tels que des nanoparticules organiques[91], inorganiques [84][92] ou métalliques [85][93], avec des tailles allant de quelques nanomètres (nanoparticules d'or de 5 nm) [85] à plusieurs centaines (nanoparticules de silice de 290 nm) [89].

Les travaux réalisés au sein de l'équipe durant le doctorat d'E. Palleau [88] ont permis de développer la nanoxérographie par AFM et de mettre en évidence son fort potentiel applicatif. L'impact de nombreux paramètres expérimentaux sur les caractéristiques des motifs de charges injectés et des assemblages obtenus a été étudié [90][94]. Plus de précisions sur ces paramètres et leurs impacts seront apportés au cours du chapitre II. Le PMMA a été sélectionné pour sa capacité à former un excellent électret [88] ainsi que pour la facilité d'obtention de film minces de quelques centaines de nanomètres d'épaisseurs. Initialement problématique, l'assemblage de nanoparticules dispersées en milieu aqueux a été réalisé [93], ouvrant de nombreuses perspectives d'assemblages. La réalisation d'assemblages binaires, *i.e.* comportant deux types de nanoparticules différents, a été présentée [93] et permet d'envisager la réalisation d'assemblages aux caractéristiques et propriétés complexes. L'assemblage de nanoparticules individuelles a été brièvement expérimenté avec des nanoparticules de silice de 50 nm [91] et des nanoparticules de latex de 100 nm [88]. Ces travaux ont permis d'obtenir l'assemblage de quelques nanoparticules sur des points de charges, cependant de nombreuses lacunes d'assemblage sont observées et la reproductibilité reste faible. Un travail de fond a également été mené afin de quantifier les forces électrophorétiques et diélectrophorétiques responsables de l'assemblage des nanoparticules [95]. Une méthode de quantification de la densité surfacique de charges des motifs à partir de la mesure de leur potentiel de surface par KFM<sup>1</sup> a été développée [96].

Malgré ces atouts, les assemblages obtenus par nanoxérographie par AFM souffraient d'une importante limitation : la réalisation de motifs de faible densité et ne dépassant pas une couche d'épaisseur (assemblages monocouches). Notons également qu'avant le début de nos travaux, les assemblages obtenus par nanoxérographie par AFM n'ont pas été utilisés pour la réalisation d'études ou de caractérisations des propriétés des nanoparticules ou pour le développement de dispositifs innovants.

---

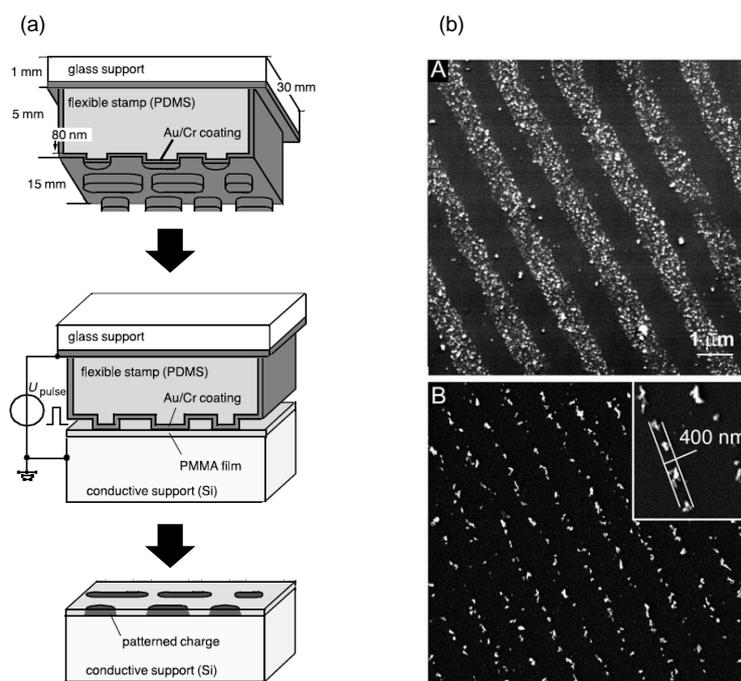
<sup>1</sup> KFM : Kelvin Force Microscopy

### I.3.2 Injection parallèle de charges

Si les différentes techniques d’injection présentées jusqu’à présent permettent de modifier à volonté la géométrie des motifs de charges à chaque protocole expérimental, elles sont cependant beaucoup trop lentes pour réaliser une injection de motifs de charges sur de grandes surfaces (typiquement supérieures au  $\text{mm}^2$ ) dans des temps raisonnables d’un point de vue industriel. La réalisation d’une injection parallèle de motifs de charges permet de contourner cette limitation.

#### I.3.2.1 Par microcontact printing électrique

L’utilisation d’une technique d’injection parallèle de motifs de charges pour l’assemblage de nanoparticules par nanoxérographie a été réalisée pour la première fois par Jacobs *et al.* en 2001 au sein de l’équipe de Whitesides [97]. Une nouvelle technique est alors présentée, permettant de réaliser une injection de motifs de charges dans un matériau diélectrique au cours d’un protocole de microcontact printing. Cette technique, baptisée microcontact printing électrique, est présentée sur la Figure I.16.a. Un timbre flexible en PDMS comportant des motifs structurés topographiquement est recouvert d’une fine couche conductrice d’or ou de chrome. Le timbre est ensuite mis en contact avec une surface de PMMA. Une fois le contact établi, une polarisation est appliquée entre le timbre et le substrat. Cette étape permet d’obtenir des motifs de charges par électrification de contact sur une surface de plusieurs  $\text{cm}^2$  en seulement quelques dizaines de secondes.



**Figure I.16 :** (a) Représentation schématique du procédé d’injection parallèle de motifs de charges par microcontact printing électrique – adapté de [97], (b) clichés de microscopie électronique à balayage des assemblages de nanoparticules colloïdales sur des lignes de charges de 1  $\mu\text{m}$  de large (haut) et de 200 nm de large (bas) – adapté de [98].

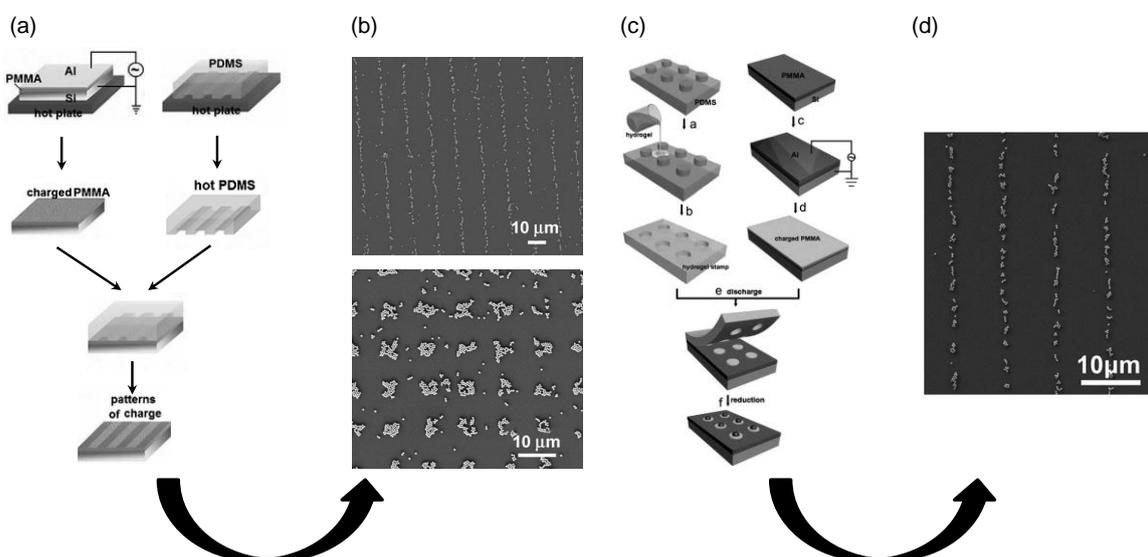
Jacobs a ensuite plus amplement développé cette technique de 2002 à 2005 au sein de sa propre équipe [99][98][100]. Outre l’assemblage de nanoparticules en phase gazeuse, ses travaux ont permis de réaliser l’assemblage de dispersions colloïdales de nanoparticules de carbone (<100 nm) et

de fer (2  $\mu\text{m}$ ) dispersées dans du perfluorocarbone ou du fluorinert FC-77. Un exemple typique d’assemblage de nanoparticules colloïdales obtenu avec cette technique est présenté sur la Figure I.16.b. La sélectivité d’assemblage est correcte, mais la densité de nanoparticules est peu élevée.

### I.3.2.2 Par décharge par microcontact printing

Deux alternatives à l’injection de motifs de charges par microcontact printing électrique pour l’assemblage de nanoparticules colloïdales par nanoxérographie ont été présentées par l’équipe de Cao. Toutes deux reposent sur une décharge locale d’un substrat diélectrique préalablement chargé sur la totalité de sa surface.

La première, publiée en 2009 par Zhao *et al.* [101], consiste à décharger localement une couche de PMMA préalablement uniformément chargée par contact électrique avec un wafer de silicium et application d’un champ électrique de  $10 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$  à une température de  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 10 minutes. La décharge s’effectue par microcontact printing chauffé (hot microcontact printing): un timbre de PDMS structuré topographiquement est chauffé à  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 5 minutes puis refroidi par flux d’azote et mis en contact avec la surface de PMMA chargée (Figure I.17.a). Ce contact permet de neutraliser localement les charges du PMMA par la chaleur dégagée par le timbre. Cette décharge ne s’effectue qu’au niveau des zones de contact entre le PMMA et le timbre. Le substrat est ensuite développé pendant 60 secondes avec une dispersion colloïdale de nanoparticules de silice de  $500 \text{ nm}$  dispersées dans l’éthanol, suivi d’un rinçage dans l’éthanol pur pour améliorer la sélectivité de l’assemblage. L’assemblage obtenu possède une bonne sélectivité mais ne reproduit pas parfaitement les motifs de charges (Figure I.17.b).



**Figure I.17 :** (a) Représentation schématique du procédé de décharge parallèle par microcontact printing chauffé et (b) clichés de microscopie électronique à balayage d’assemblages de nanoparticules colloïdales de silice de  $500 \text{ nm}$  obtenus – adapté de [101], (c) représentation schématique du procédé de décharge parallèle par contact avec un hydrogel structuré topographiquement et (d) cliché de microscopie électronique à balayage de l’assemblage de nanoparticules de silice de  $500 \text{ nm}$  obtenus – adapté de [102].

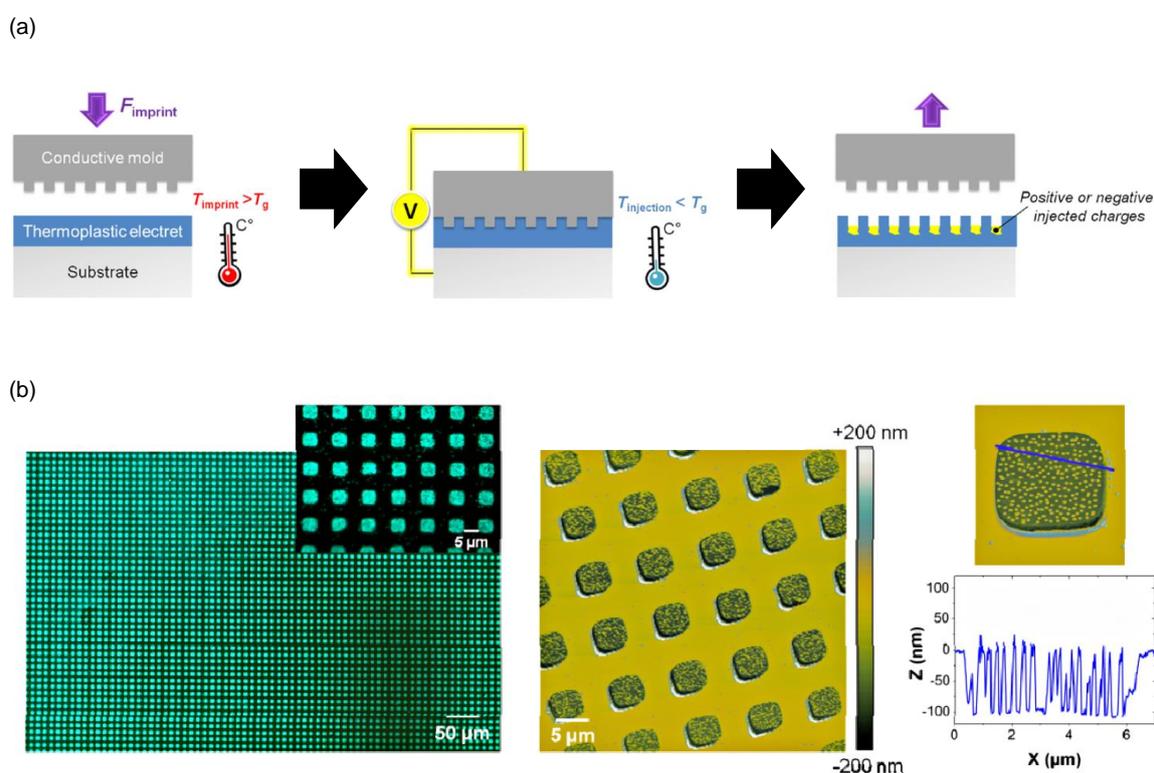
La seconde alternative, publiée en 2010 par Ma *et al.* [102], repose sur la décharge d’une couche de PMMA, préalablement uniformément chargée, par contact avec un timbre d’hydrogel

structuré topographiquement (Figure I.17.c). Dans ce cas, la décharge est supposée induite par un transfert d’espèces ioniques et polaires depuis l’hydrogel vers la surface chargée du PMMA. Après décharge, le substrat est développé avec la même dispersion colloïdale de nanoparticules de silice, suivi d’une étape de rinçage.

### I.3.2.3 Par nanoimpression électrique

La NI-é<sup>1</sup> est une technique développée au sein de notre équipe permettant de coupler une étape de structuration topographique d’un substrat de polymère thermoplastique par nano-impression à une injection parallèle de motifs de charges [103]. Cette technique a fait l’objet d’un dépôt de brevet<sup>2</sup> en 2010.

Le procédé de NI-é est présenté sur la Figure I.18.a.



**Figure I.18 :** (a) Représentation schématique du procédé de nanoimpression électrique et (b) cliché de microscopie optique de la fluorescence de l’assemblage de nanoparticules de latex de 100 nm au fond de motifs topographiques (gauche), cliché de topographie par AFM de l’assemblage des nanoparticules de latex au fond des motifs topographiques (centre) et cliché plus résolu avec section associée (droite). Adapté de [103].

La première étape consiste à imprimer des motifs nanométriques dans une fine couche de PMMA portée à une température supérieure à celle de sa température de transition vitreuse. Les motifs sont imprimés par pression d’un moule de silicium dopé structuré topographiquement. Une fois l’impression terminée, l’ensemble est refroidi. Une polarisation continue est ensuite appliquée pendant

<sup>1</sup> NI-é : Nanoimpression électrique

<sup>2</sup> Dépôt de brevet français (07/05/2010 – n°10/0197), US (21/09/2010 – n°61/384832), extension PCT (22/04/2011 – n° PCT/FR 2011/050934).

3 minutes entre le moule de silicium et le substrat, permettant de réaliser une injection de charges au fond des motifs topographiques. Après démoulage, le substrat est développé avec une dispersion colloïdale aqueuse de nanoparticules de latex de 100 nm chargées négativement, permettant d'obtenir l'assemblage des nanoparticules au fond des motifs topographiques (Figure I.18.b). Les études menées au sein de l'équipe avant le début de ces travaux ont permis de quantifier l'impact de nombreux paramètres expérimentaux sur le protocole : durée et amplitude de la polarisation, épaisseur résiduelle de PMMA ou encore effet de la température sur l'injection. Ces différents leviers de contrôle permettent d'ajuster la densité de nanoparticules assemblées. L'intérêt majeur de cette technique réside dans la possibilité d'assembler des nanoparticules sur des zones spécifiques d'un substrat structuré topographiquement.

## I.4 Conclusion

Nous avons présenté en premier lieu les dispersions colloïdales et les forces s'exerçant sur les nanoparticules en milieu liquide. Nous avons pu établir l'importance du contrôle de ces forces pour déstabiliser l'équilibre de la dispersion colloïdale et diriger l'assemblage des nanoparticules depuis leur milieu liquide vers des zones prédéfinies de surfaces solides. La réalisation de ces assemblages dirigés est particulièrement importante pour la caractérisation et l'étude des propriétés physiques des nanoparticules individuelles ou des groupes de nanoparticules. Nous avons présenté les techniques d'assemblage dirigé de nanoparticules colloïdales les plus utilisées dans la littérature. Nous avons constaté qu'un grand nombre de ces techniques repose sur l'usage d'une force spécifique (capillaire, chimique, magnétique ou électrique) pour diriger l'assemblage des nanoparticules. Parmi toutes ces techniques, la nanoxérographie par AFM, basée sur l'assemblage dirigé de nanoparticules chargées et/ou polarisables par interactions électriques avec une surface comportant des motifs de charges, comporte de nombreux avantages : (i) elle peut s'appliquer à une large gamme de dispersions colloïdales, de tailles, de natures et de solvants différents (polaire et non polaire), (ii) elle permet de réaliser des assemblages variés : monocouches, binaires ou de nanoparticules individuelles, (iii) la longue portée des forces électriques permet à l'assemblage de s'effectuer en quelques secondes seulement, (iv) l'injection de charges par AFM s'effectue à l'air en quelques minutes seulement et permet de réaliser un fin contrôle des caractéristiques des motifs de charges (polarité, géométrie, intensité) avec une excellente résolution spatiale, (v) l'AFM peut être utilisé tout au long du procédé pour réaliser de multiples fonctions (injection de charges, caractérisation topographique, caractérisation des motifs de charges), constituant un gain de temps non négligeable.

Cependant, en comparaison de certaines techniques d'assemblage la nanoxérographie par AFM possède des limitations: les assemblages obtenus sont uniquement des monocouches non compactes, tandis que les assemblages binaires et de nanoparticules individuelles nécessitent d'être développés pour affiner le contrôle de leur caractéristiques. De plus, si des récents travaux menés dans notre équipe ont permis de mieux comprendre les mécanismes physiques régissant l'assemblage par nanoxérographie, de nombreux efforts restent à fournir pour approfondir nos connaissances dans ce domaine. Pour finir, avant le début de ces travaux, aucune application des assemblages obtenus par nanoxérographie par AFM n'avait été présentée.

Dans ce contexte, nous avons décidé, dans ce travail de thèse, de développer la nanoxérographie par AFM en travaillant sur deux axes principaux: (i) le contrôle d'assemblages binaires et de nanoparticules individuelles, et la réalisation d'assemblages compacts multicouches, *i.e.* des assemblages contrôlés dans les trois dimensions, et (ii) l'élaboration d'un dispositif fonctionnel innovant : des étiquettes de marquage sécurisées pour la traçabilité et la lutte anti-contrefaçon.

## I.5 Références

- [1] D. H. Everett, "Chapter 1. What are Colloids?," in *Basic Principles of Colloid Science*, Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1988, pp. 1–15.
- [2] D. J. Shaw, *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. Butterworth-Heinemann Limited, 1991.
- [3] B. Vincent, "Introduction to Colloidal Dispersions," in *Colloid Science*, T. Cosgrove, Ed. Blackwell Publishing Ltd., 2005, pp. 1–13.
- [4] Y. Xia, B. Gates, Y. Yin, and Y. Lu, "Monodispersed Colloidal Spheres: Old Materials with New Applications," *Adv. Mater.*, vol. 12, no. 10, pp. 693–713, May 2000.
- [5] J. Turkevich, P. C. Stevenson, and J. Hillier, "A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold," *Discuss. Faraday Soc.*, vol. 11, no. 0, pp. 55–75, Jan. 1951.
- [6] H. Feng, Y. Yang, Y. You, G. Li, J. Guo, T. Yu, Z. Shen, T. Wu, and B. Xing, "Simple and rapid synthesis of ultrathin gold nanowires, their self-assembly and application in surface-enhanced Raman scattering," *Chem. Commun.*, no. 15, pp. 1984–1986, Mar. 2009.
- [7] L. Gou and C. J. Murphy, "Solution-Phase Synthesis of Cu<sub>2</sub>O Nanocubes," *Nano Lett.*, vol. 3, no. 2, pp. 231–234, Feb. 2003.
- [8] P. S. Kumar, I. Pastoriza-Santos, B. Rodríguez-González, F. J. G. de Abajo, and L. M. Liz-Marzán, "High-yield synthesis and optical response of gold nanostars," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 1, p. 015606, Jan. 2008.
- [9] N. R. Jana, L. Gearheart, and C. J. Murphy, "Wet Chemical Synthesis of High Aspect Ratio Cylindrical Gold Nanorods," *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 19, pp. 4065–4067, May 2001.
- [10] T. Cosgrove, *Colloid Science: Principles, Methods and Applications*. John Wiley & Sons, 2010.
- [11] E. Loth and A. J. Dorgan, "An equation of motion for particles of finite Reynolds number and size," *Environ. Fluid Mech.*, vol. 9, no. 2, pp. 187–206, Apr. 2009.
- [12] A. Einstein, *Investigations on the Theory of the Brownian Movement*. Courier Dover Publications, 1956.
- [13] H. A. Pohl, *Dielectrophoresis: the behavior of neutral matter in nonuniform electric fields*. Cambridge; New York: Cambridge University Press, 1978.
- [14] Q. Li, U. Jonas, X. S. Zhao, and M. Kappl, "The forces at work in colloidal self-assembly: a review on fundamental interactions between colloidal particles," *Asia-Pac. J. Chem. Eng.*, vol. 3, no. 3, pp. 255–268, May 2008.
- [15] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces: Revised Third Edition*. Academic Press, 2011.
- [16] K. S. Birdi, *Handbook of Surface and Colloid Chemistry, Third Edition*. CRC Press, 2008.
- [17] E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, N. A. Kotov, S. O'Brien, and C. B. Murray, "Structural diversity in binary nanoparticle superlattices," *Nature*, vol. 439, no. 7072, pp. 55–59, Jan. 2006.
- [18] M. N. Martin, J. I. Basham, P. Chando, and S.-K. Eah, "Charged Gold Nanoparticles in Non-Polar Solvents: 10-min Synthesis and 2D Self-Assembly," *Langmuir*, vol. 26, no. 10, pp. 7410–7417, May 2010.
- [19] O. Stern, "Zur Theorie Der Elektrolytischen Doppelschicht," *Z. Für Elektrochem. Angew. Phys. Chem.*, vol. 30, no. 21–22, pp. 508–516, Nov. 1924.
- [20] T. B. Jones and T. B. Jones, *Electromechanics of Particles*. Cambridge University Press, 2005.
- [21] B. J. Kirby and E. F. Hasselbrink, "Zeta potential of microfluidic substrates: 1. Theory, experimental techniques, and effects on separations," *Electrophoresis*, vol. 25, no. 2, pp. 187–202, Jan. 2004.
- [22] D. F. Evans and H. Wennerström, *The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet*. Wiley, 1999.
- [23] M. Grzelczak, J. Vermant, E. M. Furst, and L. M. Liz-Marzán, "Directed Self-Assembly of Nanoparticles," *ACS Nano*, vol. 4, no. 7, pp. 3591–3605, Jul. 2010.
- [24] S. J. Koh, "Strategies for Controlled Placement of Nanoscale Building Blocks," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 2, no. 11, pp. 519–545, Nov. 2007.
- [25] "Assembly of Nanoparticles: Towards Multiscale Three-Dimensional Architecturing."

- [26] J.-U. Park, M. Hardy, S. J. Kang, K. Barton, K. Adair, D. Kishore Mukhopadhyay, C. Y. Lee, M. S. Strano, A. G. Alleyne, J. G. Georgiadis, P. M. Ferreira, and J. A. Rogers, "High-resolution electrohydrodynamic jet printing," *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 10, pp. 782–789, Oct. 2007.
- [27] K. Barton, S. Mishra, A. Alleyne, P. Ferreira, and J. Rogers, "Control of high-resolution electrohydrodynamic jet printing," *Control Eng. Pract.*, vol. 19, no. 11, pp. 1266–1273, Nov. 2011.
- [28] R. D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. Hong, and C. A. Mirkin, "'Dip-Pen' Nanolithography," *Science*, vol. 283, no. 5402, pp. 661–663, Jan. 1999.
- [29] H.-T. Wang, O. A. Nafday, J. R. Haaheim, E. Tevaarwerk, N. A. Amro, R. G. Sanedrin, C.-Y. Chang, F. Ren, and S. J. Pearton, "Toward conductive traces: Dip Pen Nanolithography® of silver nanoparticle-based inks," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 14, p. 143105, Oct. 2008.
- [30] D.-Y. Lee, Y.-S. Shin, S.-E. Park, T.-U. Yu, and J. Hwang, "Electrohydrodynamic printing of silver nanoparticles by using a focused nanocolloid jet," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 8, p. 081905, Feb. 2007.
- [31] J.-W. Kim, Y. Yamagata, B. J. Kim, and T. Higuchi, "Direct and dry micro-patterning of nanoparticles by electrospray deposition through a micro-stencil mask," *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 19, no. 2, p. 025021, Feb. 2009.
- [32] O.-S. Kwon, H. Kim, H. Ko, J. Lee, B. Lee, C.-H. Jung, J.-H. Choi, and K. Shin, "Fabrication and characterization of inkjet-printed carbon nanotube electrode patterns on paper," *Carbon*, vol. 58, pp. 116–127, Jul. 2013.
- [33] W. K. Lee, Z. Dai, W. P. King, and P. E. Sheehan, "Maskless Nanoscale Writing of Nanoparticle-Polymer Composites and Nanoparticle Assemblies using Thermal Nanoprobes," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 1, pp. 129–133, Jan. 2010.
- [34] B. Wu, A. Ho, N. Moldovan, and H. D. Espinosa, "Direct Deposition and Assembly of Gold Colloidal Particles Using a Nanofountain Probe," *Langmuir*, vol. 23, no. 17, pp. 9120–9123, Aug. 2007.
- [35] J.-U. Park, S. Lee, S. Unarunotai, Y. Sun, S. Dunham, T. Song, P. M. Ferreira, A. G. Alleyne, U. Paik, and J. A. Rogers, "Nanoscale, Electrified Liquid Jets for High-Resolution Printing of Charge," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 2, pp. 584–591, Feb. 2010.
- [36] N. Denkov, O. Velev, P. Kralchevsky, I. Ivanov, H. Yoshimura, and K. Nagayama, "Mechanism of Formation of 2-Dimensional Crystals from Latex-Particles on Substrates," *Langmuir*, vol. 8, no. 12, pp. 3183–3190, Dec. 1992.
- [37] T. P. Bigioni, X.-M. Lin, T. T. Nguyen, E. I. Corwin, T. A. Witten, and H. M. Jaeger, "Kinetically driven self assembly of highly ordered nanoparticle monolayers," *Nat. Mater.*, vol. 5, no. 4, pp. 265–270, Apr. 2006.
- [38] B. G. Prevo, D. M. Kuncicky, and O. D. Velev, "Engineered deposition of coatings from nano- and micro-particles: A brief review of convective assembly at high volume fraction," *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 311, no. 1–3, pp. 2–10, Dec. 2007.
- [39] A. S. Dimitrov and K. Nagayama, "Continuous Convective Assembling of Fine Particles into Two-Dimensional Arrays on Solid Surfaces," *Langmuir*, vol. 12, no. 5, pp. 1303–1311, Jan. 1996.
- [40] B. O. Dabbousi, C. B. Murray, M. F. Rubner, and M. G. Bawendi, "Langmuir-Blodgett Manipulation of Size-Selected CdSe Nanocrystallites," *Chem. Mater.*, vol. 6, no. 2, pp. 216–219, Feb. 1994.
- [41] C. Farcau, H. Moreira, B. Viallet, J. Grisolia, and L. Ressier, "Tunable Conductive Nanoparticle Wire Arrays Fabricated by Convective Self-Assembly on Nonpatterned Substrates," *Acs Nano*, vol. 4, no. 12, pp. 7275–7282, Dec. 2010.
- [42] H. Moreira, J. Grisolia, N. M. Sangeetha, N. Decorde, C. Farcau, B. Viallet, K. Chen, G. Viau, and L. Ressier, "Electron transport in gold colloidal nanoparticle-based strain gauges," *Nanotechnology*, vol. 24, no. 9, p. 095701, Mar. 2013.
- [43] C. Farcau, N. M. Sangeetha, N. Decorde, S. Astilean, and L. Ressier, "Microarrays of gold nanoparticle clusters fabricated by Stop&Go convective self-assembly for SERS-based sensor chips," *Nanoscale*, vol. 4, no. 24, pp. 7870–7877, 2012.
- [44] F. Fan and K. J. Stebe, "Assembly of Colloidal Particles by Evaporation on Surfaces with Patterned Hydrophobicity," *Langmuir*, vol. 20, no. 8, pp. 3062–3067, Apr. 2004.

- [45] P. Maury, M. Péter, V. Mahalingam, D. N. Reinhoudt, and J. Huskens, "Patterned Self-Assembled Monolayers on Silicon Oxide Prepared by Nanoimprint Lithography and Their Applications in Nanofabrication," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 15, no. 3, pp. 451–457, Mar. 2005.
- [46] K. A. Arpin, J. H. Pikul, W. P. King, H. Fan, and P. V. Braun, "Template directed assembly of dynamic micellar nanoparticles," *Soft Matter*, vol. 7, no. 21, pp. 10252–10257, 2011.
- [47] N.-G. Cha, Y. Echegoyen, T.-H. Kim, J.-G. Park, and A. A. Busnaina, "Convective Assembly and Dry Transfer of Nanoparticles Using Hydrophobic/Hydrophilic Monolayer Templates," *Langmuir*, vol. 25, no. 19, pp. 11375–11382, Oct. 2009.
- [48] T. Kraus, L. Malaquin, H. Schmid, W. Riess, N. D. Spencer, and H. Wolf, "Nanoparticle printing with single-particle resolution," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 2, no. 9, pp. 570–576, Sep. 2007.
- [49] L. Malaquin, T. Kraus, H. Schmid, E. Delamarche, and H. Wolf, "Controlled Particle Placement through Convective and Capillary Assembly," *Langmuir*, vol. 23, no. 23, pp. 11513–11521, Nov. 2007.
- [50] T. Kraus, L. Malaquin, E. Delamarche, H. Schmid, N. D. Spencer, and H. Wolf, "Closing the Gap Between Self-Assembly and Microsystems Using Self-Assembly, Transfer, and Integration of Particles," *Adv. Mater.*, vol. 17, no. 20, pp. 2438–2442, Oct. 2005.
- [51] J. A. Liddle, Y. Cui, and P. Alivisatos, "Lithographically directed self-assembly of nanostructures," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 22, no. 6, pp. 3409–3414, Dec. 2004.
- [52] S. Choi, S. Stassi, A. P. Pisano, and T. I. Zohdi, "Coffee-Ring Effect-Based Three Dimensional Patterning of Micro/Nanoparticle Assembly with a Single Droplet," *Langmuir*, vol. 26, no. 14, pp. 11690–11698, Jul. 2010.
- [53] C.-A. Fustin, G. Glasser, H. W. Spiess, and U. Jonas, "Parameters influencing the templated growth of colloidal crystals on chemically patterned surfaces," *Langmuir ACS J. Surf. Colloids*, vol. 20, no. 21, pp. 9114–9123, Oct. 2004.
- [54] S. Liu, R. Maoz, G. Schmid, and J. Sagiv, "Template Guided Self-Assembly of [Au55] Clusters on Nanolithographically Defined Monolayer Patterns," *Nano Lett.*, vol. 2, no. 10, pp. 1055–1060, Oct. 2002.
- [55] P. M. Mendes, S. Jacke, K. Critchley, J. Plaza, Y. Chen, K. Nikitin, R. E. Palmer, J. A. Preece, S. D. Evans, and D. Fitzmaurice, "Gold Nanoparticle Patterning of Silicon Wafers Using Chemical e-Beam Lithography," *Langmuir*, vol. 20, no. 9, pp. 3766–3768, Apr. 2004.
- [56] M. Altomare, E. Fanizza, M. Corricelli, R. Comparelli, M. Striccoli, and M. L. Curri, "Patterned assembly of luminescent nanocrystals: role of the molecular chemistry at the interface," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 16, no. 7, pp. 1–14, Jul. 2014.
- [57] Y. Huang, X. Duan, Q. Wei, and C. M. Lieber, "Directed Assembly of One-Dimensional Nanostructures into Functional Networks," *Science*, vol. 291, no. 5504, pp. 630–633, Jan. 2001.
- [58] A.-E. Saliba, L. Saias, E. Psychari, N. Minc, D. Simon, F.-C. Bidard, C. Mathiot, J.-Y. Pierga, V. Fraissier, J. Salamero, V. Saada, F. Farace, P. Vielh, L. Malaquin, and J.-L. Viovy, "Microfluidic sorting and multimodal typing of cancer cells in self-assembled magnetic arrays," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 107, no. 33, pp. 14524–14529, Aug. 2010.
- [59] B. B. Yellen and G. Friedman, "Programmable Assembly of Colloidal Particles Using Magnetic Microwell Templates," *Langmuir*, vol. 20, no. 7, pp. 2553–2559, Mar. 2004.
- [60] M. Tanase, D. M. Silevitch, A. Hultgren, L. A. Bauer, P. C. Searson, G. J. Meyer, and D. H. Reich, "Magnetic trapping and self-assembly of multicomponent nanowires," *J. Appl. Phys.*, vol. 91, no. 10, pp. 8549–8551, May 2002.
- [61] H. Morgan and N. G. Green, "Dielectrophoretic manipulation of rod-shaped viral particles," *J. Electrostat.*, vol. 42, no. 3, pp. 279–293, Dec. 1997.
- [62] S. I. Khondaker, K. Luo, and Z. Yao, "The fabrication of single-electron transistors using dielectrophoretic trapping of individual gold nanoparticles," *Nanotechnology*, vol. 21, no. 9, p. 095204, Mar. 2010.
- [63] M. Suzuki, T. Yasukawa, Y. Mase, D. Oyamatsu, H. Shiku, and T. Matsue, "Dielectrophoretic micropatterning with microparticle monolayers covalently linked to glass surfaces," *Langmuir*, vol. 20, no. 25, pp. 11005–11011, Dec. 2004.
- [64] R. C. Hayward, D. A. Saville, and I. A. Aksay, "Electrophoretic assembly of colloidal crystals with optically tunable micropatterns," *Nature*, vol. 404, no. 6773, pp. 56–59, Mar. 2000.

- [65] R. J. Barsotti, M. D. Vahey, R. Wartena, Y.-M. Chiang, J. Voldman, and F. Stellacci, "Assembly of Metal Nanoparticles into Nanogaps," *Small*, vol. 3, no. 3, pp. 488–499, Mar. 2007.
- [66] X. Xiong, P. Makaram, A. Busnaina, K. Bakhtari, S. Somu, N. McGruer, and J. Park, "Large scale directed assembly of nanoparticles using nanotrench templates," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 19, p. 193108, Nov. 2006.
- [67] E. Kumacheva, R. k. Golding, M. Allard, and E. h. Sargent, "Colloid Crystal Growth on Mesoscopically Patterned Surfaces: Effect of Confinement," *Adv. Mater.*, vol. 14, no. 3, pp. 221–224, Feb. 2002.
- [68] R. C. Bailey, K. J. Stevenson, and J. T. Hupp, "Assembly of Micropatterned Colloidal Gold Thin Films via Microtransfer Molding and Electrophoretic Deposition," *Adv. Mater.*, vol. 12, no. 24, pp. 1930–1934, Dec. 2000.
- [69] J. Ryu, D. Dehlinger, M. Heller, and T. Hahn, "Electrophoretic Layer-by-Layer Assembly of Biotin/Avidin Functionalized Nanoparticles," *Part. Part. Syst. Charact.*, vol. 26, no. 5–6, pp. 275–282, Jul. 2010.
- [70] D. Nepal, M. S. Onses, K. Park, M. Jespersen, C. J. Thode, P. F. Nealey, and R. A. Vaia, "Control over Position, Orientation, and Spacing of Arrays of Gold Nanorods Using Chemically Nanopatterned Surfaces and Tailored Particle–Particle–Surface Interactions," *ACS Nano*, vol. 6, no. 6, pp. 5693–5701, Jun. 2012.
- [71] J. Tien, A. Terfort, and G. M. Whitesides, "Microfabrication through Electrostatic Self-Assembly," *Langmuir*, vol. 13, no. 20, pp. 5349–5355, Oct. 1997.
- [72] K. M. Chen, X. Jiang, L. C. Kimerling, and P. T. Hammond, "Selective Self-Organization of Colloids on Patterned Polyelectrolyte Templates," *Langmuir*, vol. 16, no. 20, pp. 7825–7834, Oct. 2000.
- [73] L.-C. Ma, R. Subramanian, H.-W. Huang, V. Ray, C.-U. Kim, and S. J. Koh, "Electrostatic Funneling for Precise Nanoparticle Placement: A Route to Wafer-Scale Integration," *Nano Lett.*, vol. 7, no. 2, pp. 439–445, Feb. 2007.
- [74] G. Nyström, A. B. Fall, L. Carlsson, and L. Wågberg, "Aligned cellulose nanocrystals and directed nanoscale deposition of colloidal spheres," *Cellulose*, vol. 21, no. 3, pp. 1591–1599, Jun. 2014.
- [75] J. Aizenberg, P. V. Braun, and P. Wiltzius, "Patterned Colloidal Deposition Controlled by Electrostatic and Capillary Forces," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, no. 13, pp. 2997–3000, Mar. 2000.
- [76] H. Fudouzi, M. Kobayashi, and N. Shinya, "Assembling 100 nm Scale Particles by an Electrostatic Potential Field," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 3, no. 2–3, pp. 193–200, Jun. 2001.
- [77] J. Joo, S. Moon, and J. M. Jacobson, "Ultrafast patterning of nanoparticles by electrostatic lithography," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 24, no. 6, pp. 3205–3208, Nov. 2006.
- [78] M. Kolíbal, M. Konečný, F. Ligmajer, D. Škoda, T. Vystavěl, J. Zlámal, P. Varga, and T. Šikola, "Guided Assembly of Gold Colloidal Nanoparticles on Silicon Substrates Prepatterned by Charged Particle Beams," *ACS Nano*, vol. 6, no. 11, pp. 10098–10106, Nov. 2012.
- [79] H. Fudouzi, M. Kobayashi, and N. Shinya, "Assembly of Microsized Colloidal Particles on Electrostatic Regions Patterned through Ion Beam Irradiation," *Langmuir*, vol. 18, no. 20, pp. 7648–7652, Aug. 2002.
- [80] H. Fudouzi, M. Kobayashi, and N. Shinya, "Site-Controlled Deposition of Microsized Particles Using an Electrostatic Assembly," *Adv. Mater.*, vol. 14, no. 22, pp. 1649–1652, Nov. 2002.
- [81] A. Shahmoon, O. Limon, O. Girshevitz, and Z. Zalevsky, "Self Assembly of Nano Metric Metallic Particles for Realization of Photonic and Electronic Nano Transistors," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 11, no. 5, pp. 2241–2252, May 2010.
- [82] A. Shahmoon, O. Limon, O. Girshevitz, Y. Fleger, H. V. Demir, and Z. Zalevsky, "Tunable nano devices fabricated by controlled deposition of gold nanoparticles via focused ion beam," *Microelectron. Eng.*, vol. 87, no. 5–8, pp. 1363–1366, May 2010.
- [83] P. Mesquida, "Charge Writing with an Atomic Force Microscope Tip and Electrostatic Attachment of Colloidal Particles to the Charge Patterns." PhD thesis of the Swiss Federal Institute of Technology - Zurich, 2002.
- [84] A. Stemmer, D. Ziegler, L. Seemann, J. Rychen, and N. Naujoks, "Electric charges and forces in atomic force microscopy and nano-xerography," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 142, no. 1, p. 012048, Dec. 2008.

- [85] S.-D. Tzeng, K.-J. Lin, J.-C. Hu, L.-J. Chen, and S. Gwo, "Templated Self-Assembly of Colloidal Nanoparticles Controlled by Electrostatic Nanopatterning on a Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si Electret," *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 9, pp. 1147–1151, May 2006.
- [86] E. Verveniotis, A. Kromka, M. Ledinsky, J. Cermak, and B. Rezek, "Guided assembly of nanoparticles on electrostatically charged nanocrystalline diamond thin films," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 6, p. 144, 2011.
- [87] L. Ressier and V. L. Nader, "Electrostatic nanopatterning of PMMA by AFM charge writing for directed nano-assembly," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 13, p. 135301, Apr. 2008.
- [88] E. Palleau, *Assemblage électrostatique dirigé de nanoparticules colloïdales sur des surfaces par nanoxérographie par microscopie à force atomique*. Toulouse, INSA, 2011.
- [89] P. Mesquida and A. Stemmer, "Attaching Silica Nanoparticles from Suspension onto Surface Charge Patterns Generated by a Conductive Atomic Force Microscope Tip," *Adv. Mater.*, vol. 13, no. 18, pp. 1395–1398, Sep. 2001.
- [90] L. Ressier, E. Palleau, C. Garcia, G. Viau, and B. Viallet, "How to Control AFM Nanoxerography for the Templated Monolayered Assembly of 2 nm Colloidal Gold Nanoparticles," *IEEE Trans. Nanotechnol.*, vol. 8, no. 4, pp. 487–491, Jul. 2009.
- [91] N. Naujoks and A. Stemmer, "Micro- and nanoxerography in liquids – controlling pattern definition," *Microelectron. Eng.*, vol. 78–79, pp. 331–337, Mar. 2005.
- [92] L. Seemann, A. Stemmer, and N. Naujoks, "Local Surface Charges Direct the Deposition of Carbon Nanotubes and Fullerenes into Nanoscale Patterns," *Nano Lett.*, vol. 7, no. 10, pp. 3007–3012, Oct. 2007.
- [93] E. Palleau, N. M. Sangeetha, G. Viau, J.-D. Marty, and L. Ressier, "Coulomb Force Directed Single and Binary Assembly of Nanoparticles from Aqueous Dispersions by AFM Nanoxerography," *ACS Nano*, vol. 5, no. 5, pp. 4228–4235, May 2011.
- [94] M. Beija, E. Palleau, S. Sistach, X. Zhao, L. Ressier, C. Mingotaud, M. Destarac, and J.-D. Marty, "Control of the catalytic properties and directed assembly on surfaces of MADIX/RAFT polymer-coated gold nanoparticles by tuning polymeric shell charge," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 42, pp. 9433–9442, Oct. 2010.
- [95] E. Palleau, N. M. Sangeetha, and L. Ressier, "Quantification of the electrostatic forces involved in the directed assembly of colloidal nanoparticles by AFM nanoxerography," *Nanotechnology*, vol. 22, no. 32, p. 325603, Aug. 2011.
- [96] E. Palleau, L. Ressier, Ł. Borowik, and T. Mélin, "Numerical simulations for a quantitative analysis of AFM electrostatic nanopatterning on PMMA by Kelvin force microscopy," *Nanotechnology*, vol. 21, no. 22, p. 225706, Jun. 2010.
- [97] H. O. Jacobs and G. M. Whitesides, "Submicrometer Patterning of Charge in Thin-Film Electrets," *Science*, vol. 291, no. 5509, pp. 1763–1766, Mar. 2001.
- [98] C. R. Barry, M. G. Steward, N. Z. Lwin, and H. O. Jacobs, "Printing nanoparticles from the liquid and gas phases using nanoxerography," *Nanotechnology*, vol. 14, no. 10, p. 1057, Oct. 2003.
- [99] H. o. Jacobs, S. a. Campbell, and M. g. Steward, "Approaching Nanoxerography: The Use of Electrostatic Forces to Position Nanoparticles with 100 nm Scale Resolution," *Adv. Mater.*, vol. 14, no. 21, pp. 1553–1557, Nov. 2002.
- [100] A. M. Welle and H. O. Jacobs, "Printing of organic and inorganic nanomaterials using electrospray ionization and Coulomb-force-directed assembly," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 26, p. 263119, Dec. 2005.
- [101] D. Zhao, L. Duan, M. Xue, W. Ni, and T. Cao, "Patterning of Electrostatic Charge on Electrets Using Hot Microcontact Printing," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 48, no. 36, pp. 6699–6703, Aug. 2009.
- [102] X. Ma, D. Zhao, M. Xue, H. Wang, and T. Cao, "Selective Discharge of Electrostatic Charges on Electrets Using a Patterned Hydrogel Stamp," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 49, no. 32, pp. 5537–5540, Jul. 2010.
- [103] L. Ressier, E. Palleau, and S. Behar, "Electrical nano-imprint lithography," *Nanotechnology*, vol. 23, no. 25, p. 255302, Jun. 2012.





## Chapitre II - La nanoxérographie par AFM

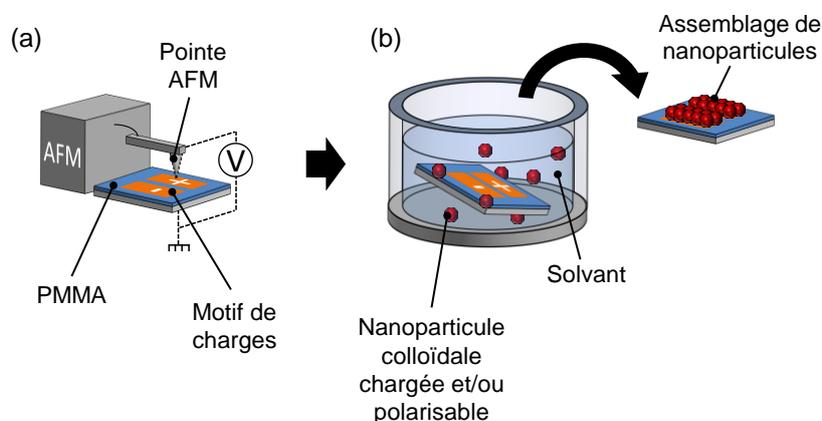
---

<b>II.1 Le protocole de nanoxérographie par AFM.....</b>	<b>46</b>
<b>II.2 L’outil : le microscope à force atomique .....</b>	<b>48</b>
II.2.1 Cartographie topographique en mode tapping.....	48
II.2.1.1 Fonctionnement du mode tapping.....	49
II.2.1.2 Les forces sondées.....	52
II.2.1.3 Résolution.....	53
II.2.2 Cartographie de potentiel de surface par AM-KFM .....	54
II.2.2.1 Principe de fonctionnement .....	54
II.2.2.2 Théorie de la mesure.....	55
II.2.2.3 Effet de moyennage par KFM.....	57
II.2.2.4 Conversion du potentiel de surface en densité surfacique de charges.....	57
<b>II.3 Injection de charges dans un film mince de PMMA : réalisation d’un électret .....</b>	<b>59</b>
II.3.1 L’électret polymère choisi : le PolyMéthylMéthAcrylate (PMMA) .....	59
II.3.2 Protocole d’injection de charges.....	60
II.3.3 Contrôle des caractéristiques des motifs de charges .....	61
II.3.3.1 Contrôle de la répartition des points de charges.....	61
II.3.3.2 Contrôle de la quantité de charges injectées.....	61
II.3.4 Exemples de motifs de charges .....	63
II.3.5 La rétention de charges injectées dans une fine couche de PMMA.....	65
<b>II.4 Développement de motifs de charges dans une dispersion colloïdale .....</b>	<b>68</b>
II.4.1 Le piégeage électrostatique .....	69
II.4.2 Impact de quelques paramètres clés.....	70
II.4.2.1 Polarisabilité vs charge des nanoparticules colloïdales.....	70
II.4.2.2 Contrôle de la densité d’adsorption non spécifique.....	72
II.4.1 Exemples d’assemblages de nanoparticules colloïdales .....	73
<b>II.5 Conclusion.....</b>	<b>75</b>
<b>II.6 Références .....</b>	<b>76</b>

Ce chapitre est dédié à la présentation du procédé de nanoxérographie par AFM<sup>1</sup> utilisé dans le cadre de ces travaux. Après une courte présentation du protocole expérimental, nous exposerons l'utilisation qui est faite de l'AFM. Les deux étapes composant le protocole de nanoxérographie par AFM seront ensuite détaillées : (i) l'injection de motifs de charges et (ii) le développement dans une dispersion colloïdale. Nous présenterons le contrôle exercé sur chacune de ces étapes à travers l'ajustement de divers leviers expérimentaux.

### II.1 Le protocole de nanoxérographie par AFM

Le protocole de nanoxérographie par AFM, développé au sein de notre équipe et utilisé dans le cadre de ces travaux de thèse, se décompose en deux étapes : l'injection de motifs de charges dans une fine couche de PMMA<sup>2</sup>, suivie d'un développement dans la dispersion colloïdale de nanoparticules chargées et/ou polarisables désirée (Figure II.1).



**Figure II.1 :** Représentation schématique du protocole de nanoxérographie par AFM, composé (a) d'une étape d'injection par AFM de motifs de charges dans un film mince de PMMA suivie (b) d'une étape de développement des motifs de charges dans une dispersion colloïdale.

En premier lieu, des motifs de charges sont injectés par application d'une polarisation entre une pointe AFM conductrice et un substrat comportant une fine couche de PMMA. La géométrie des motifs de charges est contrôlée par le déplacement de la pointe AFM. L'injection de motifs de charges dure de **quelques secondes à quelques dizaines de minutes** en fonction de la surface couverte par les motifs injectés et de la complexité de leur géométrie. Cette étape sera plus amplement détaillée au sein de la section II.3. Dans un second temps, les motifs de charges sont développés dans une dispersion colloïdale. Les nanoparticules colloïdales chargées et/ou polarisables sont piégées en **quelques secondes** sur les motifs de charges par interaction électrostatique. Le substrat est ensuite séché par évaporation naturelle du solvant ou par flux d'azote. Cette étape de développement sera plus amplement détaillée au sein de la section II.4. La durée totale d'un protocole typique de nanoxérographie par AFM est de quelques minutes seulement, démontrant la grande rapidité de cette technique.

Tout au long du protocole, l'AFM est mis à contribution pour réaliser différentes tâches : caractérisation topographique de la surface de PMMA avant injection des motifs de charges, injection

<sup>1</sup> AFM : Microscope à Force Atomique

<sup>2</sup> PMMA : Poly(Methyl MethAcrylate)

des motifs de charges, caractérisations du potentiel de surface des motifs de charges et caractérisation topographique des assemblages de nanoparticules. La section suivante est consacrée à une présentation du fonctionnement de cet outil ainsi que des modes d'imagerie utilisés au cours de ces travaux.

### II.2 L'outil : le microscope à force atomique

Développé par Gerd Binnig, Calvin Quate et Christoph Gerber au cours des années 1980, le microscope à force atomique s'est imposé en tant qu'outil incontournable pour l'observation, la caractérisation et la structuration de surfaces à l'échelle nanométrique. Appartenant à la famille des microscopes à champ proche, son fonctionnement repose sur l'utilisation des forces d'interaction entre une surface et l'apex d'une pointe de rayon de courbure nanométrique intégrée sur un bras de levier. Pour des distances pointe-surface de quelques Angströms à quelques dizaines de nanomètres, les forces d'interaction pointe-surface provoquent une déflexion du bras de levier, proportionnelle à leurs intensités. Le système de détection optique de la déflexion du bras de levier est constitué d'un faisceau laser réfléchi sur la face arrière du bras de levier et dirigé sur une photodiode à 4 quadrants. Cette mesure de haute sensibilité permet de détecter typiquement des forces d'interaction de quelques dizaines de pico-Newton. Le développement de nombreux modes dérivés a permis d'ouvrir très largement le champ des nano-caractérisations possibles (électriques, mécaniques, chimiques...).

Deux appareils de chez Bruker Nano Surface ont été utilisés dans le cadre de nos travaux : un microscope MultiMode® 8 ainsi qu'un Dimension Icon®, tous deux équipés d'un contrôleur Nanoscope 5. Deux modes d'imagerie à l'air ont été fréquemment utilisés : la cartographie de la topographie de surface en mode tapping et la cartographie de potentiel de surface par AM-KFM<sup>1</sup>. Le fonctionnement de ces deux modes est détaillé dans les sections suivantes.

#### II.2.1 Cartographie topographique en mode tapping

Le microscope à force atomique est employé aussi bien en recherche que dans l'industrie pour caractériser la topographie de surfaces. Dans le cas de caractérisations à l'air ambiant, deux modes sont classiquement utilisés : le mode contact et le mode contact-intermittent (tapping®).

Le mode contact repose sur la mesure de l'amplitude de déflexion du bras de levier d'une pointe AFM en interaction avec une surface. La cartographie topographique s'effectue typiquement à des fréquences de quelques Hz, permettant d'imager des échantillons de quelques centaines de  $\mu\text{m}^2$  en quelques minutes. Ce mode d'imagerie génère cependant des contraintes normales et de frottement pouvant atteindre quelques GPa. Ces dernières sont susceptibles de provoquer un endommagement de la pointe et/ou de l'échantillon. Dans le cadre de nos travaux, les échantillons sont constitués de nanoparticules de petites tailles (de quelques à plusieurs centaines de nanomètres) réparties sur une surface de PMMA. Dans cette situation, les contraintes exercées peuvent entraîner un déplacement des nanoparticules adsorbées à la surface, et provoquer une déstructuration des assemblages lors de leur caractérisation. Ce mode n'a donc pas été retenu pour caractériser la topographie de nos échantillons.

Le mode tapping® développé par Digital Instruments, aussi dénommé mode contact intermittent ou mode dynamique, repose sur l'excitation mécanique du bras de levier à une fréquence proche de sa fréquence de résonance. Les variations de l'amplitude (typiquement de 10 à 50 nm) et de la fréquence d'oscillation du bras de levier générées par les interactions pointe-surface permettent de retranscrire les variations topographiques de l'échantillon. Le contact intermittent de la pointe avec la surface permet de réduire considérablement les contraintes. Ce mode d'imagerie s'effectue cependant au prix d'une légère diminution de la fréquence d'imagerie ( $f_{\text{scan}} \approx 0.5\text{-}1$  Hz).

Notons également l'existence de modes émergents particulièrement prometteurs, comme le PeakForce Tapping. Ce dernier permet de réaliser une caractérisation fine de la topographie d'un

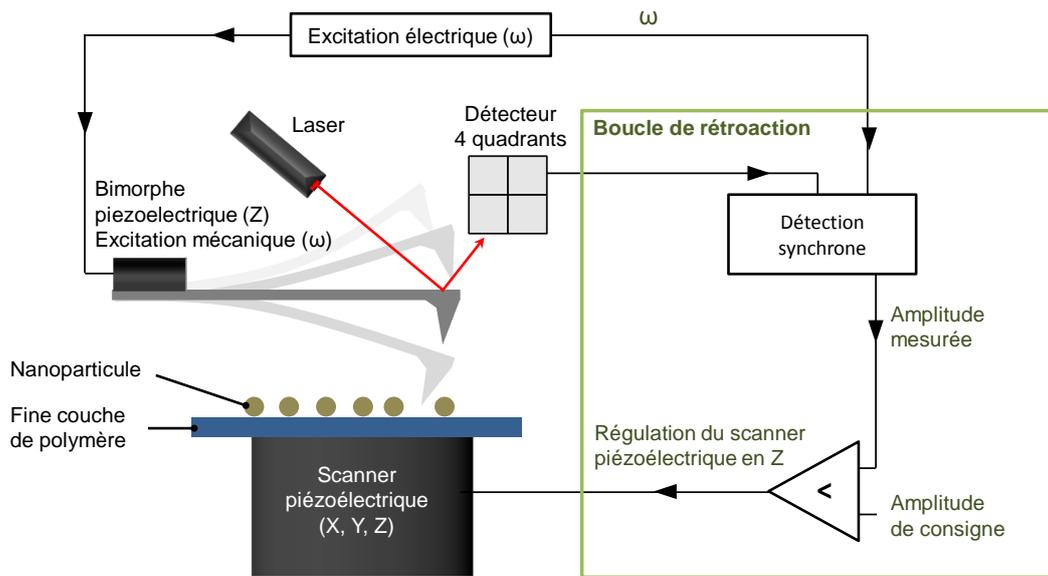
---

<sup>1</sup> AM-KFM : Microscopie à Force Kelvin en Modulation d'Amplitude

échantillon. Son principe réside dans l'acquisition d'une courbe de force en chaque point imagé. La force d'interaction entre la pointe AFM et la surface peut être précisément contrôlée à chaque instant afin d'éviter d'endommager la pointe ou la surface. L'analyse des courbes de forces permet de caractériser les propriétés mécaniques de l'échantillon.

### II.2.1.1 Fonctionnement du mode tapping

Un schéma simplifié du fonctionnement d'un AFM de type multimode en mode tapping est présenté sur la Figure II.2.



**Figure II.2 :** Représentation schématique du fonctionnement d'un AFM en mode tapping dans le cas d'une architecture similaire à celle du MultiMode® 8 (scanner piézoélectrique XYZ placé sous l'échantillon).

Un bras de levier micrométrique en bout duquel se trouve une pointe de rayon de courbure nanométrique est excité mécaniquement par le biais d'un bimorphe piézoélectrique (Z) à une pulsation  $\omega$  proche de sa pulsation de résonance. En l'absence d'interaction de la pointe avec une surface, l'amplitude d'oscillation du bras de levier est typiquement de quelques dizaines de nanomètres. En faisant l'hypothèse que seules les forces de frottement avec l'air ambiant s'appliquent sur la pointe, le système pointe + bras de levier peut être assimilé à un oscillateur harmonique de masse  $m_e$ , de constante de raideur  $k$  et soumis à une force de frottement de coefficient  $c$ .

Dans ces conditions, l'équation du mouvement de la pointe s'écrit selon l'Équation II.1 :

$$m_e \ddot{z} + c \dot{z} + kz = f_0 \cos(\omega t) \quad \text{Équation II.1}$$

avec  $f_0$  l'amplitude de la force sinusoïdale générée par l'excitation mécanique du bimorphe piézoélectrique (Z).

En posant  $\gamma = \frac{c}{m_e}$  et  $B = \frac{f_0}{m_e}$  et sachant que la pulsation de résonance du bras de levier est égale à  $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m_e}}$ , il vient en divisant l'Équation II.1 par  $m_e$  :

$$\ddot{z} + \gamma\dot{z} + \omega_0^2 z = B\cos(\omega t) \quad \text{Équation II.2}$$

Suivant ce modèle d'oscillateur harmonique, le facteur de qualité (Q) permet de quantifier la perte d'énergie liée à l'oscillation de la pointe, et s'exprime sous la forme de l'Équation II.3 :

$$Q = \frac{\omega_0}{\gamma} \quad \text{Équation II.3}$$

L'Équation II.2 écrit alors :

$$\ddot{z} + \frac{\omega_0}{Q}\dot{z} + \omega_0^2 z = B\cos(\omega t) \quad \text{Équation II.4}$$

et possède une solution de la forme :

$$z(t) = A(\omega) \times \cos(\omega t - \Phi(\omega)) \quad \text{Équation II.5}$$

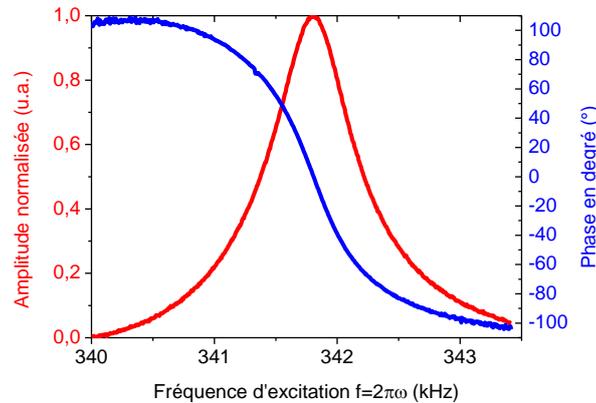
où

$$A(\omega) = \frac{B}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \frac{\omega_0^2 \times \omega^2}{Q^2}}} \quad \text{Équation II.6}$$

$$\Phi(\omega) = \tan^{-1} \frac{\omega \times \omega_0 \times Q}{\omega_0^2 - \omega^2} \quad \text{Équation II.7}$$

avec  $A(\omega)$  et  $\Phi(\omega)$  représentent respectivement l'amplitude et la phase de l'oscillation de la pointe AFM en fonction de la pulsation de l'oscillation mécanique.

La Figure II.3 représente la réponse typique en amplitude et en phase d'un bras de levier de facteur de fréquence de résonance de 341,8 kHz, oscillant librement à l'air en fonction de la fréquence d'excitation mécanique ( $f = \frac{\omega}{2\pi}$ ). La variation normalisée de  $A(f)$  suit l'allure d'une courbe Lorentzienne centrée sur la fréquence de résonance du bras de levier, tandis que le signal de phase  $\Phi(f)$  subit une chute de 180° lors du passage de la résonance.



**Figure II.3 :** Courbes de variation d'amplitude et de phase de l'oscillation d'un bras de levier de fréquence de résonance 341,8 kHz en fonction de la fréquence d'excitation mécanique. La courbe d'amplitude est normalisée.

Les forces d'interaction découlant de l'approche de la pointe à la surface de l'échantillon introduisent l'apparition d'un terme  $F_{\text{pointe-échantillon}}(z)$  qui s'ajoute à l'Équation II.4. Dans l'hypothèse de petites oscillations de la pointe, cette force peut s'exprimer simplement sous la forme d'un développement limité autour de la position moyenne de la pointe  $z_0$  :

$$F_{\text{pointe-échantillon}}(z) = F_0 + \left(\frac{dF}{dz}\right)_{z_0} (z - z_0) \approx F_0 + z \left(\frac{dF}{dz}\right)_{z_0} \quad \text{Équation II.8}$$

Par intégration de l'Équation II.8 dans l'Équation II.4, il vient :

$$\ddot{z} + \frac{\omega_0}{Q} \dot{z} + \left(\omega_0^2 - \frac{1}{m_e} \left(\frac{dF}{dz}\right)_{z_0}\right) z = B \cos(\omega t) + \frac{F_0}{m_e} \quad \text{Équation II.9}$$

Il apparaît que l'équation ci-dessus modélise un oscillateur harmonique de constante de raideur effective  $k_e$  associée à une nouvelle fréquence de résonance  $\omega_1$  :

$$k_e = k - \left(\frac{dF}{dz}\right)_{z_0} \quad \text{Équation II.10}$$

$$\omega_1 = \sqrt{\frac{k_e}{m_e}} = \sqrt{\frac{k}{m_e} - \frac{1}{m_e} \left(\frac{dF}{dz}\right)_{z_0}} = \sqrt{\omega_0^2 - \frac{1}{m_e} \left(\frac{dF}{dz}\right)_{z_0}} \quad \text{Équation II.11}$$

$$\text{où} \quad \omega_1 \approx \omega_0 \left(1 - \frac{1}{2k} \left(\frac{dF}{dz}\right)_{z_0}\right) \quad \text{Équation II.12}$$

Dans le cas de forces d'interactions attractives  $\left(\frac{dF}{dz}\right)_{z_0} > 0$ , on observe un décalage du spectre de résonance vers les basses pulsations ( $\omega_1 < \omega_0$ ), tandis qu'un décalage du spectre vers les hautes pulsations est observé pour des forces d'interaction répulsives. En pratique, la fréquence de travail sélectionnée est légèrement inférieure à la fréquence de résonance ( $f_0 = \frac{\omega_0}{2\pi}$ ) du bras de levier, et génère une réduction de l'amplitude d'oscillation libre d'environ 5 à 10 % inférieure à l'amplitude maximale.

Une fois la pointe à proximité de la surface, la topographie de l'échantillon peut être analysée. Dans le cas d'un AFM d'architecture similaire à celle du MultiMode, le scanner piézoélectrique XYZ servant au balayage est situé sous l'échantillon : l'échantillon est déplacé tandis que la pointe reste fixe. Pour des architectures similaires à celles de l'ICON, le scanner piézoélectrique XYZ est intégré au-dessus du support de la pointe AFM : la pointe est déplacée tandis que l'échantillon reste fixe. Lors du déplacement de la pointe à la surface de l'échantillon, les variations de topographies engendrent une variation de la distance pointe-surface résultant en une variation des intensités des forces d'interaction exercées sur la pointe et donc de l'amplitude d'oscillation du bras de levier. Les variations de l'amplitude d'oscillation sont quantifiées par réflexion d'un laser sur le bras de levier vers un détecteur 4 quadrants. Ce signal est utilisé dans une boucle de rétroaction afin d'assurer une amplitude d'oscillation constante, dont la valeur de consigne (le *setpoint*) est laissée au choix de l'utilisateur. L'amplitude d'oscillation est maintenue constante par ajustement de la distance entre la pointe et la surface grâce au scanner piézoélectrique XYZ. La cartographie topographique est obtenue en associant à chaque position XY de la surface la position ajustée en Z du scanner piézoélectrique.

L'ensemble de ce dispositif étant extrêmement sensible aux vibrations de l'environnement, les microscopes à force atomique sont montés sur des tables pneumatiques antivibratoires.

### II.2.1.2 Les forces sondées

Le cœur de fonctionnement de la microscopie à force atomique réside dans la mesure de la déflexion du bras de levier de la pointe AFM, résultante des forces d'interaction entre la pointe et la surface. Ces forces possèdent différentes origines, portées et intensités.

#### *(a) Forces de répulsion coulombienne*

Pour de très faibles distances pointe-surface, la répulsion coulombienne des nuages électroniques des atomes de la pointe et de la surface couplée au principe d'exclusion de Pauli génère des forces répulsives de très courtes portées. Plusieurs formulations empiriques de ces forces ont été proposées, basées sur différents potentiels d'interactions, dont celui du potentiel de sphère dure :

$$U_{sphere\ dure} = \frac{\alpha}{z^n} \quad \text{Équation II.13}$$

Avec  $\alpha$  une constante positive,  $z$  la distance entre la pointe et la surface et  $n$  un entier.

#### *(b) Forces de Van der Waals*

Ces forces, le plus souvent attractives à l'air, peuvent s'exprimer pour un système pointe-surface par l'Équation II.14 [1]:

$$F_{vdw} = -\frac{AR}{6z^2} \quad \text{Équation II.14}$$

Où  $A$  désigne la constante d'Hamaker,  $R$  le rayon de l'apex de la pointe et  $z$  la distance pointe-échantillon.

#### *(c) Forces de capillarité*

La présence d'un film d'eau en surface des échantillons à l'air ambiant génère la formation d'un ménisque entre l'échantillon sondé et la pointe AFM. Les forces de capillarité attractives découlant de ce phénomène dépendent de nombreux paramètres, tels que le caractère hydrophile du matériau observé [2], la rugosité de la surface considérée [3] ou encore la fréquence d'oscillation de la pointe [4]. Ces forces capillaires peuvent s'exprimer par l'Équation II.15 [5] :

$$F_{cap} = -\frac{4\pi R\gamma_{H_2O}\cos\theta}{1 + \frac{z}{d}} \quad \text{Équation II.15}$$

Avec  $R$  le rayon de l'apex de la pointe,  $\theta$  l'angle de contact du ménisque avec la surface,  $\gamma_{H_2O}$  la tension superficielle de l'eau,  $z$  la distance pointe-surface et  $d$  la profondeur de pénétration de la pointe dans le ménisque.

(d) Forces électrostatiques

Ces forces peuvent posséder de nombreuses origines différentes: présence d'ions, de porteurs de charges, ou de phénomènes de polarisation. Les champs de forces électrostatiques possèdent une portée pouvant atteindre plusieurs dizaines de nanomètres. Certains modes d'imagerie par AFM sont basés sur ces forces, notamment les modes KFM et EFM<sup>1</sup>. Ces forces dérivent de l'énergie capacitive entre la pointe et la surface et peuvent être exprimées par l'équation suivante :

$$F_{\text{électrique}} = -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} \Delta V^2 \quad \text{Équation II.16}$$

Avec  $C$  et  $\Delta V$  respectivement la capacité et la différence de potentiel entre la pointe et la surface.

(e) Forces magnétiques

Similaires aux forces électrostatiques en termes de portée, les forces magnétiques sont présentes pour des systèmes comportant des champs magnétiques. Les forces générées dérivent de l'énergie magnétique entre la sonde et la surface :

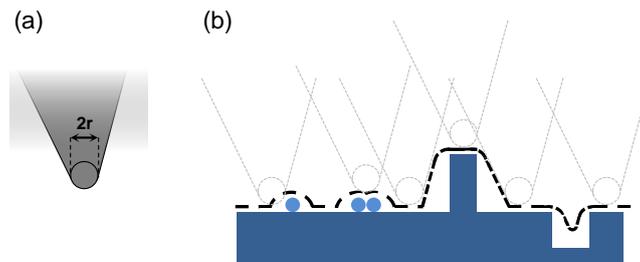
$$\vec{F}_{\text{magnétique}} = -\overrightarrow{\text{grad}} E_{\text{magnétique}} \text{ avec } E_{\text{magnétique}} = \vec{m} \cdot \vec{H} \quad \text{Équation II.17}$$

Où  $m$  est le moment magnétique de la pointe, et  $H$  le champ magnétique de fuite de l'échantillon.

II.2.1.3 Résolution

La résolution verticale ( $z$ ) de l'AFM détermine la plus petite variation d'épaisseur détectable. Cette résolution est limitée par l'électronique de l'AFM, justifiant son appellation de résolution électronique. Dans le cas du MultiMode® 8 de chez Bruker Nano Surface, la tension appliquée aux bornes du piézo-électrique ( $z$ ) peut être ajustée dans une gamme maximale de  $\pm 220$  V et est numérisées *via* un convertisseur 16 bits. L'élément piézo-électrique permet de couvrir une course maximale de 7  $\mu\text{m}$ . La résolution électronique en  $z$  est donc de  $\frac{7 \mu\text{m}}{2^{16}}$ , soit environ 1 angström. Il est possible de diminuer cette résolution en diminuant la course maximale de l'élément piézo-électrique, *i.e.* en diminuant l'amplitude de la gamme de tension appliquée.

La résolution latérale ( $xy$ ) est en pratique limitée par la convolution de la pointe AFM et de la surface de l'échantillon. Ce phénomène est représenté schématique sur la Figure II.4. Cette résolution dépend des caractéristiques géométriques de la pointe AFM. Elle est en règle générale de l'ordre de la dizaine de nanomètres pour des pointes standards. Une pointe de fort rayon de courbure contribuera à élargir les objets imagés, tandis qu'une pointe avec des demi-angles au sommet importants introduira une erreur sur la caractérisation de variations topographiques abruptes.



<sup>1</sup> EFM : Electric Force Microscopy

**Figure II.4 :** (a) Représentation schématique de l'apex d'une pointe AFM de rayon de courbure  $r$  et (b) tracé suivi par la pointe AFM en déplacement à la surface d'un échantillon aboutissant à la reproduction d'un profil erroné.

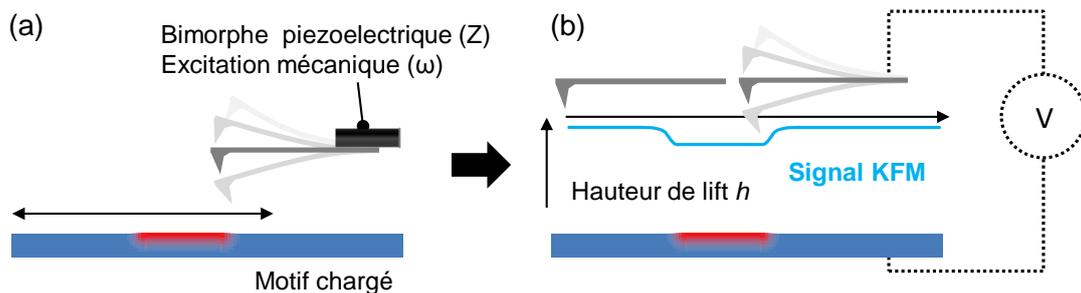
Les pointes utilisées pour les cartographies de topographies dans le cadre de nos travaux étaient constituées d'un bras de levier en silicium de 115  $\mu\text{m}$  de long et de 30  $\mu\text{m}$  de large, recouvert en face arrière d'une couche de 40 nm d'aluminium permettant d'augmenter la réflexion du laser utilisé pour la détection de l'oscillation (modèle RTESPA). Leur fréquence d'oscillation était typiquement de 300 kHz pour une constante de raideur de 40  $\text{N.m}^{-1}$ . Ces pointes possédaient une hauteur de 15-20  $\mu\text{m}$  avec des angles situés entre 15 et 25  $^\circ\text{C}$ . Ce type de géométrie nous a permis d'imager des assemblages de nanoparticules, sans défauts générés par des flancs peu abrupts. Le rayon de courbure de l'apex était en moyenne de 8 nm, permettant une imagerie de bonne qualité de la plupart des assemblages de nanoparticules.

### II.2.2 Cartographie de potentiel de surface par AM-KFM

Le mode AFM-KFM permet de réaliser des cartographies de potentiel de surface d'un échantillon. Ce mode d'imagerie a été utilisé dans le cadre de nos travaux pour caractériser les motifs de charges réalisés lors de l'étape d'injection.

#### II.2.2.1 Principe de fonctionnement

L'AM-KFM, dont la notation sera réduite à KFM dans le reste de ce manuscrit, est un mode électrique dérivé de l'AFM en mode tapping et basé sur un double passage de la pointe sur la surface de l'échantillon : pour chaque ligne scannée un premier passage en mode tapping classique est réalisé afin de relever la topographie (Figure II.5.a), puis un second passage permet d'obtenir les variations de potentiel de surface (Figure II.5.b).



**Figure II.5 :** (a) Représentation schématique d'un relevé de topographie en mode tapping à une fréquence d'excitation mécanique proche de la fréquence de résonance et (b) second passage à une hauteur de lift  $h$  couplée à une excitation électrique de la pointe avec  $V = V_{DC} + V_{AC} \cdot \sin(\omega \cdot t)$  permettant de réaliser la mesure KFM.

Lors de ce second passage, l'excitation mécanique de la pointe est stoppée, tandis que cette dernière est relevée à une hauteur de lift  $h$  d'environ quelques dizaines de nanomètres et déplacée en reproduisant les variations topographiques relevées lors du premier passage. L'augmentation de la

distance pointe-échantillon de  $h$  permet d'envisager une discrimination des forces exercées sur la pointe en fonction de leur portée, en faisant l'approximation que les forces électriques ont une portée suffisante pour interagir avec la pointe tandis que les autres forces possèdent des intensités suffisamment faibles pour être négligées. Cette approximation peut-être plus ou moins acceptable suivant les échantillons caractérisés. Par exemple une forte variation topographique de la surface influencera les mesures par KFM. Une connaissance rigoureuse du fonctionnement de la mesure KFM est donc nécessaire afin de pouvoir effectuer une analyse critique des résultats obtenus. Durant le second passage, une tension  $V$  est appliquée sur la pointe en déplacement. Cette tension est la somme d'une composante continue  $V_{DC}$  et d'une composante alternative  $V_{AC}$  de pulsation  $\omega$ , identique à la pulsation mécanique précédemment utilisée.

### II.2.2.2 Théorie de la mesure

Le système pointe-surface peut être modélisé électriquement par une capacité possédant une énergie  $U$  vérifiant l'équation :

$$U = \frac{1}{2} C \Delta V^2 \quad \text{Équation II.18}$$

Avec  $C$  la capacité formée par le système pointe-surface et  $\Delta V$  la différence de potentiel entre les deux.

La force s'exerçant sur la pointe dérive de la variation de  $U$  par rapport à la distance pointe-surface, soit :

$$F_{\text{électrique}} = -\frac{\partial U}{\partial z} = -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} \Delta V^2 \quad \text{Équation II.19}$$

Nous retrouvons ici l'expression établie au cours du paragraphe II.2.1.2 (cf. Équation II.16).

Sous application de l'excitation électrique  $V_{exc} = V_{DC} + V_{AC} \sin(\omega.t)$ , la différence de potentiel  $\Delta V$  peut être exprimé par la somme de deux composantes :

$$\Delta V = V_{\text{pointe}} - V_{\text{échantillon}} \quad \text{Équation II.20}$$

avec

$$V_{\text{pointe}} = V_{exc} + \frac{\Phi_{\text{pointe}}}{e} \quad \text{Équation II.21}$$

et

$$V_{\text{échantillon}} = V_{\text{charge}} + \frac{\Phi_{\text{échantillon}}}{e} \quad \text{Équation II.22}$$

où  $\Phi_{\text{pointe}}$  et  $\Phi_{\text{échantillon}}$  sont les travaux de sorties à l'air respectivement de la pointe et de l'échantillon, divisé par  $e$  la charge de l'électron et  $V_{\text{charge}}$  est le potentiel de surface des motifs de charges. C'est précisément cette valeur que la mesure KFM vise à identifier.

Par intégration des équations précédentes dans l'Équation II.19, il vient :

$$F_{\text{électrique}} = -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} \left( (V_{DC} + V_{CPD} - V_{\text{charge}}) + V_{AC} \sin(\omega.t) \right)^2 \quad \text{Équation II.23}$$

avec

$$V_{CPD} = \frac{\Phi_{\text{pointe}} - \Phi_{\text{échantillon}}}{e} \quad \text{Équation II.24}$$

Dans la littérature, les travaux de sortie des matériaux sont typiquement déterminés par rapport au niveau du vide. La mesure par KFM étant effectuée à l'air ambiant, ces valeurs sont inutilisables dans notre cas. Cependant, ceci n'impact aucunement la mesure par KFM, car la connaissance exacte

de la différence de travaux de sortie n'est pas requise pour estimer le potentiel de surface des motifs de charges, comme nous le verrons dans la suite de ce paragraphe.

Par développement de l'Équation II.23, la force peut être séparée en trois composantes :

$$F_{DC} = -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial Z} \left( (V_{DC} - V_{charge} + V_{CPD})^2 + \frac{1}{2} V_{AC}^2 \right) \quad \text{Équation II.25}$$

$$F_{\omega} = \frac{\partial C}{\partial Z} \left( (V_{DC} - V_{charge} + V_{CPD}) \cdot V_{AC} \cdot \sin(\omega \cdot t) \right) \quad \text{Équation II.26}$$

$$F_{2\omega} = +\frac{1}{4} \frac{\partial C}{\partial Z} (V_{AC}^2 \cdot \cos(2\omega \cdot t)) \quad \text{Équation II.27}$$

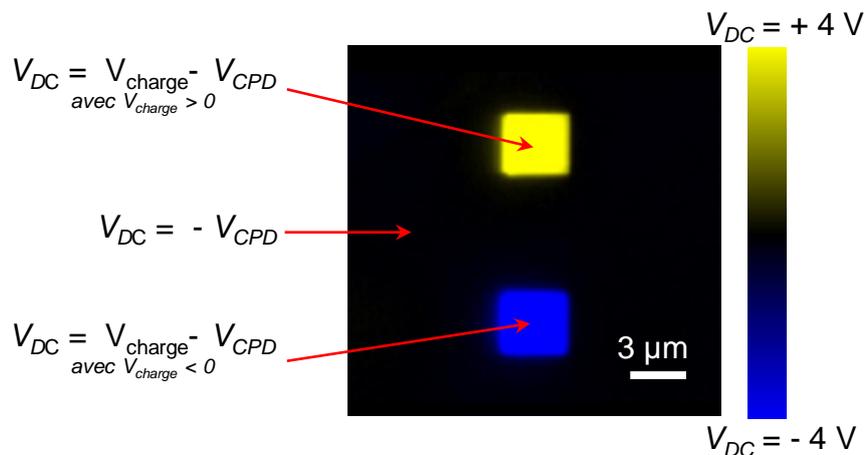
La composante  $F_{DC}$  induit une déflexion statique du bras de levier, tandis que les deux autres composantes induisent des oscillations à la fréquence de travail et à sa seconde harmonique respectivement. La composante  $F_{2\omega}$  n'induit qu'une très faible oscillation du bras de levier à la pulsation  $\omega$  et sera donc négligée, tandis que la composante  $F_{\omega}$  contribue de manière prépondérante à l'oscillation de la pointe car sa pulsation ( $\omega$ ) est proche de la pulsation de résonance de la pointe.

On remarque dans l'expression de l'Équation II.26 que la composante  $F_{\omega}$  peut être annulée dans le cas où la condition suivante est vérifiée :

$$V_{DC} = V_{charge} - V_{CPD} \quad \text{Équation II.28}$$

Ce phénomène est au cœur de la mesure KFM : la détermination du potentiel de surface est basée sur l'annulation de la composante alternative  $F_{\omega}$  de la force électrique par ajustement de la valeur de  $V_{DC}$ . Dans le cas où la surface ne comporte pas de motifs de charges,  $V_{charge} = 0$  et  $V_{DC} = -V_{CPD}$ , tandis qu'en cas de présence d'un motif de charge,  $V_{DC}$  vérifie l'Équation II.28. Une cartographie de potentiel de surface d'un échantillon scanné est réalisée par association à chaque position de pointe de la valeur  $V_{DC}$  correspondante.

La Figure II.6 présente une cartographie de potentiel de surface par KFM typique réalisée sur une surface présentant deux motifs de charges carrés de  $3 \mu\text{m}$  de côté.



**Figure II.6 :** Cartographie de potentiel de surface par KFM de deux carrés de charges de  $3 \mu\text{m}$ , le carré supérieur est chargé positivement et possède un potentiel de surface de  $+4 \text{ V}$ , le carré inférieur est chargé négativement et possède un potentiel de surface de  $-4 \text{ V}$ .

En dehors des motifs de charges,  $V_{DC}$  est constant et  $V_{DC} = -V_{CPD}$ . Cette valeur de  $V_{DC}$  est arbitrairement choisie comme référence, la couleur noire lui est ici associée. Le motif de charges supérieur est chargé positivement. Lors de la mesure,  $V_{DC}$  doit être ajusté par rapport à sa valeur de référence afin de vérifier l'Équation II.28, avec  $V_{charge} > 0$ .  **$V_{charge}$  est ensuite obtenu par soustraction de la valeur de  $V_{DC}$  à l'intérieur du motif de charges à  $V_{DC}$  en dehors des motifs de charges.** Cette mesure relative permet de s'affranchir de la valeur de  $V_{CPD}$  pour déterminer  $V_{charge}$ .

### II.2.2.3 Effet de moyennage par KFM

La théorie de la mesure présentée au cours du paragraphe précédent repose sur une modélisation électrique de l'interaction entre l'apex de la pointe et la surface par une capacité  $C$ , d'énergie  $U$  (cf. Équation II.18). Expérimentalement, cette capacité est parasitée par l'interaction entre le cône de la pointe et son bras de levier avec la surface de l'échantillon, se traduisant par l'apparition de multiples capacités parasites. De fait, la capacité réelle associée au KFM correspond à la somme pondérée des capacités entre le cône, le bas de levier, l'apex de la pointe et la surface de l'échantillon. Le signal mesuré par KFM est donc entaché d'une erreur correspond à un moyennage issu de ces capacités parasites, et génère une estimation faussée de la valeur du potentiel de surface mesuré. L'impact des capacités parasites dépend fortement de la hauteur de lift ainsi que de la morphologie de la pointe utilisée. L'augmentation de la hauteur de lift traduit une augmentation de l'effet de moyennage [6].

Afin de s'affranchir de la dépendance des capacités parasites avec la hauteur de lift, nos caractérisations de potentiel de surface ont été systématiquement réalisées avec une hauteur de lift de 20 nm. Dans le cadre de nos travaux nous effectuons une mesure du potentiel de surface de motifs de charges entourés de zones non chargées. Le moyennage aboutit à **une sous-estimation du potentiel de surface des motifs de charges mesuré par KFM.**

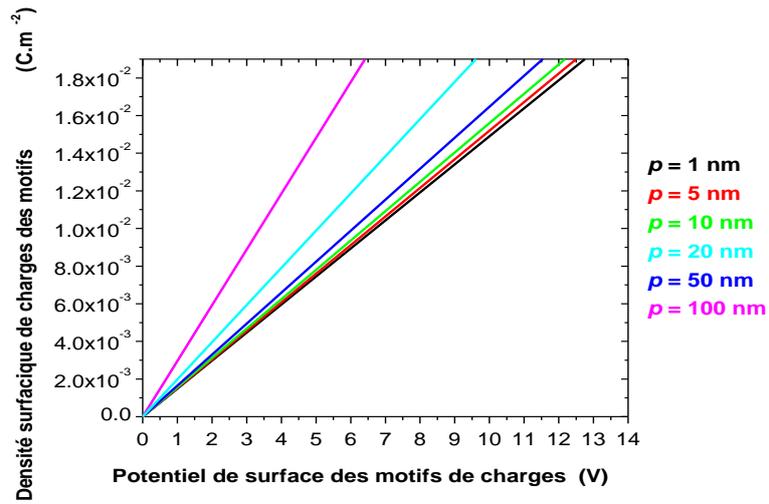
### II.2.2.4 Conversion du potentiel de surface en densité surfacique de charges

Dans le cadre de la nanoxérographie par AFM, l'assemblage dirigé des nanoparticules colloïdales s'effectue par interaction électrostatique de ces dernières avec le champ électrique émanant des motifs de charges. Afin de pouvoir quantifier les forces d'assemblage générées sur les nanoparticules, il est fondamental de connaître la quantité de charges présente au sein des motifs. Cependant, dans le cas de la mesure par KFM, les motifs de charges sont caractérisés par lecture d'un potentiel de surface altéré par la présence de capacités parasites. La conversion du potentiel de surface relevé par KFM en quantité réelle de charges contenues dans les motifs est délicate.

Des travaux précédemment réalisés au sein de notre équipe en collaboration avec l'IEMN<sup>1</sup> ont permis de convertir les valeurs de potentiel de surface en densité surfacique de charges réelle [7]. Cette conversion est basée sur une modélisation du système pointe-échantillon en prenant en compte les effets de capacité parasites, couplée à des simulations numériques réalisées sous COMSOL. Suivant ce principe, des abaques ont été conçus permettant de traduire les potentiels de surface en densité surfacique réelle en fonction de la profondeur théorique d'injection des charges, de la hauteur de lift et des dimensions des motifs de charges. Un exemple d'abaque est présenté en Figure II.7, utilisable dans le cas d'un motif circulaire de 1  $\mu\text{m}$  diamètre imagé par KFM avec une hauteur de lift de 60 nm.

---

<sup>1</sup> Institut d'Électronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie



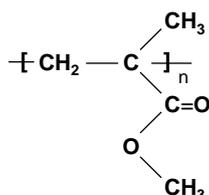
**Figure II.7 :** Variation de la densité surfacique de charges d'un motif de  $1 \mu\text{m}$  en fonction du potentiel de surface relevé en KFM à une hauteur de lift de 60 nm pour différentes profondeurs théoriques  $p$  d'injection de charges.

## II.3 Injection de charges dans un film mince de PMMA : réalisation d'un électret

Durant l'étape d'injection du protocole de nanoxérographie par AFM, un substrat électret comportant des motifs de charges localisés est réalisé par application d'une polarisation entre une pointe conductrice AFM et une fine couche de PMMA. Après une brève présentation des phénomènes physiques attribués à l'injection de charges lors de la formation de l'électret, nous détaillerons les différents leviers expérimentaux permettant de contrôler l'injection de motifs de charges par AFM. Quelques exemples typiques de motifs de charges réalisés au cours de nos travaux seront exposés. Nous terminerons par une étude de la rétention des charges injectées dans différents milieux.

### II.3.1 L'électret polymère choisi : le PolyMéthylMéthAcrylate (PMMA)

Le PMMA est un polymère organique, également connu sous le nom de Plexiglas, couramment utilisé dans les processus de photo-lithographie en tant que résine photosensible. La structure du polymère, présentée sur la Figure II.8, est constituée d'un enchevêtrement de chaînes de milliers de monomères. Le nombre moyen de monomères par chaîne détermine le poids moléculaire du PMMA.



**Figure II.8 :** Schéma de la synthèse radicalaire du PMMA.

Le PMMA employé dans le cadre de nos travaux avait un poids moléculaire de 996 K. La poudre de PMMA a été dissoute dans du MIBK<sup>1</sup> à une concentration de 20 g.L<sup>-1</sup>. Nos substrats étaient composés d'une couche de 100 nm de PMMA obtenue par dépôt à la tournette sur un wafer de silicium de 375 μm d'épaisseur et dopé P à 10<sup>16</sup> atomes.cm<sup>-3</sup>.

L'application localisée d'un champ électrique sur une fine couche de PMMA aboutit à la formation d'un électret. Pour des couches de plusieurs micromètres d'épaisseur, la caractérisation du courant de décharge générée par stimulation thermique permet d'accéder à des caractérisations approfondies des charges injectées : type de charges [8], énergie d'activation [9], distribution au sein de l'électret[10]. Cependant cette technique ne peut s'appliquer pour des couches de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur. Certains phénomènes sont cependant usuellement avancés afin d'explicitier les résultats obtenus [11] :

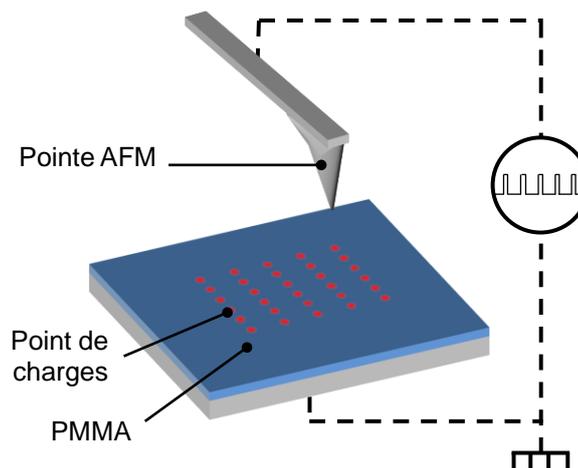
- La polarisation électronique issue d'une déformation du nuage d'électrons négatif des atomes par rapport à leur noyau positif.

<sup>1</sup> MIBK : Methyl IsoButyl Kétone

- La polarisation ionique issue du mouvement d'espèces ioniques au sein de la couche de PMMA. Une accumulation d'ions d'une même espèce dans un espace confiné induit une augmentation de la densité volumique de charge.
- La polarisation d'orientation issue d'un alignement des moments dipolaires des monomères de PMMA en regard du champ électrique appliqué.
- La polarisation par charge espace, découlant d'une introduction dans le PMMA de porteurs de charges réels (électrons, trous, ions), qui sont piégés sur des défauts structuraux ou impuretés. Ces espèces portent le nom d'homo-charges dans le cas où leur polarité est identique à celle de l'électrode adjacente, et d'hétéro-charges dans le cas contraire.

### II.3.2 Protocole d'injection de charges

Notre protocole d'injection de charges consistait en l'application de pulses de tension entre une pointe AFM conductrice et une couche de 100 nm de PMMA (Figure II.9).



**Figure II.9 :** Représentation schématique de l'injection d'un motif de charges dans une fine couche de PMMA par application de pulses de tension entre une pointe AFM conductrice et le substrat.

Le déplacement contrôlé de la pointe AFM couplé à l'application de pulses de tension a permis d'injecter une série de points de charges sur une surface déterminée. Chaque pulse de tension a participé à l'injection localisée d'un point de charges dans la couche de PMMA. Le contrôle du déplacement de la pointe AFM a permis d'injecter des motifs de charges de géométrie complexe, constitués d'un ensemble de points de charges. Le déplacement de la pointe ainsi que l'application de la tension d'injection ont été contrôlés par exécution d'un script au format DLL<sup>1</sup> depuis le logiciel de contrôle de l'AFM. Ces scripts ont été élaborés à l'aide de la bibliothèque de fonctions fournie par Bruker Nano Surface. Un ensemble de logiciels développé au sein de l'équipe ont permis de convertir une image informatique N&B en script d'injection. Soulignons que le dispositif "close-loop" du Dimension Icon® réalise une correction de l'hystérésis ainsi que des effets de non linéarité de la réponse du scanner piézoélectrique XYZ. Ces corrections ont permis l'injection de motifs de charges de géométrie complexe avec une grande fidélité en regard de l'image informatique d'origine.

<sup>1</sup> Dynamic Link Library

La quantité de charges injectées dans un motif ainsi que les dimensions des points de charges sont contrôlées par différents leviers expérimentaux : l'amplitude, la durée et le nombre de pulses de tension, l'épaisseur de la couche de PMMA et la réduction de *setpoint* appliquée sur la pointe lors de l'injection[12][13]. Dans le cadre de nos études, une réduction de 80 % du *setpoint* a été appliquée tout au long du déplacement de la pointe AFM afin d'obtenir des distances pointe-échantillon lors de l'injection équivalentes quelles que soient les amplitudes de tension appliquées [13]. Les tensions des pulses ont été typiquement variées de -80 à +80 V. Le champ électrique généré au sein d'une couche de 100 nm de PMMA a typiquement atteint quelques  $10^8 \text{ V.m}^{-1}$ .

### II.3.3 Contrôle des caractéristiques des motifs de charges

Les motifs de charges étaient constitués d'un ensemble de points de charges injectés par application de pulses de tension entre une pointe AFM en mouvement et la fine couche de PMMA. La surface recouverte par les points de charges a déterminé la géométrie des motifs, tandis que la densité de points de charges et la quantité de charges injectées en chaque point ont déterminé la charge totale des motifs.

#### II.3.3.1 Contrôle de la répartition des points de charges

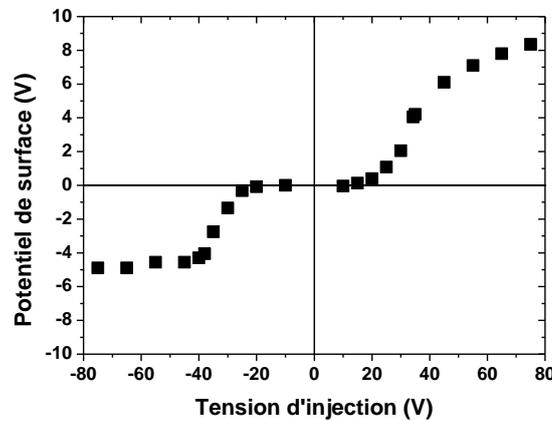
Dans le cadre de nos travaux, la répartition des points de charges, c'est-à-dire la surface recouverte par les points de charges et leur densité, a été contrôlée par deux méthodes : (i) par déplacement continu de la pointe AFM en mode tapping couplé à l'application continue de pulses de tension ou (ii) par déplacement séquentiel de la pointe AFM avec application discrète de pulses de tension à chaque arrêt. Dans le premier cas, la distance centre à centre des points de charges (**le pas d'injection**) a été contrôlée par ajustement de deux leviers expérimentaux : la fréquence d'injection des pulses corrélée à la vitesse de déplacement de la pointe. Sauf mention contraire dans le reste de ce manuscrit, les injections par déplacement continu de la pointe AFM ont été réalisées par application de pulses de 1 ms à 50 Hz avec une vitesse de déplacement de la pointe de  $10 \mu\text{m.s}^{-1}$ , correspondant à un pas d'injection de 200 nm. Cette méthode d'injection a principalement été utilisée pour la réalisation de motifs avec une forte densité de points de charges et a permis d'obtenir des assemblages homogènes de nanoparticules. Pour cette méthode, une réduction de 80% du *setpoint* a été appliquée durant l'ensemble du déplacement de la pointe AFM. Pour la seconde méthode, le pas d'injection correspond à la distance parcourue par la pointe entre deux points d'arrêt consécutifs. La réduction de 80 % du *setpoint* a été appliquée uniquement lors de l'application des pulses de tension. Cette méthode d'injection a permis d'obtenir un contrôle plus fin de la densité des points de charges et de la quantité de charges injectée en chaque point, au prix d'une durée d'injection plus importante. Elle sera plus amplement détaillée au cours du chapitre IV.

#### II.3.3.2 Contrôle de la quantité de charges injectées

Comme au cours du paragraphe II.3.2, la quantité de charges injectées au sein d'un motif peut être ajustée par de nombreux leviers expérimentaux. L'effet de quelques-uns de ces leviers est détaillé dans les paragraphes suivants.

- Effet de l'amplitude des pulses de tension

La Figure II.10 présente la variation du potentiel de surface d'un motif de charges en fonction de l'amplitude des pulses de tension. Le motif de charges était constitué d'un carré de 5  $\mu\text{m}$  injecté par application de pulses de 1 ms à 50 Hz sur une pointe AFM se déplaçant en continue à 10  $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  pour des pulses variant de -75 V à +75 V. A l'issue de l'injection, le potentiel de surface du motif a été mesuré par par KFM.



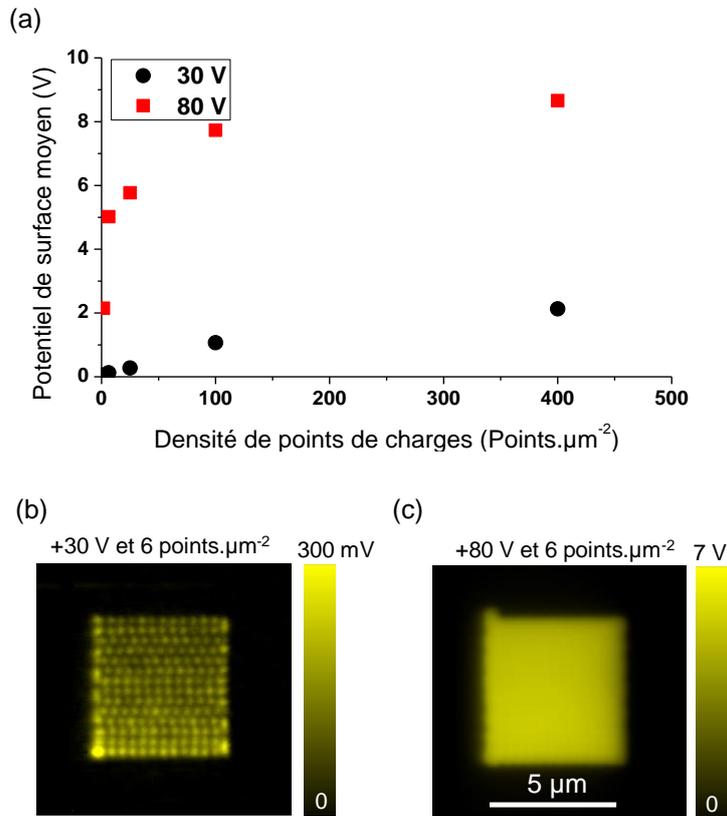
**Figure II.10 :** Variation du potentiel de surface de motifs carrés de 5  $\mu\text{m}$  pour différentes tensions d'injection de pulses de 1 ms appliqués à 50 Hz sur une couche de PMMA de 100 nm.

Nous constatons la présence de seuils de tension devant être dépassés pour obtenir une injection de charges ( $V_{\text{seuil}} = +14$  et  $-10$  V). Ces seuils sont attribués à la tension nécessaire pour générer une force électrostatique permettant de déplacer un ion hydraté jusqu'à la surface ou dans le polymère [14] ou encore aux tensions nécessaires à une transition des électrons ou des trous entre la pointe et la surface par effet de champ. Au-delà des seuils, la valeur absolue du potentiel de surface des motifs de charges augmente lorsque l'amplitude des pulses de tension augmente. La variation non linéaire observée exclut une équivalence du système pointe AFM-PMMA avec un modèle capacitif simple. Une saturation de l'injection apparaît pour des pulses de tension de forte amplitude, mettant en évidence une saturation des mécanismes de polarisation présentés au cours du paragraphe II.3.1. Une dissymétrie de l'injection de charges est observée pour des valeurs absolues de tension d'injection supérieures à  $V_{\text{diss}} = 45$  V : les potentiels de surface des motifs positifs relevés sont supérieurs à ceux des motifs négatifs. La valeur de  $V_{\text{diss}}$  s'est avérée variable au cours de nos expérimentations, en particulier dans le cas de changement de la température et du taux d'humidité ambiant. Cette dissymétrie est rapportée à plusieurs reprises dans la littérature [15][16]. Knorr *et al.* l'imputent à une dissymétrie d'interaction entre la surface de PMMA et les ions positifs et négatifs présents dans le film d'eau [14]. Cette dissymétrie peut s'inverser en fonction du taux d'humidité ambiant et du caractère hydrophobe de la surface [17]. Une origine ionique de la dissymétrie permettrait de justifier sa forte dépendance au taux d'humidité ambiante. Mc Carty et Whitesides avancent l'hypothèse d'une séparation des ions hydroxydes à l'interface constituée par le polymère et la fine couche d'eau adsorbée en surface à l'air ambiant [18]. La présence d'ions pourrait dès lors favoriser le piégeage de charges spécifiques, le type de charges favorisées dépendant des conditions environnementales.

- Effet de la densité des points de charges

La Figure II.11 présente la variation du potentiel de surface de motifs carrés de 5  $\mu\text{m}$  en fonction de la densité de points de charges. Une forte densité de points de charges a été obtenue par diminution du pas d'injection, et inversement pour une faible densité de points de charges. Deux séries

de motifs ont été injectées par application de pulses de 1 ms à 50 Hz à des tensions de +80 V et +30 V aboutissant respectivement à des motifs fortement et faiblement chargés. Pour chaque série, le pas d'injection a été varié de 50 nm à 800 nm par ajustement de la vitesse de déplacement de la pointe AFM de  $2,5 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  à  $40 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . La densité de points de charges obtenue a varié de 400 points. $\mu\text{m}^{-2}$  pour un pas de 50 nm à 2 points. $\mu\text{m}^{-2}$  pour un pas de 800 nm. Après injection, le potentiel de surface moyen des motifs a été mesuré par KFM avec une hauteur de lift de 20 nm.

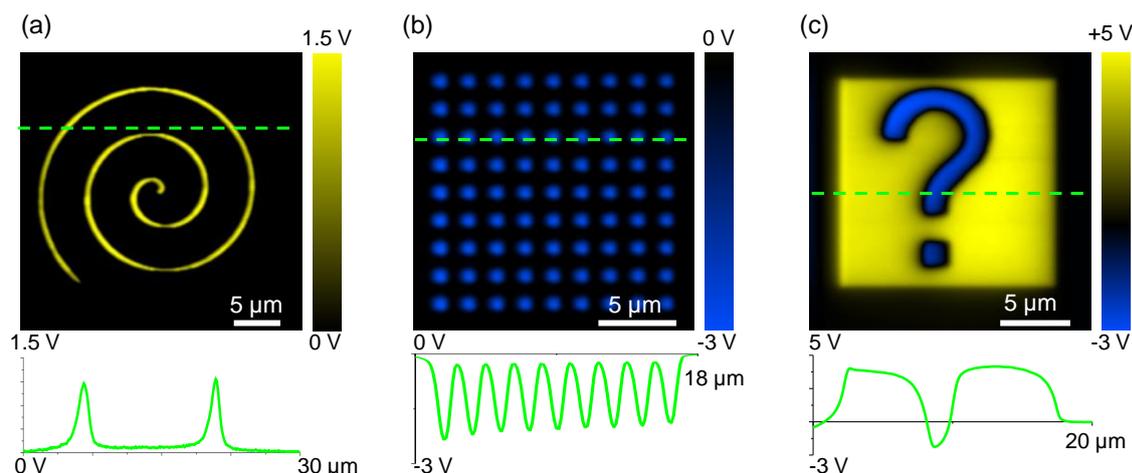


**Figure II.11 :** (a) Variation du potentiel de surface moyen de motifs de charges en fonction de la densité de points de charges, (b) et (c) cartographies de potentiel de surface par KFM de motifs avec une densité de 6 points. $\mu\text{m}^{-2}$  injectés à des tensions de +80 V et +30 V.

Une augmentation du potentiel de surface moyen de 95 % (75 %) est observée pour des tensions de +30 V (+80 V) entre des densités de 2 points. $\mu\text{m}^{-2}$  et 400 points. $\mu\text{m}^{-2}$ . La variation non linéaire et l'apparition d'un plateau pour de fortes densités de points de charges mettent en évidence une saturation des mécanismes d'injection présentés au cours du chapitre I. La Figure II.11.b révèle que les points de charges sont distinctement identifiables sur la cartographie de potentiel de surface par KFM pour une tension de +30 V à 6 points. $\mu\text{m}^{-2}$  de densité. Le même motif apparaît homogène pour une tension de 80 V (Figure II.11.c). Ce phénomène est attribuable à une diffusion des charges plus importante pour des points fortement chargés.

### II.3.4 Exemples de motifs de charges

Des exemples de cartographies de potentiel de surface par KFM de divers motifs de charges injectés avec le Dimension Icon® au cours de nos travaux sont présentés en Figure II.12.



**Figure II.12 :** Cartographies de potentiel de surface par KFM (a) d'un motif de charges positif en forme de spirale de  $22,5 \mu\text{m}$  de diamètre, (b) d'un réseau de  $9 \times 9$  points de charges négatifs espacés de  $1,8 \mu\text{m}$  et (c) d'un motif de charges résultant d'une double injection et composé d'un point d'interrogation négatif inscrit dans un carré positif de  $18 \mu\text{m}$ .

La Figure II.12.a présente un motif de charges en forme de spirale de  $22,5 \mu\text{m}$  de diamètre. L'injection a été réalisée en **8 minutes** par application de pulses de  $+50 \text{ V}$ . Le potentiel de surface du motif est de  $1,21 \text{ V}$  avec une largeur à mi-hauteur de  $1,3 \mu\text{m}$ . La reproduction fidèle de la spirale met en évidence l'efficacité de la correction apportée par dispositif "close-loop" de cet AFM.

La Figure II.12.b présente un réseau de  $9 \times 9$  points de charges négatifs espacés de  $1,8 \mu\text{m}$ . L'injection a été réalisée par application de pulses de  $+80 \text{ V}$ , pour une durée totale de **quelques dizaines de secondes**. Le potentiel de surface moyen des points de charges est  $-2,8 \text{ V}$  pour une largeur à mi-hauteur de  $850 \text{ nm}$ . Ces motifs sont particulièrement adaptés pour l'assemblage de réseaux de nanoparticules individuelles ou d'amas de nanoparticules. Plus de détails seront apportés sur ces assemblages au cours du prochain chapitre.

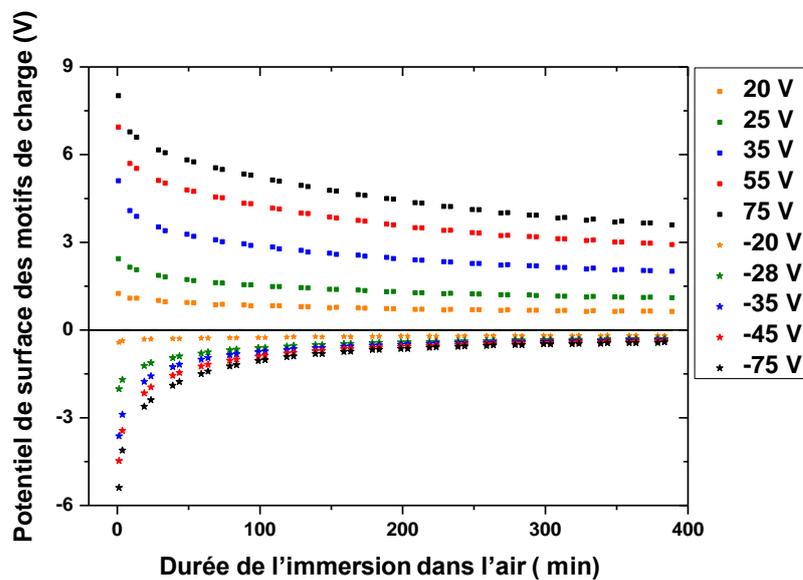
La Figure II.12.c présente un motif de charges comportant deux zones de polarité opposées. Un tel motif de charges permet d'envisager l'assemblage de deux populations colloïdales sur un motif de charges unique. La réalisation de ces assemblages binaires sera détaillée au cours du prochain chapitre. Ce motif de charges a été obtenu par injection dans un premier temps d'un carré positif de  $18 \mu\text{m}$  à  $+75 \text{ V}$ . Dans un second temps, un point d'interrogation négatif a été injecté dans le carré par application de pulses de  $-75 \text{ V}$ . L'injection a duré au total **11 minutes**. Le carré positif présente un potentiel de surface de  $5 \text{ V}$  tandis que celui du point d'interrogation est de  $-2,25 \text{ V}$ . Cette observation révèle que l'injection de charges négatives ne s'est pas limitée à une neutralisation des charges positives précédemment injectées dans le carré, mais permet bien d'obtenir une densité surfacique de charges négatives.

Le très large éventail de motifs réalisables permet de diversifier les applications des assemblages réalisés. L'ensemble de ces motifs de charges ont été réalisés en des temps très courts, permettant de limiter les phénomènes de diffusions et de pertes de charges. Ces phénomènes et leur impact sur l'assemblage dirigé de nanoparticules colloïdales seront plus amplement détaillés au cours des paragraphes suivants.

### II.3.5 La rétention de charges injectées dans une fine couche de PMMA

L'injection de charges dans une fine couche de PMMA aboutit à la formation d'un motif de charges à travers différents mécanismes de polarisation présentés au cours du paragraphe II.3.1. Sous l'effet de l'agitation thermique [8] ou d'échanges avec le milieu environnant [18], des mécanismes de dépolarisation [19], de diffusion [20] ou de perte de charges [21] s'opèrent au sein des motifs. L'intensité de ces mécanismes détermine l'évolution temporelle des motifs de charges et fixe les limites d'un matériau en tant qu'électret.

Une étude de la décroissance temporelle à l'air ambiant du potentiel de surface de motifs de charges inscrits sur couche de 100 nm de PMMA est présentée sur la Figure II.13.



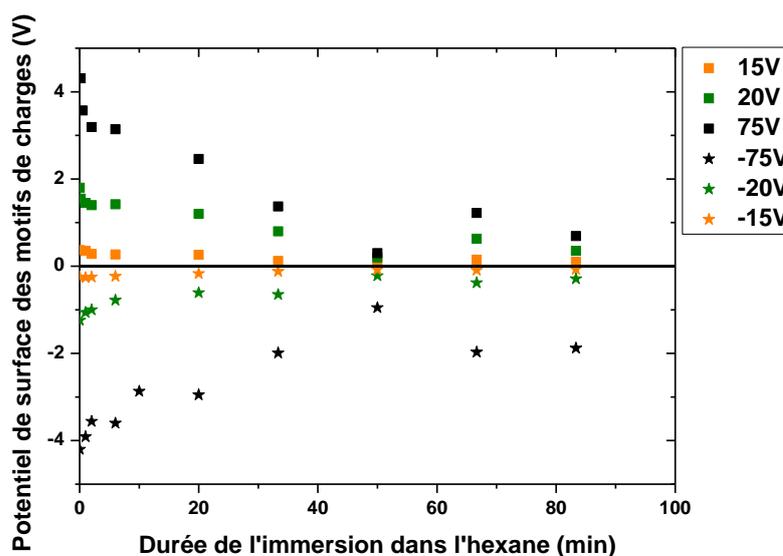
**Figure II.13 :** Variation du potentiel de surface d'une ligne de charges de 7 μm injectée par AFM dans une couche de PMMA de 100 nm en fonction de la durée d'immersion dans l'air ambiant pour différentes tensions d'injection.

Pour cette étude, nous avons mesuré l'évolution temporelle du potentiel de surface de lignes de 7 μm de long injectées avec des tensions s'échelonnant de +75 à -75 V à température ambiante sur une durée de 6 heures. Une décroissance lente du potentiel de surface est observée dans le temps. Dans le cas d'une injection à +75 V, le potentiel de surface initial de 8,75 V diminue de 70 % en une heure, tandis que pour une injection à -75 V la diminution du potentiel de surface initial de -6,3 V n'est que de 30 %. Cette diminution de potentiel de surface peut être approximée par une loi en puissance négative de type  $V(t) = A.t^{-B}$ , où t est le temps écoulé, et A et B des constantes [16]. Le Tableau II.1 ci-dessous résume les valeurs correspondantes de A et B pour les courbes de la Figure II.13.

	+75 V	+55 V	+35 V	+35 V	+20 V	-20 V	-28 V	-35 V	-45 V	-75 V
A	8,75	7,5	5,4	2,67	1,36	-0,45	-2,37	-4,22	-5,19	-6,28
B	-0,13	-0,13	-0,15	-0,13	-0,11	-0,13	-0,3	-0,38	-0,39	-0,39

**Tableau II.1 :** Paramètres A et B des courbes de tendance  $V(t) = A.t^{-B}$  correspondant aux courbes de potentiel de surface de la Figure II.13.

Les valeurs absolues de A sont toujours supérieures pour des impulsions de tension positives à celles obtenues pour des impulsions de tension négatives, indiquant qu'initialement les motifs positifs sont plus chargés que les motifs négatifs, quelle que soit la tension d'impulsion considérée. De plus, le coefficient B est toujours supérieur pour les motifs négatifs que pour les motifs positifs, **indiquant que la rétention des charges positives est supérieure à la rétention des charges négatives**. Les forts temps de rétention établis au cours de cette étude ainsi que les valeurs finales des potentiels de surface mettent en évidence les excellentes caractéristiques du PMMA en tant qu'électret. Ces caractéristiques sont néanmoins dépendantes de la nature de l'environnement au contact des motifs de charges. Le résultat de notre étude de la décroissance de charges lors d'une immersion dans de l'hexane pur est présenté en Figure II.14.



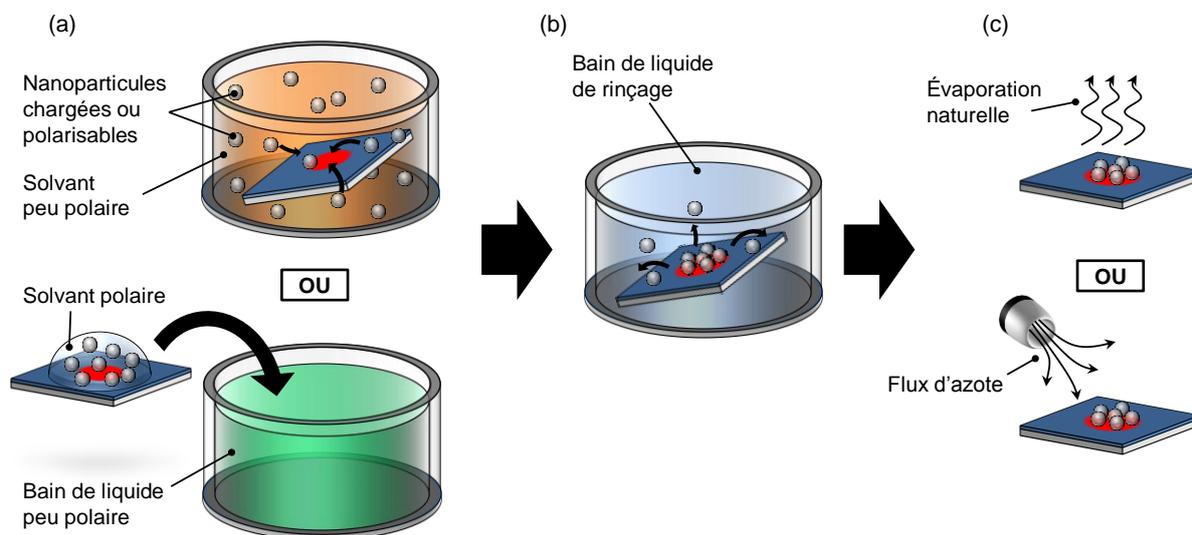
**Figure II.14 :** Variation du potentiel de surface d'une ligne de charges de 7  $\mu\text{m}$  en fonction de la durée de l'immersion dans de l'hexane pur pour différentes tensions d'injection.

Plusieurs échantillons comportant des motifs de charges identiques à l'étude précédente ont été immergés pendant des temps différents dans de l'hexane pur. Après immersion, les potentiels de surfaces des motifs de charges ont été relevés par KFM à l'air après séchage. Après seulement une seconde d'immersion, on observe un écrantage instantané du potentiel de surface des motifs de charges pouvant atteindre jusqu'à 30 % dans le cas d'une injection à -75 V. Après une heure d'immersion, cette diminution atteint 86 % de moyenne, quelle que soit la tension d'injection. Comparativement aux résultats obtenus à l'air, la Figure II.14 met en évidence une décroissance de charges plus rapide pour une immersion dans l'hexane. Ce phénomène est entre autre attribuable à une recombinaison des charges des motifs avec le milieu environnemental conditionnée par la polarité du

milieu. Ainsi une plus forte décroissance est attendu dans le cas d'une immersion dans l'hexane plus polaire que l'air ( $\epsilon_{\text{hexane}} = 1,89$ ,  $\epsilon_{\text{air}} \approx 1$ ). Notons toutefois que la faible valeur de la constante diélectrique de l'hexane en fait l'un des milieux liquide parmi les plus favorables pour la rétention des charges des motifs. Comparativement, des travaux précédemment menés au sein de l'équipe sur l'impact d'une immersion en milieu aqueux ( $\epsilon_{\text{eau}} = 80,4$ ) ont permis de mettre en évidence une décroissance 88 % du potentiel de surface des motifs de charges après seulement 2 minutes d'immersion [12]. Cette forte décroissance des charges pour des milieux fortement polaire peut être un facteur limitant l'assemblage de nanoparticules colloïdales sur les motifs de charges. Le choix de la polarité des solvants des dispersions colloïdales lors de l'élaboration d'un protocole de nanoxérographie par AFM doit être judicieux, notamment en prévision de développements successifs des motifs de charges dans différentes dispersions colloïdales : le potentiel de surface résiduel après le premier développement doit être suffisamment important pour permettre l'assemblage des nanoparticules lors du second.

## II.4 Développement de motifs de charges dans une dispersion colloïdale

C'est au cours de l'étape de développement que les nanoparticules colloïdales chargées et/ou polarisables sont piégées sur les motifs de charges. Une adaptation de cette étape en fonction de la polarité du solvant de la dispersion colloïdale employée est présentée sur la Figure II.15.



**Figure II.15 :** (a) Représentation schématique du développement d'un motif de charges dans une dispersion de nanoparticules colloïdales de solvant peu polaire (haut) ou incubation d'une goutte de dispersion colloïdale de solvant polaire suivie d'un développement dans un bain de liquide peu polaire (bas), (b) phase facultative de rinçage permettant d'augmenter la sélectivité d'assemblage des nanoparticules et (c) évaporation du solvant à l'air ambiant ou assistée par flux d'azote.

Dans le cas de nanoparticules dispersées dans un solvant peu polaire, le piégeage électrostatique de nanoparticules sur les motifs de charges s'effectue par développement dans une dispersion colloïdale. Cependant, dans le cas de nanoparticules dispersées dans un solvant polaire, le champ électrique émis par les motifs de charges est fortement écranté par le solvant, empêchant un piégeage des nanoparticules. Une solution permettant de contourner ce phénomène limitant a été développée au sein de l'équipe lors des travaux de thèse d'E. Palleau [13]. Dans ce cas, le protocole expérimental est modifié afin de réaliser en premier lieu une incubation d'une goutte de dispersion colloïdale sur les motifs de charges suivie d'un développement dans un bain de liquide peu polaire. Au cours du développement, le changement de la constante diélectrique du milieu liquide permet de limiter l'écrantage du champ électrique et d'obtenir l'assemblage des nanoparticules sur le motif de charges par interaction électrostatique. Cette première phase peut être suivie d'un rinçage de l'échantillon dans un bain de liquide adapté, généralement correspondant au solvant pur de la dispersion colloïdale (Figure II.15.b). Cette étape de rinçage optionnelle permet de désorber une partie des nanoparticules assemblées en dehors des motifs de charges et ainsi d'augmenter la sélectivité de l'assemblage [22]. Enfin, le substrat est ensuite séché par évaporation naturelle ou assistée par flux d'azote (Figure II.15.c).

De nombreux leviers expérimentaux sont ajustables au cours de cette étape : dispersion colloïdale et sa concentration, solvants utilisés, durée du développement et du rinçage, et choix de la

méthode de séchage. Ces leviers permettent de contrôler les différentes forces s'exerçant sur les nanoparticules au sein de la dispersion colloïdale et déterminent les caractéristiques finales de l'assemblage.

### II.4.1 Le piégeage électrostatique

Lors de l'étape de développement, l'interaction entre le champ électrique émis par les motifs de charges et les nanoparticules génère des forces électriques qui modifient l'équilibre de la dispersion colloïdale (cf. chapitre I). L'assemblage dirigé des nanoparticules sur les motifs de charges est obtenu si l'intensité des forces en faveur de l'assemblage (forces attractives) surpasse l'intensité des forces non favorables (forces répulsives et non sélectives).

Le champ électrique  $E$  émanant des motifs de charges génère la création de forces électriques s'exerçant sur les nanoparticules colloïdales. Ces forces peuvent être exprimées par l'Équation II.29 [23] :

$$F_{\text{électrique}} = QE + (m \cdot \nabla)E + \frac{1}{6} \nabla(\Gamma : \nabla E) + \dots \quad \text{Équation II.29}$$

Avec  $Q$  la charge effective de la nanoparticule considérée,  $m$  son moment dipolaire effectif et  $\Gamma$  un terme incluant les contributions quadripolaires [24].

La quantification des forces électriques nécessite donc la connaissance du champ électrique  $E$ , déductible de la densité surfacique de charges  $\sigma$ . Nous avons présenté au cours du paragraphe II.2.2.4 une méthode permettant d'obtenir cette densité surfacique de charges à partir du potentiel de surface obtenu par KFM.

Le premier terme de l'équation correspond à la **force électrophorétique ou force de Coulomb**. Cette force ne s'exerce que dans le cas où la charge effective  $Q$  de la nanoparticule est non nulle, et s'exprime par l'Équation II.30 :

$$F_{EP} = QE \quad \text{Équation II.30}$$

Dans le cas où le champ électrique et la charge sont de signes opposés, la force sera attractive et répulsive dans le cas contraire. Le calcul de la force électrophorétique nécessite la connaissance de la charge effective  $Q$  de la nanoparticule dont la quantification par l'intermédiaire du potentiel zêta  $\xi$  a été abordée au cours du chapitre I (cf. équation I.17).

Les autres termes de l'Équation II.29 constituent la **force diélectrophorétique**. Sous l'effet des variations spatiales du champ électrique découlant des limites géométriques des motifs de charges et de la décroissance spatiale du champ électrique avec l'éloignement des motifs, les nanoparticules se polarisent. L'interaction entre le champ électrique  $E$  et une nanoparticule polarisée engendre l'apparition de la force diélectrophorétique sur la nanoparticule. En considérant une nanoparticule sphérique de rayon  $R_{NP}$  et de permittivité complexe  $\epsilon_{NP}^*$  immergée dans un solvant de permittivité  $\epsilon_{sol}^*$ , la force diélectrophorétique peut s'exprimer par l'Équation II.31:

$$F_{\text{diélectrophorétique}} = (m \cdot \nabla)E \quad \text{Équation II.31}$$

avec 
$$m = 4\pi Re(K)\epsilon_0\epsilon_{sol}R_{NP}^3E \quad \text{Équation II.32}$$

où  $Re(K)$  est la partie réelle du facteur de Clausius-Mossotti:

$$K = \left( \frac{\varepsilon_{NP}^* - \varepsilon_{sol}^*}{\varepsilon_{NP}^* + 2\varepsilon_{sol}^*} \right) \quad \text{Équation II.33}$$

En intégrant l'Équation II.32 et l'Équation II.33 dans l'Équation II.31, la force diélectrophorétique s'exprime :

$$F_{diélectrophorétique} = 2\pi\varepsilon_0\varepsilon_{sol}Re\left(\frac{\varepsilon_{NP}^* - \varepsilon_{sol}^*}{\varepsilon_{NP}^* + 2\varepsilon_{sol}^*}\right)R_{NP}^3 \nabla E^2 \quad \text{Équation II.34}$$

Suivant la valeur relative des permittivités de la nanoparticule et du solvant, la partie réelle du facteur de Clausius-Mossotti varie entre -0,5 et +1. Pour des nanoparticules moins polarisables que leur solvant de dispersion,  $Re(K)$  est négatif et les nanoparticules sont attirées par les minima de champ électrique (diélectrophorèse **négative**). Dans le cas inverse,  $Re(K)$  est positif et les nanoparticules sont attirées par les maxima de champ électrique (diélectrophorèse **positive**).

### II.4.2 Impact de quelques paramètres clés

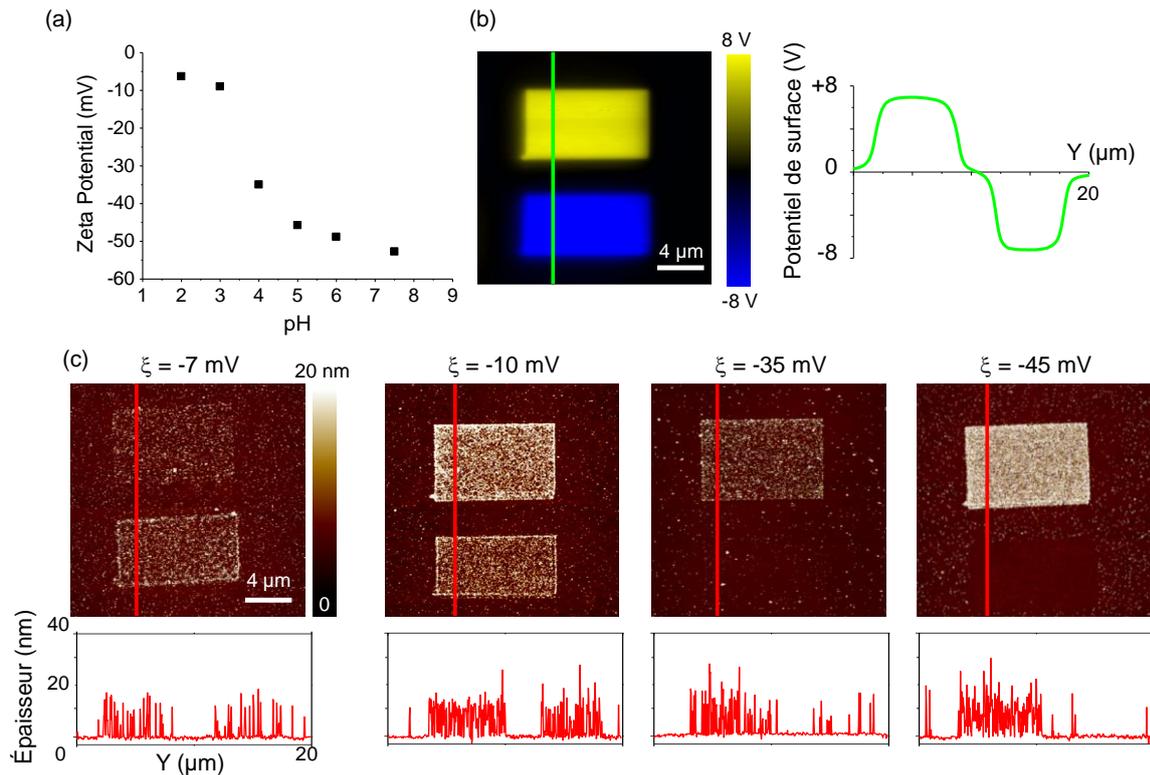
L'efficacité du piégeage électrostatique des nanoparticules sur les motifs de charges lors de l'étape de développement est déterminée par le résultat d'une compétition entre forces attractives, répulsives, et non sélectives. De multiples paramètres expérimentaux permettent de nuancer ce résultat, par exemple en augmentant l'intensité d'une force spécifique ou d'un groupement de forces, et d'ainsi contrôler les caractéristiques de l'assemblage final. A titre d'exemple, l'impact de deux paramètres sur le résultat de l'assemblage est présenté dans la suite de cette section.

#### II.4.2.1 Polarisabilité vs charge des nanoparticules colloïdales

Nous avons vu au cours paragraphe II.4.1 que l'assemblage de nanoparticules polarisables s'effectue par diélectrophorèse, tandis que celui de nanoparticules chargées s'effectue par électrophorèse. Cela étant, une grande partie des nanoparticules utilisées en nanoxérographie par AFM sont chargées et polarisables. Le résultat de leur assemblage dépendra de l'intensité relative de l'électrophorèse en regard de l'intensité de la diélectrophorèse. Afin d'étudier l'impact d'une modification de l'intensité de la force électrophorétique par rapport à la force diélectrophorétique, nous avons effectué l'assemblage de nanoparticules d'or enrobées de PAA<sup>1</sup> (Figure II.16). Ces nanoparticules de 15,6 nm de diamètre dispersées dans l'eau ont été synthétisées par S. Lemonier, doctorant encadré par J.D. Marty de l'IMRCP<sup>2</sup> et possèdent un potentiel zêta ( $\xi$ ) pouvant être ajusté par contrôle du pH du milieu de dispersion, comme mis en évidence sur la Figure II.16.a. Pour cette étude, deux rectangles de charges de  $5 \times 10 \mu\text{m}$  ont été injectés par application de pulses de +80 V (rectangle supérieur) et -80 V (rectangle inférieur). La cartographie de potentiel de surface par KFM présentée en Figure II.16.b met en évidence un potentiel de surface de +7 V et -7V respectivement pour le rectangle supérieur et inférieur. Après injection, une goutte de 30  $\mu\text{l}$  de dispersion colloïdale a été incubée sur l'échantillon, suivi d'un développement de 30 s. dans un bain d'éthanol pur. La concentration de la dispersion colloïdale était de  $1,8 \times 10^{13} \text{ NPs.mL}^{-1}$ .

<sup>1</sup> PAA : Acide PolyAcrylique

<sup>2</sup> IMRCP : Laboratoire des Interaction Moléculaire et de la Réactivité Chimique et Photochimique (UMR 5623)



**Figure II.16 :** (a) Courbe de variation du potentiel zêta ( $\xi$ ) des nanoparticules d'or de 15,6 nm enrobées de PAA dispersés dans l'eau en fonction du pH, (b) cartographie de potentiel de surface par KFM et sections associées d'un motif de charges composé de deux rectangles de  $5 \times 10 \mu\text{m}$  de polarités opposées et (c) topographies par AFM et sections associées des assemblages réalisés avec des nanoparticules de différents potentiels zêta.

Un potentiel zêta de -45 mV a permis d'obtenir un assemblage massif des nanoparticules d'or sur le rectangle de charges positif, tandis qu'une zone de déplétion a été obtenue sur le rectangle de charges négatif. Cet assemblage est attribué à la forte charge effective négative des nanoparticules, traduisant un assemblage majoritairement gouverné par la force électrophorétique. La force est attractive pour le motif positif. Elle est répulsive pour le motif négatif, empêchant dans ce cas un assemblage par diélectrophorèse. L'assemblage de nanoparticules possédant un potentiel zêta de -35 mV aboutit au piégeage de quelques nanoparticules sur le motif négatif. Cette observation est attribuée à une répulsion électrophorétique d'intensité équivalente à l'attraction diélectrophorétique. Le résultat permet l'adsorption de quelques nanoparticules sur le motif négatif grâce aux forces non sélectives, de la même manière qu'observé en dehors du motif de charges. Nous constatons également une diminution de la densité de nanoparticules sur le motif positif. Ce phénomène est attribué à une diminution de l'intensité de la force électrophorétique attractive, provoquée par une diminution de la charge effective des nanoparticules d'or. Pour des potentiels zêtas nettement plus faibles, de -10 et -7 mV, l'assemblage s'est effectué à la fois sur le motif positif et négatif, avec des densités de nanoparticules similaires. Cette observation traduit un assemblage désormais essentiellement gouverné par la force diélectrophorétique. La charge effective des nanoparticules est dans ce cas trop faible pour induire des forces électrophorétique significatives pour l'assemblage.

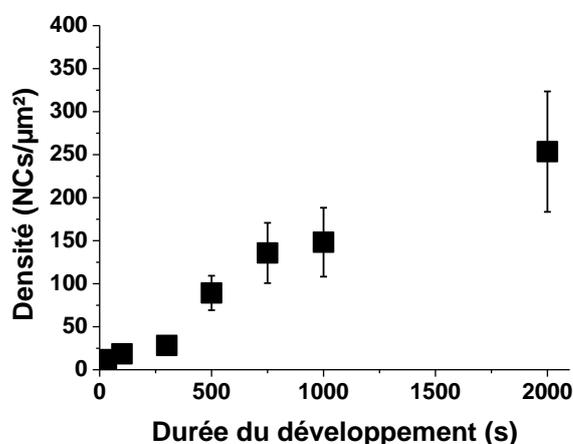
Cette étude met en évidence l'importance respective de la charge et de la polarisabilité des nanoparticules colloïdales et de l'influence de ces deux leviers sur l'assemblage final obtenu par un procédé de nanoxérographie par AFM. Ces résultats mettent en évidence l'utilisation qui peut être faite

de la nanoxérographie par AFM afin d'apporter des éléments de caractérisation de la charge effective et la polarisabilité des nanoparticules colloïdales. Ces travaux et les résultats associés ont fait l'objet d'une publication dans *Gold Bulletin* [25].

### II.4.2.2 Contrôle de la densité d'adsorption non spécifique

Assurer un contrôle de la sélectivité des assemblages, *i.e.* du ratio entre la densité de nanoparticules sur les motifs de charges (densité d'absorption) et la densité de nanoparticules en dehors des motifs de charges (densité d'absorption non spécifique), permet d'améliorer la qualité des assemblages obtenus. En pratique, le choix de la durée du développement pour des nanoparticules non chargées, de la concentration de la dispersion colloïdale et l'ajout d'une étape de rinçage permettent de contrôler la densité d'absorption non spécifique et d'ajuster la sélectivité de l'assemblage.

L'étude suivante présente les variations de la densité d'absorption non spécifique en fonction de la durée du développement pour une dispersion colloïdale de nanocristaux (NCs) de  $\text{NaYF}_4$  de 28 nm de diamètre non chargés, polarisables et dispersés dans l'hexane (Figure II.17). Ces nanocristaux ont été synthétisés par N. M. Sangeetha, post-doctorante au sein de notre équipe et seront plus amplement présentés au cours des chapitres III et IV. Pour cette étude, des substrats de 100 nm de PMMA ont été développés durant 30 à 2000 secondes dans une dispersion colloïdale de NCs dans l'hexane à une concentration de  $7,46 \times 10^{12}$  NCs. $\text{mL}^{-1}$ . A l'issue du développement, les substrats ont été séchés par évaporation naturelle de l'hexane à température ambiante. La densité d'absorption non spécifique a ensuite été quantifiée par des topographies par AFM réalisées sur une surface de  $4 \mu\text{m}^2$ .



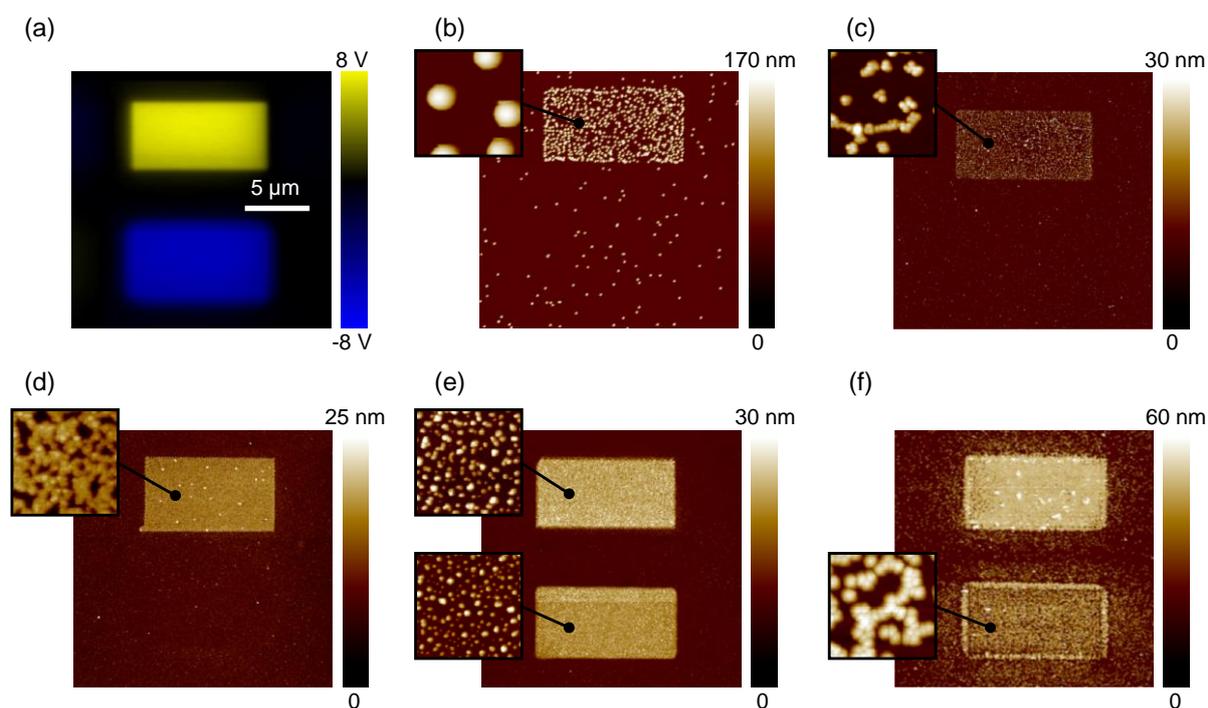
**Figure II.17 :** Variation de la densité d'absorption non spécifique de nanocristaux de  $\text{NaYF}_4$  en fonction de la durée du développement.

Nous observons une augmentation linéaire de la densité d'absorption non spécifique de nanocristaux avec la durée du développement. Sous l'effet du mouvement Brownien et des flux présents au sein de la dispersion colloïdale, les nanocristaux entrent statistiquement en contact avec la surface de PMMA. Un assemblage non sélectif s'opère sous l'effet des forces d'interactions entre les nanoparticules et la surface présentées au cours du chapitre I. Une augmentation de la durée de développement permet à un plus grand nombre de nanocristaux d'entrer en contact avec la surface de PMMA, traduisant une augmentation de la densité d'adsorption non spécifique. Notons toutefois qu'une étude similaire réalisée précédemment au sein de l'équipe avec des nanoparticules d'or de 2 nm chargées négativement a mis en évidence une densité d'absorption non spécifique indépendante de

la durée de développement [22]. Cette différence est attribué à la répulsion coulombienne entre nanoparticules chargées limitant l'assemblage à une monocouche de faible densité, et à un potentiel de surface naturellement négatif du PMMA [18] générant une répulsion Coulombienne sur des nanoparticules chargées positivement.

### II.4.1 Exemples d'assemblages de nanoparticules colloïdales

L'une des forces de la nanoxérographie par AFM est la grande diversité des systèmes colloïdaux pouvant être assemblés. La Figure II.18 présente un ensemble d'assemblages monocouches obtenus au cours de nos travaux avec différentes dispersions colloïdales.



**Figure II.18 :** (a) Cartographie de potentiel de surface par KFM de 2 rectangles de  $5 \times 10 \mu\text{m}$  de charges opposées et de potentiel de surface d'amplitude équivalente (7.5V), (b) à (f) topographies par AFM des assemblages obtenus sur les motifs de charges après développement dans diverses dispersions de nanoparticules colloïdales : (b) nanoparticules de latex de 100 nm chargées négativement dans l'eau, (c) nanocristaux de  $\text{NaYF}_4$  de 28 nm chargés négativement dans l'eau, (d) nanoparticules d'or de 6 nm chargées négativement dans l'hexane, (e) nanoparticules d'argent de 10 nm non chargées dans l'hexane et (f) nanocristaux de  $\text{NaYF}_4$  de 28 nm non chargés dans l'hexane.

Pour cette étude deux rectangles de charges de  $5 \times 10 \mu\text{m}$  et de polarités opposées ont été injectés sur une série de substrats avec des pulses de tension de  $\pm 75 \text{ V}$ , permettant d'obtenir des potentiels de surface d'amplitude équivalente (7,5 V) pour chaque rectangle (Figure II.18.a). Chaque substrat a ensuite été mis en contact avec une dispersion colloïdale, différente d'un substrat à l'autre : des nanoparticules de latex commerciales faiblement polarisables ( $\epsilon_{\text{latex}} = 2,5$ ) [26] de 100 nm chargées négativement dans l'eau (Figure II.18.b), des nanocristaux de  $\text{NaYF}_4$  de 28 nm fortement polarisables [27] chargés négativement dans l'eau (Figure II.18.c), des nanoparticules d'or de 6 nm chargées négativement dans l'hexane (Figure II.18.d), des nanoparticules d'argent commerciales de 10 nm non chargées dans l'hexane (Figure II.18.e) et des nanocristaux de  $\text{NaYF}_4$  de 28 nm non chargés dans

l'hexane (Figure II.18.f). Les nanoparticules d'or et les nanocristaux de  $\text{NaYF}_4$  ont été synthétisés au sein de notre équipe par N. M. Sangeetha. Les autres nanoparticules sont issues de dispersion commerciales. Comme présenté en introduction de cette section II.4, l'étape de développement des motifs de charges a été adaptée en fonction de la polarité du solvant de la dispersion colloïdale. Pour les dispersions aqueuses, le développement a été réalisé par incubation d'une goutte de dispersion colloïdale pendant 30 secondes sur le motif de charges, suivie d'un développement dans un bain d'éthanol et d'un séchage assisté par flux d'azote. Pour les dispersions dans l'hexane, le développement a été réalisé directement dans la dispersion colloïdale pendant 30 secondes suivie d'un séchage par évaporation naturelle du solvant résiduel à température ambiante. Après développement, les topographies par AFM des assemblages révèlent des monocouches pour l'ensemble des échantillons. Dans le cas de nanoparticules chargées négativement, nous observons un assemblage sur le rectangle de charges positif (Figure II.18.b-d) par électrophorèse, tandis que seules quelques nanoparticules sont greffées de manière non sélective sur le rectangle de charges négatif. Cette observation indique que la répulsion électrophorétique générée par le rectangle négatif n'est pas suffisamment intense pour contrer l'attraction diélectrophorétique et les forces d'adsorption non sélectives. Dans le cas des nanoparticules non chargées et dispersées dans un solvant polaire (Figure II.18.e, c & f), l'assemblage s'effectue sur les deux rectangles par diélectrophorèse. Dans ces cas, la charge effective quasi-nulle des nanoparticules ne génère aucune répulsion électrophorétique.

Si la géométrie finale de l'assemblage est fixée par la géométrie des motifs de charges et est commune à tous ces assemblages, on observe cependant une variation de la densité d'assemblages d'une dispersion à l'autre et d'un rectangle à l'autre. Ces variations de densités mettent en évidence un impact des caractéristiques de la dispersion colloïdale (taille, charges et polarisabilité des NPs, solvant et concentration de la dispersion colloïdale) et du type de polarité des motifs de charges sur l'assemblage obtenu. Pour des nanoparticules de latex chargées négativement dans l'eau (Figure II.18.b), la forte répulsion coulombienne entre nanoparticules aboutit à des distances inter-particulaires de quelques centaines de nanomètres, tandis que pour les nanocristaux de  $\text{NaYF}_4$ , l'encart révèle la formation de chaînes de nanocristaux séparés de plusieurs dizaines de nanomètres. Dans ce cas spécifique, la formation des chaînes pourrait être attribuée au changement de solvant subi par les nanocristaux lors du protocole de développement : les nanocristaux stables dispersés en milieu aqueux pourrait s'agréger au contact de l'éthanol, résultant dans l'assemblage de petites chaînes agrégées sur les motifs de charges. Ces deux exemples démontrent les variations subtiles des phénomènes régissant l'assemblage par nanoxérographie par AFM, aboutissant à des densités d'assemblages variant d'une dispersion colloïdale à l'autre. A ce titre, un contrôle de la densité d'assemblage de nanoparticules d'or de 2 nm positivement chargées dispersées dans l'hexane a été mis en évidence précédemment au sein de l'équipe [22] par ajustement de différents leviers expérimentaux : potentiel de surface des motifs de charges, concentration de la dispersion colloïdale, durée du développement et du rinçage. En règle générale, nous avons pu constater au cours de nos travaux que l'assemblage de nanoparticules chargées dispersés dans des milieux aqueux ne permet en aucun cas d'obtenir des assemblages denses de nanoparticules, tandis que des nanoparticules non chargées dispersées dans des milieux faiblement polaires permettent d'obtenir une densité d'assemblages homogène et importante sur l'ensemble du motif de charges. Cette observation est attribuée à la présence de la répulsion Coulombienne entre nanoparticules, plus ou moins importante en fonction de leur charge effective.

### II.5 Conclusion

Nous avons vu que l'AFM était utilisé tout au long du protocole de nanoxérographie pour réaliser de nombreuses tâches : injection de motifs de charges, cartographies de potentiel de surface par KFM, et caractérisations topographiques des assemblages en mode tapping. L'usage de l'AFM pour réaliser ces multiples caractérisations participe à faire de la nanoxérographie par AFM une technique d'une grande rapidité. Nous avons vu de plus qu'il était possible de convertir les valeurs de potentiel de surface lues par KFM en densité surfacique de charges réelle. Cette conversion autorise une quantification des forces électriques exercées sur les nanoparticules au cours de l'assemblage, et permet d'envisager des travaux d'approfondissement des mécanismes liés à cet assemblage.

Le protocole associé au procédé de nanoxérographie par AFM a été présenté : une étape d'injection de motifs de charges suivie d'une étape de développement dans la dispersion colloïdale désirée.

L'étape d'injection permet la réalisation de motifs de charges dans une fine couche de PMMA à l'air ambiant en des temps très courts (quelques secondes à quelques dizaines de minutes) par application de pulses de tension entre une pointe AFM et le substrat. Nous avons vu qu'il est possible de réaliser des motifs de charges de géométrie complexe. Les motifs de charges sont constitués d'un ensemble de points de charges. La quantité de charges injectées est contrôlée grâce à différents leviers expérimentaux : amplitude, fréquence, durée et nombre de pulses de tension, épaisseur de la couche de PMMA, réduction de *setpoint* et vitesse de déplacement de la pointe. Ce contrôle permet un fin ajustement des caractéristiques des motifs de charges. La rétention des motifs de charges a été étudiée. A l'air ambiant, 30 % des charges persistent après 1 heure. Une décharge plus rapide est observée dans des milieux fortement polaires : seulement 16 % des charges persistent après 2 minutes d'immersion dans l'eau. Ces observations traduisent l'importance d'une étape d'injection adaptée en vue de l'étape de développement.

Pour finir, nous avons détaillé le développement des motifs de charges dans une dispersion colloïdale. Nous avons présenté l'ensemble des leviers expérimentaux de cette étape permettant de contrôler l'assemblage : durée du développement, type et concentration de la dispersion colloïdale, charge effective et polarisabilité des nanoparticules et ajout d'une étape de rinçage. A titre d'exemple nous avons étudié expérimentalement l'impact de la polarisabilité et de la charge effective sur l'assemblage de nanoparticules d'or de charge effective contrôlée par le pH de leur solvant de dispersion. Cette étude a mis en évidence l'importance de l'intensité relative de la diélectrophorèse en regard de l'électrophorèse concernant la densité de nanoparticules assemblées et la restriction de l'assemblage à des motifs de polarité spécifique. L'impact de la durée du développement sur la densité d'absorption non spécifique de nanocristaux de  $\text{NaYF}_4$  non chargés dispersés dans l'hexane a permis de donner un exemple de contrôle possible de la sélectivité de l'assemblage. Nous avons vu qu'il était possible d'assembler une large gamme de dispersions de nanoparticules colloïdales par nanoxérographie par AFM : solvant polaire ou apolaire et nanoparticules métalliques, organiques ou inorganiques.

La combinaison des leviers expérimentaux disponibles à l'étape d'injection et l'étape de développement du protocole de nanoxérographie par AFM, associée à la large gamme de dispersion colloïdales compatibles, permet d'envisager la réalisation d'assemblages complexes aux caractéristiques finement contrôlées.

## II.6 Références

- [1] J. L. Hutter and J. Bechhoefer, "Calibration of atomic-force microscope tips," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 64, no. 7, pp. 1868–1873, Jul. 1993.
- [2] B. Bhushan and C. Dandavate, "Thin-film friction and adhesion studies using atomic force microscopy," *J. Appl. Phys.*, vol. 87, no. 3, pp. 1201–1210, Feb. 2000.
- [3] L. Bocquet and J.-L. Barrat, "Hydrodynamic boundary conditions and correlation functions of confined fluids," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 70, no. 18, pp. 2726–2729, May 1993.
- [4] W. Zheng and Z. Ya-Pu, "Experimental Investigation of the Velocity Effect on Adhesion Forces with an Atomic Force Microscope," *Chin. Phys. Lett.*, vol. 21, no. 4, p. 616, Apr. 2004.
- [5] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces: Revised Third Edition*. Academic Press, 2011.
- [6] T. Takahashi and S. Ono, "Tip-to-sample distance dependence of an electrostatic force in KFM measurements," *Ultramicroscopy*, vol. 100, no. 3–4, pp. 287–292, Aug. 2004.
- [7] E. Palleau, L. Ressier, Ł. Borowik, and T. Mélin, "Numerical simulations for a quantitative analysis of AFM electrostatic nanopatterning on PMMA by Kelvin force microscopy," *Nanotechnology*, vol. 21, no. 22, p. 225706, Jun. 2010.
- [8] J. van Turnhout, "Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets," *Polym. J.*, vol. 2, no. 2, pp. 173–191, Mar. 1971.
- [9] M. Kryszewski, M. Zielinski, and S. Sapięha, "Analysis of relaxation processes in methacrylate polymers by thermally stimulated discharge," *Polymer*, vol. 17, no. 3, pp. 212–216, Mar. 1976.
- [10] M. Mudarra, A. Joumha, J. Belana, and A. Toureille, "Study of poly(methyl methacrylate) relaxations by thermally stimulated depolarization currents and the thermal step method," *Polymer*, vol. 40, no. 25, pp. 6977–6983, Dec. 1999.
- [11] K. C. Kao, *Dielectric Phenomena in Solids*. Academic Press, 2004.
- [12] L. Ressier and V. L. Nader, "Electrostatic nanopatterning of PMMA by AFM charge writing for directed nano-assembly," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 13, p. 135301, Apr. 2008.
- [13] E. Palleau, *Assemblage électrostatique dirigé de nanoparticules colloïdales sur des surfaces par nanoxérographie par microscopie à force atomique*. Toulouse, INSA, 2011.
- [14] N. Knorr, S. Rosselli, T. Miteva, and G. Nelles, "Biased-probe-induced water ion injection into amorphous polymers investigated by electric force microscopy," *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 11, p. 114111, Jun. 2009.
- [15] R. W. Stark, N. Naujoks, and A. Stemmer, "Multifrequency electrostatic force microscopy in the repulsive regime," *Nanotechnology*, vol. 18, no. 6, p. 065502, Feb. 2007.
- [16] N. Knorr, S. Rosselli, and G. Nelles, "Surface-potential decay of biased-probe contact-charged amorphous polymer films," *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 5, p. 054106, Mar. 2010.
- [17] E. Silva-Pinto and B. R. A. Neves, "charge injection on insulators via SPM techniques: towards data storage devices," *J Nanosci Nanotechnol*, pp. 4204–4212, 2010.
- [18] L. S. McCarty and G. M. Whitesides, "Electrostatic Charging Due to Separation of Ions at Interfaces: Contact Electrification of Ionic Electrets," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 47, no. 12, pp. 2188–2207, Mar. 2008.
- [19] T. Takamatsu and E. Fukada, "Thermal Change of Depolarization Current in Polymer Electrets," *Polym. J.*, vol. 1, no. 1, pp. 101–106, Jan. 1970.
- [20] Z. Xia, R. Gerhard-Multhaupt, W. Künstler, A. Wedel, and R. Danz, "High surface-charge stability of porous polytetrafluoroethylene electret films at room and elevated temperatures," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 17, p. L83, Sep. 1999.
- [21] A. I. Rudenko and V. I. Arkhipov, "A model of electret discharge," *J. Electrostat.*, vol. 4, no. 4, pp. 309–323, Jul. 1978.
- [22] L. Ressier, E. Palleau, C. Garcia, G. Viau, and B. Viallet, "How to Control AFM Nanoxerography for the Templated Monolayered Assembly of 2 nm Colloidal Gold Nanoparticles," *IEEE Trans. Nanotechnol.*, vol. 8, no. 4, pp. 487–491, Jul. 2009.

- [23] X. Wang, X.-B. Wang, and P. R. C. Gascoyne, "General expressions for dielectrophoretic force and electrorotational torque derived using the Maxwell stress tensor method," *J. Electrostat.*, vol. 39, no. 4, pp. 277–295, Aug. 1997.
- [24] M. P. Hughes, "AC electrokinetics: applications for," *Nanotechnology*, vol. 11, no. 2, p. 124, Jun. 2000.
- [25] S. Lemonier, P. Moutet, W. Moussa, M. Destarac, L. Ressler, and J.-D. Marty, "Stimuli-responsive gold nanohybrids: chemical synthesis and electrostatic directed assembly on surfaces by AFM nanoxerography," *Gold Bull.*, vol. 46, no. 4, pp. 267–274, Dec. 2013.
- [26] N. G. Green and H. Morgan, "Dielectrophoretic investigations of sub-micrometre latex spheres," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 30, no. 18, p. 2626, Sep. 1997.
- [27] M. Shareefuddin and M. Narasimha Chary, "Ac response of polycrystalline sodium yttrium fluoride," *Solid State Ion.*, vol. 69, no. 1, pp. 37–41, Apr. 1994.



## Chapitre III - Assemblage dirigé de nanoparticules colloïdales par nanoxérographie par AFM

---

<b>III.1 Assemblages binaires</b> .....	<b>81</b>
III.1.1 Assemblage binaire en deux étapes de développement .....	81
III.1.1.1 <i>Caractéristiques du protocole expérimental</i> .....	81
III.1.1.2 <i>Contrôle de la densité en nanoparticules d'un assemblage binaire</i> .....	82
III.1.1 Assemblage binaire en une étape de développement.....	85
III.1.1.1 <i>Le système colloïdale : nanofils et nanosphères d'or</i> .....	85
III.1.1.2 <i>Caractérisations de l'assemblage à deux populations</i> .....	87
<b>III.2 Assemblages de nanoparticules individuelles</b> .....	<b>91</b>
III.2.1 Chaînes de nanoparticules d'or .....	92
III.2.1.1 <i>Contexte et objectifs</i> .....	92
III.2.1.2 <i>Stratégie d'assemblage</i> .....	93
III.2.1.3 <i>Résultat de l'assemblage des chaînes de nanoparticules d'or</i> .....	95
III.2.2 Réseaux d'îlots de nanoparticules d'or .....	97
III.2.2.1 <i>Contexte et objectifs</i> .....	97
III.2.2.2 <i>Stratégie d'assemblage</i> .....	98
III.2.2.3 <i>Résultat de l'assemblage des réseaux d'îlots de nanoparticules d'or</i> .....	98
III.2.2.4 <i>Caractérisations par SERS</i> .....	101
III.2.3 Assemblage de nanofils d'or uniques .....	104
III.2.3.1 <i>Contexte et objectifs</i> .....	104
III.2.3.2 <i>Stratégie d'assemblage</i> .....	104
III.2.3.3 <i>Résultats de l'assemblage de nanofils d'or uniques</i> .....	104
<b>III.3 Assemblages 3D de nanoparticules colloïdales</b> .....	<b>108</b>
III.3.1 Élaboration d'assemblage 3D via nanoxérographie par AFM .....	108
III.3.1.1 <i>Discussion sur les conditions favorables à un assemblage 3D</i> .....	108
III.3.1.2 <i>Réalisation d'un assemblage 3D par nanoxérographie par AFM</i> .....	109
III.3.2 Contrôle des caractéristiques d'assemblage 3D .....	111
III.3.2.1 <i>Influence du potentiel de surface des motifs de charges</i> .....	111
III.3.2.2 <i>Influence de la concentration de la dispersion colloïdale</i> .....	112
III.3.2.3 <i>Influence de la taille des NPs</i> .....	114
III.3.2.4 <i>Influence de la durée du développement</i> .....	115
III.3.3 Cinétique d'assemblages 3D : théorie et simulation.....	118
III.3.3.1 <i>Élaboration d'un modèle de simulation</i> .....	118
III.3.3.1 <i>Paramètres de simulations et résultats</i> .....	121
III.3.4 Exemple de réalisation.....	123
<b>III.4 Conclusion</b> .....	<b>125</b>

**III.5 Références.....126**

L'un des enjeux de cette thèse était d'approfondir nos connaissances des mécanismes régissant l'assemblage dirigé de nanoparticules colloïdales par nanoxérographie par AFM<sup>1</sup>. Notre approche s'est basée sur l'étude et l'ajustement des différents leviers expérimentaux du protocole de nanoxérographie par AFM présentés au cours du chapitre précédent pour repousser les limites et renforcer le contrôle des assemblages obtenus. Dans un premier temps, nous présenterons les résultats obtenus sur le développement des assemblages binaires. Nous présenterons ensuite les résultats obtenus sur l'assemblage dirigé de nanoparticules individuelles, et nous finirons par la réalisation et l'étude d'assemblages dirigés dans les trois dimensions.

### III.1 Assemblages binaires

L'assemblage binaire de nanoparticules colloïdales consiste à assembler deux populations de nanoparticules différentes à des endroits distincts et déterminés d'un même échantillon. Ce type d'assemblage peut être intéressant pour étudier le couplage entre deux types de nanoparticules spécifiques, afin par exemple d'étudier et d'exploiter de nouvelles propriétés plasmoniques [1] ou de fluorescence [2]. Parmi les techniques utilisées dans la littérature pour réaliser des assemblages binaires de nanoparticules colloïdales, l'auto-assemblage en solution de deux populations est récurrent [2][3][4]. Ces auto-assemblages aboutissent à la formation de réseaux macroscopiques, de structures et de formes variées. Suivant cette méthode, Kalsin *et al.* ont réalisé l'auto-assemblage de nanoparticules d'or et d'argent de 5,1 nm de diamètre et de charges opposées [5]. Sous l'effet de l'attraction coulombienne, les nanoparticules s'organisent en solution sous forme d'amas de structure cubique. Ces assemblages massifs ne permettent cependant pas de contrôler l'assemblage de quelques nanoparticules seulement, et encore moins de contrôler à volonté leur assemblage sur une surface. Une autre approche proposée par Brown *et al.* consiste à déposer deux populations de nanoparticules de charges opposées sur une lame de verre, puis à provoquer leur coalescence *via* un changement de ligands afin d'obtenir la formation d'hétéro-dimères [1]. Ces derniers sont ensuite séparés de la surface par ultrasons, permettant de les disperser dans un nouveau solvant. Les hétéro-dimères sont finalement assemblés sur une nouvelle surface afin de réaliser la caractérisation de leurs propriétés plasmoniques.

Si ces différentes approches permettent de contrôler le nombre de nanoparticules formant l'assemblage et d'accéder à une caractérisation et une compréhension plus fine des propriétés de ces hétéro-dimères, elles ne permettent cependant pas de diriger leur assemblage sur une surface.

Au cours de cette section nous allons présenter les résultats obtenus pour la réalisation d'assemblages dirigés binaires de nanoparticules colloïdales par nanoxérographie par AFM.

#### III.1.1 Assemblage binaire en deux étapes de développement

##### III.1.1.1 Caractéristiques du protocole expérimental

Le protocole de nanoxérographie par AFM d'assemblage binaire en deux étapes de développement a été précédemment développé au sein de l'équipe [16], et a permis de réaliser

---

<sup>1</sup> AFM : Microscopie à Force Atomique

l'assemblage successif de nanoparticules de latex de 100 nm chargées négativement puis de nanoparticules d'or de 8 nm chargées positivement.

Ce protocole, basé sur un double développement, consiste à développer un substrat comportant des motifs de deux polarités opposées successivement dans deux dispersions colloïdales différentes. La première dispersion colloïdale doit préférentiellement contenir des nanoparticules chargées. Leur assemblage s'effectue par électrophorèse attractive uniquement sur les motifs de polarité opposée à leur charge effective. Les motifs de même polarité génèrent une répulsion électrophorétique empêchant l'assemblage des nanoparticules. Ces motifs serviront à assembler la deuxième population de nanoparticules colloïdale lors du second développement, par électrophorèse ou diélectrophorèse. Dans le premier cas les nanoparticules de la seconde population doivent posséder une charge effective opposée à celles de la première population, et l'assemblage s'effectue uniquement sur les motifs de charges non utilisés. Dans le cas où la charge des nanoparticules du second développement est nulle, les nanoparticules s'assemblent partout où le potentiel de surface génère une force diélectrophorétique suffisamment importante. Notons que si les nanoparticules de la première dispersion ne sont pas chargées, leur assemblage s'effectuera par diélectrophorèse sur la totalité du motif de charges, diminuant fortement la probabilité d'assembler des nanoparticules lors du second développement.

Nous avons mis en évidence au cours du chapitre II que les motifs de charges subissent une perte de charges pouvant être importante lors d'un contact avec le solvant d'une dispersion colloïdale. Plus la polarité du solvant est élevée, et plus la perte de charges est importante. Pour obtenir un assemblage conséquent de nanoparticules lors du second développement il paraît prudent d'injecter des motifs fortement chargés pour compenser la perte de charges après le premier développement. Ceci est particulièrement important si le solvant de la première dispersion colloïdale est fortement polaire.

#### III.1.1.2 Contrôle de la densité en nanoparticules d'un assemblage binaire

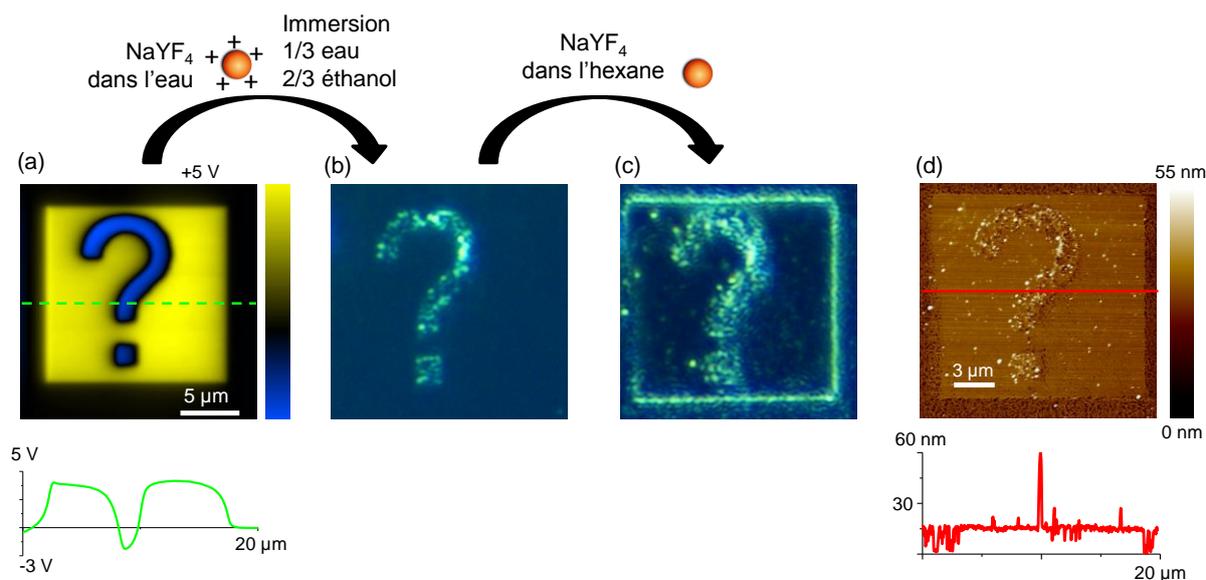
L'assemblage binaire par double développement a été utilisé pour réaliser l'assemblage successif de deux dispersions colloïdales de NCs<sup>1</sup> de NaYF<sub>4</sub> : (i) une dispersion aqueuse de NCs de 28 nm de diamètre positivement chargés (mobilité électrophorétique =  $+1,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $\xi = +14,5 \text{ mV}$ )<sup>2</sup>, (ii) une dispersion dans l'hexane de NCs de 28 nm de diamètre non chargés (mobilité électrophorétique =  $-1,3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Ces deux dispersions ont été synthétisées par voie chimique au sein de l'équipe par N. M. Sangeetha, une description approfondie de leurs caractéristiques et propriétés sera faite au cours du chapitre IV.

La Figure III.1 présente un exemple typique d'assemblage binaire obtenu au cours de ces travaux.

---

<sup>1</sup> NCs : Nanocristaux

<sup>2</sup> Valeur de potentiel zêta obtenue avec le modèle de Smoluchowski



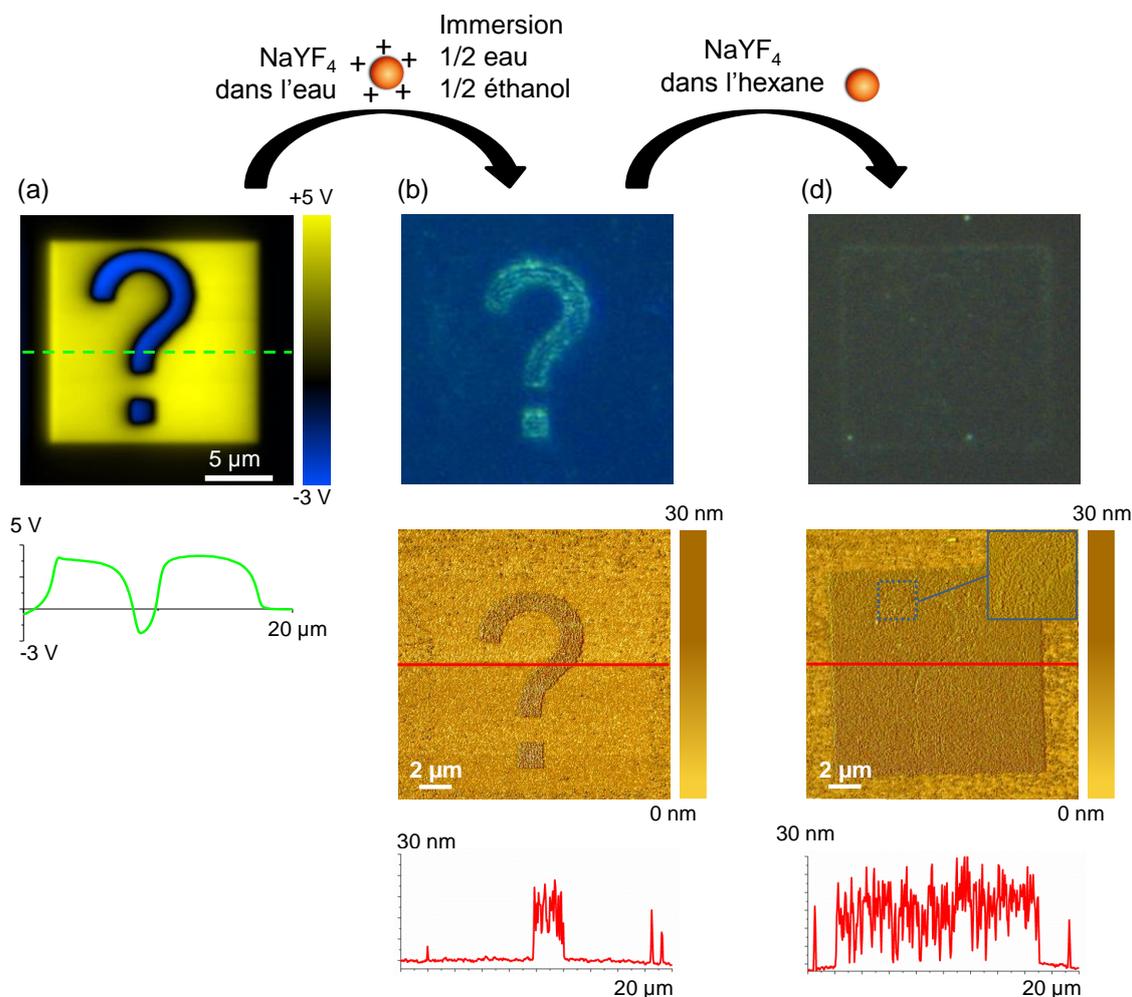
**Figure III.1 :** (a) Cartographie de potentiel de surface par KFM<sup>1</sup> d'un motif de charges résultant d'une double injection et composé d'un point d'interrogation négatif inscrit dans un carré positif de 18  $\mu\text{m}$ , et clichés de microscopie optique en champ sombre de l'assemblage obtenu après développements dans une première dispersion colloïdale de nanocristaux chargés positivement dispersés dans l'eau (b) puis dans une deuxième dispersion colloïdale de nanocristaux non chargés dispersés dans l'hexane (c), et (d) topographie par AFM de l'assemblage final.

Le motif de charges utilisé, constitué d'un point d'interrogation négatif inscrit dans un carré positif de 18  $\mu\text{m}$ , a été injecté avec des pulses de -75 V (point d'interrogation) et + 75 V (carré). Ce motif a présenté l'avantage, dans le cas où les densités de nanoparticules assemblées sur le point d'interrogation et sur le carré étaient identiques, de permettre la réalisation d'une dissimulation du point d'interrogation au sein du carré. La Figure III.1.a permet de constater qu'à l'issue de l'injection les potentiels de surface du carré et du point d'interrogation étaient respectivement de + 5 V et -2,25 V, mettant en évidence des zones fortement chargées. Suite à l'injection, une goutte de 30  $\mu\text{L}$  de NCS de NaYF<sub>4</sub> dispersés dans l'eau et chargés positivement a été incubée pendant 30 secondes, suivi d'un développement de 20 secondes dans un bain contenant 1/3 d'eau et 2/3 d'éthanol. Le cliché de microscopie optique en champ sombre de l'échantillon après cette première étape de développement (Figure III.1.b) révèle un assemblage par électrophorèse des NCS chargés positivement uniquement sur le point d'interrogation négatif. La présence de zones plus fortement lumineuses sur le cliché de microscopie optique est attribuable à la formation de petits agrégats de NCs à l'assemblage ou à une variation de la densité de NCs assemblés. Aucune observation de la topographie par AFM n'a cependant été effectuée à ce stade afin de limiter la perte de charges des motifs. Après observation optique, l'échantillon a été développé pendant 30 secondes dans la dispersion colloïdale de NCs de NaYF<sub>4</sub> non chargés dispersés dans l'hexane de concentration  $6,2 \times 10^{12}$  NCs.mL<sup>-1</sup>. Le cliché de microscopie optique en champ sombre (Figure III.1.b) révèle un assemblage des nanocristaux sur le carré chargé positivement. Un assemblage supplémentaire de nanocristaux sur le point d'interrogation est à ce stade envisageable, mais délicat à confirmer par une observation optique. Notons cependant que le cliché de microscopie optique en champ sombre de l'assemblage final permet d'identifier distinctement le point d'interrogation, traduisant des différences entre l'assemblage réalisé sur le carré et sur le point d'interrogation. La topographie par AFM de l'échantillon (Figure III.1.d) révèle un

<sup>1</sup> KFM : Kelvin Force Microscopy

assemblage compact des NCs non chargés sur le carré positif ainsi qu'un assemblage non compact mais dense sur le point d'interrogation. La présence d'agrégats pouvant atteindre jusqu'à 60 nm de diamètre a été relevée. La variation de densité et la présence d'agrégats expliquent le contraste observé sur le cliché optique en champ sombre.

L'impact de plusieurs leviers expérimentaux du protocole de nanoxérographie par AFM a été examiné afin de pallier ces deux problèmes : ajout d'une étape de rinçage, ajustement des tensions d'injection et des concentrations des dispersions colloïdales, durée d'incubation et ratio eau/éthanol du bain lors du premier développement. Le résultat optimal obtenu est présenté sur la Figure III.2.



**Figure III.2 :** (a) Cartographie de potentiel de surface par KFM d'un motif de charges résultant d'une double injection et composé d'un point d'interrogation négatif inscrit dans un carré positif de  $18 \mu\text{m}$ , (b) cliché de microscopie optique en champ sombre (haut) et topographie par AFM de l'assemblage obtenu après développement dans une dispersion colloïdale de NCs de  $\text{NaYF}_4$  positivement chargés dispersés dans l'eau et (c) après le second développement dans une dispersion colloïdale de NCs de  $\text{NaYF}_4$  non chargés dispersés dans l'hexane.

Dans un premier temps, le ratio d'eau et d'éthanol du bain du premier développement a été ajusté à 50-50, afin d'obtenir un milieu de plus forte polarité et ainsi favoriser la stabilité des NCS initialement dispersés dans l'eau. Suite à cette modification, aucun assemblage d'agrégats n'a été constaté après le premier développement, que ce soit par observation optique en champ clair ou par topographie par AFM (Figure III.2.b). Le second ajustement a consisté en une diminution de la concentration de la seconde dispersion colloïdale à une valeur de  $1,4 \times 10^{11} \text{ NCs.mL}^{-1}$ . La densité de

NCs assemblés sur le carré a ainsi été diminuée afin d'obtenir une équivalence avec celle obtenue sur le point d'interrogation. A l'issue du second développement, les densités de NCs obtenues sur le point d'interrogation et sur le carré étaient similaires, respectivement de  $224 \pm 30$  NCs. $\mu\text{m}^{-2}$  et  $236 \pm 30$  NCs. $\mu\text{m}^{-2}$ . Le cliché optique en champ sombre et la cartographie par AFM de l'assemblage présentés sur la Figure III.2.c ne permettent pas de distinguer le point d'interrogation du carré, et valident ainsi une bonne dissimulation du point d'interrogation dans la topographie de l'assemblage.

Dans le cadre de cette étude, l'ajout d'une étape de rinçage n'a eu aucun impact, et l'ajustement de la densité après le second développement, obtenu principalement par diminution de la concentration de la seconde dispersion colloïdale, aurait aussi bien pu être obtenu par une injection de charges moins importante pour le carré positif. Nous pouvons ainsi constater que l'ajustement précis des leviers expérimentaux du protocole de nanoxérographie par AFM permet d'envisager de multiples solutions pour contrôler finement les caractéristiques des assemblages obtenus, y compris des assemblages binaires.

### III.1.1 Assemblage binaire en une étape de développement

L'assemblage binaire en une étape de développement consiste à assembler deux populations de nanoparticules contenues dans une unique dispersion colloïdale. Ce type d'assemblage paraît envisageable par nanoxérographie par AFM grâce à une adaptation du protocole expérimental : il convient de choisir une dispersion colloïdale comportant deux populations ayant la possibilité de s'assembler sur des motifs de charges de polarités différentes. L'assemblage de chaque population pourra alors être dirigé de manière indépendante lors d'une unique étape de développement. L'approche naturelle serait d'utiliser une dispersion colloïdale contenant deux populations de nanoparticules de charges opposées. Cependant les forces d'attraction Coulombiennes générées entre les nanoparticules de charges opposées peuvent aboutir à un auto-assemblage en solution [1][3]. Dans ce cas, l'assemblage binaire par nanoxérographie par AFM serait compromis. Cependant, si les forces d'attraction Coulombienne sont suffisamment faibles et sont compensées, par exemple par des forces de répulsions stériques, alors la stabilité de la dispersion peut être suffisante pour permettre un assemblage par nanoxérographie par AFM. En pratique, une stabilité colloïdale de quelques heures permet d'envisager la réalisation d'un assemblage binaire en une unique étape de développement.

Au cours du paragraphe suivant, nous présenterons un système colloïdal nous ayant permis de réaliser un assemblage binaire en une seule étape de développement. L'étude de cet assemblage sera présentée au cours d'un second paragraphe. Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec L.M Lacroix et G. Viau, respectivement maître de conférences et professeur des universités dans l'équipe NCO<sup>1</sup> de notre laboratoire.

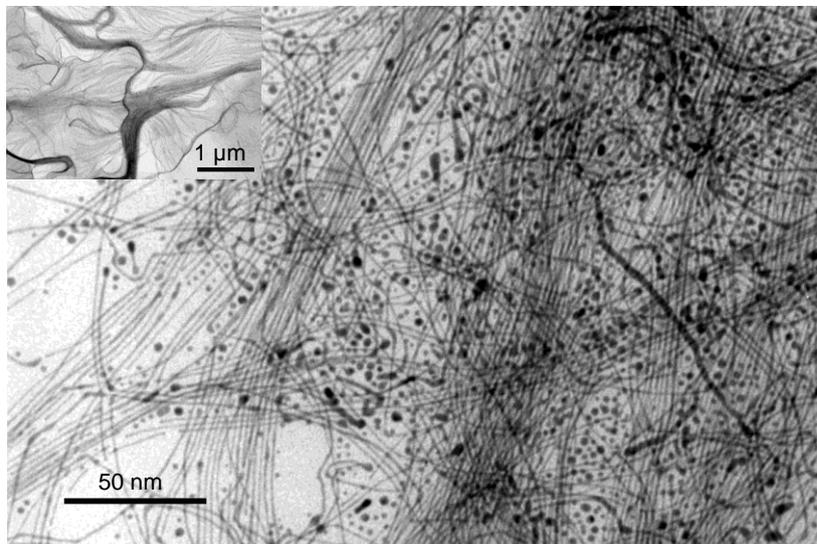
#### III.1.1.1 Le système colloïdale : nanofils et nanosphères d'or

Les dispersions colloïdales utilisées dans le cadre de cette étude étaient constituées de nanofils d'or et de nanosphères d'or enrobés d'oleylamine et dispersés dans de l'hexane. Les synthèses par voie chimique ont été réalisées par L.M Lacroix et A. Robert (stagiaire dans l'équipe NCO), suivant un

---

<sup>1</sup> NCO : Nanostructure et Chimie Organométallique

protocole adapté de B. Xing *et al.* [6]. Après synthèse, les dispersions ont été purifiées des ligands en excès par ajout de 5 mL d'éthanol, suivi d'une centrifugation pendant 5 minutes à 4000 RPM<sup>1</sup>. Les précipités ont été dispersés dans 1,5 mL d'hexane pur, et ont permis d'obtenir des dispersions colloïdales avec une concentration en or de 3 mg.mL<sup>-1</sup>. La Figure III.3 présente un cliché de MET<sup>2</sup> typique d'une dispersion colloïdale après centrifugation.



**Figure III.3 :** Cliché de MET typique d'une dispersion colloïdale de nanofils et nanosphères d'or. L'encart présentant un cliché de MET à faible grossissement met en évidence la longueur micrométrique des nanofils.

La présence de deux populations est observée : des nanofils d'or de longueur micrométrique et d'environ 1,5 nm de diamètre, ainsi que des nanosphères d'or de 1 à 5 nm de diamètre. Une caractérisation par XPS<sup>3</sup> de la fraction volumique de nanofils et de nanosphères permet d'estimer le ratio sphères/fils à environ  $1,3 \times 10^3$ , témoignant d'un nombre beaucoup plus important de nanosphères que de nanofils. Après centrifugation, la dispersion colloïdale peut être maintenue à -15 °C pendant 3 jours ou à température ambiante pendant 3 heures sans qu'aucun signe d'agrégation ne soit visible, validant une stabilité acceptable de la dispersion colloïdale pour la réalisation d'un assemblage dirigé par nanoxérographie par AFM.

Cet assemblage dirigé pourrait s'avérer problématique du fait de la dimension micrométrique des nanofils d'or. En effet, il a été constaté que l'assemblage de nanoparticules sphériques s'avérait plus délicat pour des diamètres supérieurs à quelques centaines de nanomètres [7]. Cependant, l'assemblage de nanoparticules anisotropes possédant une de leurs dimensions micrométrique a été validé par Stemmer *et al.* [8][9]. Des nanotubes de carbone à paroi unique chargés négativement et dispersés dans l'eau ont été assemblés par électrophorèse sur des lignes de charges positives injectées dans une fine couche de PMMA<sup>4</sup> par AFM. L'assemblage dirigé obtenu était toutefois fortement désordonné et comportait un nombre important de fagots et d'agrégats.

<sup>1</sup> RPM : Revolutions Per Minutes

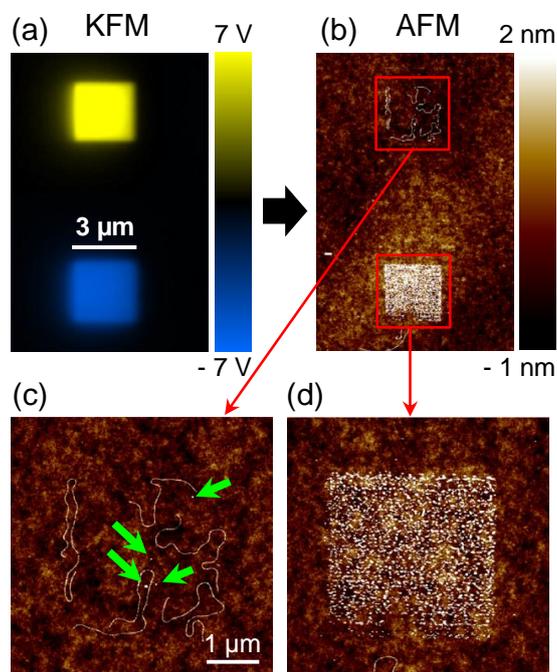
<sup>2</sup> MET : Microscopie Électronique en Transmission

<sup>3</sup> XPS : X-Ray Photoelectron Spectroscopy

<sup>4</sup> PMMA : Poly(MethylMethAcrylate)

### III.1.1.2 Caractérisations de l'assemblage à deux populations

Un résultat typique d'assemblage de la dispersion colloïdale contenant les NF<sup>1</sup> et les NS<sup>2</sup> d'or est présenté sur la Figure III.4.



**Figure III.4 :** (a) Cartographie de potentiel de surface par KFM de deux carrés de 3 μm de polarités opposées inscrits par AFM, (b) à (d) topographies par AFM de l'assemblage résultant de ces nanofils et des sphères d'or sur les motifs de charges présentés en (a) après. Les flèches vertes indiquent la présence ponctuelle de nanosphères d'or.

Le motif de charges utilisé était constitué de deux carrés de 3 μm séparés de 7 μm. Les carrés supérieurs et inférieurs ont été injectés respectivement par application de pulses de tension de +80 V et -65 V. La cartographie de potentiel de surface par KFM (Figure III.4.a) révèle des potentiels de surface d'amplitude identiques (6 V) de polarité opposée. Suite à l'étape d'injection, les motifs de charges ont été développés dans la dispersion colloïdale de NF et de NS d'or de concentration 2,5 μg.mL<sup>-1</sup> durant 10 secondes. Après un rinçage de 30 secondes dans un bain d'hexane pur, le substrat a été séché par évaporation naturelle de l'hexane résiduel à température ambiante. Les topographies par AFM révèlent un assemblage dirigé des NF et des NS sur les motifs de charges (Figure III.4.b-d). Les NF sont exclusivement assemblés sur les motifs de charges positifs. Leur longueur moyenne est de 4,2 ± 1,2 μm, portant à croire qu'aucune segmentation ne se produit à l'assemblage. La Figure III.4.d met en évidence un assemblage de forte densité des NS sur le carré négatif et la présence de quelques NS sur le motif positif (indiquées par les flèches vertes).

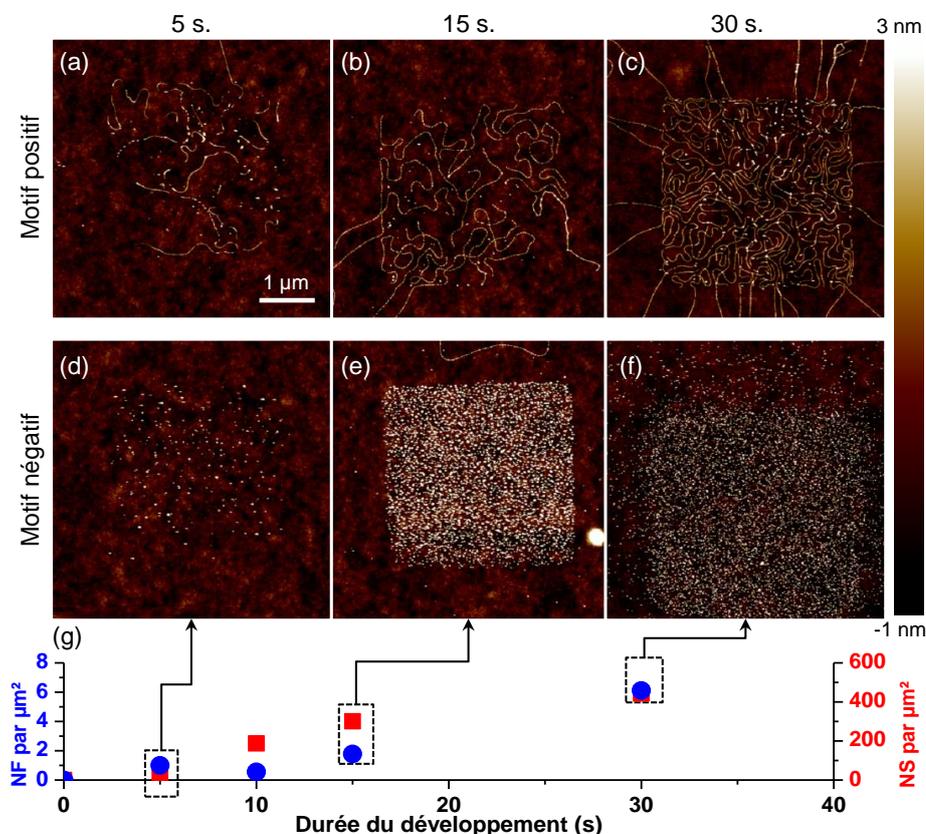
Bien que ce résultat démontre la possibilité de réaliser un assemblage binaire de nanoparticules colloïdales en une unique étape de développement, il est délicat d'en tirer des conclusions sur les forces régissant l'assemblage. En effet, l'assemblage des NF sur le motif négatif a pu être empêché par l'assemblage dense des NS générant un écrantage du motif de charges. Cette hypothèse est renforcée par la petite taille des NS en regard des NF, traduisant des forces de

<sup>1</sup> NF : Nanofils

<sup>2</sup> NS : Nanosphères

frottements visqueux moins importantes et donc une mobilité plus importante pour les NS, favorisant l'hypothèse d'un assemblage plus rapide des NS que des NF.

Afin d'apporter des éléments de réponses, une étude de la dynamique de l'assemblage binaire a été réalisée (Figure III.5).



**Figure III.5 :** Cartographies par AFM de la topographie des assemblages sur le motif de charges positif (a-c) et négatif (d-f) après développement dans une dispersion colloïdale de NF et NS durant 5, 15 et 30 secondes, et (g) courbes des densités de NF sur le motif de charges positif et de NS sur le motif de charges négatif en fonction de la durée du développement.

Le même protocole a été utilisé avec un motif de charges identique, seule la durée du développement a été variée de 1 à 30 secondes. Après 5 secondes de développement, la topographie par AFM de l'assemblage révèle une densité de  $1 \text{ NF} \cdot \mu\text{m}^{-2}$  et  $24 \text{ NS} \cdot \mu\text{m}^{-2}$  respectivement sur le carré positif (Figure III.5.a) et négatif (Figure III.5.d). Après 15 secondes de développement, ces densités ont augmenté pour atteindre  $1,8 \text{ NF} \cdot \mu\text{m}^{-2}$  et  $301 \text{ NS} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ . On constate également la présence de quelques NS sur le motif positif. Ces observations permettent de confirmer d'une part que les motifs de charges sont encore suffisamment chargés après 5 secondes de développement pour permettre un assemblage supplémentaire, et d'autre part que la cinétique d'assemblage des NF et des NS est équivalente : l'assemblage des NF sur le motif négatif n'est pas empêché par l'assemblage des NS. La même observation peut être faite entre 15 secondes et 30 secondes de développement, permettant d'obtenir des densités de  $6 \text{ NF} \cdot \mu\text{m}^{-2}$  et de  $442 \text{ NS} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ .

L'étude de l'assemblage dirigé de nano-objets colloïdaux sur des motifs de charges opposées nous renseigne sur la charge effective et la polarisabilité de ces nano-objets [10]. Pour rappel, les nano-objets chargés s'assembleront par électrophorèse combinée parfois à de la diélectrophorèse en fonction de leur polarisabilité, tandis que les nano-objets non chargés mais polarisable s'assembleront

uniquement par diélectrophorèse (cf. chap. II). La force électrophorétique, exprimée par l'équation II.30, possède une expression indépendante de la forme du nano-objet considéré :

$$F_{EP} = QE \quad \text{Équation II.30}$$

Cette force génère un assemblage dirigé de nano-objets de charge effective  $Q$  sur les motifs de polarité opposée, tandis que les motifs de polarité identique génèreront une force électrophorétique répulsive empêchant l'assemblage.

L'expression de la force diélectrophorétique est dépendante de la géométrie des nano-objets considérés. Dans le cas des NS, cette force s'exprime par l'équation suivante [8] :

$$F_{diélectrophorétique} = 2\pi Re(K)\epsilon_0\epsilon_{hexane}R_{NS}^3\nabla E^2 \quad \text{Équation II.34}$$

Avec  $R_{NS}$  le rayon des NS et  $E$  le champ électrique émis par le motif de charges.

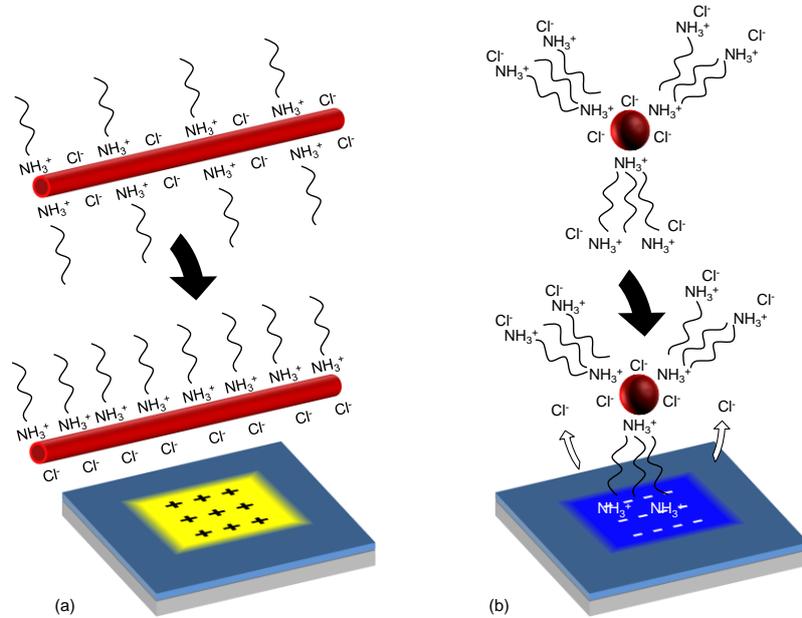
Cette expression est obtenue grâce à l'approximation diélectrique : les dimensions de la nanoparticule sont considérées petites en regard des variations spatiales du champ électrique  $E$  [11]. Or dans l'hexane, le champ électrique décroît de 20 % à 1  $\mu\text{m}$  de distance des motifs de charges. Cette approximation n'est donc pas respectée pour les NF du fait de leur longueur micrométrique. Certains auteurs n'hésitent cependant pas à user de l'équation II.34 pour quantifier la force diélectrophorétique dans des cas similaires [12][13]. Si en pratique l'expression analytique de la force diélectrophorétique dans le cas des NF est indéterminée, il est toutefois correct d'affirmer que cette dernière sera positive. En effet la forte polarisabilité de l'or en regard du solvant de dispersion ( $\epsilon_{hexane} = 1.89$ ) engendre une force diélectrophorétique positive, *i.e.* les NF seront attirés vers les maxima de champ électrique et ce quelle que soit la polarité du motif de charges.

En suivant cette logique, l'analyse de la Figure III.5 tend à indiquer que les NF possèdent une forte charge effective négative : la force électrophorétique domine la force diélectrophorétique, traduisant leur assemblage sur le motif positif et leur répulsion par le motif négatif. A l'opposé, les NS semblent posséder une faible charge effective positive : la force électrophorétique ne domine pas totalement la force diélectrophorétique, résultant en un assemblage d'un grand nombre de NS sur le motif négatif et seulement quelques NS sur le motif positif.

D'un point de vue chimique, la théorie DLVO indique que la séparation des ions adsorbés à la surface des nano-objets et des ions constituant la couche diffuse est favorisée par des solvants possédant une constante diélectrique importante et une force ionique faible. Des solvants de faibles polarités, tels que l'hexane utilisé dans notre cas, sont favorables à une interaction forte entre les deux espèces ioniques. Ainsi il est difficile d'obtenir des nano-objets chargés, *i.e.* possédant des espèces ioniques adsorbées à leur surface n'étant pas en interaction forte avec d'autres espèces ioniques de la dispersion, dans des milieux peu polaires. Dans ce contexte, l'assemblage par nanoxérographie de nano-objets dispersés dans des solvants peu polaires est généralement dirigé par une force diélectrophorétique prédominante. Cependant, l'assemblage par électrophorèse de nanoparticules colloïdales dispersées dans des solvants peu polaires, bien que peu probable selon la théorie DLVO, a déjà été rapporté dans la littérature [3][14].

Dans notre cas, une analyse par XPS des NF révèle la présence d'ions chlorure adsorbés à la surface de l'or. Des cations d'oleylammonium sont liés aux ions chlorure, permettant d'assurer la neutralité des nanofils. Cependant, lors d'une étape de développement du protocole de nanoxérographie par AFM, le champ électrique émis par le motif de charges positif pourrait générer une séparation des cations d'oleylammonium et des ions chlorures adsorbés à la surface de l'or (Figure III.6.a). Ce phénomène induirait l'assemblage des nanofils possédant désormais une charge effective négative sur le motif de charges positif. Si une mesure du potentiel zêta des nanofils permettrait

d'apporter un élément de réponse sur cette hypothèse, leur géométrie ne permet cependant pas d'obtenir une mesure exploitable avec les modèles traditionnels. Dans le cas des nanosphères, l'explication de leur assemblage par un mécanisme similaire est plus délicate. Notre hypothèse est d'expliquer la faible charge effective positive des nanosphères par la présence d'une double couche d'ion oleyammonium, interdigitée avec la première par des liaisons de Van der Waals (Figure III.6.b). Ce phénomène, bien qu'également présent dans le cas des nanofils, serait favorisé par la géométrie des nanosphères [15].



**Figure III.6 :** Schéma de principe de l'assemblage des nanofils (a) et des nanosphères (b) résultant d'une séparation d'une répulsion ou d'une attraction des ions oleyammonium et chlorure suivant le motif de charges considéré.

## III.2 Assemblages de nanoparticules individuelles

L'assemblage de nanoparticules individuelles consiste à assembler de une à quelques nanoparticules de nombre contrôlé à des emplacements spécifiques de la surface d'un échantillon. Idéalement, le positionnement précis de chaque nanoparticule assemblée doit être contrôlé.

A ces fins, l'ajustement de l'injection et des paramètres de développement du protocole de nanoxérographie par AFM permet d'envisager un contrôle fin de l'assemblage dirigé de nanoparticules individuelles.

En premier lieu, des points de charges discrets devront être injectés afin d'effectuer un assemblage ponctuel des nanoparticules. Un ajustement de la distance entre les points de charges et de la quantité de charges injectées en chaque point permettra de contrôler les caractéristiques de l'assemblage : distance entre nanoparticules et nombre de nanoparticules assemblées en chaque point. En particulier, un compromis devra être fait sur la quantité de charges injectées. Une injection trop faible ne permettra pas d'assembler des nanoparticules, tandis qu'une injection trop forte entraînera un élargissement important des points de charges par diffusion et favorisera l'assemblage de plusieurs nanoparticules sur chaque point de charges. Cet élargissement peut cependant être limité par une double injection : les points de charges sont injectés dans une zone préalablement chargée uniformément et de polarité opposée. L'élargissement des points de charges est limité par la recombinaison des charges diffusées avec la zone préalablement chargée. De plus, la zone préalablement chargée uniformément permet de générer une répulsion électrophorétique sur les nanoparticules de charge effective opposée, permettant d'augmenter la sélectivité de l'assemblage. Soulignons que cette technique ne peut pas être appliquée à des nanoparticules non chargées, puisque l'assemblage dirigé par diélectrophorèse s'effectuerait sur les motifs des deux polarités.

Dans un second temps, l'étape de développement devra également être ajustée. Les concentrations des dispersions colloïdales devront être suffisamment faibles pour permettre de contrôler l'assemblage d'un petit nombre de nanoparticules. Le recours à des faibles durées de développement permettra de limiter le nombre de nanoparticules assemblées, aussi bien sur les motifs de charges qu'en dehors, et permettra d'ajuster la sélectivité de l'assemblage. Une excellente sélectivité d'assemblage est cruciale pour l'assemblage de nanoparticules individuelles pour ne pas parasiter les assemblages avec des nanoparticules adsorbées non sélectivement. La sélectivité d'assemblage pourra être améliorée par l'ajout d'une étape de rinçage.

Ces principes généraux ont été appliqués pour l'élaboration de plusieurs assemblages de nanoparticules individuelles. Les résultats obtenus sont présentés dans la suite de cette section.

### III.2.1 Chaînes de nanoparticules d'or

#### III.2.1.1 Contexte et objectifs

La réalisation de chaînes de nano-objets de métal noble (or, argent, platine) présente un fort intérêt pour l'élaboration de structures dédiées à la plasmonique [17] ou la photonique [18]. Leur fonctionnement repose sur l'apparition d'un couplage plasmonique entre nano-objets pour des distances suffisamment faibles, typiquement inférieures à leur diamètre pour des nanoparticules ne dépassant pas quelques dizaines de nanomètres. Ces chaînes plasmoniques constituent des guides d'onde électromagnétique, et permettent entre autres d'envisager une réduction en taille des dispositifs optiques actuels à travers un contournement de la limite de diffraction de la lumière. Deux approches inverses ont été considérées jusqu'à présent dans la littérature pour la réalisation de telles structures : l'approche top-down et bottom-up.

Un exemple d'approche top-down est proposé par Maier *et al* [19]. Un procédé de lithographie à faisceau d'électrons a permis de réaliser une chaîne d'îlots d'or de 50 nm de diamètre séparés de 75 nm sur une surface d'ITO<sup>1</sup>. La caractérisation de l'interaction plasmonique entre les îlots révèle la capacité de cette structure à guider une onde électromagnétique à travers une dizaine d'îlots. Dhawan *et al.* ont également utilisé l'approche top-down *via* deux techniques : la lithographie par faisceau d'ions focalisé et la croissance assistée par faisceau d'électrons [20]. Des chaînes de piliers d'or de  $100 \pm 2$  nm de diamètre séparés de  $23 \pm 1$  nm à  $40 \pm 1,3$  nm ont été réalisées. Un cliché de microscopie optique en champ sombre met en évidence des contrastes de couleurs d'une chaîne à l'autre, attribuées à des résonances plasmons différentes en fonction de la distance de séparation des piliers. Ces quelques exemples mettent en évidence la capacité de l'approche top-down à réaliser des chaînes plasmoniques avec des tailles d'îlots et des distances de séparation finement contrôlées. Cependant les coûts importants des techniques associées à l'approche top-down limitent fortement son utilisation. De plus, ces techniques peuvent engendrer la formation de défauts en surface ou dans le volume de la matière structurée. Par exemple, la présence d'atomes de carbone et d'oxygène a été décelée dans les piliers d'or de Dhawan *et al.* Ces contaminations et défauts altèrent la pureté des métaux nobles constituant les chaînes plasmoniques, et engendrent une forte diminution de leur capacité de guide d'onde.

Le recours aux approches bottom-up permet de contourner certaines des limitations précédemment présentées. En particulier, la surface des nano-objets obtenus par synthèse par voie chimique ne présente pas de trace de contaminations et de défauts. Les ligands adsorbés en surface peuvent être également mis à contribution pour la réalisation d'études plasmoniques.

Différentes techniques ont été utilisées pour l'assemblage de nanoparticules colloïdales en chaînes plasmoniques. Maier *et al.* ont utilisé la nanomanipulation par AFM de nanoparticules d'or de 60 nm, initialement assemblées aléatoirement sur la surface par évaporation d'une goutte de dispersion colloïdale, puis alignées une à une de manière à former une chaîne [21]. Le résultat obtenu est encourageant, mais le procédé est rapidement chronophage pour la réalisation de longues chaînes de nanoparticules. Une autre technique consiste à réaliser l'auto-assemblage de chaînes de nanoparticules en dispersion, suivi d'un dépôt sur une surface. Ainsi, des chaînes circulaires [22] ou des lignes [23] de nanoparticules ont été obtenues en dispersion, puis assemblées sur des surfaces. Une caractérisation par spectroscopie optique a mis en évidence le fort couplage plasmonique existant entre les

---

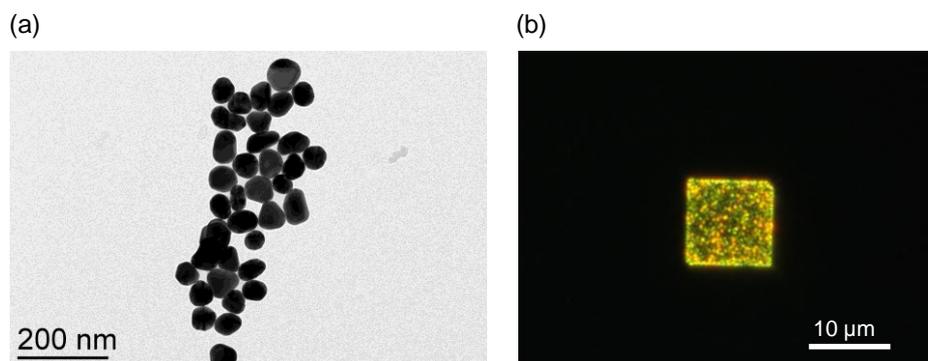
<sup>1</sup> ITO : Indium Tin Oxide

nanoparticules. Bien que ces résultats soient encourageants, l'absence de contrôle sur la localisation des chaînes auto-assemblées lors de l'assemblage sur une surface limite drastiquement les usages potentiels de cette technique.

Au cours des paragraphes suivants, nous présenterons nos résultats obtenus sur l'élaboration de chaînes plasmoniques par assemblage dirigé de nanoparticules d'or par nanoxérographie par AFM. Les travaux associés ont été réalisés en collaboration avec M. Comesaña et N. Vilar-Vidal, post-doctorants dans l'équipe de R. Vallée, chercheur CNRS au sein de l'équipe MaFIC<sup>1</sup> du CRPP<sup>2</sup> de Bordeaux.

### III.2.1.2 Stratégie d'assemblage

Deux dispersions colloïdales ont été utilisées dans le cadre de ces travaux. La première a été synthétisée par M. Comesaña, post-doctorant dans l'équipe de Renaud Vallée. Elle consistait en une dispersion aqueuse de nanoparticules d'or de 60 nm enrobées de citrates et chargées négativement (potentiel zêta de -12 mV), avec une concentration de  $2,16 \times 10^{10}$  NPs.mL<sup>-1</sup>. Le cliché de MET de la dispersion révèle des formes variées de nanoparticules (Figure III.7.a). Le cliché de microscopie optique en champ sombre présenté sur la Figure III.7.b a été obtenu après incubation d'une goutte de dispersion colloïdale diluée trois fois sur un carré de charges positif de 10  $\mu$ m et de potentiel de surface +9,9 V, suivi d'un développement dans un bain d'éthanol pur pendant 30 secondes. On constate une forte densité et une excellente sélectivité de l'assemblage de nanoparticules. La forte densité de nanoparticules est incontournable pour maximiser la probabilité d'assemblage des nanoparticules et ainsi éviter l'apparition de lacunes dans la chaîne plasmonique, rédhibitoires pour son bon fonctionnement.



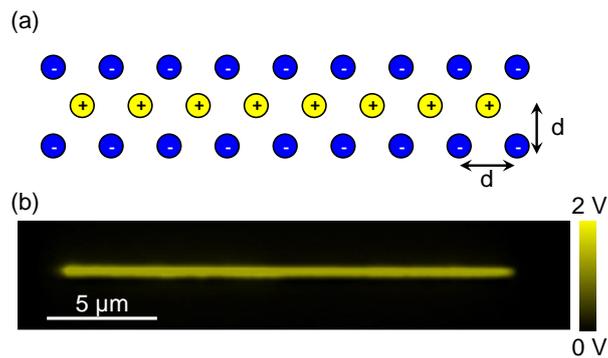
**Figure III.7 :** (a) Cliché de MET de la dispersion colloïdale de nanoparticules d'or de 60 nm chargées négativement et (b) cliché de microscopie optique en champ clair de l'assemblage de nanoparticules par nanoxérographie par AFM sur un motif de charges positif de 10  $\mu$ m.

La seconde dispersion a été synthétisée par N. Vilar-Vidal, post-doctorante dans l'équipe de R. Vallée, et était constituée de nanoparticules composées d'un cœur d'or de 60 nm de diamètre enrobé d'une couche de silice de 20 nm d'épaisseur, chargées positivement et dispersées dans de l'éthanol. Au cours de la synthèse, des marqueurs luminescents (*dyes*) ont été intégrés dans l'écorce de silice, conférant aux nanoparticules une propriété de luminescence. Ces nanoparticules étaient destinées à servir d'émetteurs lumineux en fin du guide d'onde plasmonique [19]. Notons que la réalisation de la chaîne plasmonique et de l'émetteur constitue un assemblage binaire.

<sup>1</sup> MaFIC : Matériaux Fonctionnels par Ingénierie Colloïdale

<sup>2</sup> Centre de Recherche Paul Pascal

La première étape consiste à réaliser la chaîne plasmonique. Dans cette optique, l'étape d'injection a été adaptée. Le motif de charges utilisé pour la réalisation de la chaîne plasmonique est représenté schématiquement sur la Figure III.8.a. Ce motif de charges était constitué d'une série de points de charges positifs séparé d'une distance  $d$ , typiquement de quelques dizaines de nanomètres, bordés de part et d'autre par deux séries de points de charges négatifs également distants de  $d$ . L'injection de charges devant être suffisamment importante pour maximiser la probabilité de piéger une nanoparticule sur un point de charges, le recours à une double injection a été nécessaire afin de limiter la diffusion des points de charges. Les points de charges négatifs constituant les bordures visent à réduire l'élargissement de la ligne centrale positivement chargée.



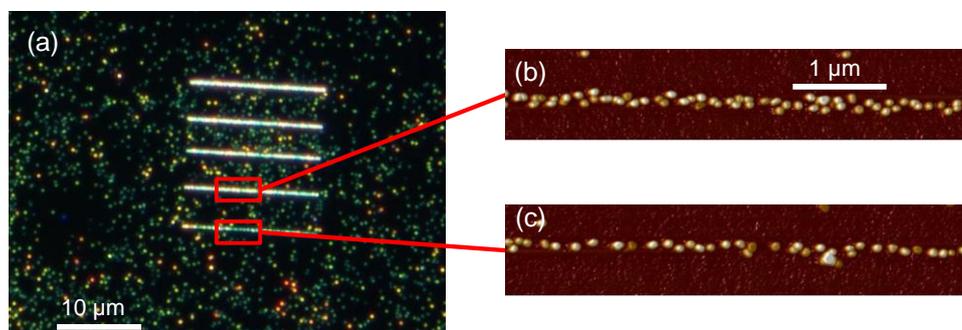
**Figure III.8 :** (a) Représentation schématique de la répartition des points de charges au sein du motif de charges pour la réalisation d'une chaîne plasmonique de nanoparticules d'or de 60 nm par nanoxérographie par AFM, et (b) cartographie de potentiel de surface par KFM d'un motif de charges correspondant à une injection suivant le principe de la représentation schématique.

La Figure III.8.b présente une cartographie de potentiel de surface par KFM d'un motif de charges obtenu après une injection respectant la représentation schématique avec un pas d'injection  $d = 90$  nm. Ce pas d'injection permet en théorie d'obtenir une distance entre nanoparticules de 30 nm, optimale pour réaliser un fort couplage plasmonique. Les points de charges positifs ont été injectés par application de pulses de 1 ms pendant 180 ms à 50 Hz à une tension de +80 V, tandis que les points de charges négatifs ont été injectés avec une tension de -40 V. Le motif obtenu possède un potentiel de surface maximum au centre de la ligne de +1,2 V et une largeur à mi-hauteur de 400 nm. Notons que les points de charges ne sont pas individuellement identifiables. Ce phénomène peut être attribué à la diffusion des charges au sein du motif par répulsion Coulombienne. On ne constate aucune trace de l'injection négative. Ce phénomène est attribuable à une recombinaison de la faible quantité de charges négatives injectées à une tension de -40 V avec les charges positives. Cette injection négative a toutefois permis de diminuer la largeur à mi-hauteur de la ligne de charges. A titre de comparaison, une injection similaire mais sans l'ajout de points de charges négatifs aboutit à une largeur à mi-hauteur de 650 nm pour un potentiel de surface de +1.7 V.

Après l'injection du motif de charges destiné à l'assemblage de la chaîne plasmonique, un point de charges négatif a pu être injecté en bout de motif pour permettre l'assemblage d'une nanoparticule cœur-coquille luminescente. Les concentrations des dispersions colloïdales utilisées ont été ajustées afin de maximiser la probabilité d'assemblage tout en évitant des phénomènes d'agrégation, rédhitoires pour la formation de la chaîne plasmonique.

### III.2.1.3 Résultat de l'assemblage des chaînes de nanoparticules d'or

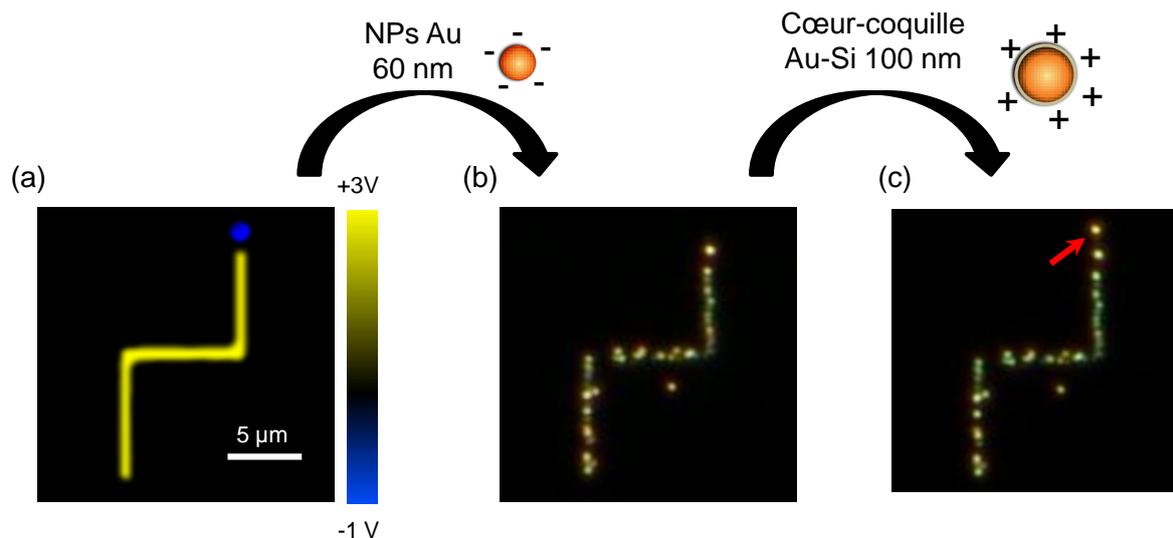
La Figure III.9 présente le meilleur résultat d'assemblage d'une chaîne plasmonique par nanoxérographie par AFM.



**Figure III.9 :** (a) Cliché de microscopie optique en champ sombre de 5 lignes constituées de nanoparticules d'or de 60 nm réalisées par nanoxérographie par AFM, (b) et (c) topographies par AFM des deux lignes du bas présentant un assemblage éparpillé des nanoparticules de 60 nm le long des lignes.

Un motif de charges composé de cinq lignes similaires à celle présentées précédemment a été injecté. Le pas d'injection était de 40 nm. En effet, pour un pas de 90 nm et quelle que soit la quantité de charges injectée et la concentration de la dispersion colloïdale utilisée, une quantité importante de lacunes d'assemblage a été obtenue. Afin d'augmenter la quantité de charges injectées, et de maximiser la probabilité d'assemblage de nanoparticules sur la ligne, le pas d'injection a été diminué à 40 nm. Les points de charges négatifs ont été injectés à des tensions de -45 V, tandis que les points de charges positifs ont été injectés à des tensions s'échelonnant de +75 V (haut) à + 43 V (bas). Une cartographie de potentiel de surface par KFM du motif de charges a révélé des potentiels de surface compris entre +1,8 V (haut) et 0,95 V (bas) pour des largeurs à mi-hauteur de lignes de 509 nm (haut) à 238 nm (bas). Le développement a consisté en l'incubation d'une goutte de 20 µL de dispersion colloïdale non diluée suivie d'une immersion de 30 secondes dans un bain constitué de 250 mL d'éthanol mélangé avec 750 mL d'eau, puis d'un séchage assisté par flux d'azote. Le cliché de microscopie optique en champ sombre (Figure III.9.a) met en évidence un assemblage des nanoparticules sur les lignes de charges, ainsi qu'une densité d'absorption non spécifique plus importante que celle observée sur la Figure III.7.b. Ce phénomène est attribué à l'absence de dilution de la dispersion colloïdale. La topographie par AFM de l'avant dernière ligne (Figure III.9.b) révèle l'assemblage d'une chaîne de plusieurs nanoparticules de large. Nous constatons également la présence de quelques dimères, ayant pu apparaître lors de l'assemblage du fait d'une concentration importante de la dispersion colloïdale. La topographie par AFM de la dernière ligne (Figure III.9.c) dévoile un assemblage beaucoup plus proche de l'objectif théorique. La distance moyenne entre nanoparticules est de  $92 \text{ nm} \pm 46 \text{ nm}$ . Cette forte variabilité est attribuée à une variation de l'intensité de la répulsion Coulombienne entre nanoparticules, issue de différences de charges effectives d'une nanoparticule à l'autre.

Le résultat de l'assemblage d'une nanoparticule cœur-coquille en fin de chaîne plasmonique est présenté sur la Figure III.10.



**Figure III.10 :** (a) Cartographie de potentiel de surface par KFM d'un motif constitué d'un tracé linéaire chargé positivement et d'un point de charges négatif en fin de ligne et clichés de microscopie optique en champ sombre de l'assemblage obtenu après développements successifs avec une dispersion colloïdale de nanoparticules d'or de 60 nm chargées négativement (b) puis d'une dispersion colloïdale de cœur-coquilles or-silice de 100 nm chargées positivement.

Le motif de charges était constitué d'un tracé rectiligne d'une longueur totale de 20 μm composé de points de charges positifs séparés de 200 nm et d'un point de charges négatif injecté en fin de ligne (Figure III.10.a). Les points de charges positifs et le point de charges négatif en fin de ligne ont été respectivement injectés à des tensions de +60 et -80 V, permettant d'obtenir des potentiels de surface de +3,2 et -2 V pour une largeur à mi-hauteur de ligne de 950 nm. Après injection, le motif de charges a été développé par incubation d'une goutte de 10 μL d'une dispersion aqueuse non diluée de nanoparticules d'or de 60 nm pendant quelques secondes suivie d'une immersion dans un bain constitué d'un ratio 50-50 d'eau et d'éthanol. A l'issue du premier développement, le cliché de microscopie optique en champ sombre présenté en Figure III.10.b révèle un assemblage des nanoparticules d'or sur la ligne de charges. L'assemblage des nanoparticules de 60 nm est irrégulier et présente des défauts rédhibitoires pour le bon fonctionnement de la chaîne plasmonique. Le substrat a été développé une seconde fois par incubation d'une goutte de 10 μL de dispersion colloïdale de cœur-coquilles chargées positivement pendant 10 secondes suivi d'une immersion dans un bain d'éthanol pur pendant 30 secondes. A l'issue de ce second développement, le cliché de microscopie optique en champ sombre présenté en Figure III.10.c révèle l'assemblage d'une nanoparticule de cœur-coquille chargé positivement sur le point de charges négatif.

Ce résultat constitue une première étape vers la réalisation de dispositifs plasmoniques tirant parti de l'assemblage individuelle et binaire de nanoparticules colloïdales par nanoxérographie par AFM. Malgré les défauts constatés à l'assemblage, le résultat obtenu est encourageant. Parmi les pistes d'amélioration, utiliser des nanoparticules non chargées et dispersées dans un milieu faiblement polaire permettrait de supprimer la répulsion Coulombienne inter-particules et d'aboutir ainsi à des distances entre particules plus faible et potentiellement plus homogènes. Cependant la synthèse chimique de nanoparticules métalliques dans des milieux non polaires ne permet pas pour le moment d'obtenir des tailles de nanoparticules supérieures à quelques 15 nm avec une faible dispersion en

taille. La diffusion des charges positives au sein de la ligne pourrait quant à elle être limitée par l'injection d'un fond négatif uniforme.

### III.2.2 Réseaux d'îlots de nanoparticules d'or

#### III.2.2.1 Contexte et objectifs

Les réseaux d'îlots de nanoparticules d'or peuvent être appliqués pour la réalisation de structures plasmoniques. Le couplage plasmonique de nanoparticules d'or a notamment permis d'imager en dessous de la limite de diffraction [24], d'augmenter le rendement de cellules solaires [25] ou d'augmenter la sensibilité de dispositifs de diagnostics médicaux [26]. Ces dispositifs reposent le plus souvent sur des effets SERS<sup>1</sup> ou SEF<sup>2</sup>. L'effet SERS permet par exemple d'observer et de caractériser la composition moléculaire d'un échantillon avec une précision de l'ordre de la molécule unique. Cette technique est particulièrement adaptée pour le développement de capteurs pour la détection et l'analyse d'espèces chimiques ou biologiques (spécimens médicaux, polluants, etc) [27]. L'effet SEF a également été mis à contribution pour la réalisation de capteurs biologiques [28] ou de dispositifs optoélectroniques [29][30].

Diverses techniques ont été employées pour réaliser des réseaux d'îlots de nanoparticules colloïdales. Adams *et al.* utilisent par exemple un substrat fonctionnalisé pour réaliser l'assemblage de nanoparticules d'or de 10 nm et 20 nm [31]. L'assemblage des nanoparticules est réalisé sur la surface d'un copolymère PS-*b*-PMMA<sup>3</sup>. Les nanoparticules s'assemblent uniquement sur les domaines correspondant au PMMA, ce dernier ayant été préalablement fonctionnalisé avec de l'éthylenediamine dimethylsulfoxyde. Les îlots obtenus sont répartis sur l'ensemble de la surface de PMMA. Aucun contrôle n'est exercé concernant leur répartition ou leur placement. Fan *et al.* ont obtenu des îlots de nano-coquilles d'or de 40 nm de diamètre par auto-assemblage *via* l'évaporation d'une goutte de dispersion colloïdale sur un substrat [32]. Ici encore, aucun contrôle n'est effectué sur le positionnement des îlots de nanoparticules. Cette observation est récurrente dans la littérature. Quelques exemples existent cependant d'assemblage dirigé d'îlots de nanoparticules colloïdales. Ainsi Yan *et al.* ont réalisé des réseaux de nanoparticules d'or de 40 nm stabilisées par des citrates sur un substrat fonctionnalisé avec des molécules de PEGs<sup>4</sup> [33]. Au préalable, une couche d'or structurée par lithographie électronique a permis d'empêcher l'assemblage des molécules de PEGs sur des zones spécifiques du substrat. Après immersion du substrat dans une solution basique ( $7 < \text{pH} < 9$ ), les molécules de PEGs présentent une charge positive permettant de réaliser l'assemblage des nanoparticules d'or chargées négativement par électrophorèse. Si ces techniques permettent d'obtenir des réseaux d'îlots, elles nécessitent cependant de multiples étapes préalables à l'assemblage et un recours quasi systématique à une fonctionnalisation du substrat, entraînant une perturbation des propriétés plasmoniques des îlots.

Les paragraphes suivants présentent nos résultats obtenus sur la réalisation d'îlots de nanoparticules d'or par nanoxérographie par AFM pour la réalisation d'études SER. Les travaux associés ont été réalisés en collaboration avec R. Vallée, chercheur CNRS au CRPP de Bordeaux, et C.

---

<sup>1</sup> SERS : Surface Enhanced Raman Spectroscopy

<sup>2</sup> SEF : Surface Enhanced Florescence

<sup>3</sup> polystyrene-*b*-poly(methyl methacrylate)

<sup>4</sup> PEG : thiol-(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>EF7-amine, EG = ethyleneglycol

Farcau, chercheur à l'Institut pour la Recherche Interdisciplinaire en Bio-Nano-Science de l'université de Babes-Bolyai (Roumanie).

### III.2.2.2 Stratégie d'assemblage

L'objectif était de réaliser des îlots composés d'un nombre contrôlé de nanoparticules d'or sur des zones prédéfinies d'un échantillon afin à faciliter leur repérage et leur caractérisation par SERS. Le motif de charges du protocole de nanoxérographie par AFM a été adapté pour obtenir l'assemblage d'un petit nombre de nanoparticules à des endroits ciblés : une série de points de charges ponctuels permettant chacun d'assembler un îlot de nanoparticules. Dans cette configuration, il est attendu de pouvoir contrôler le nombre de nanoparticules assemblées par îlot par ajustement de la quantité de charges injectées et de la concentration de la dispersion colloïdale. La distance de séparation entre les points de charges devait être supérieure au micromètre afin d'éliminer toute probabilité de couplage plasmonique entre les îlots de deux sites différents.

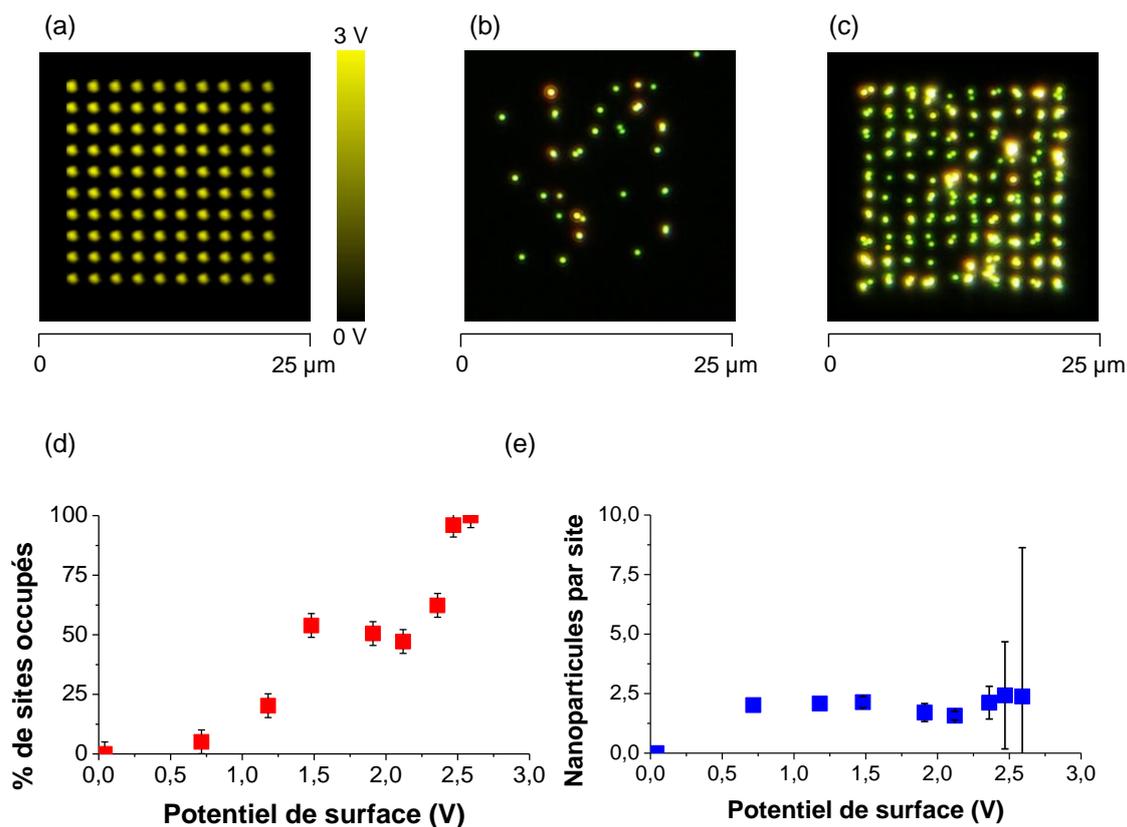
La dispersion colloïdale utilisée a été synthétisée au sein de notre équipe par N. M. Sangeetha. Elle consistait en une dispersion aqueuse de nanoparticules d'or de 100 nm enrobées de TDSP<sup>1</sup> et chargées négativement.

### III.2.2.3 Résultat de l'assemblage des réseaux d'îlots de nanoparticules d'or

La Figure III.11 présente les résultats obtenus sur l'assemblage en réseau d'îlots de nanoparticules d'or par nanoxérographie par AFM.

---

<sup>1</sup> TDSP : Tris(2,4-diméthyl-5-sulfonatophenyl)phosphine

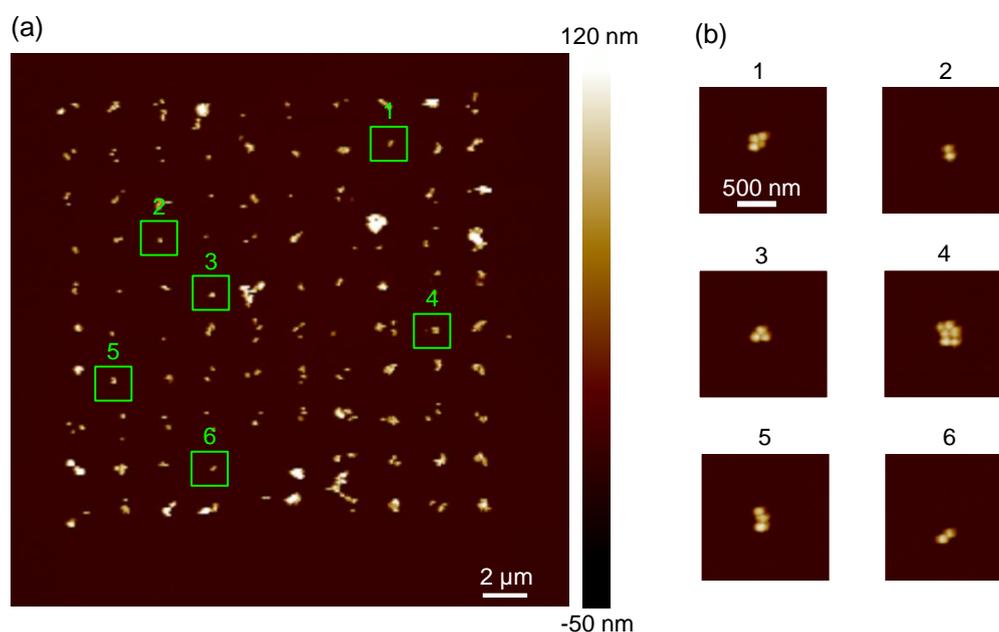


**Figure III.11 :** (a) Cartographie de potentiel de surface par KFM d'un réseau de  $10 \times 10$  points de charges de potentiel de surface  $+2,8$  V séparés de  $2 \mu\text{m}$ , (b) et (c) clichés de microscopie optique en champ sombre de l'assemblage de nanoparticules d'or sur le motif présenté en (a) après un protocole de nanoxérogaphie par AFM, et variation du pourcentage de sites occupés (d) et du nombre moyen de nanoparticules par site (e) en fonction du potentiel de surface des points de charges.

Un exemple type de motif de charges utilisé dans le cadre de cette étude est présenté en Figure III.11.a. Le motif de charges était constitué d'un réseau de  $10 \times 10$  points de charges distants de  $2 \mu\text{m}$  injectés individuellement par application de pulses de  $1 \text{ ms}$  à  $50 \text{ Hz}$  durant  $180 \text{ ms}$ . Des réseaux d'intensités différentes ont été injectés par application de pulses de tension compris entre  $+80$  et  $+40$  V, aboutissant à des potentiels de surface mesurés par KFM de  $0,7$  V à  $2,8$  V. Suite à l'injection, une goutte de dispersion colloïdale passée aux ultrasons pendant  $1 \text{ min}$  a été incubée pendant  $5$  secondes sur la surface de l'échantillon suivi d'un développement dans un bain d'éthanol pur pendant  $30$  secondes. La concentration de la dispersion colloïdale a été ajustée par dilution de  $1$  à  $5$  fois. Après développement, le substrat a été séché par flux d'azote. Les clichés de microscopie optique en champ sombre présentés en Figure III.11.b et c ont été obtenus respectivement dans le cas d'une dilution par cinq de la dispersion colloïdale et sans dilution. Le motif de charges employé était identique dans les deux cas. On constate une très nette diminution du pourcentage de sites occupés par les îlots de nanoparticules en fonction de la dilution de la dispersion colloïdale, estimé à  $18 \%$  pour la dilution de facteur  $5$  et à  $98 \%$  en l'absence de dilution. Ce phénomène est attribué à un plus faible nombre de nanoparticules à proximité du motif de charges au moment de l'immersion dans le bain d'éthanol pour une forte dilution, aboutissant à un pourcentage de sites occupés moins important. En regard de cette observation, aucune dilution de la dispersion colloïdale n'a été pratiquée pour les échantillons présentés dans la suite de ces travaux. Les courbes présentées sur la Figure III.11.d et e correspondent respectivement à la variation du pourcentage de sites occupés et du nombre moyen de nanoparticules

par site en fonction du potentiel de surface des points de charges. On observe que pour des potentiels de 2,8 V, 100 % des sites sont occupés, ce pourcentage chutant à 20 % pour un potentiel de surface de 1,2 V. Malgré un nombre moyen de nanoparticules par site occupé constant quel que soit le potentiel de surface, l'écart-type atteint plus de 6 nanoparticules pour des potentiels de surface supérieurs à 2,5 V. Ce phénomène est attribuable à une déstabilisation de la dispersion colloïdale au contact de l'éthanol lors de l'étape de développement, entraînant une agrégation rapide des nanoparticules. Dans ce contexte, il est fortement probable que l'augmentation du potentiel de surface des points de charges permette de piéger des agrégats de plus grande taille, traduisant ainsi l'augmentation de la variabilité du nombre de nanoparticules assemblées par site. On constate donc qu'il est possible de contrôler le nombre de site occupés et d'ajuster le nombre maximal de nanoparticules piégées par site.

Un exemple typique d'assemblage dirigé d'îlots de nanoparticules par nanoxérographie par AFM est présenté sur la Figure III.12.



**Figure III.12 :** (a) Topographie par AFM du réseau d'îlots présenté en Figure III.11.c et (b) détails de l'organisation des îlots de nanoparticules assemblés sur quelques sites spécifiques du réseau.

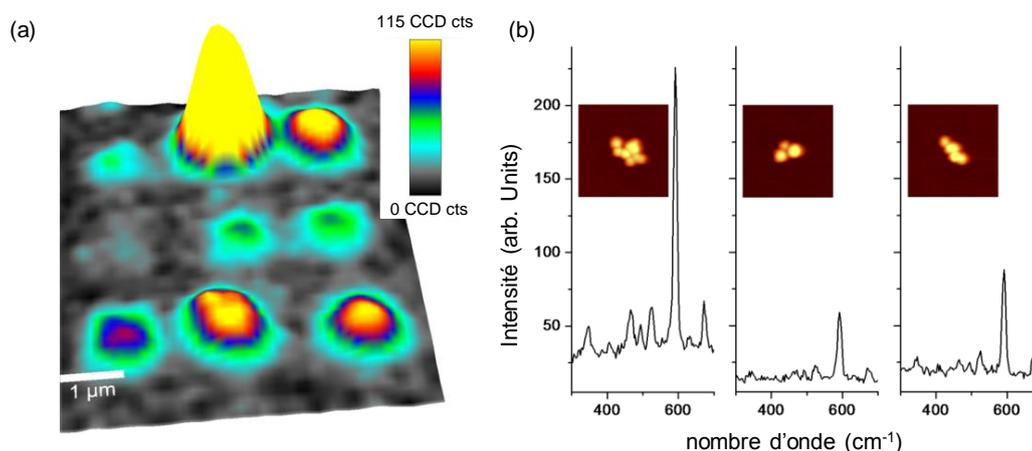
La topographie par AFM (Figure III.12.a) de l'assemblage révèle la formation d'îlots de nanoparticules d'or sur les sites correspondant aux points de charges. Une densité extrêmement faible de nanoparticules est observée en dehors du motif, soulignant l'excellente sélectivité de l'assemblage. Des topographies AFM plus résolues des sites présentées sur la Figure III.11.c mettent en évidence une variation du nombre et du positionnement des nanoparticules assemblées sur chaque îlot.

Bien que le contrôle de l'assemblage ne soit pas total, le résultat obtenu est intéressant pour la réalisation d'études SERS. La variabilité du nombre de nanoparticules et de leur positionnement entre les différents îlots permet d'envisager d'étudier l'impact de ces paramètres sur la diffusion Raman. Une observation par AFM du réseau avant la réalisation des études permet d'identifier rapidement les îlots d'intérêts. Lors de la réalisation des études SERS, une simple observation par microscopie optique en champ sombre permet de localiser les îlots précédemment identifiés.

III.2.2.4 Caractérisations par SERS

Les caractérisations par SERS ont été réalisées par C. Farcau, chercheur à l'Institut pour la Recherche Interdisciplinaire en Bio-Nano-Science de l'université de Babes-Bolyai (Roumanie). Les réseaux d'îlots de nanoparticules d'or ont préalablement fonctionnalisés avec des molécules de Violet de Crésyl (CV) : une goutte de solution de CV dispersées dans du méthanol à  $10^{-5}$  M a été déposée à la surface des échantillons, suivi d'un séchage par flux d'azote. Les spectres de diffusion Raman des molécules de CV ont été obtenus avec une excitation laser à 633 nm ou 785 nm.

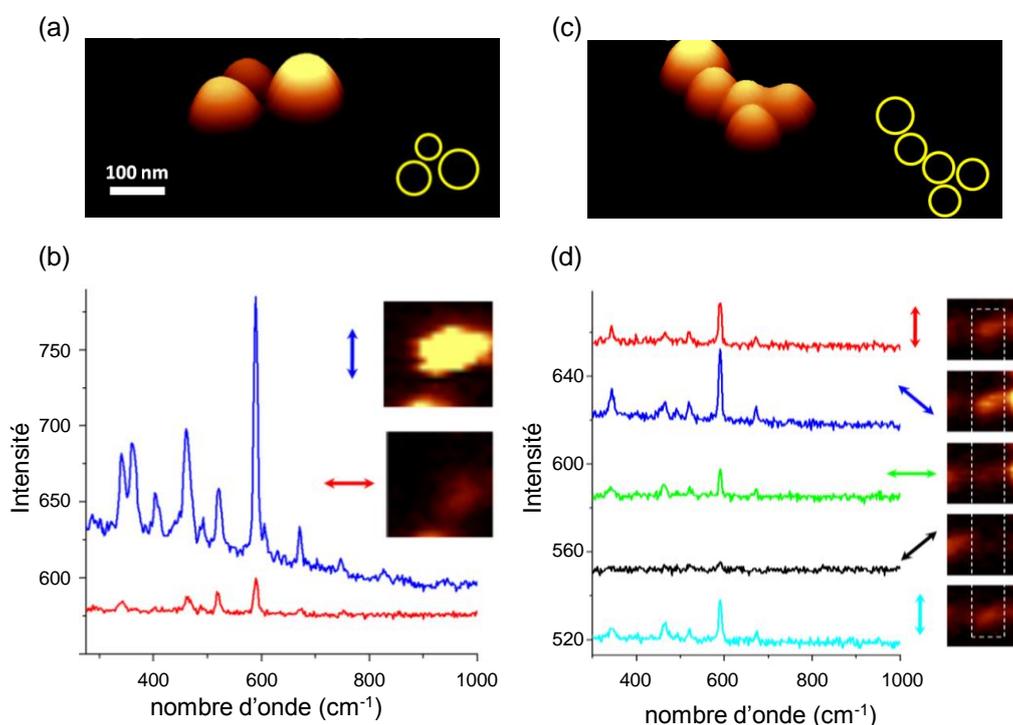
La Figure III.13.a présente une cartographie 3D de l'intensité de SERS du Violet de Crésyl à  $589\text{ cm}^{-1}$  d'une région contenant 9 îlots de nanoparticules d'or. Cette cartographie met en évidence des différences d'intensité de SERS en fonction de l'îlot considéré. La corrélation de la topographie par AFM de chaque îlot avec cette cartographie 3D permet d'avoir un premier aperçu de l'impact du nombre de nanoparticules et de leur positionnement sur l'intensité de SERS. La Figure III.13.b présente la caractérisation approfondie de trois îlots. Chaque îlot a été caractérisé topographiquement par AFM. Les spectres associés mettent en évidence des intensités de SERS différentes pour chaque îlot. Cette observation renforce l'hypothèse d'un impact important de la structuration des îlots sur leur intensité de SERS. Les intensités et positions des bandes SERS observées sont en accord avec la littérature [34]. La plus intense des bandes située à  $589\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à une combinaison de modes annulaires [34]. Dans l'ensemble de nos mesures cette bande est la plus intense, tandis que des bandes de moindres intensités sont observées à  $465\text{ cm}^{-1}$ ,  $520\text{ cm}^{-1}$  et  $673\text{ cm}^{-1}$ .



**Figure III.13 :** (a) Cartographie 3D de l'intensité de SERS à  $589\text{ cm}^{-1}$  d'un ensemble de clusters de NPs d'or de 100 nm enrobées de TDSP assemblées *via* nanoxérographie par AFM puis fonctionnalisées par des molécules de Violet de Crésyl (CV), (b) série de 3 îlots caractérisés par topographie par AFM et spectres SERS associés.

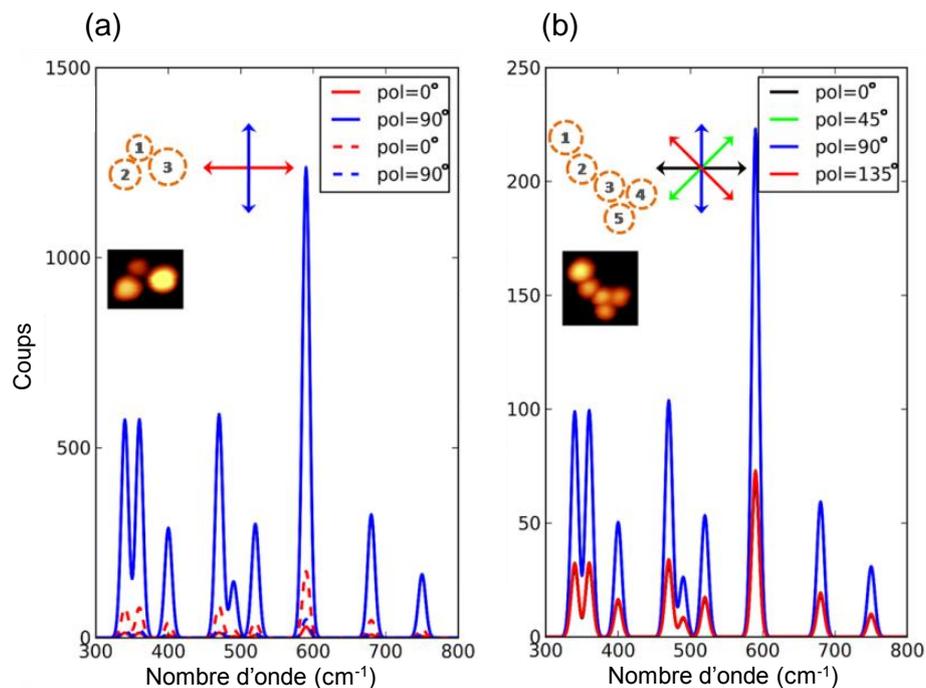
La dépendance de l'intensité de SERS en fonction de la polarisation du laser d'excitation a été étudiée pour deux îlots spécifiques : un trimère (Figure III.14.a,b) et un pentamère (Figure III.14.c,d). Dans les deux cas, nous pouvons observer une très forte dépendance de l'intensité de SERS en fonction de la polarisation. Dans le cas du trimère, l'intensité de la bande la plus intense, située à  $589\text{ cm}^{-1}$ , varie d'un facteur 7 entre une polarisation horizontale et verticale du faisceau laser d'excitation. Pour le pentamère, l'intensité de cette bande est maximale pour une polarisation de  $135^\circ$  et diminue d'un facteur 8 avec une polarisation de  $45^\circ$ . La polarisation du laser d'excitation n'impacte pas uniquement l'intensité de SERS. Nous pouvons également observer son impact sur l'intensité relative de chaque bande. Dans le cas du trimère, le ratio entre les bandes situées à  $589\text{ cm}^{-1}$  et  $520\text{ cm}^{-1}$  est de

4.5 dans le cas d'une polarisation verticale et de 1.7 pour une polarisation horizontale. Cette différence de ratio est attribuée à l'excitation de différents groupements de molécules de CV. Chaque groupement correspond à un ensemble de molécules de CV possédant une orientation identique en regard de la surface des nanoparticules d'or. Les modes vibrationnels sont spécifiques à chaque groupement, et peuvent être favorablement excités avec une polarisation spécifique du laser incident. Cette hypothèse est renforcée par la faible différence d'énergie entre les bandes considérées ( $589\text{ cm}^{-1}$  et  $520\text{ cm}^{-1}$ ), ne permettant pas de justifier les importantes différences de ratio observées par une variation de l'intensité de la résonance plasmon. Ces observations suggèrent qu'il serait possible d'exciter un groupement spécifique de molécules *via* une organisation particulière de l'îlot de nanoparticules couplé à une polarisation adaptée du laser d'excitation.



**Figure III.14** : Représentation 3D de la topographie AFM du trimère présenté en Figure III.13.b (a) et d'un pentamère de nanoparticules d'or (c) et spectres SERS du trimère pour deux polarisations du faisceau laser d'excitation (b) et du pentamère pour différentes polarisations (d).

Dans l'optique d'approfondir notre compréhension de l'impact de la polarisation du laser d'excitation sur l'intensité de SERS, les résultats expérimentaux ont été couplés à des simulations. Ces dernières sont basées sur le calcul de la densité d'états locaux (LDOS) des îlots de nanoparticules, obtenue par résolution de l'équation de Maxwell *via* la méthode de calcul de différence finie dans le domaine temporel (FDTD) [36]. Les spectres d'intensité de SERS simulés dans le cas du trimère et du pentamère sont présentés dans la Figure III.15.



**Figure III.15 :** Spectres d'intensité SERS simulés pour différentes polarisations du laser d'excitation. Dans le cas du trimère (a), les lignes pleines correspondent à l'émission d'une molécule de Violet de Crésyl localisée entre les nanoparticules 1 et 2, les lignes pointillées à une molécule de CV localisée entre les nanoparticules 1 et 3. Dans le cas du pentamère (b) la molécule de CV est localisée entre les nanoparticules 3 et 4.

On constate une très forte similitude entre les spectres simulés et les spectres expérimentaux. Dans le cas du trimère (Figure III.15.a), l'intensité des bandes est 7 à 40 fois plus importante pour une polarisation verticale (courbes bleues) que pour une polarisation horizontale (courbes rouges). On constate également un impact important de la localisation de la molécule de Violet de Crésyl sur l'intensité des bandes. Notons à ce titre que la distance entre les nanoparticules 1 et 2 est plus faible que celui entre les nanoparticules 1 et 3. Pour une molécule de CV localisée entre les nanoparticules 1 et 2, l'intensité des bandes est divisée par un facteur 40 depuis une polarisation verticale vers une polarisation horizontale (courbes pleines). Cette variation n'est que d'un facteur 4 dans le cas d'une molécule localisée entre les nanoparticules 1 et 3 (courbes pointillées). Dans ce dernier cas, du fait de l'orientation différente de l'axe du dipôle, l'intensité est maximale pour la polarisation horizontale. Si l'on considère l'émission cumulée pour les deux localisations de la molécule de CV, le ratio d'intensité de SERS entre une polarisation verticale et une polarisation horizontale est de 7, très proche du ratio obtenu expérimentalement. Dans le cas du pentamère, les simulations mettent également en évidence un impact de l'orientation du dipôle considéré et de l'écart entre les nanoparticules. L'intensité de SERS maximale a été obtenue dans le cas d'une molécule localisée entre les nanoparticules 3 et 4 avec une polarisation de  $90^\circ$  du faisceau laser d'excitation (Figure III.15.b).

En parallèle des résultats obtenus en SERS, des caractérisations par SEF<sup>1</sup> ont été effectuées sur des réseaux d'îlots de nanoparticules composées d'un cœur d'or de 50 nm enrobées d'une écorce de silice de 13 nm fonctionnalisées avec un fluorophore (Rhodamine B-isothiocyanate). Ces nanoparticules ont été synthétisées par Noélia Vilar-Vidal, Miguel Comesaña et Serge Ravaine du

<sup>1</sup> Surface Enhanced Fluorescence

CRPP de bordeaux. De même que pour les observations SERS, les résultats expérimentaux ont été couplés à des simulations.

### III.2.3 Assemblage de nanofils d'or uniques

#### III.2.3.1 Contexte et objectifs

Certains nano-objets fortement anisotropes, tels que les nanotubes de carbone ou des nanofils d'or, peuvent être modélisés par des systèmes unidimensionnels. Cette particularité leur confère en théorie des propriétés exceptionnelles issues d'effets de confinement. Les NF<sup>1</sup> d'or unidimensionnels possèdent une capacité de conduction électronique exceptionnelles [37]. Cependant ces NF sont d'une fragilité extrême et se segmentent rapidement en petits îlots sous l'application d'un faisceau d'électrons, d'une hausse de température ou même d'une densité de courant trop importante. Cette fragilité complexifie leur assemblage dirigé, nécessaire en particulier pour l'étude de leurs propriétés de conduction [38]. Diverses techniques d'assemblages dirigés ont été employées, telles qu'un assemblage par CSA<sup>2</sup> [39], par Langmuir-Blodgett [40] ou encore par micro-fluidique [41]. Ces techniques n'ont cependant pas permis d'assembler des NF uniques, mais d'un ensemble de NF [42][13][43]. A ce jour, une caractérisation des propriétés de conduction d'un NF d'or unique reste à effectuer.

Les paragraphes suivants présentent les résultats obtenus sur l'assemblage d'un NF d'or unique par nanoxérographie par AFM. Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec L.M Lacroix et G. Viau, respectivement maître de conférences et professeur des universités dans l'équipe NCO<sup>3</sup> de notre laboratoire.

#### III.2.3.2 Stratégie d'assemblage

La dispersion colloïdale utilisée dans le cadre de cette étude est identique à celle présentée au cours du paragraphe III.1.1.1. Sa synthèse par voie chimique a été réalisée par L.M Lacroix, et a permis d'obtenir des NF d'or et des nanosphères dans l'hexane, avec une concentration de 3 mg.mL<sup>-1</sup>. Comme vu précédemment, les NF s'assemblent uniquement sur les motifs de charges positifs, tandis que les nanosphères s'assemblent majoritairement sur les motifs de charges négatifs. Pour cette raison, les motifs de charges injectés dans le cadre de cette étude seront systématiquement positifs.

La réalisation de l'assemblage de NF uniques par nanoxérographie par AFM a nécessité une adaptation du protocole de nanoxérographie par AFM. La géométrie du motif de charges a été adaptée pour permettre de piéger un NF unique. La concentration de la dispersion colloïdale a été fortement diminuée afin de favoriser l'assemblage d'un petit nombre de NF. A concentration fixée, le nombre de NF assemblés a été ajusté par modulation du potentiel de surface du motif de charges.

#### III.2.3.3 Résultats de l'assemblage de nanofils d'or uniques

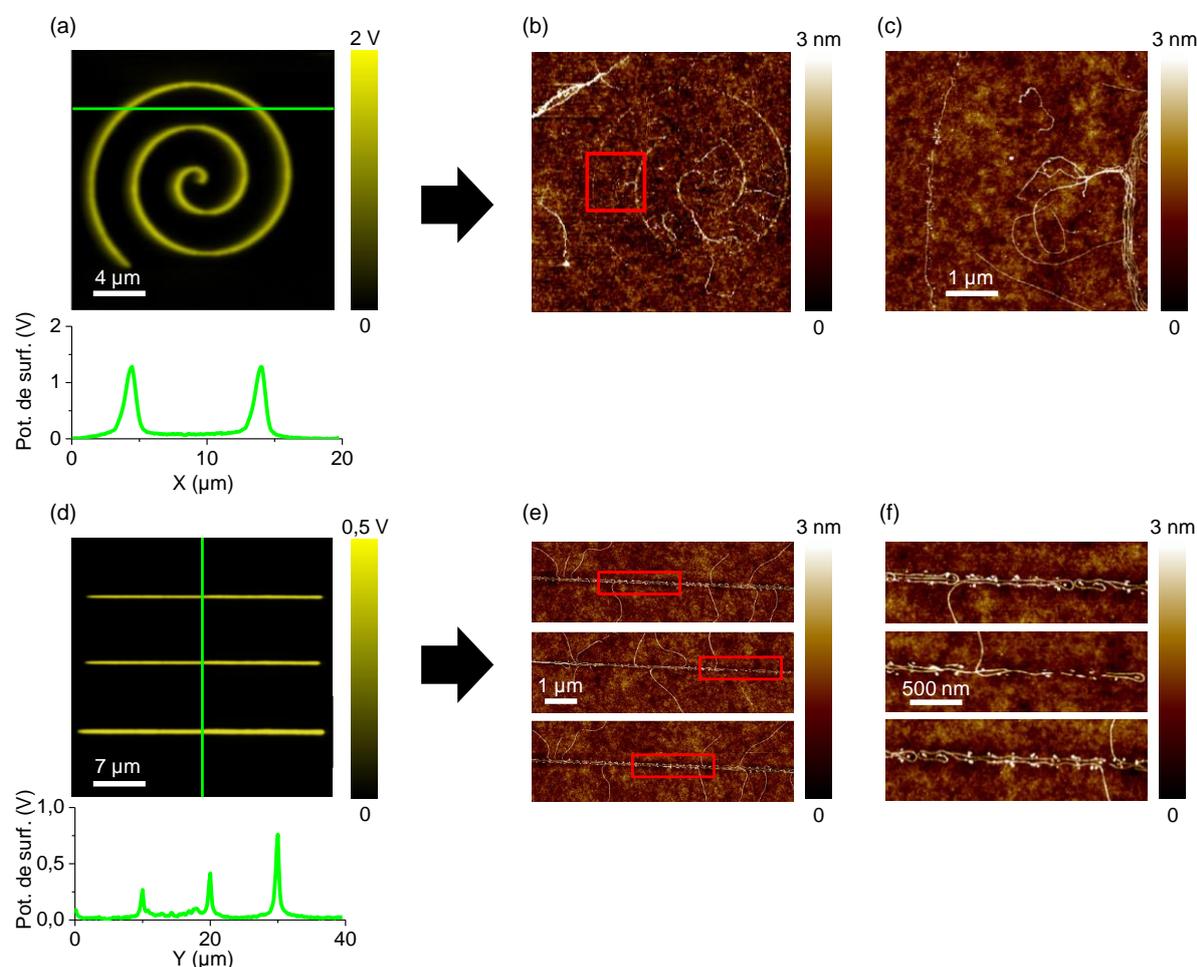
---

<sup>1</sup> NF : Nano-Fils

<sup>2</sup> CSA : Convective Self Assembly

<sup>3</sup> NCO : Nanostructure et Chimie Organométallique

Dans un premier temps nous avons étudié les capacités d'assemblages des NF d'or afin d'appréhender la possibilité d'un assemblage unique. La Figure III.16 présente le résultat d'assemblage des NF d'or sur deux motifs de charges positifs de géométries différentes.



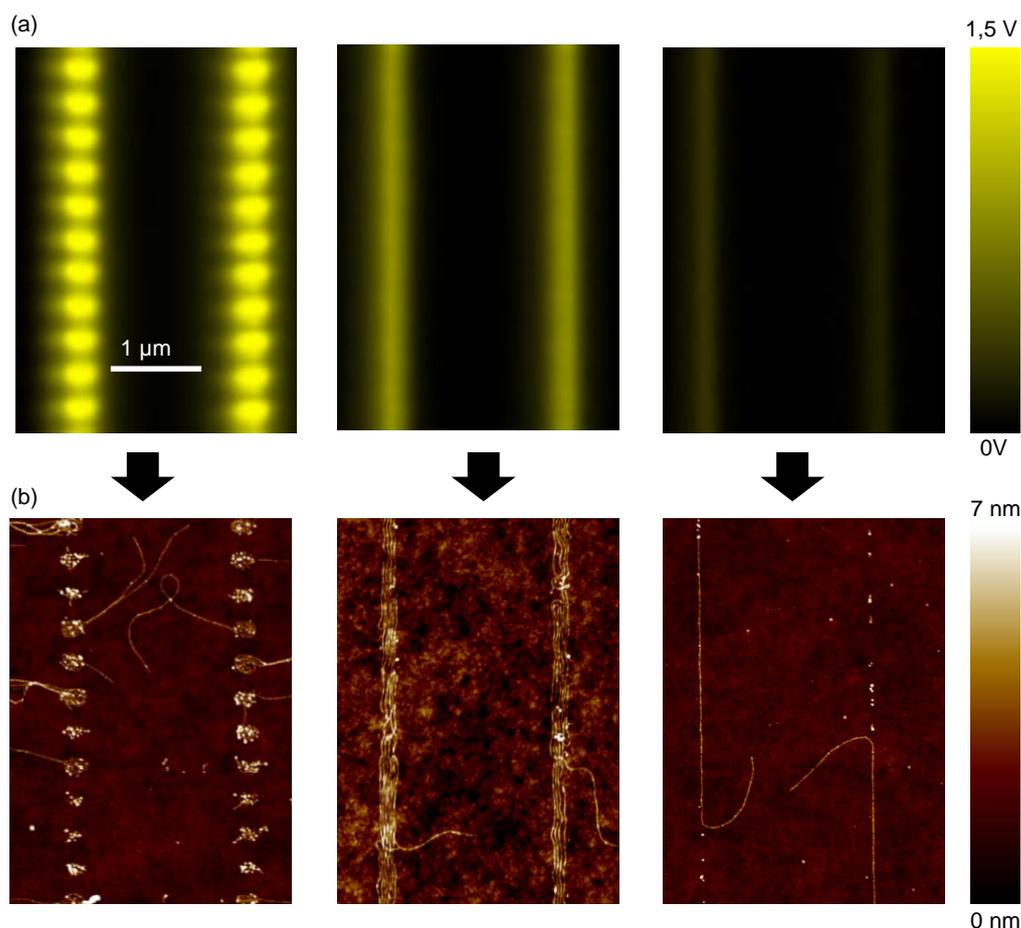
**Figure III.16 :** Cartographies de potentiel de surface par KFM de motifs de charges positifs : (a) spirale de 15  $\mu\text{m}$  de diamètre, (d) 3 lignes de 38  $\mu\text{m}$  de long. Topographie par AFM de l'assemblage de NF après développement de la spirale (b),(c), et des 3 lignes (e),(f).

Une spirale de 15  $\mu\text{m}$  de diamètre constituée de points de charges distants de 200 nm a été injectée par application de pulses de +30 V, aboutissant à un potentiel de surface de +1,2 V et d'une largeur à mi-hauteur de 470 nm (Figure III.16.d). Le motif de charges a ensuite été développé pendant 30 secondes dans une dispersion colloïdale de NF d'or, diluée après 120 secondes de passage aux ultrasons à une concentration de 0,6  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ . La cartographie par AFM de l'échantillon, présentée sur la Figure III.16.e, révèle un assemblage des NF sur la spirale. Sur la partie gauche de la spirale, les NF sont majoritairement assemblés en suivant le rayon de courbure imposé par la spirale, tandis que sur la partie inférieure droite on constate que certains NF sont assemblés partiellement en dehors du motif de charges. Cette observation permet de valider un assemblage majoritairement contraint des NF dans une direction privilégiée. Une image plus résolue de l'assemblage (Figure III.16.f) révèle une légère sinuosité des NF à l'intérieur même de la spirale. Ce phénomène est attribué au pas de 200 nm entre les points de charges, n'imposant au NF qu'une contrainte modérée sur leur direction d'assemblage entre les points de charges, générant l'apparition de multiples rayons de courbures de quelques

dizaines de nanomètres. Nous constatons également que le nombre de NF présents dans la largeur de la spirale varie de un à six. Ce phénomène est attribué aux 470 nm de largeur à mi-hauteur de la spirale, autorisant l'assemblage de plusieurs NF dans la largeur du motif de charges.

Une étude de l'impact de la largeur à mi-hauteur du motif de charges sur le nombre de NF d'or assemblés est présentée sur la Figure III.16.g. Pour cette étude, trois lignes de charges positives de 38  $\mu\text{m}$  constituées de points de charges distants de 200 nm ont été injectées par application de pulses de tension de +30 V, +40 V et +50 V. Les potentiels de surface et largeurs à mi-hauteur ont été respectivement mesurés à +180 mV et 350 nm, +420 mV et 450 nm, +702 mV et 520 nm. L'étape de développement était identique celle du motif précédent. La topographie par AFM de l'assemblage confirme l'alignement des NF avec les lignes de charges (Figure III.16.h). Une topographie plus résolue de chacune des lignes (Figure III.16.h) ne révèle aucune différence significative d'assemblage : en moyenne deux NF sont assemblés dans la largeur de la ligne. Nous constatons également une sinuosité des NF ainsi qu'un assemblage partiel de certains NF sur la ligne de charges. Cet assemblage partiel est attribué à un écrantage des points de charges généré par l'assemblage préalable d'un autre NF à proximité. Le motif de charges écranté ne permet alors plus de générer une force attractive suffisamment importante pour piéger le NF, résultant dans son assemblage dans une direction aléatoire.

Ce dernier résultat d'assemblage a fait l'objet d'approfondissements dans le but d'obtenir un alignement parfait des NF avec des lignes de points charges. Le pas d'injection, l'amplitude des pulses de tension ont été variés. La concentration de la dispersion colloïdale a été maintenue constante à 0,6  $\mu\text{g.mL}^{-1}$ . La Figure III.17 présente les résultats obtenus.



**Figure III.17 :** (a) Cartographies de potentiel de surface par KFM de deux lignes constituées de points de charges injectés avec un pas et des pulses de tensions (de gauche à droite) de 400 nm et +75 V, 200 nm et +50 V et 50 nm et +35 V et (b) topographies par AFM de l'assemblage dirigé obtenu après développement des motifs de charges présentés en (a) avec une dispersion colloïdale de NF.

Des séries de deux lignes de 10 μm constituées de points de charges ont été injectées. L'amplitude des pulses de tension et le pas d'injection a été modifié pour chaque série : +75 V et 400 nm (gauche), +50 V et 200 nm (milieu) et +35 V et 50 nm (droite). La Figure III.17.a présente les cartographies de potentiel de surface par KFM des séries de deux lignes. De gauche à droite, le potentiel de surface et la largeur à mi-hauteur de la ligne de charges est de +1,2 V et 470 nm, +0,7 V et 390 nm, +0,2 V et 175 nm. Après injection, les motifs de charges ont été développés pendant 30 secondes dans une dispersion colloïdale de NF de concentration 0,6 μg.ml<sup>-1</sup>, suivie d'une évaporation de l'hexane résiduel à température ambiante. Les topographies par AFM des assemblages obtenus, présentés sur la Figure III.17.b, révèlent le fort impact des caractéristiques des motifs de charges sur l'assemblage. Pour un pas de 400 nm, les NF s'enroulent sur les points de charges individuels sans qu'aucune connexion ne s'établisse avec les points adjacents. Des rayons de courbure allant jusqu'à 40 nm ont été mesurés sans aucune trace de segmentation des NF, témoignant de leur remarquable flexibilité. Pour des pas de 200 nm et moins, les NF s'assemblent de manière continue sur plusieurs points de charges, résultant en un assemblage sinueux des NF le long de la ligne. La diminution du pas d'injection, du potentiel de surface et de la largeur à mi-hauteur des motifs de charges permet de diminuer le nombre de NF assemblés. Pour le motif de charges injecté avec un pas de 50 nm, l'assemblage de plusieurs nanofils uniques est obtenu.

## III.3 Assemblages 3D de nanoparticules colloïdales

Nous avons vu au cours du chapitre I que les assemblages dirigés de nanoparticules colloïdales obtenus par xérogaphie avant le début de nos travaux étaient limités à des motifs monocouches de faible densité. La réalisation d'assemblages compacts contrôlés dans les trois dimensions (3D) était un enjeu majeur pour le développement de la technique de nanoxérogaphie par AFM. Nous détaillerons au cours des prochains paragraphes les résultats obtenus sur cette thématique.

### III.3.1 Élaboration d'assemblage 3D *via* nanoxérogaphie par AFM

L'assemblage dirigé de nanoparticules colloïdales par nanoxérogaphie est le résultat d'une compétition entre forces attractives et répulsives. Un assemblage monocouche est obtenu lorsque le résultat de la compétition est défavorable à l'assemblage d'une couche supplémentaire de nanoparticules. Au cours du prochain paragraphe, nous proposerons une réflexion afin d'identifier les leviers expérimentaux, et leurs ajustements nécessaires, pour modifier le résultat de cette compétition et permettre un assemblage 3D des nanoparticules colloïdales par nanoxérogaphie par AFM.

#### III.3.1.1 Discussion sur les conditions favorables à un assemblage 3D

Comme détaillé au cours du chapitre II, les nanoparticules colloïdales sont piégées en fonction de leur polarisabilité et de leur charge effective par électrophorèse ou diélectrophorèse. Considérons en premier lieu une dispersion colloïdale de nanoparticules chargées. Une augmentation de leur charge effective induit une augmentation de la force électrophorétique lors de l'assemblage. Maximiser cette charge effective permet de maximiser la force électrophorétique et pourrait permettre d'obtenir un assemblage 3D. Cependant une augmentation de la charge effective induit également une augmentation de la répulsion coulombienne entre nanoparticules, et se traduit par : (i) des distances entre nanoparticules assemblées importantes, (ii) une répulsion des nanoparticules dispersées dans le solvant par celles piégées sur les motifs de charges. Ces deux phénomènes sont respectivement incompatibles avec l'obtention d'un assemblage dense et 3D des nanoparticules. Cette analyse est confirmée expérimentalement par l'obtention quasi-systématique de monocouche de faible densité pour des systèmes colloïdaux chargés (cf. chapitre II). Afin de favoriser un assemblage dense et 3D, il semble nécessaire **de minimiser la charge effective des nanoparticules colloïdales**.

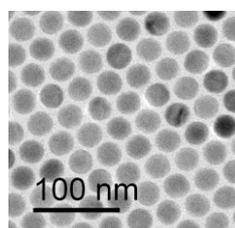
Pour des nanoparticules colloïdales faiblement chargées, l'assemblage dirigé par nanoxérogaphie s'effectue par diélectrophorèse. L'expression de la force associée est une fonction du gradient du carré du champ électrique. Maximiser le champ électrique émis par les motifs de charges permet d'augmenter l'intensité de la force diélectrophorétique. Il est donc important de **maximiser le potentiel de surface des motifs de charges**. De plus, l'intensité du champ électrique étant fortement diminuée dans des milieux fortement polaire, il semble nécessaire de **minimiser la permittivité du solvant de la dispersion colloïdale**. Cette condition est renforcée par deux autres phénomènes : (i) l'écrantage important des motifs de charges lors d'un développement dans un solvant de forte polarité, (ii) le facteur de Clausius-Mossotti est maximisé pour des nanoparticules très fortement polarisables en regard de leur solvant de dispersion, maximisant ainsi l'intensité de la force diélectrophorétique

La concentration en nanoparticules de la dispersion est également déterminante pour l'assemblage. Une augmentation de la concentration permet d'augmenter le nombre de nanoparticules par unité de volume attirées par les motifs de charges. Considérons un motif circulaire de 5  $\mu\text{m}$  de diamètre. Le volume d'attraction du motif de charges, approximé par un cylindre de 1  $\mu\text{m}$  de hauteur, est de 19,6  $\mu\text{m}^3$ . Dans le cas du développement de ce motif de charges dans une dispersion colloïdale de concentration  $1,28 \times 10^{14}$  NP.mL<sup>-1</sup>, le volume d'attraction contient environ 2 500 NPs. Leur nombre chutera à 25 NPs si la concentration n'est que de  $1,28 \times 10^{12}$  NP.mL<sup>-1</sup>. Ce mécanisme impose **notre quatrième condition expérimentale : maximiser la concentration de la dispersion colloïdale**. Signalons toutefois que 25 000 NPs de 28 nm sont requises pour former une monocouche avec un arrangement cubique sur le disque de charges. Cette application numérique met en évidence que la formation d'un assemblage dense et 3D ne peut se faire sans un déplacement des nanoparticules au sein de la dispersion colloïdale afin d'augmenter le nombre de nanoparticules entrant dans le volume d'attraction du motif de charges.

Rappelons toutefois qu'assurer la stabilité des dispersions colloïdales fortement concentrées nécessite d'importantes quantités de ligands. Les ligands libres dispersés en solution peuvent s'assembler en lieu et place des nanoparticules, engendrant un écrantage indésirable des motifs de charges lors de l'étape de développement. Ce phénomène est néfaste pour la réalisation d'assemblages 3D. Un compromis sur la concentration de la dispersion colloïdale est donc nécessaire, afin de respecter **notre cinquième condition : limiter la quantité de ligands libres**.

#### III.3.1.2 Réalisation d'un assemblage 3D par nanoxérogaphie par AFM

En regard des conditions établies dans le paragraphe précédent, des NCs<sup>1</sup> de NaYF<sub>4</sub> ont été synthétisés par voie chimique au sein de notre équipe par N. M. Sangeetha. Le protocole de synthèse est adapté de la littérature [44]. Ces nanocristaux sont constitués d'une matrice cristalline de NaYF<sub>4</sub> dopée aux terres rares encapsulée par de l'acide oléique et sont **dispersés de l'hexane faiblement polaire** ( $\epsilon_{\text{hexane}} = 1,89$ ). Si la littérature ne présente aucune étude concernant la polarisabilité des NCs de NaYF<sub>4</sub>, plusieurs études portant sur la polarisation de films minces de NaYF<sub>4</sub> ont abouti à des valeurs de constante diélectrique relative supérieure à la centaine pour les basses fréquences [45][46]. En regard de ces résultats, l'hypothèse que les NCs de NaYF<sub>4</sub> soient plus polarisables que l'hexane est acceptable. Leur mobilité électrophorétique est de  $-1,3 \times 10^5$  cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>, indiquant une **charge effective quasi-nulle** ( $\xi \approx 1,4$  mV). Cette analyse est confirmée par des assemblages identiques de NCs sur des motifs de charges positifs et négatifs. Le cliché TEM de NCs présenté en Figure III.18 révèle un diamètre moyen de 22 nm ainsi qu'une dispersion en taille de quelques pourcents seulement.



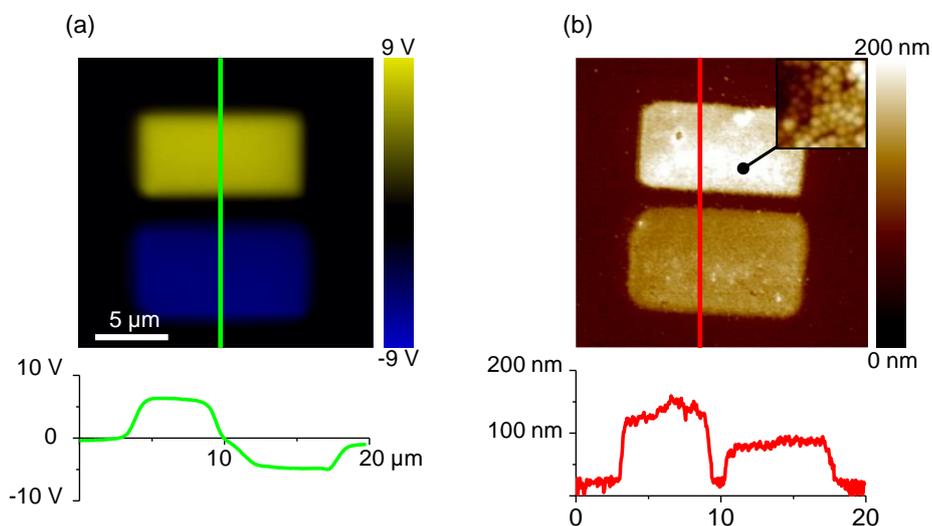
**Figure III.18 :** Cliché de microscopie électronique en transmission (TEM) de nanocristaux de NaYF<sub>4</sub>

Notons cependant que la taille des NCs est ajustable par adaptation de la synthèse chimique de 15 nm à 45 nm avec des dispersions en taille inférieures à 10 %. La synthèse chimique permet

<sup>1</sup> NCs : Nanocristaux

d'obtenir **des dispersions de très forte concentration** en NCs, pouvant atteindre  $5,11 \times 10^{14}$  NCs.mL<sup>-1</sup> pour des NCs de 22 nm. La stabilité temporelle de ces dispersions est excellente : aucune évolution n'est constatée après plusieurs mois de stockage à quelques degrés (réfrigérateur).

Un premier test de la capacité de ces nanocristaux à réaliser un assemblage 3D est présenté sur la Figure III.19.



**Figure III.19 :** (a) Cartographie de potentiel de surface par KFM de deux rectangles de  $5 \times 10 \mu\text{m}$  de polarités opposées. Le motif supérieur est chargé positivement avec un potentiel de surface de 6,7 V, le motif inférieur est chargé négativement avec un potentiel de surface de -4,4 V, (b) topographie par AFM de l'assemblage 3D de NCs de NaYF<sub>4</sub> après développement du motif de charges dans un bain de dispersion colloïdale de NaYF<sub>4</sub>.

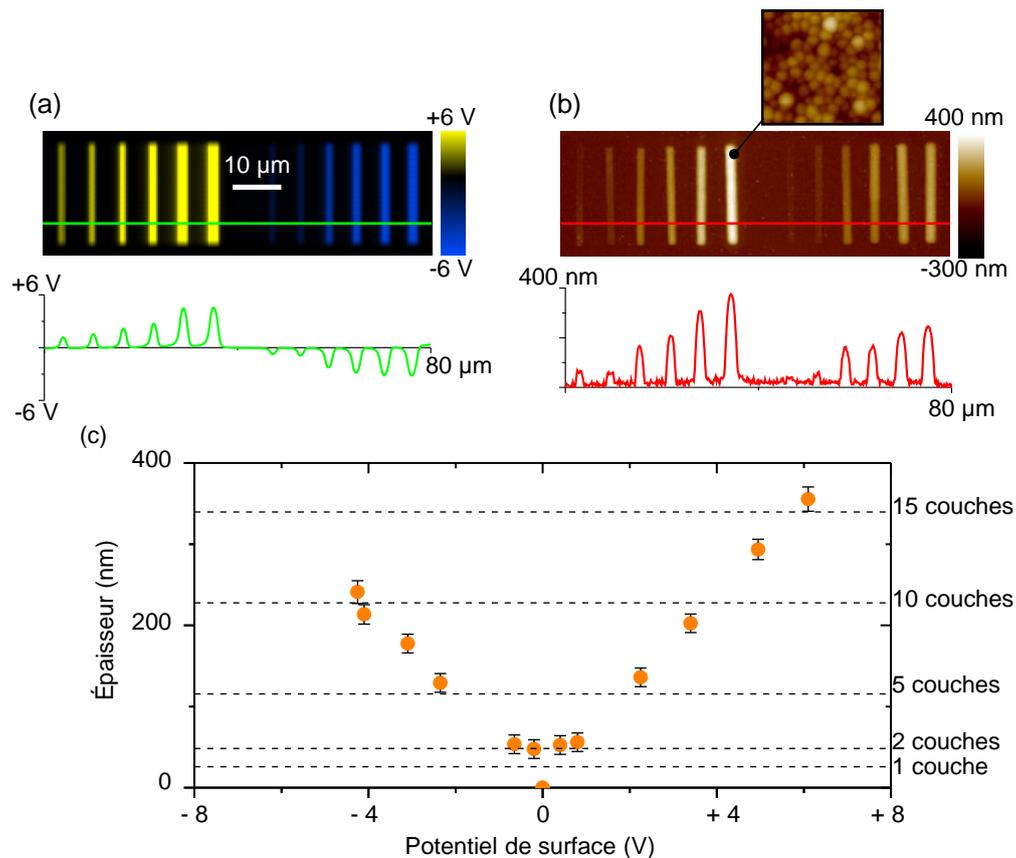
Un motif de charges constitué de deux rectangles de  $5 \times 10 \mu\text{m}$  de polarités opposées a été injecté par application de pulses de tension de +75 V (rectangle du haut) et -75 V (rectangle du bas). La cartographie de potentiel de surface par KFM révèle un potentiel de surface de +6,7 pour le rectangle positif et de -4,4 V pour le rectangle négatif (Figure III.19.a). Après injection, le substrat a été immergé pendant 30 secondes dans une dispersion colloïdale de NCs de NaYF<sub>4</sub> non chargés dispersés dans l'hexane avec une concentration de  $6,2 \times 10^{12}$  NCs.mL<sup>-1</sup>. L'échantillon a ensuite été séché par évaporation naturelle de l'hexane à température ambiante. La topographie par AFM de l'échantillon révèle une épaisseur d'assemblage de NCs de  $110 \pm 25$  nm sur le motif positif et de  $60 \pm 20$  nm sur le motif négatif (Figure III.19.b). Cette observation permet de valider l'assemblage 3D des NCs de 28 nm sur les deux rectangles de charges. L'encart de la Figure III.19.b correspond à une vue plus résolue de l'assemblage des NCs sur le motif positif et révèle un agencement compact des NCs en surface de l'assemblage. Il est probable que l'assemblage des NCs dans le volume de l'assemblage possède une compacité comparable à celle observée en surface.

Ce premier résultat valide l'assemblage 3D des NCs de NaYF<sub>4</sub> non chargés dispersés dans l'hexane par nanoxérographie par AFM. Au cours des paragraphes suivant nous présenterons plus précisément l'impact de différents leviers expérimentaux sur les caractéristiques des assemblages 3D obtenus.

### III.3.2 Contrôle des caractéristiques d'assemblage 3D

#### III.3.2.1 Influence du potentiel de surface des motifs de charges

Le nombre de NCs assemblés par nanoxérographie est en théorie corrélé à l'intensité de la force diélectrophorétique. Il paraît donc raisonnable d'utiliser ce levier pour contrôler l'épaisseur de NCs assemblés sur les motifs de charges. En pratique, il est possible d'ajuster l'intensité de la force diélectrophorétique par ajustement de la quantité de charges injectées dans les motifs. La Figure III.20 présente l'impact de la quantité de charges injectées dans un motif de charges, quantifiée par une mesure de son potentiel de surface, sur l'épaisseur de l'assemblage 3D.



**Figure III.20 :** (a) Cartographie de potentiel de surface par KFM de deux séries de 6 lignes de 20 μm positivement et négativement chargées et de potentiel de surface croissant, (b) topographie par AFM de l'assemblage 3D de NCs de NaYF<sub>4</sub> après développement du motif de charges dans une dispersion colloïdale de concentration  $3,9 \times 10^{12}$  NCs.mL<sup>-1</sup>, et (c) courbe de variation de l'épaisseur de l'assemblage 3D de NCs de NaYF<sub>4</sub> en fonction du potentiel de surface du motif de charges. Les lignes pointillées représentent l'épaisseur théorique d'un empilement compact (cubique face centré) de NCs en fonction du nombre de couches.

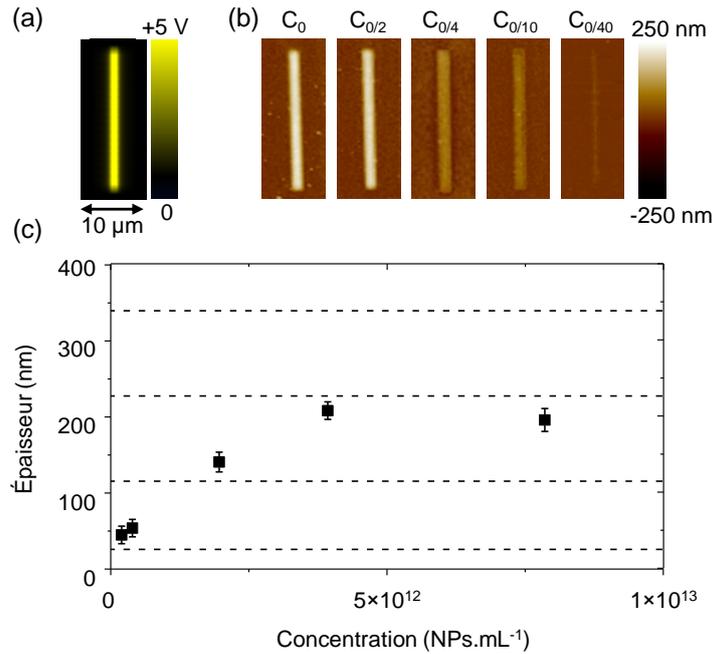
Une série de 6 lignes positives et 6 lignes négatives ont été injectées par application de pulses de tensions compris entre -85 et +85 V. La cartographie de potentiel de surface par KFM du motif de charges (Figure III.20.a) révèle des potentiels de surfaces des lignes s'échelonnant de -4,25 V à +6,1 V, avec des largeurs à mi-hauteur variant de 1,25 μm à 2,2 μm. Après injection, le motif de charges a été développé dans une dispersion colloïdale de NaYF<sub>4</sub> de concentration  $3,9 \times 10^{12}$  NCs.mL<sup>-1</sup> pendant

30 secondes, suivi d'une évaporation de l'hexane résiduel à température ambiante. La topographie par AFM de l'échantillon (Figure III.20.b) révèle l'assemblage des NCs sur les lignes de charges. Une observation plus résolue de la surface des assemblages, visible dans l'encart, met en évidence une forte densité de NCs. L'épaisseur des assemblages varie de  $45 \pm 11$  nm à  $355 \pm 15$  nm, pour des largeurs à mi-hauteur de  $1,4 \mu\text{m}$  à  $2,15 \mu\text{m}$ . Cette observation met en évidence un élargissement des lignes de charges par diffusion négligeable lors de l'assemblage des NCs. On observe une augmentation linéaire de l'épaisseur en fonction du potentiel de surface de la ligne de charges après injection (Figure III.20.c) La symétrie de la courbe avec l'axe  $V=0$  confirme que l'épaisseur d'assemblage est identique pour des potentiels de surface de même amplitude et de signes opposés. Ce phénomène valide une charge effective quasi-nulle NCs de  $\text{NaYF}_4$ . Les lignes pointillées représentent l'épaisseur théorique d'un empilement cubique face centré (CFC) de NCs en fonction du nombre de couches. On observe une bonne corrélation entre l'épaisseur théorique d'un empilement CFC et l'épaisseur mesurée expérimentalement pour un faible nombre de couches ( $n < 3$ ). Cette observation permet d'avancer l'hypothèse d'une organisation des NCs dans le volume de l'assemblage proche d'un empilement CFC. Cependant pour des potentiels de surface supérieurs à 3 V d'amplitude, les épaisseurs obtenues ne sont plus corrélées avec celles d'un empilement CFC. Ce phénomène est attribué à une accumulation de défauts d'organisation des NCs au sein de l'assemblage.

Cette étude met en évidence l'importance du potentiel de surface du motif de charges pour l'obtention d'un assemblage 3D des nanocristaux. La seconde condition établie au paragraphe est validée III.3.1.1. Notons cependant que dans le cadre de cette étude, la concentration de la dispersion est élevée, maximisant la probabilité de piégeage des NCs par le champ émis par les motifs de charges. Une étude de l'impact de la concentration de la dispersion colloïdale sur l'épaisseur d'assemblage est proposée dans le paragraphe suivant.

#### III.3.2.2 Influence de la concentration de la dispersion colloïdale

La Figure III.21 présente la variation d'épaisseur de l'assemblage 3D des NCs de  $\text{NaYF}_4$  en fonction de la concentration de la dispersion colloïdale.



**Figure III.21 :** (a) Cartographie de potentiel de surface par KFM d'un motif de charges constitué d'une ligne positive de 20  $\mu\text{m}$  de long, (b) topographies par AFM de l'assemblage 3D de NCs de  $\text{NaYF}_4$  obtenu après développement du motif de charges pendant 30 secondes dans une dispersion colloïdale dont la concentration est variée de  $C_0=7,8 \times 10^{12}$  NCs.mL<sup>-1</sup> (gauche) à  $C_{0/40}=1,96 \times 10^{11}$  NCs.mL<sup>-1</sup> (droite) et (c) courbe de variation de l'épaisseur de l'assemblage en fonction de la concentration de la dispersion colloïdale

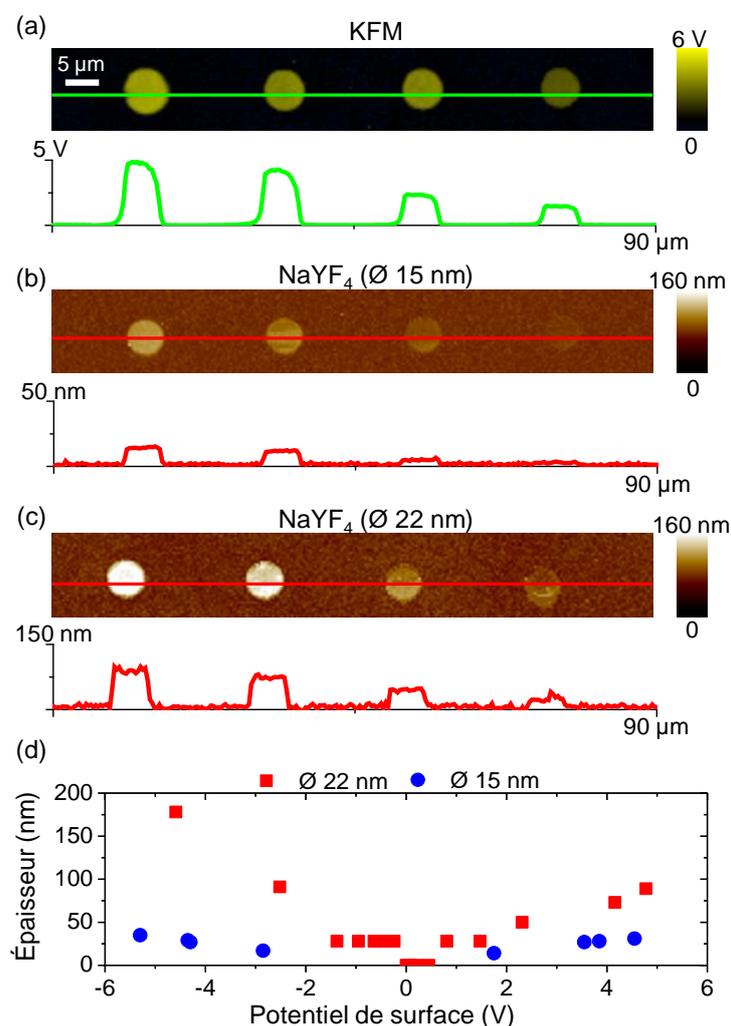
Un motif de charges constitué d'une ligne positive de 20  $\mu\text{m}$  de long et de 1  $\mu\text{m}$  de large a été injecté par application de pulses de tension de +55 V et possède un potentiel de surface +3,5 V (Figure III.21.a). Après injection, le motif de charges a été immergé pendant 30 secondes dans une dispersion colloïdale de NCs de concentration variant de  $C_0=7,8 \times 10^{12}$  NPs.mL<sup>-1</sup> à  $C_{0/40}=1,96 \times 10^{11}$  NPs.mL<sup>-1</sup>, suivi d'un séchage par évaporation naturel de l'hexane à température ambiante. Les topographies par AFM des assemblages, présentées en Figure III.21.b, révèlent une épaisseur d'assemblage des NCs plus importante pour de fortes concentrations. La courbe de variation de l'épaisseur moyenne des assemblages 3D de NCs de  $\text{NaYF}_4$  en fonction de la concentration de la dispersion colloïdale est présentée en Figure III.21.c. On observe une croissance monotone de  $45 \pm 11$  nm à  $200 \pm 15$  nm de l'épaisseur d'assemblage pour des concentrations variant de  $C_{0/40} = 1,96 \times 10^{11}$  NCs.mL<sup>-1</sup> à  $C_{0/2}=3,9 \times 10^{12}$  NCs.mL<sup>-1</sup>. Ce phénomène est attribuable à une limitation de l'épaisseur de l'assemblage des NCs pour des concentrations inférieures à  $3,9 \times 10^{12}$  NCs.mL<sup>-1</sup> du fait d'un réservoir en nanoparticules insuffisant. Pour des concentrations supérieures à  $C_{0/2}$ , l'épaisseur moyenne de l'assemblage reste constante à  $200 \pm 15$  nm. Cette observation met en évidence une saturation de l'épaisseur d'assemblage pour de fortes concentrations de la dispersion colloïdale. Dans cette situation, la concentration n'est plus le facteur limitant et la dispersion colloïdale peut être assimilée à un réservoir infini de nanoparticules.

Ces observations témoignent de l'importance d'un ajustement judicieux de la concentration de la dispersion colloïdale pour le contrôle de l'épaisseur des assemblages 3D. Rappelons toutefois que maximiser systématiquement la concentration de la dispersion colloïdale ne constitue pas une approche viable : des concentrations trop importantes peuvent engendrer un écrantage indésirable des motifs de charges du fait d'une trop forte quantité de ligands libres ainsi qu'une adsorption non

spécifique importante diminuant fortement la sélectivité de l'assemblage. Les résultats présentés au cours de ce paragraphe ainsi que ceux du paragraphe précédent, ont fait l'objet d'une publication dans *Nanoscale* [47].

### III.3.2.3 Influence de la taille des NPs

Comme vu au cours du chapitre I, la taille des nanoparticules est un paramètre présent dans l'expression de nombreuses forces : diélectrophorétique, mouvement Brownien, frottements visqueux, etc. Une modification de la taille des nanoparticules implique nécessairement une altération de l'équilibre des forces lors de l'assemblage, impactant potentiellement l'épaisseur finale des assemblages de nanoparticules. La Figure III.22 présente l'impact d'un changement de la taille des NCs de  $\text{NaYF}_4$  sur l'épaisseur d'assemblage.



**Figure III.22 :** (a) Cartographie de potentiel de surface par KFM d'un motif constitué de 4 disques de charges de 5 μm de diamètre et de potentiel de surface décroissants de gauche à droite, (b) et (c) topographies par AFM des assemblages obtenus après développement dans des dispersions colloïdales de NCs  $\text{NaYF}_4$  de 15 et 22 nm de diamètre et (d) courbe de variation de l'épaisseur d'assemblage en fonction du potentiel de surface des motifs de charges pour les deux tailles de NCs.

Le motif de charges injecté, présenté en Figure III.22.a et constitué d'une série de 4 disques de charges de 5 μm de diamètre distants de 20 μm centre à centre, a été injecté avec des tensions

comprises entre +41 V et +20 V, aboutissant à des potentiels de surface échelonnés de +1,5 V à +5 V. La Figure III.22.b présente la topographie par AFM de l'assemblage obtenu après développement du motif de charges durant 30 secondes dans une dispersion colloïdale de NCs de NaYF<sub>4</sub> de 15 nm de diamètre dans l'hexane et de concentration  $C = 2 \times 10^{13}$  NCs.mL<sup>-1</sup> (0,15 mg.mL<sup>-1</sup>). Après développement, le substrat a été séché par évaporation naturelle de l'hexane à température ambiante. On constate que les épaisseurs moyennes obtenues varient de 31 nm (2 couches) à 15 nm (monocouche), traduisant un assemblage peu important des NCs de 15 nm. La Figure III.22.b présente le résultat obtenu après développement d'un motif de charges identique dans un bain de NCs de 22 nm de diamètre de concentration  $C = 6,4 \times 10^{12}$  NCs.mL<sup>-1</sup> (0,15 mg.mL<sup>-1</sup>) pendant 30 secondes. Dans ce cas, les épaisseurs moyennes varient de 89 nm (3-4 couches) à 22 nm (1 couche), traduisant l'assemblage d'un nombre de couches plus important pour les NCs de 22 nm que des 15 nm. La Figure III.22.c présente la courbe de variation de l'épaisseur de l'assemblage en fonction du potentiel de surface des motifs de charges pour les deux dispersions colloïdales. Les données obtenues avec des motifs de charges positifs ont été complétées par des données obtenues avec des motifs de charges négatifs. On observe une symétrie suivant l'axe  $V=0$  de l'épaisseur d'assemblage quelle que soit la dispersion, mettant en évidence une absence de charge effective significative des NCs de 15 nm et 22 nm, générant un assemblage par diélectrophorèse. En moyenne, l'épaisseur obtenue avec les nanoparticules de 15 nm est 4 fois moins élevée que pour les 22 nm. Ce rapport peut être en partie attribué à une variation de l'intensité de la force diélectrophorétique générée par la variation de rayon. Pour rappel, l'expression de la force diélectrophorétique est la suivante :

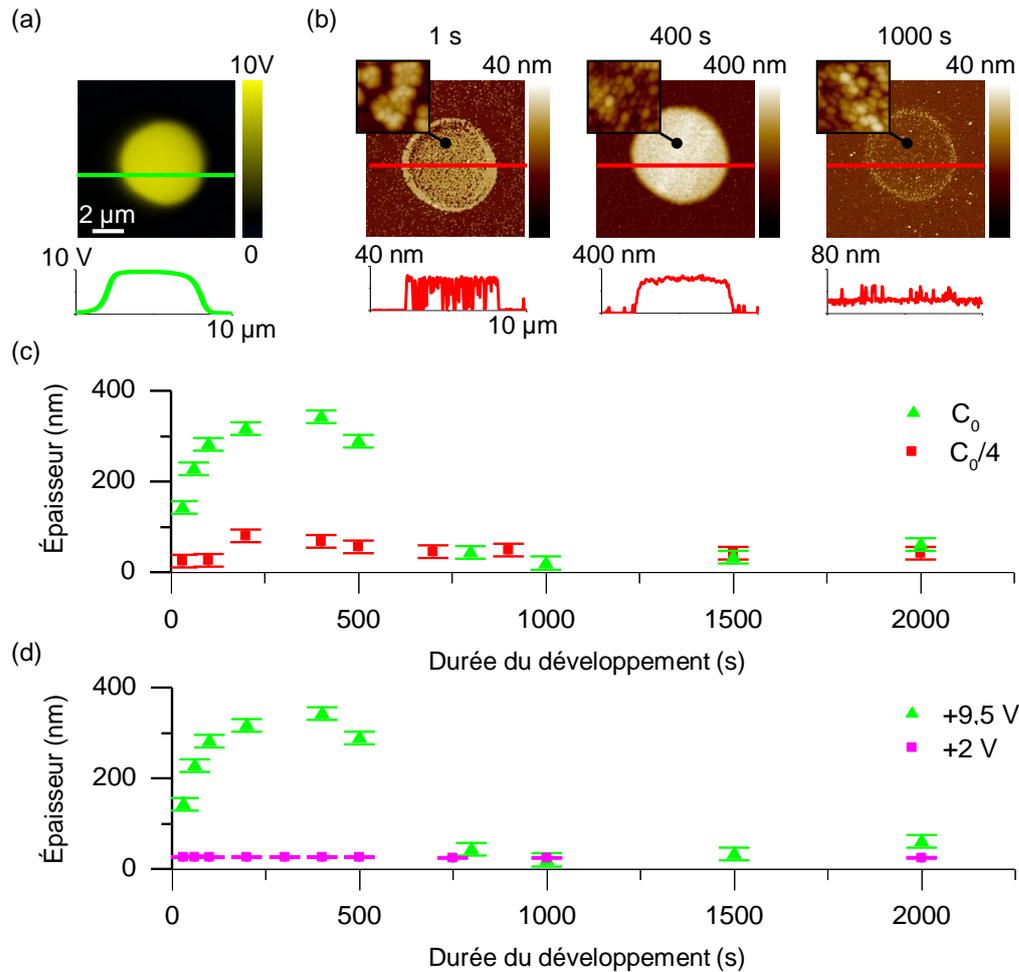
$$F_{diélectrophorétique} = 2\pi R e(K) \epsilon_0 \epsilon_{hexane} R_{NC}^3 \nabla E^2 \quad \text{Équation II.34}$$

Avec  $R_{NC}$  le rayon des NCs de NaYF<sub>4</sub>.

Suivant l'équation II.34, la force diélectrophorétique est 3,15 fois plus importante dans le cas des NCs de 22 nm que pour les 15 nm. La comparaison de ce ratio théorique et le ratio des épaisseurs obtenu expérimentalement est cependant délicate à effectuer. En effet, ces deux dispersions colloïdales sont issues de synthèses chimiques différentes. Entre les deux dispersions, la quantité de ligands libres est très probablement différente. Cette différence peut engendrer, à force diélectrophorétique constante, des assemblages d'épaisseurs différentes pour les deux dispersions. Ce phénomène n'est pas pris en compte dans l'équation II.34, limitant l'interprétation du ratio des épaisseurs.

#### III.3.2.4 Influence de la durée du développement

L'un des mécanismes lié à l'assemblage des nanoparticules discuté au cours du paragraphe III.3.1.1 est celle de l'importance du déplacement des nanoparticules au sein de la dispersion colloïdale afin d'augmenter le nombre de nanoparticules entrant dans le volume d'attraction du motif de charges. Il paraît donc envisageable de contrôler le nombre de nanoparticules assemblées, *i.e.* l'épaisseur de l'assemblage 3D, avec la durée du développement. Une étude a été réalisée afin d'explorer cette piste. Les résultats sont présentés sur la Figure III.23.



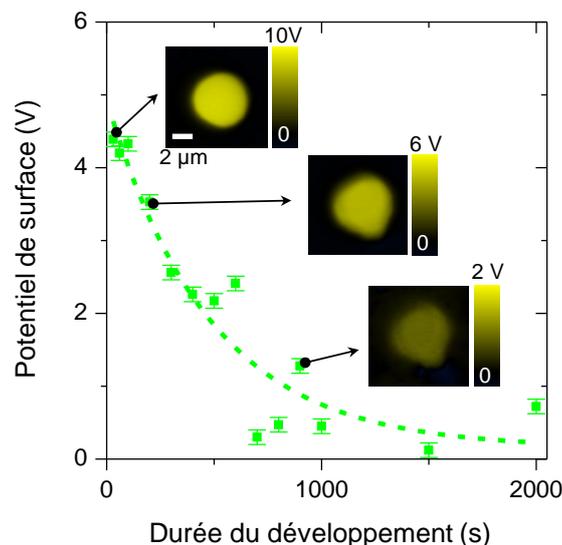
**Figure III.23 :** (a) Cartographie de potentiel de surface par KFM d'un disque de charges positif de 5  $\mu\text{m}$  de diamètre, (b) topographies par AFM des assemblages obtenus après développement pendant 1 s, 400 s et 1000 s dans une dispersion colloïdale de NCs de  $\text{NaYF}_4$  de concentration  $C_0=1,2\times 10^{12}$   $\text{NCs.mL}^{-1}$ , (c) courbe de variation de l'épaisseur d'assemblage des NCs en fonction de la durée du développement pour des dispersions colloïdales de concentration  $C_0$  et  $C_{0/4}$  et (d) courbe de variation de l'épaisseur d'assemblage en fonction de la durée du développement pour des disques de charges fortement chargés et faiblement chargés correspondant respectivement à des potentiels de surface de +9,5 V et +2 V.

Le motif de charges présenté sur la Figure III.23.a est constitué d'un disque de 5  $\mu\text{m}$  de diamètre injecté par application de pulses de tension de +80 V et présentant un potentiel de surface mesuré par KFM de 9,5 V. La Figure III.23.b présente des topographies par AFM d'assemblages obtenus sur le disque de charges après développement dans une dispersion colloïdale de concentration  $C_0=1,2\times 10^{12}$   $\text{NCs.mL}^{-1}$  pendant 1, 400 et 1000 secondes. On constate que l'assemblage est remarquablement défini après quelques secondes seulement de développement, témoignant de la rapidité du piégeage des NCs par nanoxérogaphie. On constate également une augmentation de la densité d'adsorption non spécifique des NCs. Après 1 seconde de développement, seulement quelques NCs sont adsorbées non sélectivement, produisant une monocouche de faible densité (15  $\text{NCs.}\mu\text{m}^2$ ). Après 1000 secondes de développement, la densité d'adsorption non spécifique aboutit à la formation d'une monocouche compacte. Cette augmentation de la densité d'absorption non spécifique en

fonction de la durée du développement est en accord avec l'étude présentée au cours du chapitre II. Ce phénomène est attribué à l'absence de répulsion électrophorétique entre les NCs non chargés, n'imposant aucune limite sur le nombre de NCs assemblés en contact avec le PMMA.

La Figure III.23.c présente l'évolution typique de l'épaisseur de l'assemblage 3D des NCs en fonction de la durée du développement pour deux concentrations de la dispersion colloïdale. Pour  $C_0=1,2 \times 10^{12}$  NCs.mL<sup>-1</sup>, l'épaisseur d'assemblage augmente rapidement depuis une monocouche de faible densité à  $t = 1$  seconde jusqu'à un assemblage 3D de 340 nm d'épaisseur à  $t = 400$  secondes. Au-delà, une seconde phase débute, avec une forte décroissance de l'épaisseur jusqu'à un minimum de 28 nm à  $t = 800$  secondes. Pour  $C_{0/4}=3,1 \times 10^{11}$  NCs.mL<sup>-1</sup>, les deux phases sont également observées bien que leurs amplitudes soient atténuées du fait de la diminution de la concentration. Dans ce cas, l'épaisseur maximale atteinte n'est que de 75 nm à  $t = 200$  secondes. Notons que le ratio des épaisseurs maximales pour les deux concentrations est de 4,4, tandis que le ratio de temps d'immersion correspondant aux épaisseurs maximales est de 2. Cette observation traduit un flux plus important et plus durable de NCs assemblés pour une concentration de  $2 \times 10^{12}$  NCs.mL<sup>-1</sup>. La Figure III.23.d présente l'impact du potentiel de surface du disque de charges après injection sur l'épaisseur de l'assemblage 3D des NCs en fonction de la durée du développement. Le protocole est identique à celui employé pour la Figure III.23.c avec une concentration  $C_0=1,2 \times 10^{12}$  NCs.mL<sup>-1</sup>. Toutefois, le disque de charges a été injecté par application de pulses de tension de +80 V permettant d'obtenir un potentiel de surface de +9,5V, où par application de pulses de tension de +45 V permettant d'obtenir un potentiel de surface de +2 V. Dans le cas du disque fortement chargé, les résultats obtenus sont identiques à ceux présentés sur la Figure III.23.c. A contrario, le disque faiblement chargé ne permet pas de réaliser un assemblage 3D de NCs. L'assemblage obtenu se limite à une monocouche quel que soit le potentiel de surface des motifs. La densité de NCs assemblés varie cependant avec la durée du développement.

Afin de mieux comprendre l'origine de ces deux phases, le potentiel de surface des motifs de charges recouverts par l'assemblage de NCs a été mesuré par KFM. Les résultats sont présentés sur la Figure III.24.



**Figure III.24 :** Variation du potentiel de surface du disque de charges recouvert par l'assemblage de NCs mesuré par KFM en fonction de la durée du développement dans la dispersion colloïdale. Les cartographies de potentiel de surface par KFM présentés en encarts mettent en évidence l'élargissement latéral non homogène du disque de charges recouvert par les NCs.

On observe une décroissance du potentiel de surface mesuré par KFM du disque de charges recouvert de NCs en fonction de la durée de développement. Notons toutefois que dans le cadre de cette caractérisation, le potentiel de surface mesuré par KFM est une combinaison du potentiel de surface résiduel du motif de charges écrantés par l'assemblage de NCs, et de la différence de potentiel de contact entre l'assemblage de NCs de NaYF<sub>4</sub> et la pointe AFM. Cette différence de potentiel de contact est constante durant toute l'expérience et donc sans impact sur l'observation de la décroissance du potentiel de surface. Cependant l'écrantage du motif de charges par l'assemblage de NCs dépend de l'épaisseur de l'assemblage. Du fait de la charge effective quasi nulle des NCs, cet écrantage altère le potentiel de surface mesuré par KFM de quelques dizaines de mV, et sera donc négligé. Le potentiel de surface décroît depuis 4,4 V après 1 seconde de développement jusqu'à quelques centaines de mV après 2000 secondes, traduisant une décharge du disque au cours du développement. Cette décroissance peut être ajustée par une exponentielle décroissante avec une constante de temps  $\tau = 450 \pm 30$  secondes. La décharge du disque est attribuable à plusieurs phénomènes : (i) la recombinaison des charges avec des espèces ioniques présentes dans le solvant, (ii) l'assemblage de NCs sur le disque de charges, et (iii) la diffusion latérale de charges dans la couche de PMMA. Cette dernière hypothèse est validée par les encarts de la Figure III.24. On constate en effet un élargissement latéral non homogène du disque de charges, pouvant être expliqué comme vu précédemment par une répulsion électrostatique des porteurs de charges entraînant leur diffusion dans la couche de PMMA.

Cette décharge du disque engendre une décroissance du champ électrique au cours du développement, et génère une diminution progressive de la force diélectrophorétique s'exerçant sur les NCs.

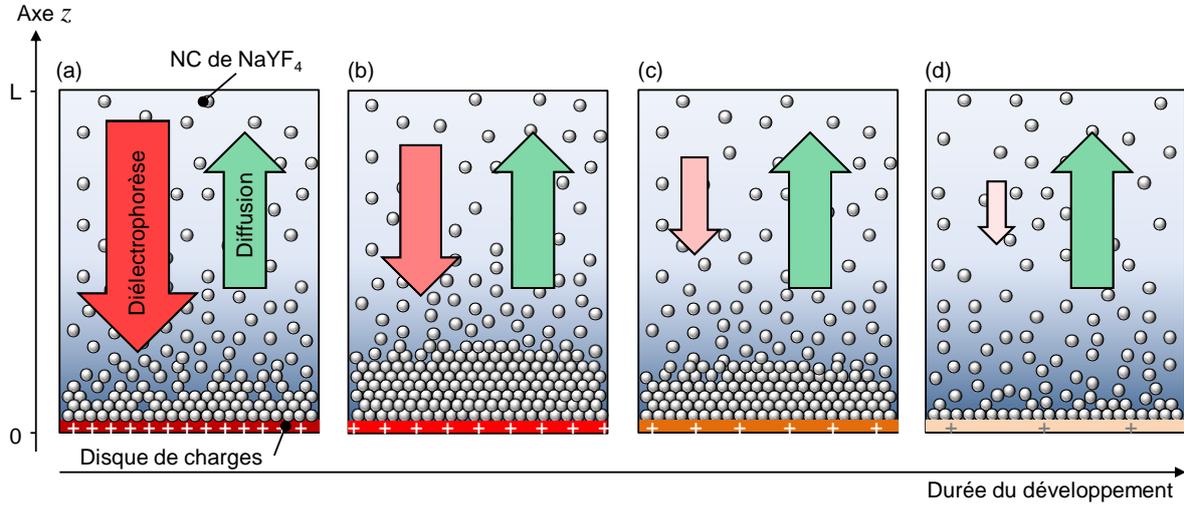
### III.3.3 Cinétique d'assemblages 3D : théorie et simulation

#### III.3.3.1 Élaboration d'un modèle de simulation

Un modèle théorique de la dynamique d'assemblage des nanocristaux de NaYF<sub>4</sub> a été élaboré à partir des résultats expérimentaux précédents. Ce modèle, réalisé en collaboration avec P. Deram, stagiaire au sein de notre équipe, repose sur trois hypothèses : (i) l'évolution de la concentration en NCs de la dispersion colloïdale à proximité du disque de charges est le résultat d'une compétition entre la force diélectrophorétique (attractive) et les forces de diffusion (répulsives), (ii) si la concentration en NCs proche du disque de charges est supérieure à une valeur seuil ( $C > C_{\text{seuil}}$ ) alors une déstabilisation de la dispersion colloïdale entraîne la formation d'un assemblage solide de NCs et (iii) la dispersion colloïdale est assimilée à un réservoir infini de NCs, hypothèse modélisée par une concentration en NCs constante à une grande distance du disque de charges.

Le déroulement d'une simulation basée sur ce modèle est schématisé sur la Figure III.25. Initialement, la concentration de la dispersion colloïdale est homogène dans l'ensemble du volume. Immédiatement après développement du disque de charges, le champ électrique émis par le motif génère une force diélectrophorétique attractive sur les NCs. L'intensité de cette force permet de surpasser les forces de diffusion s'appliquant sur les NCs, résultant en une accumulation de NCs à proximité du disque de charges qui déstabilise la dispersion et provoque un assemblage des NCs sur le motif dont l'épaisseur croît avec la durée du développement (Figure III.25.a,b). Cependant, la décroissance des charges du motif avec la durée du développement – phénomène caractérisé expérimentalement sur la Figure III.24 – entraîne une décroissance de la force diélectrophorétique. Dès lors que l'intensité des forces de diffusion dépasse celle de la force diélectrophorétique,

l'assemblage des NCs sur le disque de charges est stoppé tandis que les NCs précédemment assemblés se dispersent à nouveau dans le solvant (Figure III.25.c). Après décharge complète du disque de charges, une monocouche de NCs directement en contact avec le PMMA reste adsorbée sur la surface (Figure III.25.d). Notons que les forces de diffusions sont constantes à proximité de l'assemblage, du fait d'une concentration en NCs constante en surface de l'assemblage ( $C = C_{\text{seuil}}$ ).



**Figure III.25 :** Représentation schématique de la dynamique d'assemblage des NCs de NaYF<sub>4</sub> durant l'étape de développement du protocole de nanoxérographie. (a) et (b) le disque de charges génère une force diélectrophorétique intense sur les NCs, supérieure aux forces de diffusion, résultant en un assemblage des NCs sur le disque de charges dont l'épaisseur croît avec la durée, (c) la décharge du disque génère une diminution de l'intensité de la force diélectrophorétique, résultant en une dispersion dans le solvant des NCs constituant l'assemblage, (d) après décharge complète du disque de charges, seule une monocouche de NCs reste adsorbée à la surface du PMMA.

L'évolution spatiale et temporelle de la concentration de NCs au sein de la dispersion durant le développement a été déterminée par résolution de l'équation de Fokker-Planck. L'équation de Fokker-Planck décrit l'évolution spatiale de la concentration d'un ensemble de particules sujettes au mouvement Brownien (forces de diffusion) dans un champ de force  $F(z,t)$ , et s'exprime sous la forme de l'Équation III.1:

$$\frac{\partial C_N(z,t)}{\partial t} = -\frac{1}{\xi} \frac{\partial (C_N(z,t) \cdot F(z,t))}{\partial z} + \frac{k_b T}{\xi} \frac{\partial^2 C_N(z,t)}{\partial z^2} \quad \text{Équation III.1}$$

avec  $C_N(z,t) = C(z,t)/C_0$ , la concentration normalisée en NCs ( $C_0$  est la concentration initiale de la dispersion colloïdale),  $\xi$  le coefficient de friction,  $k_b$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température. Signalons que contrairement à la Figure III.25, cette équation correspond à un modèle à une dimension spatiale ( $z$ ).

Dans le cadre de notre expérience, le champ de force s'exerçant sur les NCs polarisables de NaYF<sub>4</sub> correspond à la force diélectrophorétique générée par le disque de charges [48]. La force électrophorétique est négligeable du fait de la charge effective des NCs quasi nulle, tandis que la force diélectrophorétique  $F_{DEP}$  s'exprime par l'Équation III.2 :

$$F_{DEP}(z,t) = 2\pi Re(K) \varepsilon_0 \varepsilon_{hex} R_{NC}^3 \nabla E(z,t)^2 \quad \text{Équation III.2}$$

avec  $R_{NC}$  le rayon des NCs de  $\text{NaYF}_4$ ,  $\epsilon_0$  la permittivité du vide,  $\epsilon_{hex}$  la permittivité relative de l'hexane (=1.89),  $E$  le champ électrique généré par le disque de charges et  $K$  le facteur de Clausius-Mossotti défini par l'Équation III.3 :

$$K = \frac{\epsilon_{NC}^* - \epsilon_{hex}^*}{\epsilon_{NC}^* + 2\epsilon_{hex}^*} \quad \text{Équation III.3}$$

avec  $\epsilon_{NC}^*$  et  $\epsilon_{hex}^*$ , les permittivités complexes des NCs de  $\text{NaYF}_4$  et de l'hexane.

Dans notre cas les variations de la force diélectrophorétique et du champ électrique selon les axes  $x$  et  $y$  seront négligées, permettant de réduire le modèle à une dimension spatiale.

Comme vu précédemment, les NCs possèdent une polarisabilité supérieure à l'hexane, résultant en une diélectrophorèse positive. Ainsi dans notre cas le premier terme dans le membre de droite de l'Équation III.2, basé sur la force diélectrophorétique  $F_{DEP}$ , tend à augmenter la concentration en NCs à proximité du disque de charges, tandis que le second terme modélisant la diffusion tend à uniformiser la concentration en NCs au sein de la dispersion colloïdale.

Deux conditions aux limites ont été définies dans notre cas. La première permet de modéliser un réservoir infini de NCs à une distance importante du disque de charges :  $C_N(z,t) = 1$  pour  $z = L$ . La seconde gouverne l'évolution de l'assemblage de NCs : en chaque instant, si  $C_N(z,t) > C_{seuil}$  à proximité du disque de charges, la stabilité de la dispersion colloïdale est localement perturbée et les NCs s'assemblent sur le disque de charges de manière à maintenir  $C_N(z,t) = C_{seuil}$ . De la même manière, si  $C_N(z,t) < C_{seuil}$ , les NCs précédemment assemblés se disperseront dans le solvant afin de maintenir  $C_N(z,t) = C_{seuil}$  aussi longtemps que possible. L'évolution du nombre  $N$  de NCs contenus dans l'assemblage est ainsi régie par l'Équation III.4:

$$\frac{dN}{dt} = J(C_{seuil}) \cdot S \quad \text{Équation III.4}$$

avec  $J(C_{seuil})$  le flux de NCs s'assemblant sur le disque de charges et  $S$  sa surface.

La forme analytique de la composante en  $z$  du champ électrique généré par le disque de charges en chaque instant  $t$  et à une distance  $z$  au-dessus du centre du disque de charges s'exprime selon l'Équation III.5 :

$$E_z(z,t) = \frac{\sigma(t)}{2\epsilon_0\epsilon_{hex}} \left[ 1 - \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{r_d}{z}\right)^2}} \right] \quad \text{Équation III.5}$$

où  $r_d$  est le rayon du disque de charges,  $\sigma(t)$  sa densité surfacique de charges.

A partir des résultats présentés au cours du chapitre II et des résultats expérimentaux de la Figure III.24, l'expression de la densité surfacique de charges  $\sigma(t)$  peut s'exprimer par l'Équation III.6 :

$$\sigma(t) = \alpha V_0 e^{(-\frac{t}{\tau})} \quad \text{Équation III.6}$$

où  $\alpha$  est le coefficient de proportionnalité entre la densité surfacique de charges  $\sigma(t)$  et le potentiel de surface  $V(t)$ ,  $V_0$  est le potentiel de surface mesuré par KFM après l'injection et  $\tau$  est la constante de temps de la décroissance du potentiel de surface. Il s'agit dans notre cas de la valeur déterminée expérimentalement à 450 secondes (Figure III.24).

A partir de l'Équation III.5, la composante en  $z$  de la force diélectrophorétique générée par le disque de charges sur les NCs dispersés dans l'hexane durant le développement, s'exprime par l'Équation III.7:

$$F_{z,DEP}(z, t) = -F_0 \left(\frac{r_d}{z}\right)^3 \frac{\sqrt{1 + \left(\frac{r_d}{z}\right)^2} - 1}{\left(1 + \left(\frac{r_d}{z}\right)^2\right)^2} e^{(-\frac{2t}{\tau})} \quad \text{Équation III.7}$$

avec  $F_0$  la force diélectrophorétique générée par le disque de charges avant le développement, et définie par l'Équation III.8:

$$F_0 = \alpha^2 \frac{\pi R_{NC}^3 Re[K] V_0^2}{\epsilon_0 \epsilon_{hex} r_d} \quad \text{Équation III.8}$$

où  $V_0$  est le potentiel de surface du disque de charges après inscription par AFM et  $\alpha$  le coefficient de proportionnalité entre la densité surfacique de charges et le potentiel de surface KFM  $V_0$ , ie  $\sigma = \alpha \times V_0$ . [49]

La dépendance spatiale de la force diélectrophorétique déterminée dans l'Équation III.7 peut être approximée par une exponentielle décroissante de longueur caractéristique  $\lambda$  [50], aboutissant à l'Équation III.9 simplifiée :

$$F_{z,DEP}(z, t) = -F_0 e^{(-\frac{z}{\lambda})} e^{(-\frac{2t}{\tau})} \quad \text{Équation III.9}$$

Dans le cas où  $F_{z,DEP}$  n'est pas dépendante du temps, une solution analytique de l'équation de Fokker-Planck peut être obtenue par séparation de variables couplée à des séries de Bessel modifiées. La solution peut ensuite être normalisée en utilisant des conditions aux limites spécifiques [50].

Cependant dans notre cas la force diélectrophorétique dépend à la fois du temps et de l'espace, et les deux variables ne peuvent être séparées pour obtenir une solution analytique, forçant le recours à une simulation numérique pour calculer l'évolution spatiale et temporelle de la concentration normalisée  $C_N(z, t)$  de NCs au sein de la dispersion colloïdale. Pour cette raison, l'équation de Fokker-Planck a été numériquement résolue par une méthode d'Euler pour  $z \in [0, L]$  et  $t \in [0, t_f]$ .

### III.3.3.1 Paramètres de simulations et résultats

Afin de diminuer significativement le temps de calcul et de permettre une résolution numérique de l'équation de Fokker-Planck, les simulations ont été réalisées avec des valeurs non physiquement réalistes pour  $L$ ,  $t_f$ ,  $\lambda$  et  $\tau$  :  $L = 100$  nm,  $t_f = 3 \times 10^{-6}$  s,  $\lambda = 60$  nm et  $\tau = 1 \times 10^{-7}$  s. Les données obtenues permettent cependant de visualiser les tendances de comportement de l'évolution de  $C(z, t)$ , d'étudier l'impact qualitatif des autres paramètres et de comparer les observations réalisées *via* la simulation numérique avec les résultats expérimentaux. Les autres paramètres utilisés sont physiquement réalistes : rayon des NCs de  $\text{NaYF}_4$   $R_{NC} = 14$  nm, permittivité des NCs  $\epsilon_{NC} = 5$ , viscosité de l'hexane  $\eta = 0.309$  mPa.s, coefficient de friction  $\zeta = 6\pi\eta R = 81 \times 10^{-12}$  [51][52], énergie thermique du mouvement Brownien  $K_b = k_b T$  soit  $4,11 \times 10^{-21}$  J à 298 K et rayon du disque de charges  $r_d = 2,5$   $\mu\text{m}$ . Le coefficient de proportionnalité ( $\alpha$ ) entre la densité surfacique de charges du disque ( $\sigma$ ) et son potentiel de surface mesuré par KFM ( $V_0$ ) a été déterminé égal à  $25 \times 10^{-4}$  [49]. Le potentiel de surface mesuré par KFM est de +9,5 V dans le cas d'un disque fortement chargé et +2 V pour un disque faiblement chargé, aboutissant respectivement à des densités surfaciques de charges de  $2,38 \times 10^{-2}$  C.m<sup>-2</sup> et  $5 \times 10^{-3}$  C.m<sup>-2</sup>, générant des forces diélectrophorétiques  $F_0$  de 40 pN à 1.8 pN directement après injection. Le seuil limite de stabilité de la dispersion colloïdale a été arbitrairement fixé à  $C_{seuil} = 5 \times C_0$  et  $C_{seuil} = 20 \times C_0$  respectivement pour une dispersion fortement et faiblement concentrée.

La Figure III.26.a présente l'évolution temporelle de la concentration normalisée en NCs  $C_N(z, t)$  dans le cas d'un disque fortement chargé ( $F_0 = 40$  pN) et d'une dispersion colloïdale faiblement concentrée ( $C_{seuil} = 20 \times C_0$ ). A  $t = 0$ , la concentration en NCs est uniforme au sein de la dispersion

colloïdale :  $C_N(z,0) = 1$ . Sous l'effet de la force diélectrophorétique, la concentration en NCs à proximité du disque de charges augmente graduellement de  $t = 0$  à  $t = 40$  u.a.<sup>1</sup> jusqu'à atteindre la valeur de saturation ( $C_{seuil} = 20$ ). La saturation est maintenue de  $t = 40$  u.a. à  $t = 150$  u.a. Durant cette période, les NCs s'assemblent sur le motif de charges avec un flux  $J(C_{seuil}) > 0$  déterminé grâce à la résolution de l'équation de Fokker-Planck. Tant que  $C_N(0,t) = C_{seuil}$  et  $J(C_{seuil}) > 0$ , l'épaisseur de l'assemblage de NCs augmente. Durant ce temps, la force diélectrophorétique décroît exponentiellement suivant l'Équation III.9. Dès que son intensité est inférieure à celle des forces de diffusions, les NCs de l'assemblage se dispersent dans le solvant à un flux  $J(C_{seuil}) < 0$ . Une fois la totalité des NCs de l'assemblage dispersée, la concentration à proximité du disque de charges  $C_N(0,t)$  décroît en suivant l'évolution définie par l'équation de Fokker-Planck.

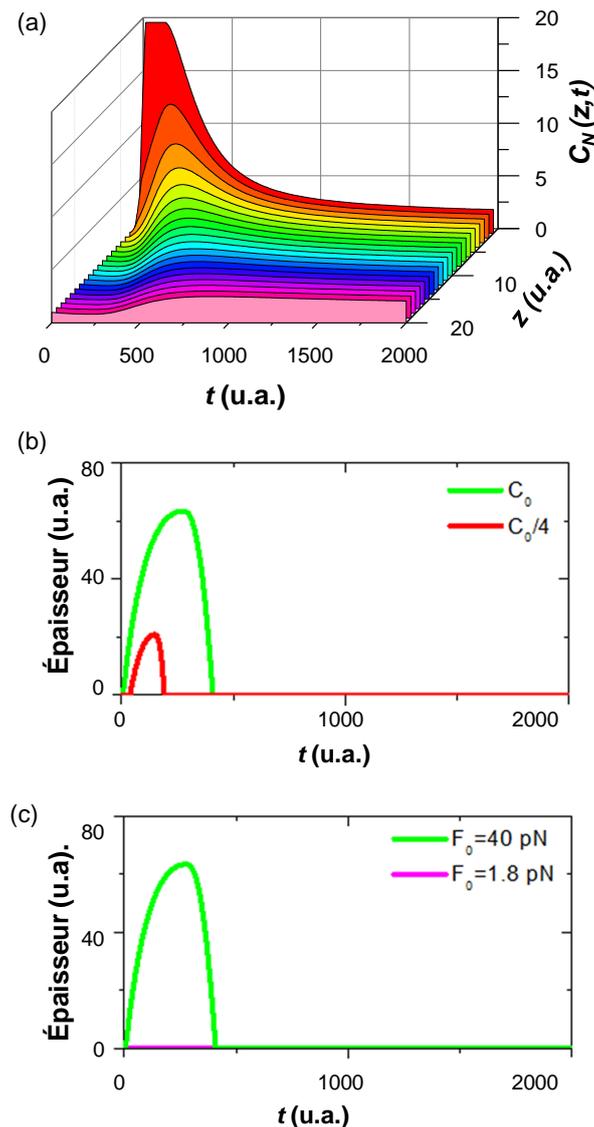
La Figure III.26.b présente l'évolution de l'épaisseur d'assemblage de NCs en fonction du temps  $t$ , calculée pour un disque fortement chargé ( $F_0 = 40$  pN) et pour deux concentrations de la dispersion colloïdale. La courbe verte correspond à une forte concentration ( $C_0 = C_{seuil}/5$ ), tandis que la courbe rouge correspond à une faible concentration ( $C_0 = C_{seuil}/20$ ). On observe un ratio de l'épaisseur maximale obtenue entre les deux concentrations de 3. Ce ratio est assez proche des 4,5 obtenu expérimentalement, témoignant d'une corrélation acceptable entre la simulation et l'expérimentation. Une bonne corrélation est également obtenue pour le ratio des temps auxquels les épaisseurs maximales sont obtenues : 1,86 par simulation, et 2 expérimentalement.

La Figure III.26.c présente l'évolution de l'épaisseur de l'assemblage de NCs en fonction du temps  $t$ , calculée dans le cas de deux disques de charges, l'un fortement chargé ( $F_0 = 40$  pN) et l'autre faiblement chargé ( $F_0 = 1,8$  pN) – correspondant aux résultats expérimentaux présentés sur la Figure III.23. Dans les deux cas, la dispersion colloïdale est faiblement concentrée ( $C_0 = C_{seuil}/20$ ). Conformément à nos attentes, l'épaisseur de l'assemblage des NCs pour un disque fortement chargé augmente rapidement jusqu'à son maximum avant de subir une décroissance rapide sous l'effet de la diminution de la force diélectrophorétique. Le résultat obtenu pour un disque faiblement chargé est également en accord avec nos résultats expérimentaux : dans ce cas, la force diélectrophorétique n'est pas suffisamment intense pour permettre un assemblage 3D des NCs de NaYF<sub>4</sub>.

L'ensemble de ces résultats a fait l'objet d'une publication dans The Journal of Physical Chemistry Letters [53].

---

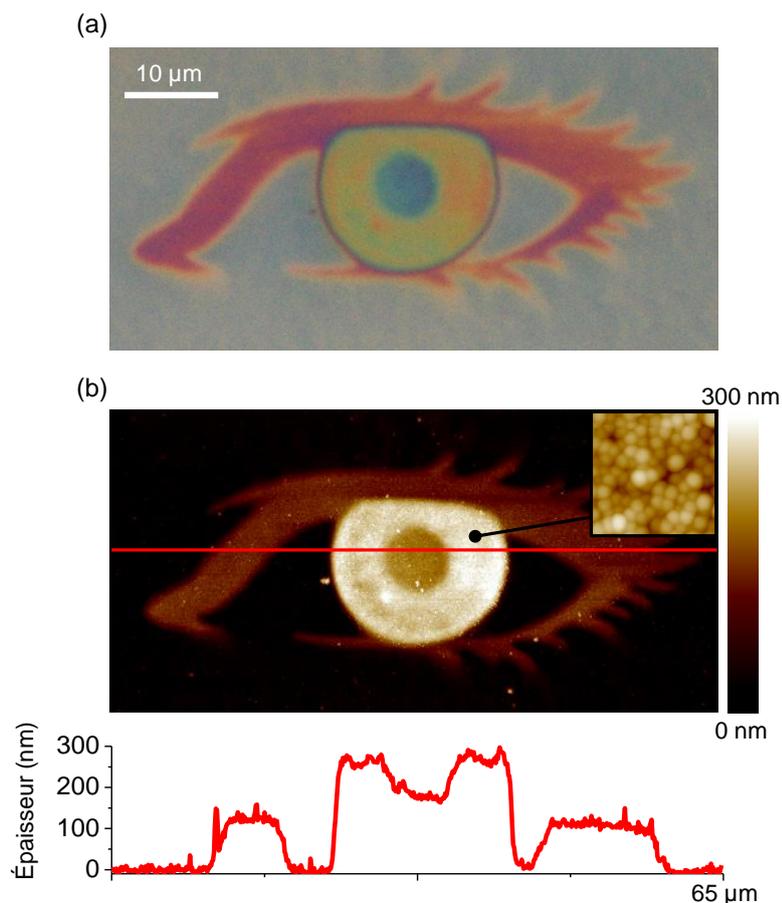
<sup>1</sup> u.a. : Unités Arbitraires



**Figure III.26 :** Simulations de (a) l'évolution de la concentration locale  $C_N$  en NCs au sein d'une dispersion colloïdale en contact avec un disque fortement chargé générant une force diélectrophorétique  $F_0 = 40$  pN en fonction de la durée  $t$  du développement et de la distance  $z$  au motif de charges, (b) évolution de l'épaisseur d'assemblage de NCs sur le disque de charges avec la durée du développement pour deux concentrations de la dispersion colloïdale et (c) pour deux forces diélectrophorétiques initiales différentes.

### III.3.4 Exemple de réalisation

L'exploitation de l'assemblage 3D des nanocristaux de  $\text{NaYF}_4$  par nanoxérographie couplé à la maîtrise des différents leviers de contrôle du protocole de nanoxérographie par AFM permet de réaliser des structures de nanocristaux de formes et de géométries contrôlées dans les trois dimensions. Un exemple d'assemblage 3D contrôlé est présenté sur la Figure III.27 .



**Figure III.27 :** (a) Cliché de microscopie optique en champ clair d'un assemblage 3D de NCs de NaYF<sub>4</sub> en forme d'œil comportant trois niveaux d'épaisseurs et (b) topographie par AFM de l'assemblage présenté en (a) mettant en évidence les trois différentes épaisseurs d'assemblage de NCs. Taille de l'encart : 300 nm.

Le motif de charges utilisé pour la réalisation de cet échantillon correspond à un œil de 60 μm de long et de 25 μm de large, composé de trois zones complémentaires : les paupières, la pupille et l'iris. Ces trois zones ont respectivement été injectées à des tensions de +40 V, +50 V et +80 V, permettant d'obtenir des potentiels de surface de +3,5 V, +7,6 V et 10 V. Après injection, une goutte de 30 μL d'une dispersion colloïdale de NCs de NaYF<sub>4</sub> de concentration  $C = 6,2 \times 10^{13}$  NCs.mL<sup>-1</sup> a été incubée pendant 30 s, puis l'échantillon a été développé pendant 15 s dans de l'hexane pur, suivi d'un séchage par évaporation naturelle de l'hexane résiduel à température ambiante. Le cliché de microscopie optique en champ clair de l'assemblage (Figure III.27.a) met en évidence un contraste de couleur sur les trois zones composant le motif : rouge pour les paupières, vert pour l'iris et bleu pour la pupille. Ces différences de couleurs sont attribuées à un phénomène d'interférences optiques, dépendant de l'épaisseur de NCs assemblés. La topographie par AFM de l'assemblage (Figure III.27.b) permet de confirmer des épaisseurs moyennes d'assemblage différentes pour chacune des zones : 100 nm pour les paupières (4 couches), 185 nm pour la pupille (7-8 couches) et 250 nm pour l'iris (10 couches). L'encart valide une fois de plus un assemblage compact des NCs en surface de l'assemblage.

Ce résultat atteste de la possibilité de réaliser des assemblages dirigés par nanoxérographie par AFM contrôlés dans les trois dimensions.

## III.4 Conclusion

Nous avons pu voir au cours de ce troisième chapitre l'élaboration d'une large gamme d'assemblages de nanoparticules colloïdales obtenue par optimisation de nombreux leviers expérimentaux du protocole de nanoxérographie par AFM.

En premier lieu nous avons repoussé les limites des assemblages binaires réalisables par nanoxérographie par AFM. Le contrôle de l'assemblage binaire de colloïdes en deux étapes successives de développement a été accru. La densité en nanocristaux de  $\text{NaYF}_4$  d'un assemblage binaire a été contrôlée par ajustement de la concentration de la dispersion colloïdale, de l'injection de charges et de la composition des solvants de développement. L'obtention de densités équivalentes de nanocristaux assemblés sur des zones de polarités opposées a permis de produire une dissimulation d'information dans la topographie de l'assemblage. Cette fonctionnalité sera mise à profit au cours du prochain chapitre. La réalisation d'assemblages binaires en une unique étape de développement a été présentée pour la première fois. Une dispersion contenant des nanofils et des nanosphères d'or dispersées dans un même solvant a été employée, permettant de diriger l'assemblage de chaque population sur des motifs de polarité spécifique. L'étude de la cinétique de cet assemblage binaire nous a permis d'avancer des hypothèses concernant la charge effective des deux populations de nano-objets assemblées.

Dans un second temps, nous avons optimisé les leviers expérimentaux afin d'accroître notre contrôle de l'assemblage de nano-objets individuels, depuis l'assemblage d'un petit nombre contrôlé de nano-objets jusqu'à l'assemblage de nano-objets uniques. Nous avons ainsi pu réaliser des chaînes et des îlots de nanoparticules d'or à des endroits ciblés. Malgré une variabilité du nombre de nanoparticules et de leur positionnement relatif d'un îlot à l'autre, ces structures se sont avérées très intéressantes pour réaliser des études fines de SERS. L'assemblage de nanofils d'or uniques d'une fragilité extrême a été réalisé, sans aucun signe de détérioration des nanofils après assemblage. Ce résultat permet d'envisager favorablement une caractérisation par transport sous champ magnétique intense des propriétés de conduction exceptionnelles de ces nano-objets unidimensionnels.

Pour finir nous avons présenté la réalisation d'assemblages de nanoparticules colloïdales par nanoxérographie par AFM d'épaisseur et de compacité contrôlés pour la première fois. Nous avons identifié un ensemble de conditions favorables pour la réalisation de ces assemblages : charge effective des nanoparticules minimale, potentiel de surface des motifs de charges maximal, forte concentration de la dispersion colloïdale, solvant apolaire et quantité de ligands libres minimale. Un système colloïdal vérifiant ces conditions a été élaboré : les nanocristaux de  $\text{NaYF}_4$  dispersés dans l'hexane. Après confirmation de leur capacité à réaliser un assemblage 3D par nanoxérographie par AFM, l'impact du potentiel de surface des motifs de charges, de la concentration de la dispersion colloïdale, de la taille des NCs et de la durée du développement sur l'épaisseur d'assemblage a été étudié. Afin d'approfondir notre connaissance de la dynamique d'assemblage des NCs, un modèle théorique couplé à des simulations numériques a été élaboré et a permis d'obtenir des prédictions en bonne corrélation avec les résultats expérimentaux.

## III.5 Références

- [1] L. V. Brown, H. Sobhani, J. B. Lassiter, P. Nordlander, and N. J. Halas, “Heterodimers: Plasmonic Properties of Mismatched Nanoparticle Pairs,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 2, pp. 819–832, Jan. 2010.
- [2] E. V. Shevchenko, M. Ringler, A. Schwemer, D. V. Talapin, T. A. Klar, A. L. Rogach, J. Feldmann, and A. P. Alivisatos, “Self-Assembled Binary Superlattices of CdSe and Au Nanocrystals and Their Fluorescence Properties,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 11, pp. 3274–3275, Mar. 2008.
- [3] E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, N. A. Kotov, S. O’Brien, and C. B. Murray, “Structural diversity in binary nanoparticle superlattices,” *Nature*, vol. 439, no. 7072, pp. 55–59, Jan. 2006.
- [4] A. Sánchez-Iglesias, M. Grzelczak, J. Pérez-Juste, and L. M. Liz-Marzán, “Binary Self-Assembly of Gold Nanowires with Nanospheres and Nanorods,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 49, no. 51, pp. 9985–9989, Dec. 2010.
- [5] A. M. Kalsin, M. Fialkowski, M. Paszewski, S. K. Smoukov, K. J. M. Bishop, and B. A. Grzybowski, “Electrostatic Self-Assembly of Binary Nanoparticle Crystals with a Diamond-Like Lattice,” *Science*, vol. 312, no. 5772, pp. 420–424, Apr. 2006.
- [6] H. Feng, Y. Yang, Y. You, G. Li, J. Guo, T. Yu, Z. Shen, T. Wu, and B. Xing, “Simple and rapid synthesis of ultrathin gold nanowires, their self-assembly and application in surface-enhanced Raman scattering,” *Chem. Commun.*, no. 15, pp. 1984–1986, Mar. 2009.
- [7] E. Palleau, *Assemblage électrostatique dirigé de nanoparticules colloïdales sur des surfaces par nanoxérographie par microscopie à force atomique*. Toulouse, INSA, 2011.
- [8] L. Seemann, A. Stemmer, and N. Naujoks, “Local Surface Charges Direct the Deposition of Carbon Nanotubes and Fullerenes into Nanoscale Patterns,” *Nano Lett.*, vol. 7, no. 10, pp. 3007–3012, Oct. 2007.
- [9] A. Stemmer, D. Ziegler, L. Seemann, J. Rychen, and N. Naujoks, “Electric charges and forces in atomic force microscopy and nano-xerography,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 142, no. 1, p. 012048, Dec. 2008.
- [10] S. Lemonnier, P. Moutet, W. Moussa, M. Destarac, L. Ressier, and J.-D. Marty, “Stimuli-responsive gold nanohybrids: chemical synthesis and electrostatic directed assembly on surfaces by AFM nanoxerography,” *Gold Bull.*, vol. 46, no. 4, pp. 267–274, Dec. 2013.
- [11] T. B. Jones, *Electromechanics of Particles*. Cambridge: Cambridge University Press, 1995.
- [12] M. Dimaki and P. Bøggild, “Dielectrophoresis of carbon nanotubes using microelectrodes: a numerical study,” *Nanotechnology*, vol. 15, no. 8, p. 1095, Aug. 2004.
- [13] J. J. Boote and S. D. Evans, “Dielectrophoretic manipulation and electrical characterization of gold nanowires,” *Nanotechnology*, vol. 16, no. 9, p. 1500, Sep. 2005.
- [14] M. N. Martin, J. I. Basham, P. Chando, and S.-K. Eah, “Charged Gold Nanoparticles in Non-Polar Solvents: 10-min Synthesis and 2D Self-Assembly,” *Langmuir*, vol. 26, no. 10, pp. 7410–7417, May 2010.
- [15] C. Pagès, Y. Coppel, M. L. Kahn, A. Maisonnat, and B. Chaudret, “Self-Assembly of ZnO Nanocrystals in Colloidal Solutions,” *ChemPhysChem*, vol. 10, no. 13, pp. 2334–2344, Sep. 2009.
- [16] E. Palleau, N. M. Sangeetha, G. Viau, J.-D. Marty, and L. Ressier, “Coulomb Force Directed Single and Binary Assembly of Nanoparticles from Aqueous Dispersions by AFM Nanoxerography,” *ACS Nano*, vol. 5, no. 5, pp. 4228–4235, May 2011.
- [17] E. Stijns and H. Thienpont, “Fundamentals of Photonics,” in *Optical and Digital Image Processing*, G. Cristobal, P. Schelkens, and H. Thienpont, Eds. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011, pp. 25–48.
- [18] M. Quinten, A. Leitner, J. R. Krenn, and F. R. Aussenegg, “Electromagnetic energy transport via linear chains of silver nanoparticles,” *Opt. Lett.*, vol. 23, no. 17, pp. 1331–1333, Sep. 1998.
- [19] S. A. Maier, P. G. Kik, H. A. Atwater, S. Meltzer, A. A. G. Requicha, and B. E. Koel, “Observation of coupled plasmon-polariton modes of plasmon waveguides for electromagnetic energy transport below the diffraction limit,” 2002, vol. 4810, pp. 71–81.

- [20] A. Dhawan, M. Gerhold, A. Madison, J. Fowlkes, P. E. Russell, T. Vo-Dinh, and D. N. Leonard, "Fabrication of nanodot plasmonic waveguide structures using FIB milling and electron beam-induced deposition," *Scanning*, vol. 31, no. 4, pp. 139–146, Jul. 2009.
- [21] S. A. Maier, M. L. Brongersma, P. G. Kik, S. Meltzer, A. a. G. Requicha, and H. A. Atwater, "Plasmonics—A Route to Nanoscale Optical Devices," *Adv. Mater.*, vol. 13, no. 19, pp. 1501–1505, Oct. 2001.
- [22] W.-S. Chang, L. S. Slaughter, B. P. Khanal, P. Manna, E. R. Zubarev, and S. Link, "One-Dimensional Coupling of Gold Nanoparticle Plasmons in Self-Assembled Ring Superstructures," *Nano Lett.*, vol. 9, no. 3, pp. 1152–1157, Mar. 2009.
- [23] S. Lin, M. Li, E. Dujardin, C. Girard, and S. Mann, "One-Dimensional Plasmon Coupling by Facile Self-Assembly of Gold Nanoparticles into Branched Chain Networks," *Adv. Mater.*, vol. 17, no. 21, pp. 2553–2559, Nov. 2005.
- [24] P. Alitalo, C. Simovski, A. Viitanen, and S. Tretyakov, "Near-field enhancement and subwavelength imaging in the optical region using a pair of two-dimensional arrays of metal nanospheres," *Phys. Rev. B*, vol. 74, no. 23, p. 235425, Dec. 2006.
- [25] D. M. Schaadt, B. Feng, and E. T. Yu, "Enhanced semiconductor optical absorption via surface plasmon excitation in metal nanoparticles," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, no. 6, p. 063106, Feb. 2005.
- [26] N. Nath and A. Chilkoti, "A Colorimetric Gold Nanoparticle Sensor To Interrogate Biomolecular Interactions in Real Time on a Surface," *Anal. Chem.*, vol. 74, no. 3, pp. 504–509, Feb. 2002.
- [27] T. Kang, S. M. Yoo, I. Yoon, S. Y. Lee, and B. Kim, "Patterned multiplex pathogen DNA detection by Au particle-on-wire SERS sensor," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 4, pp. 1189–1193, Apr. 2010.
- [28] H. Li, M. Wang, C. Wang, W. Li, W. Qiang, and D. Xu, "Silver nanoparticle-enhanced fluorescence resonance energy transfer sensor for human platelet-derived growth factor-BB detection," *Anal. Chem.*, vol. 85, no. 9, pp. 4492–4499, May 2013.
- [29] C.-Y. Shih and H.-C. Yeh, "Surface plasmon-enhanced lasing in dye-doped cholesteric liquid crystals," *Opt. Express*, vol. 20, no. 18, pp. 20698–20704, Aug. 2012.
- [30] X. Gu, T. Qiu, W. Zhang, and P. K. Chu, "Light-emitting diodes enhanced by localized surface plasmon resonance," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 6, no. 1, p. 199, Mar. 2011.
- [31] S. M. Adams, S. Campione, J. D. Caldwell, F. J. Bezares, J. C. Culbertson, F. Capolino, and R. Ragan, "Non-lithographic SERS Substrates: Tailoring Surface Chemistry for Au Nanoparticle Cluster Assembly," *Small*, vol. 8, no. 14, pp. 2239–2249, Jul. 2012.
- [32] J. A. Fan, C. Wu, K. Bao, J. Bao, R. Bardhan, N. J. Halas, V. N. Manoharan, P. Nordlander, G. Shvets, and F. Capasso, "Self-Assembled Plasmonic Nanoparticle Clusters," *Science*, vol. 328, no. 5982, pp. 1135–1138, May 2010.
- [33] B. Yan, A. Thubagere, W. R. Premasiri, L. D. Ziegler, L. Dal Negro, and B. M. Reinhard, "Engineered SERS Substrates with Multiscale Signal Enhancement: Nanoparticle Cluster Arrays," *ACS Nano*, vol. 3, no. 5, pp. 1190–1202, May 2009.
- [34] E. Vogel, A. Gbureck, and W. Kiefer, "Vibrational spectroscopic studies on the dyes cresyl violet and coumarin 152," *J. Mol. Struct.*, vol. 550–551, pp. 177–190, Sep. 2000.
- [35] E. C. Le Ru, J. Grand, N. Félidj, J. Aubard, G. Lévi, A. Hohenau, J. R. Krenn, E. Blackie, and P. G. Etchegoin, "Experimental Verification of the SERS Electromagnetic Model beyond the  $|E|^4$  Approximation: Polarization Effects," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 22, pp. 8117–8121, Jun. 2008.
- [36] A. Taflove, A. Oskooi, and S. G. Johnson, *Advances in FDTD Computational Electrodynamics: Photonics and Nanotechnology*. Artech House, 2013.
- [37] A. Roy, T. Pandey, N. Ravishankar, and A. K. Singh, "Single crystalline ultrathin gold nanowires: Promising nanoscale interconnects," *AIP Adv.*, vol. 3, no. 3, p. 032131, Mar. 2013.
- [38] H. Kura and T. Ogawa, "Synthesis and growth mechanism of long ultrafine gold nanowires with uniform diameter," *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 7, p. 074310, Apr. 2010.
- [39] C. Wang, Y. Hu, C. M. Lieber, and S. Sun, "Ultrathin Au Nanowires and Their Transport Properties," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 28, pp. 8902–8903, Jul. 2008.

- [40] A. Sánchez-Iglesias, B. Rivas-Murias, M. Grzelczak, J. Pérez-Juste, L. M. Liz-Marzán, F. Rivadulla, and M. A. Correa-Duarte, “Highly Transparent and Conductive Films of Densely Aligned Ultrathin Au Nanowire Monolayers,” *Nano Lett.*, vol. 12, no. 12, pp. 6066–6070, Dec. 2012.
- [41] Y. Chen, Z. Ouyang, M. Gu, and W. Cheng, “Mechanically Strong, Optically Transparent, Giant Metal Superlattice Nanomembranes From Ultrathin Gold Nanowires,” *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 1, pp. 80–85, Jan. 2013.
- [42] M. Yoshihira, S. Moriyama, H. Guerin, Y. Ochi, H. Kura, T. Ogawa, T. Sato, and H. Maki, “Single electron transistors with ultra-thin Au nanowires as a single Coulomb island,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 20, p. 203117, May 2013.
- [43] A. Vijayaraghavan, S. Blatt, D. Weissenberger, M. Oron-Carl, F. Henrich, D. Gerthsen, H. Hahn, and R. Krupke, “Ultra-Large-Scale Directed Assembly of Single-Walled Carbon Nanotube Devices,” *Nano Lett.*, vol. 7, no. 6, pp. 1556–1560, Jun. 2007.
- [44] Z. Li and Y. Zhang, “An efficient and user-friendly method for the synthesis of hexagonal-phase NaYF<sub>4</sub>:Yb, Er/Tm nanocrystals with controllable shape and upconversion fluorescence,” *Nanotechnology*, vol. 19, no. 34, p. 345606, Aug. 2008.
- [45] M. V. Ramana Reddy and K. Narasimha Reddy, “Characterization and electrical behaviour of NaYF<sub>4</sub> thin films,” *Phys. Status Solidi A*, vol. 95, no. 2, pp. K193–K197, Jun. 1986.
- [46] M. Shareefuddin and M. Narasimha Chary, “Ac response of polycrystalline sodium yttrium fluoride,” *Solid State Ion.*, vol. 69, no. 1, pp. 37–41, Apr. 1994.
- [47] N. M. Sangeetha, P. Moutet, D. Lagarde, G. Sallen, B. Urbaszek, X. Marie, G. Viau, and L. Ressier, “3D assembly of upconverting NaYF<sub>4</sub> nanocrystals by AFM nanoxerography: creation of anti-counterfeiting microtags,” *Nanoscale*, vol. 5, no. 20, pp. 9587–9592, Sep. 2013.
- [48] E. Palleau, N. M. Sangeetha, and L. Ressier, “Quantification of the electrostatic forces involved in the directed assembly of colloidal nanoparticles by AFM nanoxerography,” *Nanotechnology*, vol. 22, no. 32, p. 325603, Aug. 2011.
- [49] E. Palleau, L. Ressier, Ł. Borowik, and T. Mélin, “Numerical simulations for a quantitative analysis of AFM electrostatic nanopatterning on PMMA by Kelvin force microscopy,” *Nanotechnology*, vol. 21, no. 22, p. 225706, Jun. 2010.
- [50] D. J. Bakewell, “Modelling nanoparticle transport in dielectrophoretic microdevices using a Fourier–Bessel series and applications for data analysis,” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 8, p. 085501, Mar. 2011.
- [51] R. Zwanzig and M. Bixon, “Hydrodynamic Theory of the Velocity Correlation Function,” *Phys. Rev. A*, vol. 2, no. 5, pp. 2005–2012, Nov. 1970.
- [52] E. Loth and A. J. Dorgan, “An equation of motion for particles of finite Reynolds number and size,” *Environ. Fluid Mech.*, vol. 9, no. 2, pp. 187–206, Apr. 2009.
- [53] P. Moutet, P. Deram, N. M. Sangeetha, and L. Ressier, “Dynamics of Dielectrophoretic-Force-Directed Assembly of NaYF<sub>4</sub> Colloidal Nanocrystals into Tunable Multilayered Micropatterns,” *J. Phys. Chem. Lett.*, pp. 2988–2993, Aug. 2014.





## Chapitre IV - Élaboration d'étiquettes de marquage sécurisées en nanocristaux de NaYF<sub>4</sub> dopés avec des terres rares par nanoxérographie par AFM

<b>IV.1 Les concepts des étiquettes de marquage .....</b>	<b>132</b>
IV.1.1 État de l'art des étiquettes de marquage .....	132
IV.1.2 La structure des étiquettes .....	134
IV.1.2.1 Le <i>Quick Response code</i> .....	134
IV.1.2.2 <i>Motifs en demi-teintes</i> .....	136
IV.1.3 Choix de la brique élémentaire des étiquettes de marquage: les nanocristaux colloïdaux de NaYF <sub>4</sub> dopés avec des terres rares .....	138
IV.1.3.1 <i>Synthèse et caractérisation des nanocristaux</i> .....	139
IV.1.3.2 <i>Photoluminescence des nanocristaux par conversion ascendante de photons</i> .....	140
IV.1.4 Bilan .....	143
<b>IV.2 Étiquette n°1 : QR codes micrométriques à différents niveaux de sécurités.....</b>	<b>144</b>
IV.2.1.1 <i>QR code micrométrique simple</i> .....	144
IV.2.1.2 <i>QR code micrométrique binaire</i> .....	146
IV.2.1.3 <i>QR code micrométrique 3D</i> .....	150
<b>IV.3 Étiquette n°2 : reproduction de motifs micrométriques en demi-teintes par assemblage de colloïdes .....</b>	<b>153</b>
IV.3.1 Écriture de motifs de charges en demi-teintes .....	153
IV.3.1.1 <i>Adaptation de l'étape d'injection</i> .....	153
IV.3.1.2 <i>Exemples de réalisation</i> .....	154
IV.3.2 Motifs en demi-teintes par assemblages de nanoparticules .....	156
IV.3.2.1 <i>Motifs en demi-teintes par assemblage de nanocristaux NaYF<sub>4</sub></i> .....	156
IV.3.2.2 <i>Motifs en demi-teintes par assemblage de nanoparticules d'argent</i> .....	159
<b>IV.4 Vers une production parallèle d'étiquettes de marquage .....</b>	<b>165</b>
IV.4.1 La nano-impression électrique (NIL-é) .....	165
IV.4.1.1 <i>Protocole de nanoxérographie par NIL-é pour la réalisation de QR codes</i> .....	166
IV.4.1.2 <i>Résultats obtenus</i> .....	167
IV.4.2 Transfert des étiquettes de marquage sur substrat souple.....	169
<b>IV.5 Conclusion.....</b>	<b>171</b>
<b>IV.6 Références .....</b>	<b>172</b>

Ce quatrième chapitre se focalise sur l'utilisation de la nanoxérographie par AFM pour la réalisation d'un dispositif fonctionnel : des étiquettes de marquage micrométriques sécurisées en nanocristaux de NaYF<sub>4</sub> destinées à la traçabilité et la lutte anti-contrefaçon.

Après une présentation du contexte général dans lequel s'inscrivent les étiquettes de marquage sécurisées, deux concepts d'étiquettes en assemblage de nanoparticules seront exposés. La réalisation de preuves de concept sera détaillée, leur caractérisation mettra en évidence leur fort potentiel applicatif pour la traçabilité et la lutte anti-contrefaçon. Pour terminer, nous présenterons les perspectives d'industrialisation de ces étiquettes de marquage à travers leur production parallèle couplée à un transfert de substrat.

## IV.1 Les concepts des étiquettes de marquage

### IV.1.1 État de l'art des étiquettes de marquage

Un rapport de l'Unifab publié en avril 2010 révèle que la contrefaçon entraîne annuellement des pertes de chiffre d'affaire estimées à plusieurs centaines de milliards d'euros et touche un large ensemble de domaines industriels, tels que la cosmétique, l'audiovisuel et le prêt-à-porter. La contrefaçon introduit également un risque important de litiges juridiques en cas de défection d'un produit contrefait, alourdissant le bilan économique. Selon les estimations habituellement retenues par l'OCDE<sup>1</sup>, la contrefaçon représente de 5 à 10 % du commerce mondial. En France, une entreprise sur deux est confrontée au problème de la contrefaçon, traduisant une perte de chiffre d'affaire évaluée à 6 milliards d'euros par ans. Ces chiffres mettent en évidence le fort besoin des industriels en technologies destinées à la lutte anti-contrefaçon, et justifient le développement de technologies de marquage permettant **d'identifier, d'authentifier et de tracer** les produits au cours de leur cycle de vie. Les étiquettes de marquage sont l'une des technologies répondant à ce besoin.

Les étiquettes de marquage sont usuellement classées en trois catégories suivant leur niveau de sécurité : visible, invisible et expert [1]. Les **étiquettes de marquage visibles** sont contrôlables sans l'usage de dispositifs complexes typiquement disponibles en laboratoire. Citons par exemple les hologrammes [2], les encres optiquement variables [3], les filigranes [4], les numéros de série et les codes-barres. Les **étiquettes de marquage invisibles** nécessitent l'usage d'un appareil spécifique permettant leur interprétation : motifs micrométriques, identification de matériaux incorporés, RFID. Les **étiquettes de marquage expertes** nécessitent l'usage de matériels de laboratoire et conduisent *de facto* à des temps de traitement et d'analyse pouvant être importants.

Les étiquettes de marquage comportant plusieurs niveaux de sécurité différents suscitent un vif intérêt du fait de leur fort potentiel applicatif : une identification rapide de niveau visible de l'étiquette de marquage est par exemple réalisable directement sur le terrain, tandis qu'une identification de niveau expert est réalisable ultérieurement pour un contrôle approfondi.

De nombreux concepts d'étiquettes de marquage reposent sur l'utilisation d'éléments de tailles micrométriques ou nanométriques. Ces "micro-tagants" possèdent le plus souvent des propriétés physiques d'intérêt permettant de réaliser une authentification, par exemple de la luminescence. Ce

---

<sup>1</sup> OCDE : Organisation de Coopération et de Développement Économique

concept a notamment été appliqué dans le brevet de Benenati *et al.*, décrivant la réalisation d'une matrice de polyoléfine insoluble dans laquelle est incorporé un polymère, de nature non communiquée, possédant des propriétés de photoluminescence [5]. La matrice obtenue est fragmentée en morceaux de taille micrométrique, incorporés par la suite dans les fibres d'une étiquette collée en surface du produit cible. La photoluminescence du polymère, obtenue avec une excitation par laser, est visible à l'œil nu et constitue un élément de sécurité de niveau visible. Le spectre de luminescence, obtenu grâce à un spectromètre, constitue un élément de sécurité de niveau expert. Si les micro-tagants permettent de cumuler plusieurs niveaux de sécurité, leur usage rencontre cependant de fortes limitations : pas de contrôle de leur répartition et positionnement au sein de l'étiquette, pas d'identification individuelle des objets marqués et nécessité d'un support macroscopique. Un autre exemple d'étiquette de marquage exploitant des éléments de taille micrométrique est celui du code à bulles<sup>TM</sup> développé par la société Proofitag [6]. Cette étiquette est constituée d'un polymère transparent produisant lors de sa production un ensemble de bulles de façon spontanée et aléatoire. La caractérisation de la position tridimensionnelle, de la forme et des dimensions de chaque bulle constitue une carte d'identité unique de l'étiquette de marquage. L'authenticité d'un objet marqué est confirmée par corrélation entre les bulles présentes sur l'étiquette et des clichés de microscopie optique stockés sur une base de données. De fait, le fonctionnement de cette technologie nécessite un accès permanent à une base de données, pouvant s'avérer problématique.

Parmi les étiquettes de marquage revendiquant l'usage d'éléments de taille micrométrique ou nanométrique, certains dispositifs utilisent plus spécifiquement des nanoparticules. OxyMarq, un produit développé par la société Naomarq [7], consiste à intégrer des nanoparticules luminescentes à la surface d'un métal au cours de son oxydation par acide sulfurique ou acide chromique. Aucune information n'est donnée sur la nature des nanoparticules luminescentes. Aucun contrôle sur le positionnement des nanoparticules n'est revendiqué. Stierman *et al.* proposent un dispositif et un protocole expérimental permettant d'authentifier une étiquette de marquage contenant des microparticules piégées en suspension au sein d'une couche de matériau transparent dans le visible [8]. De manière similaire au code à bulles<sup>TM</sup> conçu par Proofitag, la taille des microparticules, leur nombre ainsi que leur position tridimensionnelle sont des informations constituant une carte d'identité de l'étiquette de marquage. Ces informations sont obtenues par analyse des ombres projetées par les microparticules avec des illuminations à de multiples angles d'incidence. Par la suite, un simple cliché optique à faible grandissement de l'échantillon permet d'identifier et d'authentifier l'objet. Ce contrôle peut être renforcé par une caractérisation de la position des nanoparticules dans les trois dimensions. Cette technologie souffre cependant d'une absence de contrôle du positionnement des microparticules. Un autre exemple d'utilisation de nanoparticules pour la réalisation d'étiquettes de marquage est proposé par Duong *et al.* [9]. Des nanoparticules de bismuth, d'indium, d'étain et de plomb sont intégrées dans différents produits : explosifs, textiles, médicaments. Ces nanoparticules possèdent des transitions de phases extrêmement fines. L'authenticité du produit est obtenue par détection de ces transitions par calorimétrie différentielle à balayage.

Ces quelques exemples témoignent de la grande diversité des étiquettes de marquage basées sur une utilisation des nanotechnologies. On note cependant que les éléments de tailles micrométriques sont pour la plupart facilement reproductibles. Ce facteur augmente la probabilité d'une contrefaçon de l'étiquette de marquage. De plus, les étiquettes comportant un support physique possèdent une taille centimétrique. Enfin, on constate l'absence de contrôle à l'échelle nanométrique de la position des éléments composant l'étiquette de marquage.

Dans ce contexte, il nous est apparu intéressant de développer des étiquettes de marquage micrométriques par assemblage dirigé de nanoparticules colloïdales par nanoxérographie par AFM.

## IV.1.2 La structure des étiquettes

La nanoxérographie, grâce aux multiples leviers expérimentaux permettant de contrôler l'assemblage d'une large gamme de nanoparticules colloïdales, permet d'envisager la réalisation de nombreux concepts d'étiquettes de marquage sécurisées aux fonctionnalités variées. Au cours de nos travaux, nos efforts se sont focalisés sur le développement et la réalisation de deux concepts : des QR codes<sup>1</sup> et des motifs demi-teintes micrométriques. Nous présenterons dans la suite de cette section le principe de ces deux concepts, et justifierons nos choix en regard de l'existant.

### IV.1.2.1 Le Quick Response code

Le QR code a été conçu dans les années 1990 par la société Denso Waves, alors une division de Denso Corporation. Son développement fait suite à un besoin des industriels d'augmenter la capacité de stockage d'informations des codes-barres alors utilisés. A sa sortie, le QR Code a été rapidement adopté dans divers milieux industriels. Aujourd'hui, les QR codes sont omniprésents dans notre environnement, témoignant de leur popularité.

D'un point de vue industriel, les QR codes sont actuellement utilisés en tant qu'étiquettes de marquage pour faciliter l'organisation ou automatiser la production, le stockage et la logistique. Les QR codes sont également utilisés pour la traçabilité de divers produits : médicaments, tickets d'événements culturels, chéquiers, courriers des impôts, etc. Ces QR codes sont le plus souvent directement imprimés sur le produit cible, et permettent de l'identifier en se connectant à une base de données.

Dans la recherche, le QR code est un support ayant été peu utilisé avant le début de nos travaux. Cependant, plusieurs articles ont été publiés au cours de nos travaux faisant état d'une utilisation de QR codes. Par exemple, Prestch *et al.* ont publié en 2012 la réalisation de QR codes gravés par laser en surface de polymères thermoplastiques à mémoire de forme [10]. Les supports en polymère sont ensuite déformés mécaniquement, empêchant la lecture des QR codes. Un traitement thermique permet de rétablir leurs formes originelles, et de décoder les informations contenues dans les QR codes. L'article publié par Meruga *et al.* en 2012 fait état de l'impression d'un QR code par jet d'encre sur une feuille de papier avec une dispersion colloïdale de nanocristaux de NaYF<sub>4</sub> dopés avec des terres rares. Le QR code produit possède une taille centimétrique et est invisible à l'œil nu. Le QR code peut cependant être révélé par excitation avec un laser à 980 nm, provoquant une photoluminescence dans le visible des nanocristaux [11]. Enfin en 2013, Yoon *et al.* ont publié des QR codes centimétriques obtenus par impression jet d'encre de molécules de diacétylène. De la même manière que pour Meruga *et al.*, l'impression initialement invisible à l'œil nu peut être révélée, cette fois par irradiation UV. L'exposition du QR code aux UV génère la polymérisation des molécules de diacétylène et une modification de l'indice optique du QR code imprimé permettant son observation optique (couleur bleu). De plus, la thermochromicité du polydiacétylène formé permet de valider l'authenticité du QR code après un simple traitement thermique : sous l'effet d'une hausse de température, le QR code passe d'une couleur bleu à rouge, puis jaune.

Ces quelques exemples témoignent de l'intérêt grandissant porté aux QR codes, aussi bien dans la vie courante, que dans l'industrie et la recherche, et renforcent l'intérêt de leurs utilisations pour la réalisation d'étiquettes de marquage micrométriques sécurisées par assemblage dirigé de nanoparticules colloïdales.

---

<sup>1</sup> QR code : Quick-Response code

Le QR code est un code-barres 2D. Malgré des tailles plus importantes en comparaison des codes-barres 1D, les codes-barres 2D possèdent une densité d'informations stockées bien supérieure. Ce sont de fait des outils de choix pour le stockage d'informations. D'une manière générale, le QR code permet de stocker une quantité d'informations plus importante que les autres barres-codes 2D, avec un niveau de redondance équivalent ou supérieur. Le Tableau IV.1 présente un comparatif de la quantité d'informations stockées au sein des codes-barres 2D les plus répandus.

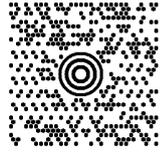
Nom		QR Code	PDF417	DataMatrix (Flashcode)	MaxiCode
Exemple de représentation					
Capacité de stockage maximale	Caractères Alphanumériques	4296	1850	2355	93
	Caractères numériques	7089	2710	3116	138
	Bits	23648	8144	12448	-

Tableau IV.1 : Comparaison de la capacité de stockage de différents codes-barres 2D.

On observe que la capacité de stockage du QR code est au minimum 1,89 fois plus importante que celle des autres codes-barres 2D. La structure d'un QR code est présentée sur la Figure IV.1.

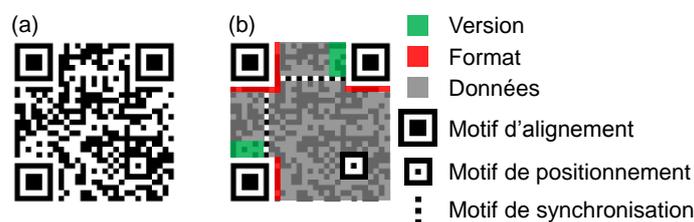
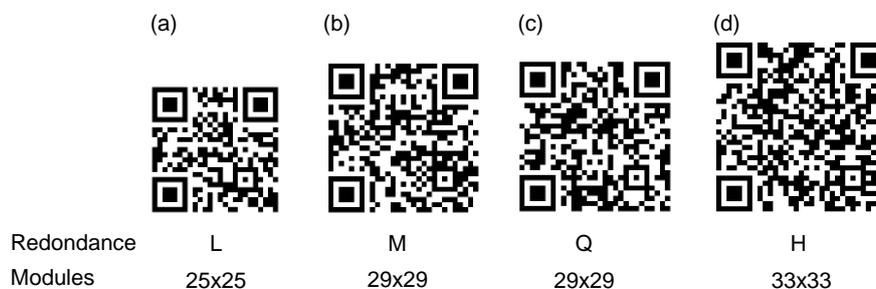


Figure IV.1 : (a) QR code redirigeant vers le site du LPCNO et (b) structure du QR code.

Cette structure est commune à tous les QR codes, seules les zones associées à la version, au format et aux données sont appelées à changer. Les motifs d'alignement et le motif de positionnement permettent un décryptage **rapide** du QR code à **360°** grâce au traitement informatique d'un cliché optique du QR code, tandis que le motif de synchronisation permet d'assurer un décryptage même en cas de distorsions. La version d'un QR code est définie par sa taille, variant de 21×21 modules (version 1) permettant de stocker un minimum de 72 bits, à 177×177 modules (version 40) permettant de stocker jusqu'à 23 648 bits. Le format est déterminé par le masque utilisé pour le QR code (7 choix possibles) ainsi que le niveau de redondance. Ce dernier fixe la robustesse du QR code, *i.e.* sa capacité à supporter des dégradations sans perte d'informations. La redondance du QR code est basée sur l'algorithme de correction d'erreur de Reed-Solomon [12]. L'adaptation de cet algorithme permet de sur-échantillonner une fonction mathématique obtenue à partir d'une conversion des bits d'informations à stocker dans le QR code en polynôme. La fonction mathématique sur-échantillonnée est ensuite reconvertie en donnée binaire. Ces données sont inscrites dans la zone de données du QR code. Le sur-échantillonnage traduit une redondance permettant à un logiciel de décryptage de reconstruire le polynôme source même en cas d'altération ou de destruction partielle de la zone de données. Quatre niveaux de redondance peuvent être utilisés, permettant un décryptage valide du QR

code en deçà d'un certain pourcentage d'erreur : L (7%), M (15%), Q (25%) et H (30 %). Le nombre de bits d'information stockables dans un QR code dépend du niveau de redondance. Pour un même nombre de modules, une augmentation de la redondance implique une diminution du nombre maximal de bits d'information pouvant être stockés. Ainsi, le passage d'un niveau de redondance à l'autre pour un même nombre de bits d'information entraîne parfois une augmentation du nombre de modules composant le QR code, afin de permettre le stockage du surplus de bits introduit par la redondance. La Figure IV.2 met en évidence ce phénomène dans le cas d'un QR code redirigeant vers le site internet du LPCNO.



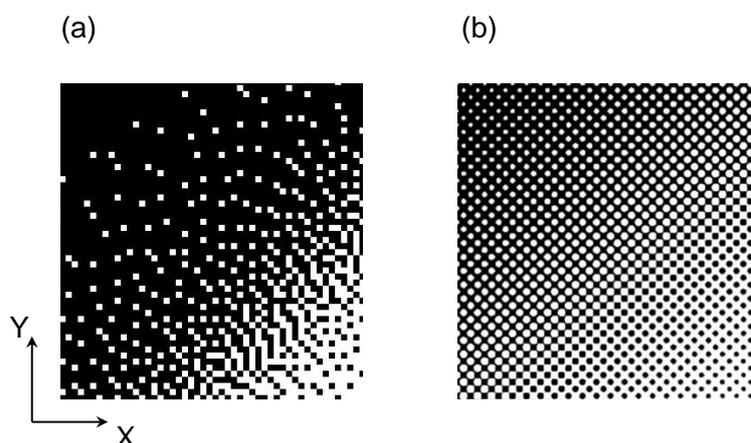
**Figure IV.2 :** QR codes redirigeant vers le site du LPCNO encryptés avec différents niveaux de redondance : (a) L, (b) M, (c) Q et (d) H.

Le nombre de bits d'information stockés dans cet exemple est de 240. Le nombre de modules constituant chaque QR code est dépendant du niveau de redondance : 25×25 (L), 29×29 (M), 29×29 (Q), 33×33 (H). Un QR code de 25×25 modules permet de stocker une quantité maximale de 272 bits avec un niveau de redondance L. Le nombre maximum de bits stockées est de 224 dans le cas d'un niveau de redondance M, justifiant le passage à un QR code de 29×29 modules (Figure IV.2.b). Ce dernier permet de stocker 352 bits (M), 272 (Q) ou 208 (H), justifiant dans notre cas l'absence de changement de taille du niveau de redondance M à Q, et le passage à un QR code de 33×33 modules au niveau H.

En définitive, le QR code constitue un outil fiable par sa redondance, pouvant être décrypté rapidement à 360° par informatique grâce à ses multiples motifs de repérage, et capable de stocker une large quantité d'informations sur une surface minimale. Notons qu'il s'agit d'un support libre de droit, ayant permis le développement de nombreux outils de lecture sur diverses plateformes, notamment sur iOS et Android utilisés dans les smartphones. C'est pour l'ensemble de ces raisons que nous avons retenu le QR code pour la réalisation d'étiquettes de marquage micrométriques en nanoparticules colloïdales par nanoxérographie par AFM.

#### IV.1.2.2 Motifs en demi-teintes

Apparu au cours des années 1800 et attribué à William Fox Talbot [13], le procédé de demi-teintes est une technique de reprographie permettant d'obtenir l'illusion de niveaux de gris à partir d'une impression discrète de points noirs. Les différents niveaux de gris sont obtenus par illusion d'optique grâce à la modulation de la taille, de la forme et de la fréquence des points noirs. La Figure IV.3 présente les deux techniques permettant d'obtenir des variations de nuances de gris au sein des motifs en demi-teintes.



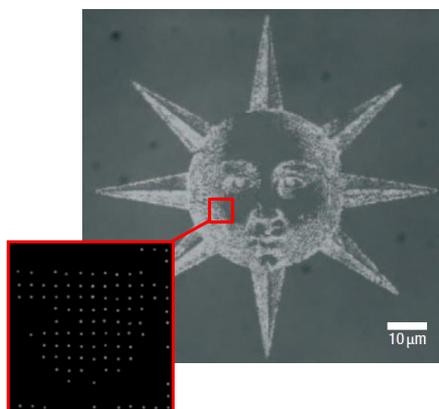
**Figure IV.3 :** Motifs en demi-teintes obtenus par (a) modulation de fréquence et (b) modulation d'amplitude.

La Figure IV.3.a présente un dégradé de niveaux de gris obtenu par modulation du nombre de points noirs par unité de surface. Le coin supérieur gauche est saturé en points noirs, leur nombre diminue progressivement jusqu'au coin inférieur droit, qui n'en comporte aucun. Cette technique correspond au procédé de demi-teintes par **modulation de fréquence** ou impression stochastique. Les niveaux de gris sont obtenus par modulation de la densité de points par unité de surface tandis que la surface recouverte par les points est constante. Dans le cas présenté sur la Figure IV.3.a la distance entre les points est aléatoire. Notons toutefois qu'un résultat similaire peut être produit par variation progressive et uniforme de cette distance. La Figure IV.3.b présente un dégradé obtenu cette fois par modulation de la surface recouverte par les points noirs. Le diamètre des points noirs varie linéairement depuis 8 pixels dans le coin supérieur gauche jusqu'à 4 pixels dans le coin inférieur droit. Cette technique correspond au procédé de demi-teintes par **modulation d'amplitude**. Notons que la distance centre-à-centre des points noirs est maintenue constante, ici égale à 10 pixels le long des axes X et Y.

Ces deux techniques peuvent être combinées au sein d'un même motif. Notons que pour une même technique, les motifs en demi-teintes peuvent se distinguer selon leurs caractéristiques, telles que la forme des points utilisés (carrés, ronds, losanges,...), la structure choisie pour l'organisation du réseau périodique de points (cubique, hexagonale compacte,...), ou encore l'ajout d'un bruit dans la structuration du motif [14]. Ces différents leviers de contrôle permettent de produire une large gamme de motifs en demi-teintes, identifiables individuellement.

D'un point de vue industriel, le procédé de demi-teintes est actuellement utilisé pour la lutte anti-contrefaçon et l'authentification sur de nombreux supports, tels que les billets de banque [15][16], les documents sécurisés [17][18], ou encore les cartes d'identification [19]. A notre connaissance, le seul exemple dans la littérature d'usage de nanoparticules colloïdales en tant qu'encre pour la réalisation de motifs en demi-teintes a été présenté par Kraus *et al.* [20]. Un motif en demi-teintes (cf. Figure IV.4) a été réalisé par assemblage convectif de nanoparticules d'or de 60 nm dans les cavités d'un timbre de PMDS structuré topographiquement pour reproduire un soleil, puis transféré sur une surface de PMMA. Le motif de demi-teintes généré ainsi est obtenu par modulation de fréquence : la taille des points est irréductible et correspond à une nanoparticule unique, les nuances sont traduites par la variation de lacunes de nanoparticules, *i.e.* de leur densité. Il s'agit cependant d'un exemple isolé dans la littérature, destiné à démontrer les capacités d'assemblage dirigé de nanoparticules

colloïdales avec la technique employée. Aucune application de ce type d'assemblage pour la réalisation d'étiquettes de marquage sécurisées n'a été proposée avant le début de nos travaux.



**Figure IV.4 :** Cliché de microscopie optique en champ clair d'un soleil composé d'environ 20 000 nanoparticules d'or de 60 nm organisées en matrice avec un pas de 280 nm et encart constitué d'un cliché de microscopie électronique à balayage mettant en évidence l'organisation des nanoparticules à l'échelle micrométrique. Adapté de [20].

En définitive, le procédé de demi-teintes est fortement modulable et permet de produire une large gamme de motifs individuellement identifiables. Son usage répandu dans l'industrie met en évidence le fort intérêt des motifs en demi-teintes dans le cadre de la lutte anti-contrefaçon et de l'authentification, justifiant le choix de cette structure pour la réalisation d'étiquettes de marquage sécurisées. L'utilisation de la nanoxérographie par AFM permet d'envisager la réalisation générique de motifs micrométriques en demi-teintes en nanoparticules colloïdales avec une résolution spatiale inégalée, obtenus par assemblage d'un nombre contrôlé de nanoparticules sur des points de charges ponctuels.

### **IV.1.3 Choix de la brique élémentaire des étiquettes de marquage: les nanocristaux colloïdaux de NaYF<sub>4</sub> dopés avec des terres rares**

Le choix des nanoparticules colloïdales pour la réalisation d'étiquettes de marquage micrométriques sécurisées par nanoxérographie par AFM était fondamental. Nous avons fait le choix de synthétiser nous-mêmes les nanoparticules utilisées pour la réalisation des étiquettes de marquage plutôt que d'avoir recours à des nanoparticules commerciales. L'objectif était de contrôler précisément les caractéristiques des nanoparticules et de leur milieu de dispersion : charge effective des nanoparticules, dispersion en taille, solvant de dispersion, concentration en nanoparticules et en ligands libres. Ce contrôle de leurs caractéristiques avait pour but de permettre l'utilisation de l'ensemble des types d'assemblages réalisables par nanoxérographie par AFM (assemblages binaires, tridimensionnels ou de nanoparticules individuelles) et de complexifier une contrefaçon des étiquettes de marquage. Ces nanoparticules devaient également posséder une propriété physique d'intérêt pour la réalisation d'étiquettes de marquage. Nous avons fait le choix de propriétés de luminescence, ouvrant de nombreuses perspectives de fonctionnalités basées sur une caractérisation du spectre et de l'intensité de luminescence.

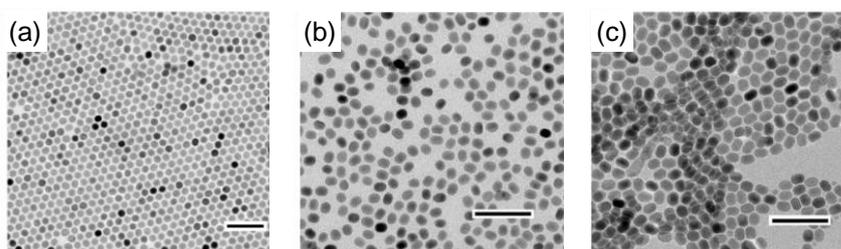
Pour toutes ces raisons, notre choix s'est porté sur les nanocristaux de NaYF<sub>4</sub> dopés avec des terres rares, précédemment introduits au cours du chapitre II. Ces nanocristaux luminescents ont été synthétisés par voie chimique par N. M. Sangeetha, post-doctorante au sein de notre équipe.

#### IV.1.3.1 Synthèse et caractérisation des nanocristaux

Notre premier protocole de synthèse est issu d'une adaptation de celui proposé par Li *et al.* [21]. Ce protocole nous a permis d'obtenir des NCs<sup>1</sup> constitués d'une matrice de NaYF<sub>4</sub> dopée aux terres-rares (lanthanides) enrobée d'acide oléique et dispersés **dans l'hexane**. Le dopage de cette matrice a été réalisé par introduction d'ion Ytterbium (Yb<sup>3+</sup>), auxquels ont pu être ajoutés des ions Thulium (Tm<sup>3+</sup>) ou Erbium (Er<sup>3+</sup>). Le cliché de MET<sup>2</sup> de NCs dopés Erbium (NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup>) présenté en Figure IV.5.a révèle une taille nominale de 21 nm avec une dispersion en taille inférieure à 10 %. Des tailles similaires ont été obtenues dans le cas d'un dopage au Thulium.

Nous avons pu contrôler la taille des NCs grâce à l'adaptation d'un second protocole de synthèse [22]. L'ajout d'une petite quantité de sels de Gadolinium lors de la synthèse, typiquement comprise entre 0,24 et 0,3 mmol, a permis d'obtenir des NCs de 16 nm de diamètre.

Ces NCs de 16 nm de diamètre ont été utilisés au cours d'un troisième protocole de synthèse en tant que germes pour la croissance d'une coquille de matrice de NaYF<sub>4</sub> non dopée, permettant d'obtenir des nanocristaux cœur-coquille. Ce protocole est une adaptation de celui proposé par Qian *et al.* [23]. Les clichés de MET des NCs cœur-coquille avec un cœur dopé Erbium (Figure IV.5.b) et dopé Thulium (Figure IV.5.c) synthétisés révèlent leur forme ellipsoïdique. Les deux axes courts mesurent 18 nm et l'axe longs 22 nm (Erbium) et 25 nm (Thulium). Dans la suite de ce manuscrit, les NCs cœur-coquille seront adressés respectivement par les notations suivantes : (NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup>)@ pour un dopage Erbium, et (NaYF<sub>4</sub>:Tm<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup>)@ pour un dopage Thulium.



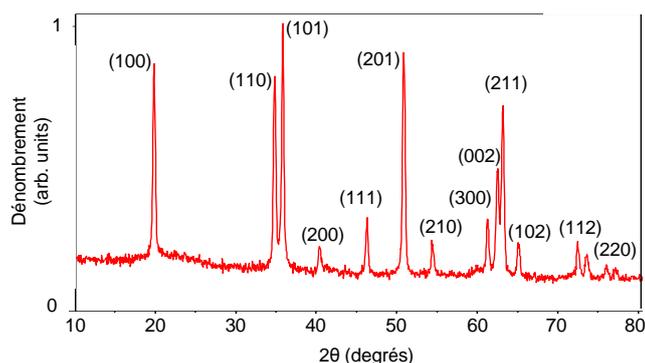
**Figure IV.5 :** Clichés de microscopie électronique en transmission de nanocristaux de NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup> (a), NCs cœur-coquille de (NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup>)@ (b) et (NaYF<sub>4</sub>:Tm<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup>)@ (c). Barre d'échelle : 100 nm.

L'analyse des spectres XRD<sup>3</sup> des NCs de (NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup>)@ (Figure IV.6) a permis de corréler les pics d'intensité avec une matrice cristalline de NaYF<sub>4</sub> de structure hexagonale. Cette structure est identique pour tous les types de NCs employés au cours de nos travaux.

<sup>1</sup> NCs : Nanocristaux

<sup>2</sup> MET : Microscopie électronique en transmission

<sup>3</sup> XRD : X-Ray Diffraction



**Figure IV.6 :** Spectre XRD de NCs de (NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>)@.

L'ensemble de ces synthèses a permis d'obtenir des NCs dispersés dans l'hexane avec des fortes concentrations, pouvant atteindre 26 mg.mL<sup>-1</sup> soit 1,2×10<sup>15</sup> NCs.mL<sup>-1</sup> pour des NCs sphériques de 21 nm de diamètre.

La mobilité électrophorétique des NCs dispersés dans l'hexane a été mesurée à -1,3×10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> et traduit une charge effective quasi nulle. Au cours du chapitre III, nous avons présenté la réalisation d'assemblages denses et tridimensionnels de ces NCs par nanoxérographie par AFM. Ces résultats, obtenus avec des dispersions colloïdales atteignant jusqu'à 1,5×10<sup>13</sup> NCs.mL<sup>-1</sup>, confirment que la concentration en ligands libres est suffisamment faible pour ne pas perturber significativement l'assemblage. Signalons que la concentration en ligands libres était cependant suffisante pour assurer une excellente stabilité des dispersions colloïdales : aucune évolution n'a été constatée après plusieurs mois de stockage à quelques °C (réfrigérateur).

Le contrôle de la charge effective des NCs et du solvant de dispersion a été obtenu par adaptation d'un quatrième protocole issu de la littérature [24]. Au cours de notre protocole, les NCs ont été transférés depuis l'hexane vers l'eau. A l'issue du transfert, leur mobilité électrophorétique a été mesurée à 1,15×10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> ( $\xi = +14,5$  mV), démontrant l'existence d'une charge effective positive significative.

#### IV.1.3.2 Photoluminescence des nanocristaux par conversion ascendante de photons

Le dopage de la matrice cristalline de NaYF<sub>4</sub> avec des terres rares confère aux NCs des propriétés de photoluminescence par conversion ascendante de photons, également appelée up-conversion. L'up-conversion, découverte par F. Auzel [25] et Ovsyankin et Feofilov [26] au milieu des années 60, est un processus durant lequel plusieurs photons absorbés produisent l'émission d'un photon d'énergie plus grande que l'énergie des photons incidents. L'UC<sup>1</sup> se distingue de la SHG<sup>2</sup> [27] et de la TPA<sup>3</sup> [28] par des mécanismes d'émission différents et un rendement quantique nettement plus important, variant de quelques centièmes à quelques pourcents [29]. Signalons cependant que les rendements obtenus par UC sont nettement moindres que ceux d'un processus de down-conversion. Le faible rendement de la PL-UC<sup>4</sup> des NCs peut être considéré comme un facteur limitant pour la

<sup>1</sup> UC : Up-conversion

<sup>2</sup> SHG : génération de seconde harmonique

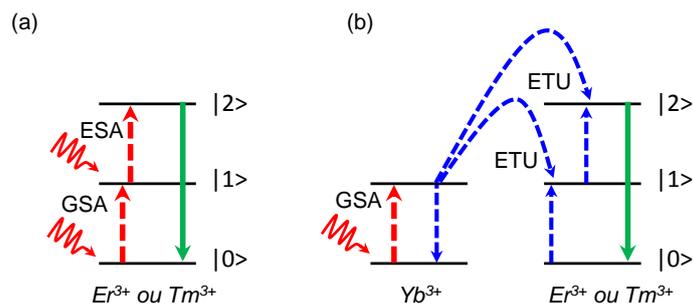
<sup>3</sup> TPA : absorption à deux photons

<sup>4</sup> PL-UC : Photoluminescence par up-conversion

réalisation de nos étiquettes de marquage. Cependant, ce faible rendement peut également être considéré comme un avantage, puisqu'il complexifie la détection et l'analyse des propriétés de photoluminescence. Cela rend peu probable la découverte fortuite de la photoluminescence des étiquettes de marquage, et complexifie les analyses nécessaires pour la reproduire.

Dans le cadre de nos travaux, un banc optique dédié à la caractérisation de la PL-UC des NCs composant les étiquettes de marquage a été conçu par Delphine Lagarde, ingénieur de recherche CNRS au sein de l'équipe Optoélectronique Quantique de notre laboratoire. La source d'excitation était constituée d'une diode laser continue de 85 mW de puissance à 980 nm, et a été utilisée pour réaliser la totalité des caractérisations de la PL-UC des nanocristaux de NaYF<sub>4</sub> dopés aux terres rares. Après excitation des assemblages de NCs, la PL-UC était collectée à travers un objectif de microscope optique à champ clair de grandissement  $\times 20$  ou  $\times 50$ . En sortie de l'objectif, des filtres optiques optionnels ont permis d'isoler la PL-UC associée à un type de terre rare spécifique. En fin de chaîne optique, l'ajout ou le retrait d'un miroir a permis de rediriger à façon la photoluminescence vers une caméra CCD<sup>1</sup> afin de réaliser une cartographie de l'intensité ou vers un spectromètre afin de caractériser le spectre de PL-UC.

Dans le cas des nanocristaux de NaYF<sub>4</sub> dopés avec des terres rares, deux mécanismes sont principalement responsables de la PL-UC et sont représentés schématiquement sur la Figure IV.7. Les flèches rouges, bleues et vertes correspondent respectivement aux processus d'excitation par un photon incident, de transfert d'énergie et de photoluminescence, tandis que les flèches pointillées et pleines correspondent respectivement aux processus sans et avec émission de photon.



**Figure IV.7 :** Représentation schématique des mécanismes d'UC : (a) absorption successive de deux photons permettant un transfert depuis l'état fondamental (GSA) vers un état excité puis vers un état excité d'énergie supérieur (ESA) et (b) transfert de l'énergie de désexcitation (ETU) permettant d'effectuer une transition ESA. Les flèches pleines indiquent des transitions avec émission.

La Figure IV.7.a présente le premier mécanisme découlant de deux excitations successives d'un ion Erbium ou Thulium. La première excitation (GSA<sup>2</sup>) génère un transfert de l'électron depuis son état fondamental |0> vers un état métastable excité |1>. Une seconde excitation (ESA<sup>3</sup>) permet de transférer l'électron depuis l'état |1> vers un état de plus haute énergie |2>. L'électron se désexcite ensuite depuis l'état de haute énergie |2> vers l'état |0>, entraînant une émission radiative. Le second mécanisme présenté sur la Figure IV.7.b résulte d'une désexcitation non radiative d'un électron excité de l'ion Ytterbium, permettant d'exciter un électron d'un ion Erbium ou Thulium depuis son état fondamental |0> vers l'état excité |1>. Ce processus de transfert d'énergie (ETU<sup>4</sup>) réalisé une seconde fois permet à l'électron d'atteindre l'état |2>, puis de se désexciter de manière radiative. On note que pour les deux mécanismes présentés ici, l'énergie du photon émis est deux fois plus importante que

<sup>1</sup> CCD : Charge Coupled Device

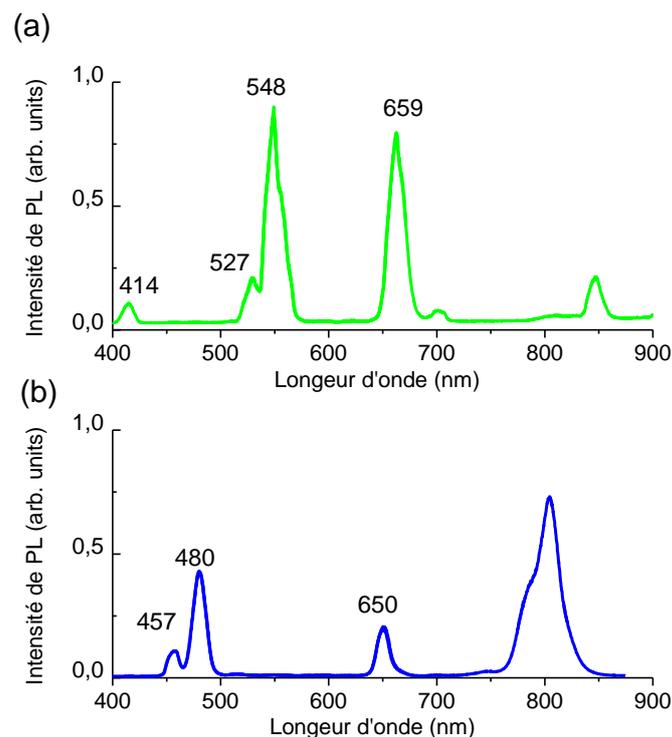
<sup>2</sup> GSA : Ground State Absorption

<sup>3</sup> ESA : Excited State Absorption

<sup>4</sup> ETU : Energy Transfer Upconversion

celle d'un photon incident. Dans la réalité ces mécanismes sont parfois complexifiés par des désexcitations non radiatives ou des désexcitations radiatives vers un état différent de l'état fondamental [30]. Ainsi un électron dans un état excité  $|1\rangle$  peut se désexciter vers un état d'énergie intermédiaire compris entre  $|1\rangle$  et  $|0\rangle$  avant d'être à nouveau excité vers un état d'énergie  $|3\rangle$ . Ces phénomènes engendrent l'émission de photons avec une énergie n'étant pas multiple de celle des photons incidents. Notons également que les valeurs énergétiques des états métastables sont différentes entre l'ion Erbium et l'ion Thulium, entraînant des spectres de photoluminescence des NCs variant en fonction du dopage de la matrice de NaYF<sub>4</sub>. Cette propriété remarquable sera utilisée pour l'élaboration de fonctionnalités avancées de nos étiquettes de marquage sécurisées.

La Figure IV.8 présente les spectres de PL-UC de nanocristaux cœur-coquille de (NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup>)@ et de (NaYF<sub>4</sub>:Tm<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup>)@ au sein de leur dispersion colloïdale. Les NCs cœur-coquille permettent d'obtenir des rendements de PL-UC plus importants que les sphères seules [31]. Pour cette raison, les NCs cœur-coquille ont été systématiquement utilisés dans la suite de ces travaux pour la réalisation des étiquettes de marquage sécurisées. Dans le cas d'un dopage Erbium, des pics d'intensité de PL-UC sont observés à 527 nm et 548 nm et caractérisent une luminescence importante des NCs dans le vert. Pour un dopage Thulium ces pics d'intensités disparaissent au profit de pics à 457 nm et 480 nm, caractérisant une luminescence importante des NCs dans le bleu. La raie commune située à 650-659 nm est attribuée à la luminescence de l'Ytterbium, présent dans le dopage des deux types de NCs [21].



**Figure IV.8 :** Spectres de photoluminescence de nanocristaux de (NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup>)@ (a) et (b) (NaYF<sub>4</sub>:Tm<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup>)@ au sein de leur dispersion colloïdale.

En moyenne, la largeur à mi-hauteur des pics d'intensité est de 20 nm et permet de réaliser leur identification individuelle. Cette caractéristique, couplée à la modification de leur longueur d'onde spécifique en fonction des dopants employés, permet d'envisager une identification des NCs

uniquement basée sur leur spectre de photoluminescence. Notons qu'au cours de nos expérimentations, les NCs n'ont manifesté aucune décroissance de leur intensité de photoluminescence avec le temps : des spectres d'UC similaires ont été produits par des NCs après leur synthèse et après de 3 mois de stockage, aussi bien en dispersion qu'après assemblage sur une surface de PMMA. Contrairement à d'autres systèmes luminescents, tels que les boîtes quantiques, les NCs exhibent une photoluminescence stable, indépendante de leur taille et de leur environnement. Aucun phénomène de scintillement n'est observé. Les ratios entre les intensités des pics de luminescence peuvent être modulés par variation du pourcentage de chaque type de lanthanide au sein de la matrice de NaYF<sub>4</sub> [30], permettant de varier les caractéristiques de luminescence d'une synthèse à une autre. Cette fonctionnalité complexifie une falsification des nanocristaux, tout en permettant leur authentification par une caractérisation fine de leur photoluminescence.

### IV.1.4 Bilan

Nous avons présenté comment la synthèse de NCs de NaYF<sub>4</sub> dopés aux terres rares réalisée à façon au sein de l'équipe a permis de contrôler leur charge effective, leur solvant de dispersion et leur taille. Les concentrations en NCs des dispersions obtenues à l'issue de la synthèse par voie chimique peuvent atteindre jusqu'à  $1,2 \times 10^{15}$  NCs.mL<sup>-1</sup> pour des NCs sphériques de 21 nm de diamètre. Malgré des concentrations en NCs élevées, la concentration en ligands libres a été maintenue suffisamment faible pour ne pas perturber l'assemblage. Le contrôle de ces caractéristiques a permis l'utilisation du large éventail d'assemblages réalisables par nanoxérographie par AFM pour la réalisation d'étiquettes de marquage sécurisées. Le contrôle du spectre de PL-UC (en longueur d'onde et en intensité) des NCs par le type et la quantité de dopants employés a été présenté. Le faible rendement et la longue stabilité de la PL-UC renforcent l'intérêt de l'exploitation de cette propriété pour la réalisation d'étiquettes de marquage sécurisées.

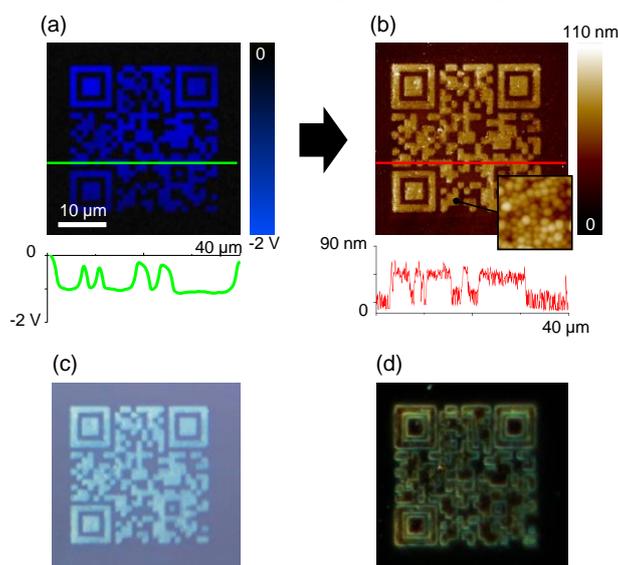
L'ensemble de ces caractéristiques permettent aux nanocristaux de NaYF<sub>4</sub> dopés aux terres rares de se démarquer des autres systèmes colloïdaux utilisés dans la littérature, en renforcent leur intérêt pour la réalisation d'étiquettes de marquage sécurisées par nanoxérographie par AFM.

## IV.2 Étiquette n°1 : QR codes micrométriques à différents niveaux de sécurités

Nous présenterons dans cette partie les diverses preuves de concepts d'étiquettes de marquage micrométriques sécurisées basées sur un motif en forme de QR code. Des fonctionnalités avancées seront exposées, mises en œuvre en exploitant la large gamme d'assemblages dirigés réalisables par nanoxérographie par AFM couplée aux propriétés physiques remarquables des nanocristaux de NaYF<sub>4</sub>. L'ensemble des assemblages présentés dans la suite de cette section ont été réalisés sur des couches de 100 nm de PMMA déposées sur des substrats de silicium dopé.

### IV.2.1.1 QR code micrométrique simple

L'usage de la nanoxérographie par AFM pour la réalisation d'étiquettes de marquage micrométriques sécurisées trouve sa plus simple application dans la reproduction à l'échelle micrométrique de la géométrie d'un QR code par un assemblage de nanoparticules. Suivant ce concept, la Figure IV.9 présente les résultats obtenus par assemblage de NCs de (NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>)@.



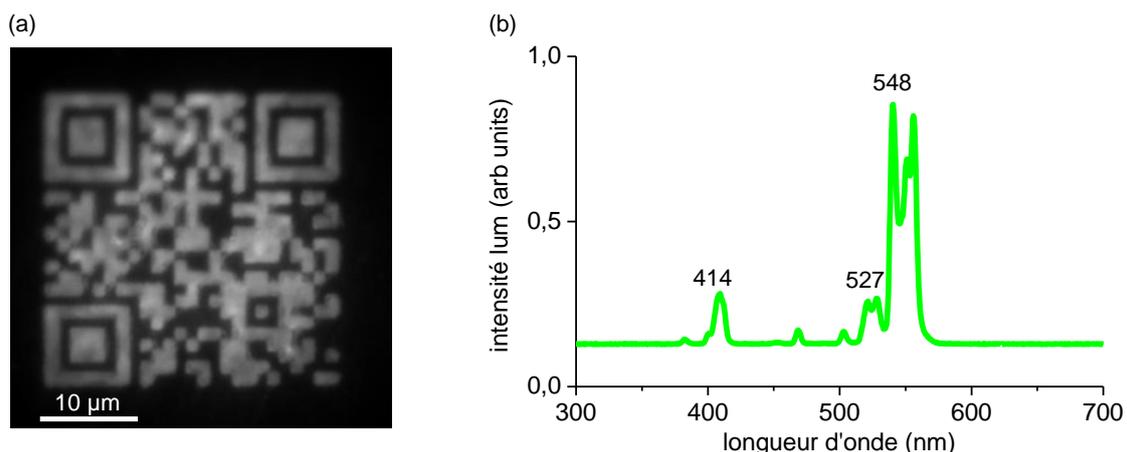
**Figure IV.9 :** (a) Cartographie de potentiel de surface par KFM d'un motif de charges en forme de QR code de 30  $\mu\text{m}$  de large et section associée, (b) topographie par AFM de l'assemblage obtenu suite au développement du motif de charges présenté en (a) dans une dispersion colloïdale de NCs de (NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>)@ polarisables (taille de l'encart : 300 nm), (c) et (d) clichés de microscopie optique en champ clair et champ sombre respectivement du QR micrométrique en NCs.

Un motif de charges négatif en forme de QR code de 25×25 modules redirigeant vers le site du LPCNO et de 30  $\mu\text{m}$  de large a été injecté par application de pulses de 1 ms à -75 V. L'injection du motif a été réalisée en une dizaine de minutes. Comme mis en évidence au cours du chapitre I, la diffusion et la dissipation à l'air ambiant des charges injectées sur une période aussi courte est négligeable et permet d'obtenir un motif de charges homogène et des modules clairement identifiables. La cartographie de potentiel de surface par KFM du motif (Figure IV.9.a) met en évidence un potentiel de surface moyen de -1 V. Après injection le motif de charges a été développé durant 30 secondes dans une dispersion de NCs de (NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>)@ non chargés et polarisables dispersés dans l'hexane et de concentration de  $6 \times 10^{12}$  NCs.mL<sup>-1</sup>. Durant cette étape, les NCs se sont assemblés par

diélectrophorèse sur le motif de charges négatif. Après séchage de l'échantillon par évaporation naturelle de l'hexane résiduel à l'air ambiant, la caractérisation de la topographie de l'assemblage par AFM (Figure IV.9.b) a révélé un dépôt 3D d'environ deux couches d'épaisseur (48 nm de moyenne) homogène sur l'ensemble du QR code. En dehors de l'assemblage, nous observons l'adsorption non sélective d'une monocouche non compacte de densité modérée (50 NC.μm<sup>-2</sup>). Comme mis en évidence au cours du chapitre III, cette densité est modulable par le choix de différents paramètres expérimentaux. Dans notre cas, la présence d'une forte adsorption non spécifique de NCs n'est pas préjudiciable pour la réalisation de cette étiquette de marquage : l'identification du QR code est immédiate par AFM ou par microscopie optique. Notons que la densité d'absorption non spécifique peut être mise à profit dans le cadre de la réalisation d'une étiquette de marquage. En effet, il est en pratique impossible de reproduire une adsorption non spécifique strictement identique, du fait de la nature aléatoire de l'assemblage. Comme vu précédemment, ce principe d'identification d'une étiquette basée sur un procédé aléatoire a été exploité pour la fabrication d'étiquettes de marquage par la société prooftag<sup>TM</sup>. Dans notre cas, la caractérisation du nombre et de la position exacte des nanocristaux en dehors du QR code, facilement réalisable par AFM, permet de constituer une carte d'identité spécifique à chaque étiquette de marquage. Cette carte d'identité peut être utilisée aussi bien pour l'authentification que pour l'identification, mais nécessite cependant un accès à une base de données.

Les clichés de microscopie optique en champ clair et champ sombre (Figure IV.9.c-d) mettent en évidence un fort contraste optique entre le QR code et le reste du substrat, validant une identification du QR code par simple observation optique. A travers un simple traitement infographique (désaturation et retouche du contraste), le cliché de microscopie optique en champ clair permet le décryptage du QR code par la plupart des logiciels de reconnaissance et d'accéder ainsi aux données stockées. Ces observations permettent d'envisager la mise en place d'un système de lecture de l'étiquette de marquage basé sur un simple grandissement optique. Notons que la petite taille du QR code (30 μm) le rend invisible à l'œil nu. Une découverte fortuite de l'étiquette de marquage sur une surface non repérée de quelques cm<sup>2</sup> est donc hautement improbable.

La caractérisation de la photoluminescence de ce QR code est présentée sur la Figure IV.10.



**Figure IV.10 :** (a) Cartographie de l'intensité de photoluminescence non filtrée du QR code de NCs de (NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>)@ obtenue avec une excitation laser à 980 nm et (b) spectre de photoluminescence par upconversion des NCs de (NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>)@ constituant le QR code simple.

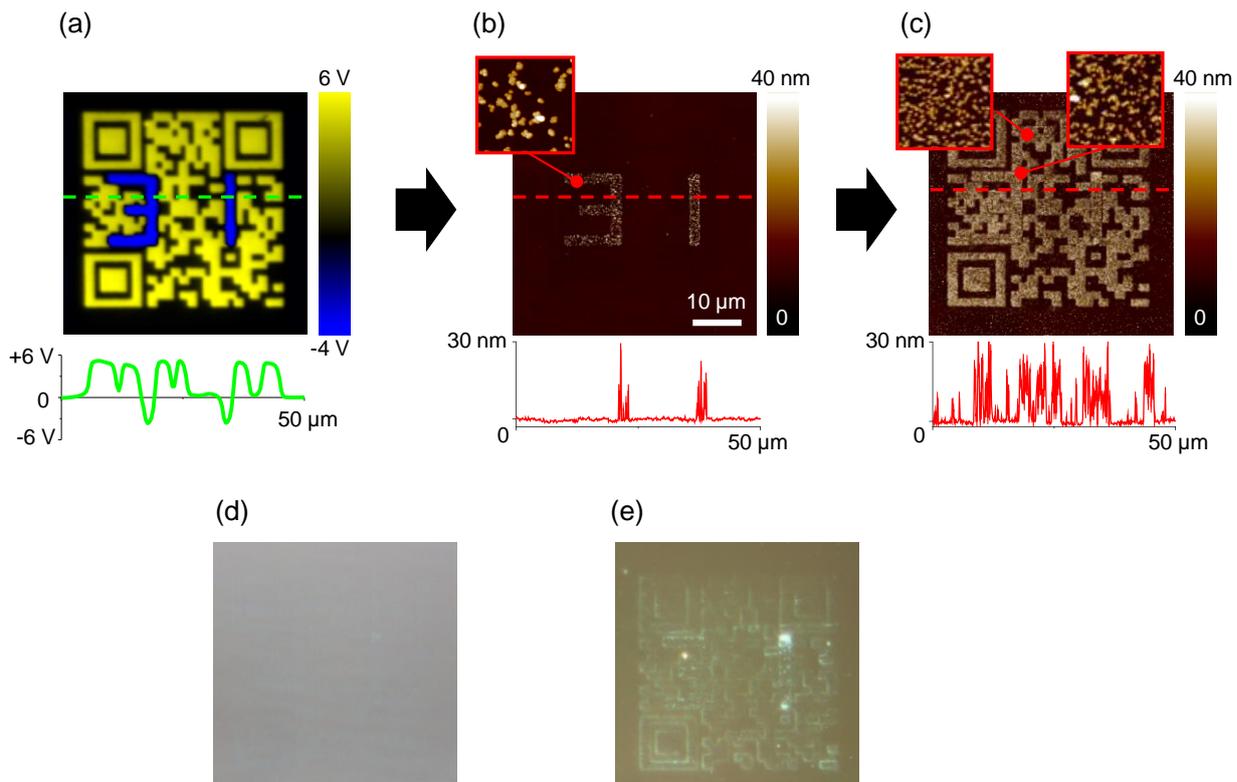
La Figure IV.10.a correspond à une cartographie de l'intensité de photoluminescence par upconversion non filtrée de l'assemblage de NCs. Comme précisé au cours du paragraphe IV.1.3.2, ce

cliché a été obtenu avec une caméra par microscopie optique en champ clair. Nous observons la photoluminescence finement localisée des NCs permettant d'identifier clairement le QR code. Le spectre associé à la PL-UC des NCs assemblés (Figure IV.10.b) permet d'identifier des raies caractéristiques à 414 nm, 527 nm et 548 nm. Cette observation authentifie l'usage spécifique de NCs de (NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup>)@ et constitue un niveau de sécurité supplémentaire de cette étiquette de marquage.

A travers la réalisation et la caractérisation de la preuve de concept d'un assemblage de NCs de NaYF<sub>4</sub>(Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup>)@ sur un motif de charges en forme de QR code micrométrique par nanoxérographie par AFM, nous avons pu mettre en évidence différents niveaux de sécurité apportés par cette étiquette de marquage sécurisée. L'étude de la densité d'absorption non spécifique ainsi que l'analyse du spectre de photoluminescence constituent tous deux des niveaux de sécurités experts, tandis que l'observation par microscopie optique en champ clair couplée à la taille micrométrique du QR code correspond à un niveau de sécurité invisible. En surplus de ces fonctionnalités, les données stockées dans le QR code permettent d'envisager la mise en place d'un traçage des objets marqués. La taille micrométrique des QR codes permet d'envisager de multiplier leur nombre à la surface des produits ciblés, afin d'augmenter la redondance et donc le niveau de sécurité des étiquettes de marquage.

### IV.2.1.2 QR code micrométrique binaire

La capacité de la nanoxérographie par AFM à réaliser l'assemblage successif de deux systèmes colloïdaux au cours d'un unique protocole a été mise à profit dans le cadre de la réalisation d'une étiquette de marquage. Rappelons que la mise en œuvre de ce protocole, basé sur les résultats présentés au chapitre III, est rendue possible grâce au contrôle des caractéristiques des dispersions colloïdales de NCs de NaYF<sub>4</sub> synthétisées au sein de notre équipe. La fonctionnalité spécifique du QR code micrométrique binaire repose sur la dissimulation d'une information dans la topographie de l'assemblage. Les résultats obtenus pour la réalisation d'une preuve de concept sont présentés sur la Figure IV.11.



**Figure IV.11 :** (a) Cartographie de potentiel de surface par KFM d'un motif de charges comportant une double injection et composé d'un "31" chargé négativement écrit dans un QR code chargé positivement, (b) et (c) topographies par AFM de l'assemblage obtenu sur le motif de charges après développements successifs avec des NCs de (NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>)@ dispersés dans l'eau et chargés positivement puis avec des NCs de (NaYF<sub>4</sub>:Tm<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>)@ non chargés dispersés dans l'hexane, (d) et (e) clichés de microscopie optique respectivement en champ clair et champ sombre de l'assemblage de NCs. Taille des encarts : 750 nm.

Une double injection a été réalisée par injection d'un QR code de 40 μm comportant 25×25 modules chargés positivement avec des pulses de tension de +80 V puis d'un "31" via des pulses de -60 V. La cartographie de potentiel de surface par KFM du motif de charges (Figure IV.11.a) révèle une très bonne localisation des charges positives et négatives. Les potentiels de surface moyens du QR code et du "31" sont respectivement de +5,5 V et -3,5 V. Une différence d'environ 1,5 V entre la partie supérieure du QR code (4,5 V) et sa partie inférieure (6 V) est observée, attribuable à une diffusion et une perte de charges sur la durée de l'étape d'injection (28 minutes) puis de la cartographie par KFM (21 minutes). Pour une durée totale de 50 minutes, la diffusion des charges à l'air est estimée à quelques centaines de nanomètres [32], associée à une diminution du potentiel de surface d'environ 2 V. Notons cependant que les forts potentiels de surface des motifs de charges observés sur la cartographie par KFM ainsi que la très bonne localisation des charges témoignent que ces évolutions ne constituent pas des obstacles majeurs pour l'assemblage finement localisé d'une forte quantité de NCs de NaYF<sub>4</sub>. Néanmoins, afin de minimiser ces phénomènes, le motif de charges a été développé avec la dispersion colloïdale directement après injection. Une goutte de 10 μL d'une dispersion colloïdale de NCs de (NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>)@ chargés positivement dispersés initialement dans l'eau a été incubée pendant 15 secondes sur les motifs de charges. Avant incubation, la goutte de dispersion colloïdale a été préalablement diluée avec un mélange 50-50 eau-éthanol, permettant d'obtenir une concentration de 3,7×10<sup>12</sup> NCs.mL<sup>-1</sup>. Ce mélange préalable constitue une adaptation du protocole de nanoxérographie par incubation, présenté au chapitre III. L'introduction d'une quantité équivalente d'éthanol ( $\epsilon_{\text{eth}} = 16,2$ ) dans la goutte aqueuse ( $\epsilon_{\text{eau}} = 80,3$ ) a permis de modifier la constante diélectrique

du milieu de dispersion et d'augmenter considérablement l'intensité et la portée du champ électrique émis par les motifs de charges [33]. Ainsi, l'assemblage des NCs possédant une forte charge effective positive a pu s'effectuer par électrophorèse durant l'incubation de la goutte. Le ratio eau/éthanol a été finement ajusté afin d'éviter l'agrégation des NCs, de permettre leur assemblage par incubation avec une forte densité, et de limiter l'écrantage des motifs de charges au contact du solvant en vue du second développement. Après incubation, l'échantillon a été séché par flux d'azote.

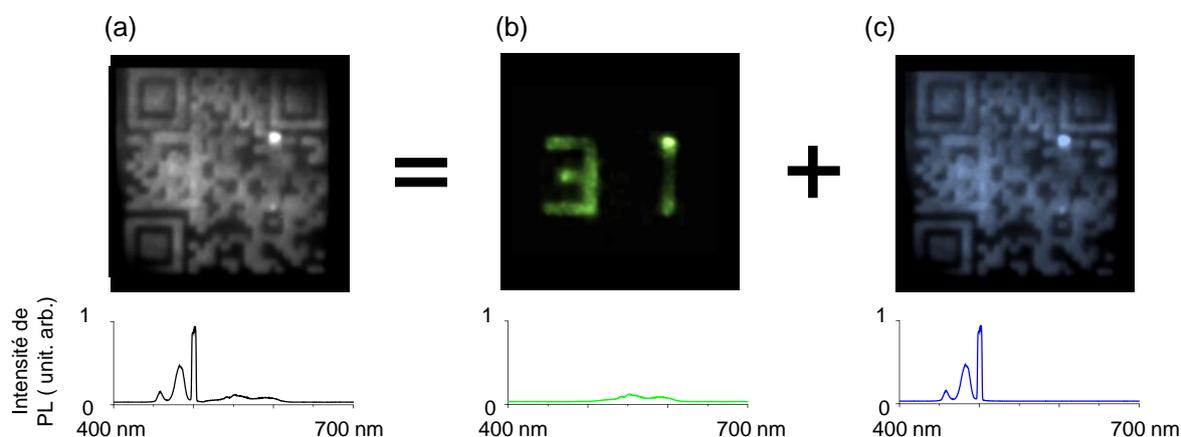
La topographie par AFM de l'assemblage (Figure IV.11.c) révèle une monocouche non compacte de NCs sur le "31". Aucun NC n'est observé sur le reste du QR code. Ces observations mettent en évidence l'excellente sélectivité d'assemblage générée par les forces électrophorétiques. Une densité de  $160 \pm 20$  NCs. $\mu\text{m}^{-2}$  est observée sur le "31", permettant une identification aisée du motif. Nous constatons de plus une organisation des NCs en petits amas, pouvant être attribuée à une légère agrégation lors de l'assemblage, provoquée par la modification du milieu de dispersion. En effet, l'ajout d'éthanol dans le solvant de dispersion a pu provoquer une altération de l'état de surface des NCs, engendrant une modification des forces d'interaction entre nanocristaux. La stabilité de la dispersion aqueuse initialement assurée par la répulsion coulombienne a pu être perturbée par l'ajout de l'éthanol, entraînant une agrégation des NCs lors de l'assemblage sur les motifs de charges. A l'issue de ce premier développement, les potentiels de surface résiduels des motifs de charges étaient typiquement de quelques centaines de mV d'amplitude, permettant d'envisager un second développement.

L'échantillon a ensuite été développé durant 30 secondes dans une dispersion colloïdale de (NaYF<sub>4</sub>:Tm<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup>)@ non chargés dispersés dans l'hexane et de concentration  $1,05 \times 10^{12}$  NCs.mL<sup>-1</sup>. Le temps d'immersion et la concentration de la dispersion ont été soigneusement affinés en regard du potentiel de surface résiduel des motifs de charges dans l'objectif d'obtenir des densités d'assemblages similaires sur le QR code et sur le "31" à l'issue des deux développements. A l'issue de l'immersion, l'échantillon a été séché par évaporation naturelle de l'hexane résiduel à température ambiante. Le temps nécessaire à la réalisation des deux développements a été de quelques minutes, permettant de minimiser la diffusion et la perte de charges engendrées par un protocole de longue durée.

La topographie par AFM révèle un assemblage des NCs de (NaYF<sub>4</sub>:Tm<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup>)@ sur le QR code positivement chargé (Figure IV.11.d) avec une densité de  $470 \pm 35$  NCs. $\mu\text{m}^{-2}$ . Un assemblage de (NaYF<sub>4</sub>:Tm<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup>)@ est également observé sur le "31", permettant d'obtenir une densité totale de NCs de  $405 \pm 31$  NCs. $\mu\text{m}^{-2}$ . Ces deux assemblages ont été effectués sous l'action des forces diélectrophorétiques exercées sur les NCs par interaction avec les champs électriques émanant de la charge résiduelle des motifs. A la jonction du "31" et le QR code, la présence d'une petite bande d'une centaine de nanomètres de large est constatée, sur laquelle aucun NC n'est assemblé. Ce phénomène est attribuable à la neutralisation des charges positives du QR code avec les charges négatives du "31", résultant en une densité surfacique de charges nulle. Notons que le couplage des densités équivalentes d'assemblage des NCs de NaYF<sub>4</sub> sur les deux motifs ainsi que les très faibles écarts à la jonction permettent de réaliser une dissimulation topographique du "31" au sein du QR code. Similairement au QR code micrométrique simple, les NCs adsorbés non sélectivement permettent après caractérisation d'obtenir une carte d'identité de l'étiquette de marquage. De même, après simple traitement infographique, l'image de topographie par AFM de l'échantillon permet un décryptage du QR code avec des logiciels adaptés.

Le cliché de microscopie optique à champ clair de l'étiquette de marquage (Figure IV.11.d) ne révèle aucun contraste optique : contrairement au QR code micrométrique simple, la densité de NCs assemblés n'est pas ici suffisamment importante. Une observation en microscopie optique à champ sombre (Figure IV.11.e) permet cependant d'identifier l'étiquette de marquage.

La caractérisation de la photoluminescence par upconversion de l'échantillon est présentée au sein de la Figure IV.12.



**Figure IV.12 :** (a) Cartographies de photoluminescence non filtrée avec excitation laser à 980 nm de l'échantillon obtenus après les deux développements successifs, et clichés de photoluminescence spécifiques aux (NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup>)@ (b) et (NaYF<sub>4</sub>:Tm<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup>)@ (c) obtenus par filtrage de la photoluminescence.

La cartographie de photoluminescence non filtrée des nanocristaux (Figure IV.12.a) révèle une intensité globalement homogène sur l'ensemble de l'étiquette de marquage. Cette homogénéité résulte à la fois des densités similaires de nanocristaux assemblés sur le QR code et sur le "31" et des intensités d'upconversion choisies identiques pour les (NaYF<sub>4</sub>:Tm<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup>)@ et (NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup>)@. Une caractérisation de la photoluminescence non filtrée de l'échantillon ne permet pas de distinguer de le "31" du QR code. Une observation spécifique de la PL-UC des (NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup>)@ est obtenue par ajout d'un filtre passe-haut à 530 nm et d'un filtre passe-bas à 600 nm. De cette manière, seuls les pics compris entre 530 nm et 600 nm sont observés, caractéristiques de la luminescence de l'Erbium. La cartographie de l'intensité de PL, présentée en Figure IV.12.b, met en évidence une photoluminescence localisée sur le "31". Cette observation démontre la réalisation d'un décryptage de l'information dissimulée dans la topographie par l'utilisation simple de filtres optiques. L'observation spécifique de la PL-UC des (NaYF<sub>4</sub>:Tm<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup>)@ est obtenue par remplacement des deux filtres optiques précédents par un filtre passe-bas 500 nm. La cartographie de l'intensité de PL de l'assemblage filtré révèle une intensité d'émission globalement homogène sur l'ensemble du motif de charges, validant l'assemblage des NaYF<sub>4</sub>(Tm<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup>) sur le QR code ainsi que sur le "31". Ce cliché ne permet pas d'accéder à l'information cryptée. Cette observation confirme la nécessité d'un choix judicieux de filtres optiques afin de décrypter l'information dissimulée dans la topographie. La comparaison des spectres de PL-UC des (NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup>)@ et (NaYF<sub>4</sub>:Tm<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup>)@ révèle une plus faible intensité des pics associés à la luminescence de l'Erbium. Ce phénomène est attribué au nombre modéré de (NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup>)@ présents dans l'étiquette de marquage en comparaison des (NaYF<sub>4</sub>:Tm<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup>)@.

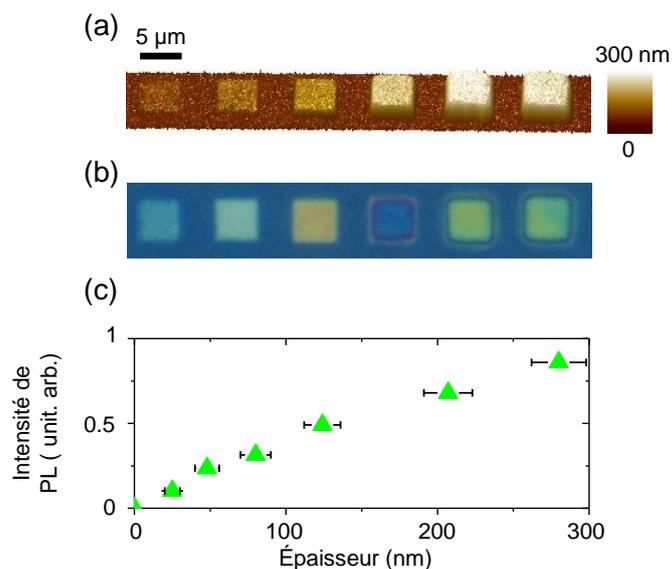
En définitive, le QR code micrométrique binaire cumule un nombre important de fonctionnalités : encryptage topographique, décryptage par filtrage de la photoluminescence, carte d'identité via caractérisation de l'adsorption non spécifique, taille micrométrique et photoluminescence distinctes entre les deux populations de nanocristaux.

### IV.2.1.3 QR code micrométrique 3D

La réalisation d'une étiquette de marquage sous forme de QR code micrométrique 3D tire parti de l'aptitude des NCs de NaYF<sub>4</sub> non chargés et dispersés dans l'hexane à former des assemblages contrôlés dans les trois dimensions.

#### (a) Contrôle de l'intensité de photoluminescence par l'épaisseur d'assemblage

Le contrôle de l'épaisseur des assemblages NCs de NaYF<sub>4</sub> peut être utilisé afin de moduler leur intensité de photoluminescence. Notre caractérisation de ce phénomène est présentée sur la Figure IV.13.



**Figure IV.13 :** (a) Topographie par AFM d'une série de 6 assemblages 3D d'épaisseurs croissantes de nanocristaux de NaYF<sub>4</sub>(Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup>)@, (b) cliché de microscopie optique en champ clair du même échantillon et (c) courbe de l'intensité de photoluminescence de l'assemblage 3D de NaYF<sub>4</sub>(Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup>)@ en fonction de l'épaisseur du dépôt.

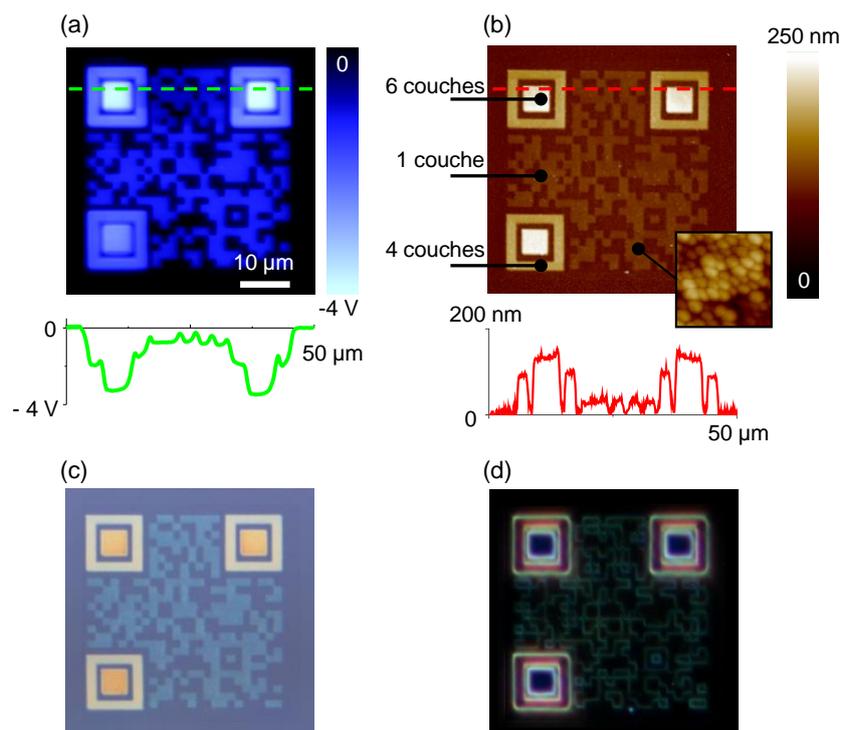
Pour cette étude, six carrés de 5 μm séparés de 5 μm ont été injectés à des tensions comprises entre -20 V (gauche) et -80 V (droite). Les potentiels de surface des carrés, mesurés par KFM s'échelonnent de -0,5 à -5 V. Après injection, les carrés négatifs ont été développés pendant 30 secondes dans une dispersion colloïdale de NCs de (NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup>)@ de 28 nm de diamètre et de concentration 3,1×10<sup>12</sup> NCs.mL<sup>-1</sup>. Ces NCs non chargés et fortement polarisables étaient dispersés dans l'hexane. Suite à l'immersion le substrat a été séché par évaporation naturelle de l'hexane résiduel à température ambiante.

La topographie par AFM (Figure IV.13.a) révèle la formation d'assemblages 3D localisés sur les motifs carrés, avec des épaisseurs moyennes variant de 30 nm (1 couche) à 300 nm (12 couches). Le cliché de microscopie optique à champ clair (Figure IV.13.b) révèle une variation de la couleur de l'assemblage en fonction son épaisseur. Cette observation est attribuée à des phénomènes d'interférence. D'un motif à l'autre, des interférences constructives et destructives sont obtenues à des longueurs d'ondes différentes, spécifiques à chaque épaisseur. Ce phénomène rend envisageable une caractérisation de l'épaisseur d'assemblage par une simple observation optique, et sera mis à contribution lors de la réalisation du QR code micrométrique 3D.

La courbe de variation de l'intensité de photoluminescence par upconversion des assemblages est présentée en Figure IV.13.c. On observe une augmentation monotone de l'intensité de PL-UC de l'assemblage en fonction de son épaisseur, attribuable à une excitation des NCs dans le volume de l'assemblage par la source laser 980 nm. Ce phénomène permet d'envisager la caractérisation de l'épaisseur d'assemblage de NCs de NaYF<sub>4</sub> en fonction de leur intensité de PL-UC.

(b) Preuve de concept de QR code micrométrique 3D

La Figure IV.14 présente la réalisation d'un QR code micrométrique 3D.

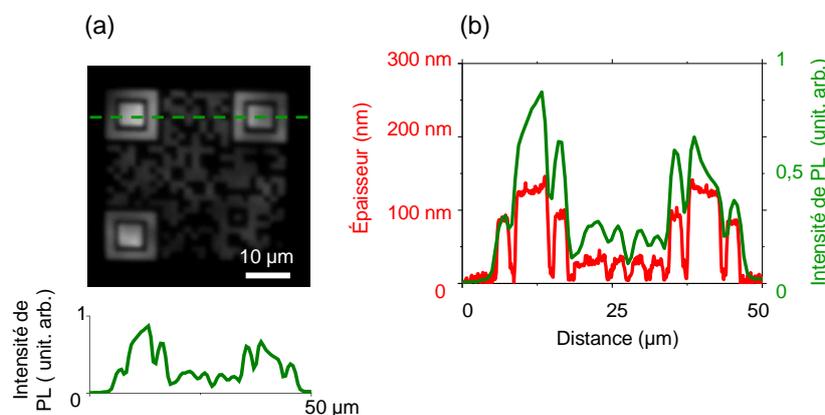


**Figure IV.14 :** (a) Cartographie de potentiel de surface par KFM d'un QR code négativement chargé de 40 μm de large comportant trois niveaux de charges différents, (b) topographie par AFM de l'assemblage obtenu après développement du motif précédent par une dispersion de NaYF<sub>4</sub>(Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>) dans l'hexane, (c) et (d) clichés de microscopie optique en champ clair et en champ sombre de l'assemblage.

Le motif de charges injecté est présenté sur la Figure IV.14.a. Ce dernier était constitué d'un QR code de 40 μm comportant trois niveaux de charges différents, injectés à des tensions de -40, -65 et -85 V et aboutissant à des potentiels de surface respectifs de -750 mV, -2 V et -3,3 V. La durée totale de l'injection a été de 34 minutes. Après développement pendant 30 secondes du motif de charges avec une dispersion colloïdale de (NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>)@ non chargés fortement polarisables dispersés dans l'hexane ( $C=3,1 \times 10^{12}$  NCs.mL<sup>-1</sup>), la topographie par AFM de l'assemblage met en évidence un QR code clairement identifiable composé de 3 épaisseurs distinctes d'assemblage : 150 nm (6 couches), 100 nm (4 couches) et 28 nm (1 couche). Les mesures des épaisseurs caractéristiques du QR code forment une clé unique pouvant servir à son authentification. Le cliché de microscopie optique en champ clair (Figure IV.14.c) met en évidence les variations de couleurs des zones d'épaisseurs différentes. Ce phénomène rend possible une identification rapide de l'étiquette de marquage avec un simple dispositif de grandissement optique. Les variations de couleurs observées

sur le cliché de microscopie optique en champ sombre (Figure IV.14.d) permettraient également d'effectuer une identification similaire.

La caractérisation de la photoluminescence non filtrée de ce QR code 3D sous excitation laser 980 nm est présentée en Figure IV.15.



**Figure IV.15 :** (a) Cartographie de l'intensité de photoluminescence non filtrée du QR code 3D en (NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>)@ et section associée, et (b) sections comparatives de la topographie par AFM et de l'intensité de photoluminescence effectuées le long d'un axe identique.

La Figure IV.15.a met en évidence des intensités de PL-UC différentes pour chaque zone d'épaisseurs différentes. La structure du QR code est une fois de plus très nettement identifiée. La Figure IV.15.b révèle la forte corrélation des sections de l'intensité de photoluminescence et du profil topographique. Les deux sections ont été effectuées à des endroits identiques. Rappelons que l'intensité de PL-UC des NCs constituant le QR code peut être contrôlée à façon par ajustement de la quantité de dopants de la matrice de NaYF<sub>4</sub>. Les valeurs d'intensité de luminescence du QR code et des épaisseurs d'assemblage constituent donc une carte d'identité spécifique à chaque étiquette de marquage.

L'ensemble des résultats présentés sur la réalisation de QR code par assemblage de NCs de NaYF<sub>4</sub> ont fait l'objet d'une publication dans la revue internationale *Nanoscale* [24] et d'un dépôt de brevet<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Brevet FR 13 52092 intitulé « Micro/nano structures de nanoparticules colloïdales fixées sur un substrat électret et procédé de fabrication de telles micro/nano structures », déposée le 8 mars 2013 aux noms de l'INSAT, de l'UPS et du CNRS et désignant comme inventeurs Laurence RESSIER, Pierre MOUTET et Sangeetha NERALAGATTA.

## IV.3 Étiquette n°2 : reproduction de motifs micrométriques en demi-teintes par assemblage de colloïdes

Nos résultats obtenus sur la réalisation d'étiquettes de marquage reproduisant des motifs en demi-teintes par assemblages de nanoparticules colloïdale sont présentés au cours de cette section. Dans un premier temps l'adaptation de l'étape d'injection, nécessaire à la réalisation de ces étiquettes de marquage, sera abordée. En seconde partie, les résultats d'assemblages de deux systèmes colloïdaux seront détaillés.

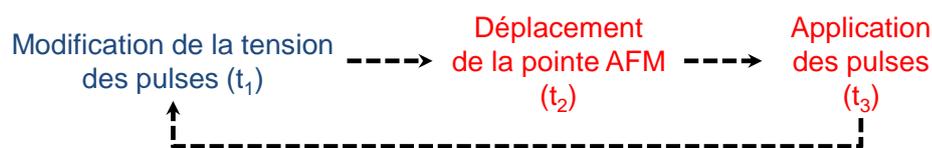
### IV.3.1 Écriture de motifs de charges en demi-teintes

#### IV.3.1.1 Adaptation de l'étape d'injection

Au cours de nos travaux nous avons complété l'instrumentation du Dimension Icon® et du MultiMode® 8 afin de rendre possible le contrôle simultanée de l'AFM et du générateur de tension utilisé pour l'étape d'injection (Agilent 8114A). Cette instrumentation a permis de réaliser l'injection de motifs de charges en demi-teintes, nécessitant un contrôle de la tension d'injection en chaque point de charges. Afin de reproduire fidèlement les motifs en demi-teintes, l'étape d'injection a été systématiquement effectuée sur le Dimension Icon®, possédant un dispositif de correction d'hystérésis et de la non linéarité de la réponse du scanner piézoélectrique XYZ.

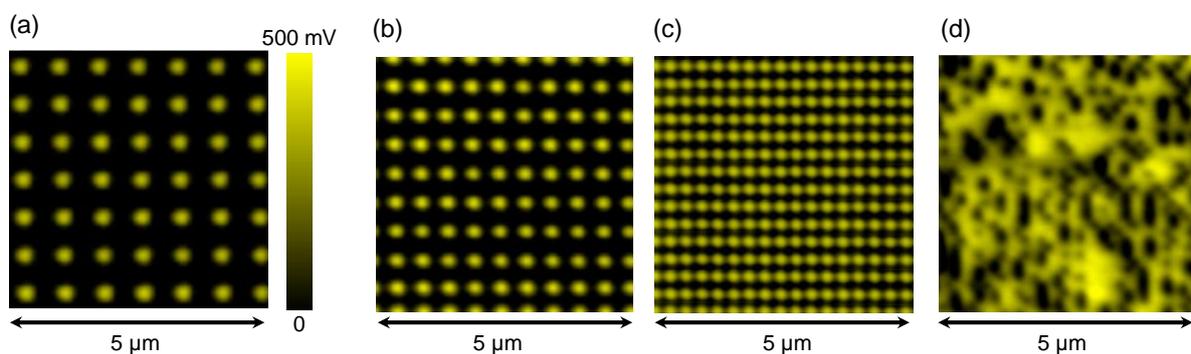
Le protocole d'injection de motifs de charges en demi-teintes se décompose en plusieurs étapes. Premièrement, une image informatique de référence constituée de niveaux de gris est convertie en script d'injection. Durant cette étape, le niveau de gris de chaque pixel, codé par une valeur comprise entre 0 (noir) et 255 (blanc), est converti en amplitude de pulses tension. La fonction permettant de convertir un niveau de gris à sa tension associée est définie par l'utilisateur. Entre chaque point d'injection, une étape de déplacement de la pointe AFM est programmée. La distance parcourue entre chaque injection est constante pour l'ensemble du motif de charges et correspond au **pas d'injection**, typiquement compris entre 1 µm et quelques centaines de nm. La taille totale du motif de charges injecté correspond au nombre de pixels de l'image de référence multiplié par le pas d'injection. Du fait d'un pas d'injection constant, les motifs de charges traduiront des nuances obtenues par **modulation d'amplitude**.

L'exécution du script d'injection génère une succession de commandes envoyées à l'AFM et au générateur de tension, schématisée sur la Figure IV.16.



**Figure IV.16** : Schéma de principe de la succession de commandes envoyées lors de l'exécution d'un script pour la réalisation de motifs de charges en demi-teintes. En bleu les commandes envoyées au générateur de pulses, en rouge les commandes envoyées à l'AFM.

Les temps caractéristiques d'exécution des commandes envoyées à l'AFM ( $t_2$  et  $t_3$ ) sont définis expérimentalement : le temps nécessaire au déplacement de la pointe AFM ( $t_2$ ) correspond à sa vitesse de déplacement multipliée par le pas d'injection, tandis que la durée d'application des pulses ( $t_3$ ) est défini par l'utilisateur. L'exécution du script par le logiciel de contrôle de l'AFM est programmée pour s'arrêter pendant le temps nécessaire à la réalisation de ces deux commandes. Le temps de traitement maximal des commandes envoyées au générateur de pulse ( $t_{1(max)}$ ) est de 20 ms (données constructeur). Du fait de la durée importante du temps de traitement  $t_1$ , **l'exécution du script n'est pas suspendue pendant le traitement de cette commande.** Ainsi la durée d'exécution du script et donc la durée d'injection n'atteins que quelques minutes seulement. Ce procédé impose cependant un choix judicieux des paramètres utilisés pour l'écriture des motifs de charges demi-teintes, afin d'assurer  $t_2 > t_1$ . Dans le cas contraire, la modification de la tension des pulses ne sera pas systématiquement prise en compte au moment de l'injection et abouti à une injection incontrôlée. La Figure IV.17 met en évidence ce phénomène.

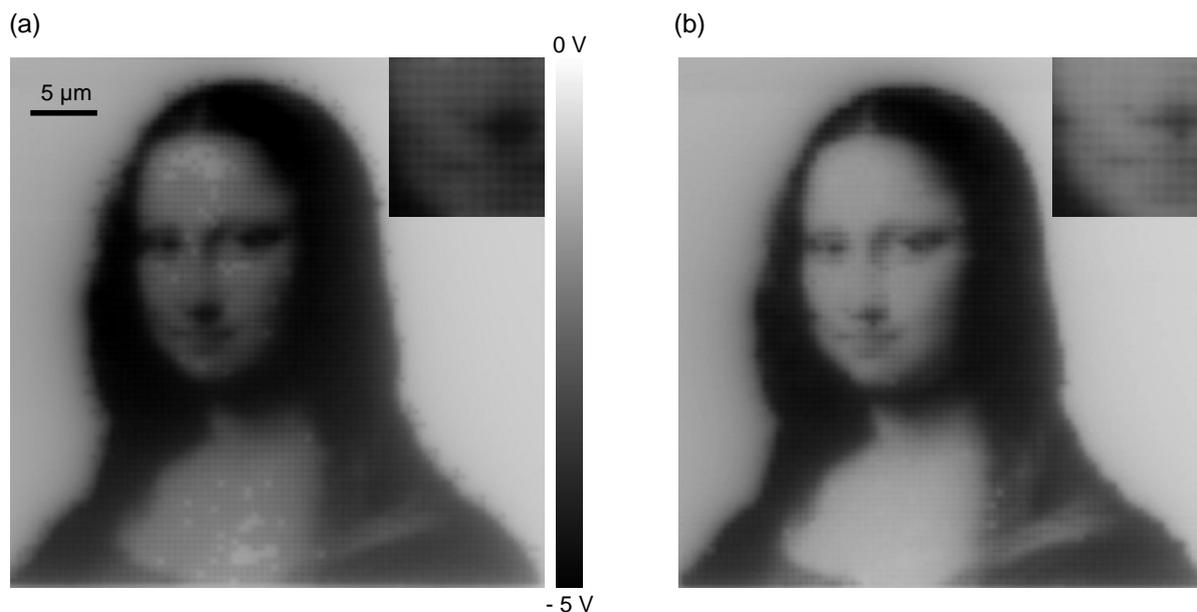


**Figure IV.17 :** Cartographies de potentiel de surface par KFM de réseaux de points de charges réalisés par utilisation du script d'injection pour motifs de charges en demi-teintes pour des pas d'injection de 750 nm (a), 500 nm (b), 300 nm (c) et 150 nm (d). La vitesse de déplacement de la pointe AFM est de  $10 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Chaque point de charges est injecté par application de pulses de 1 ms à +60 V pendant 180 ms.

Quatre réseaux de points de charges ont été écrits par exécution d'un script d'injection pour motifs de charges en demi-teintes. Chaque point de charges correspond à une application de pulses de 1 ms à +60 V pendant  $t_3$  égal à 180 ms. La vitesse de déplacement de la pointe AFM a été maintenue constante à  $10 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Le pas d'injection a été ajusté d'un réseau à l'autre : (de gauche à droite sur la Figure IV.17) 750 nm, 500 nm, 300 nm et 150 nm ; correspondant respectivement à des temps de déplacement de la pointe AFM  $t_2$  de 75 ms, 50 ms, 30 ms et 15 ms. L'estimation du potentiel de surface maximum et de la largeur à mi-hauteur des points de charges est impossible du fait de l'absence de zone non chargée de référence. Nous pouvons constater que pour des pas de 750 nm, 500 nm et 300 nm, le réseau de points de charges ne comporte aucun défaut. Pour un pas de 150 nm, le motif de charges obtenu est totalement déstructuré. Dans ce cas, la faible distance parcourue par la pointe entre deux points de charges ne permet pas au générateur de tension de traiter la commande envoyée par le script d'injection ( $t_2 = 15 \text{ ms} < t_{1(max)} = 20 \text{ ms}$ ). A une vitesse de déplacement de la pointe de  $10 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ , le pas d'injection minimal pour assurer le bon fonctionnement du script d'injection est de :  $20 \times 10^{-3} \times 10 \times 10^{-6} = 200 \text{ nm}$ .

#### IV.3.1.2 Exemples de réalisation

Deux exemples de réalisation de motifs de charges en demi-teintes sont présentés en Figure IV.18.



**Figure IV.18 :** Cartographies de potentiel de surface par KFM de motifs de charges en demi-teintes de 40  $\mu\text{m}$  de large représentant la Mona Lisa et réalisés avec un pas d'injection de 500 nm et des pulses de tensions variant de -40 V à -80 V (a) et de -20 V à -80 V (b). Taille des encarts : 4  $\mu\text{m}$ .

La Figure IV.18.a présente des cartographies de potentiel de surface par KFM d'un motif de charges demi-teintes de 40  $\mu\text{m}$  de large composé d'une matrice de  $80 \times 80$  points de charges. Une échelle en N&B a été privilégiée à l'échelle utilisée jusqu'à présent afin d'améliorer le contraste de l'image et de faciliter son analyse. Nous pouvons clairement identifier une représentation en demi-teintes de la Mona Lisa, témoignant de l'efficacité du script d'injection. Le pas du réseau était de 500 nm. Les points de charges ont été injectés par application d'un unique pulse de 1 ms avec une tension comprises entre -40 V et -80 V. La vitesse de déplacement de la pointe entre les points de charges était de  $20 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Les potentiels de surface des points de charges obtenus s'échelonnent de -350 mV à -3,2 V. Des lacunes de points de charges sont observées à quelques endroits du motif de charges. Il est probable que ces lacunes soient issues d'une mauvaise exécution du script d'injection. Le pas minimum théorique requis dans le cas de cette injection, basé sur un temps de traitement de la commande envoyée au générateur de pulse de 20 ms, est de 400 nm. Ce temps maximum de traitement, fourni par le constructeur, peut être remis en question en regard de nos résultats. La Figure IV.18.b présente le résultat d'une injection similaire, cette fois réalisée avec des tensions comprises entre -20 V et -80 V. Les potentiels de surface des points de charges s'échelonnent de quelques dizaines de mV négatifs à -2,6 V. Cette diminution de 18 % du potentiel de surface maximum des points de charges est attribuable au moyennage de la lecture par KFM. La quantité de charges globalement plus faible contenue dans ce second motif de charges tend à diminuer les valeurs de potentiel de surface obtenues par KFM. Notons que le potentiel de surface minimum des points de charges permet dans ce cas d'obtenir un meilleur contraste de l'image obtenue par KFM.

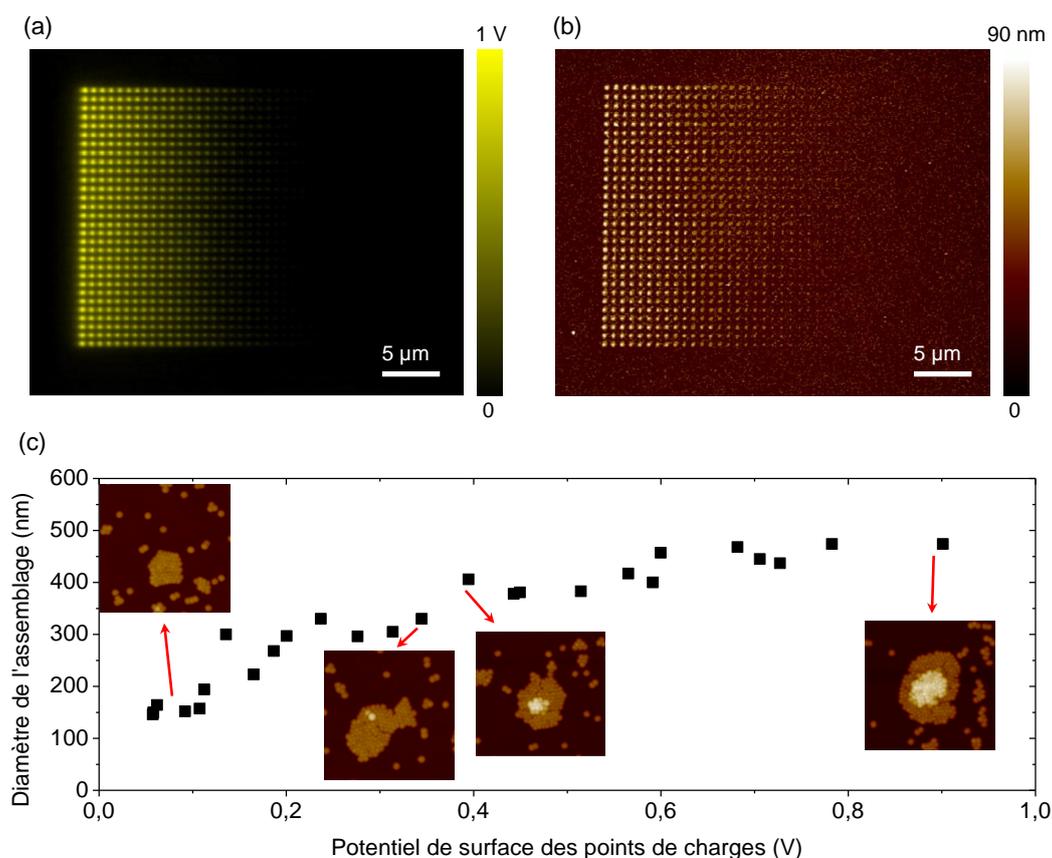
A travers ces deux exemples, la capacité d'injection de motifs de charges en demi-teintes par AFM est démontrée. Il ne s'agit cependant que d'une étape préliminaire pour la réalisation de motifs en demi-teintes par assemblage de nanoparticules colloïdales. Les résultats obtenus en assemblage sont présentés dans la section suivante.

### IV.3.2 Motifs en demi-teintes par assemblages de nanoparticules

Dans un premier temps seront présentés les résultats obtenus pour la réalisation d'étiquettes de marquage micrométriques sécurisées de motifs en demi-teintes par l'assemblage de nanocristaux de NaYF<sub>4</sub>. L'usage de cette technique avec une dispersion colloïdale de nanoparticules d'argent sera ensuite détaillé.

#### IV.3.2.1 Motifs en demi-teintes par assemblage de nanocristaux NaYF<sub>4</sub>

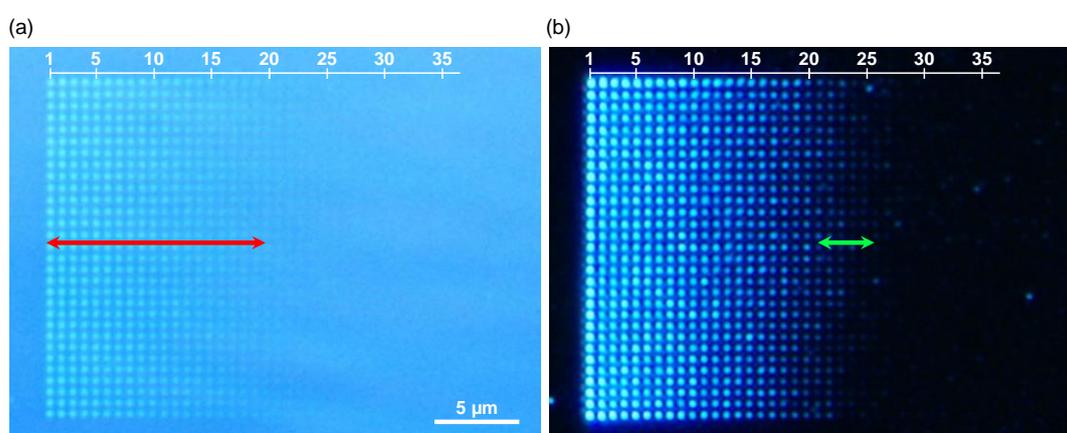
La Figure IV.19 présente une étude des caractéristiques des motifs en demi-teintes réalisés par assemblage de nanocristaux de (NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>)@ non chargés dispersés dans l'hexane.



**Figure IV.19 :** (a) Cartographie de potentiel de surface par KFM d'un motif de charges positif en demi-teintes composé de 60×30 points de charges injectés avec un pas de 750 nm, (b) topographie par AFM de l'assemblage obtenu par immersion du motif de charges dans une dispersion colloïdale de NCs de (NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>)@ et (c) évolution du diamètre de l'assemblage compact de NCs sur les points de charges en fonction de leur potentiel de surface. Taille des encarts : 1 μm.

Pour cette étude, le motif de charges était constitué d'un réseau de 60×30 points de charges positifs injectés avec un pas de 750 nm. Chaque point de charges a été injecté par application de pulses de 1 ms pendant 180 ms. Sur chaque ligne, l'amplitude des pulses de tension a été ajustée entre chaque point depuis 75 V jusqu'à 0 V par pas de 1,25 V. La cartographie de potentiel de surface par KFM du motif (Figure IV.19.a) révèle des potentiels de surface des points de charges s'échelonnant de 900 mV à 57 mV. Notons que pour des pulses d'amplitude inférieure à 42,5 V aucune injection significative n'est constatée. La largeur à mi-hauteur des points de charges ne peut être efficacement relevée du fait de la position rapprochée des points de charges. Le motif de charges a ensuite été immergé pendant 30

secondes dans une dispersion colloïdale de NCs de (NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup>)@ non chargés de 28 nm de diamètre dans l'hexane et de concentration  $2,48 \times 10^{12}$  NCs.mL<sup>-1</sup>. Après séchage par évaporation naturelle de l'hexane résiduel à température ambiante, la topographie par AFM révèle un assemblage des NCs localisé sur les points de charges (Figure IV.19.b). Notons la reproduction fidèle du motif de charges en demi-teintes cette fois-ci obtenue par l'assemblage de nanocristaux. La Figure IV.19.c présente la variation du diamètre des assemblages de la 15<sup>ème</sup> ligne du motif, en fonction du potentiel de surface moyen des points de charges. On observe une augmentation du diamètre de l'assemblage compris de 150 nm à 475 nm avec l'augmentation du potentiel de surface validant la réalisation d'un motif en demi-teintes par modulation d'amplitude. Les encarts de la Figure IV.19.c révèlent un assemblage compact des NCs sur les points de charges. Les deux couches de NCs obtenues pour des potentiels de surface supérieurs à 0,4 V sont cohérentes avec les résultats présentés au cours du chapitre III. Dans tous les cas, l'assemblage de NCs est compact. Des clichés de microscopie optique de cet échantillon sont présentés en Figure IV.20 :

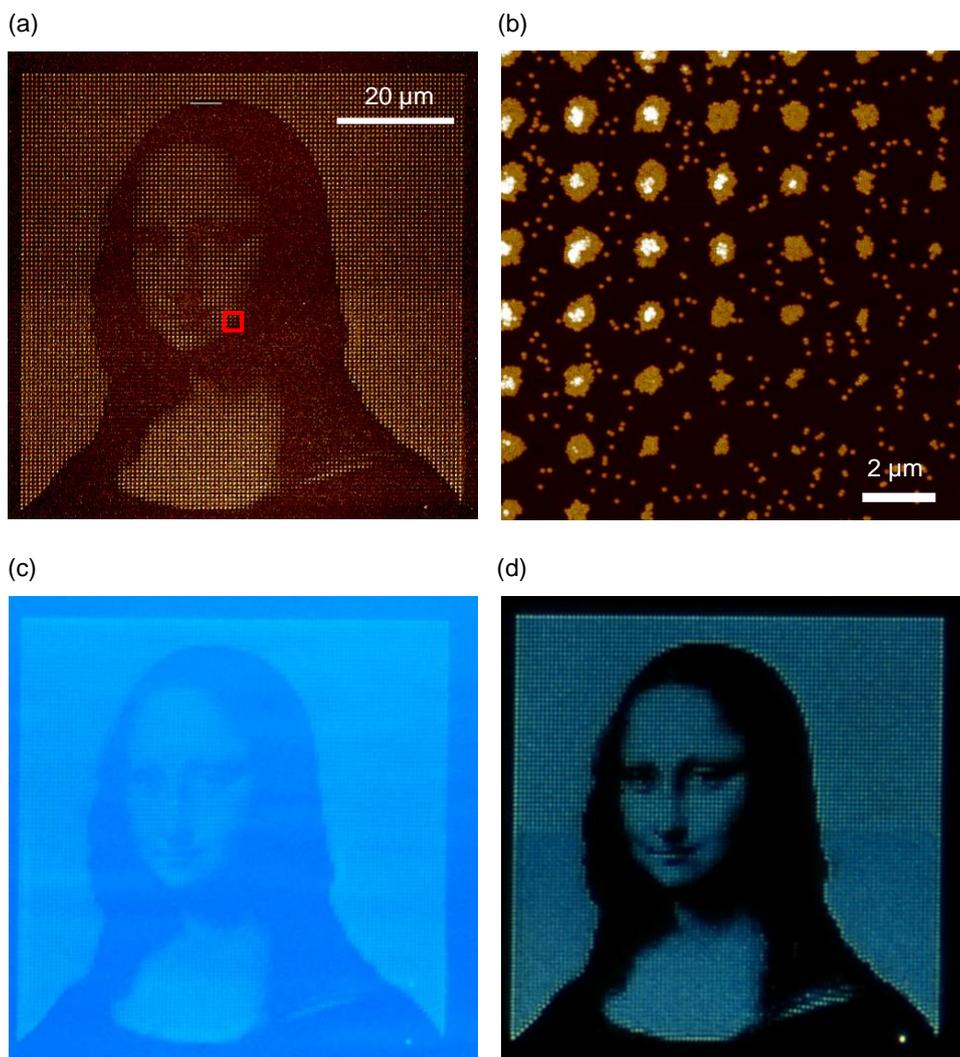


**Figure IV.20 :** Clichés de microscopie optique (a) en champ clair et (b) champ sombre de l'assemblage présenté sur la Figure IV.19. La flèche rouge indique les colonnes identifiables en champ clair. La flèche verte indique les colonnes uniquement identifiables en champ sombre.

Le cliché de microscopie optique en champ clair présenté en Figure IV.20.a permet d'identifier une large partie des assemblages de NCs sur les points de charges. Une colonne est considérée comme étant "visible" si la moitié des points la constituant sont identifiables sur le cliché de microscopie optique. La flèche rouge indique l'ensemble des colonnes identifiables en champ clair. Cette flèche s'étend de la colonne n°1 à la colonne n°20, correspondant respectivement à des diamètres d'assemblages moyens de 475 nm et 208 nm et à des potentiels de surface de 900 mV et 135 mV. De même, sur le cliché de microscopie optique en champ sombre présenté en Figure IV.20.b, la flèche verte indique l'ensemble des colonnes identifiables uniquement en champ sombre. Cette visibilité s'étend de la colonne n°21 (194 nm, 112 mV) à la colonne n°26 (130 nm, 58 mV). Soulignons toutefois que les valeurs seuils des diamètres d'assemblages requis pour la visibilité en champ sombre ou en champ clair dépendent des conditions d'illumination de l'échantillon. Pour cette raison, les clichés de microscopie optique des motifs en demi-teinte obtenus par assemblage de nanoparticules présentés au sein de ce manuscrit ont été effectués dans des conditions d'illumination identiques. Rappelons également que nous avons mis en évidence au cours du chapitre III que le nombre de NCs assemblés sur un motif de charges de potentiel de surface fixé est dépendant de la concentration. Ce phénomène entraîne une dépendance des valeurs seuils des potentiels de surface des points de charges en fonction de la concentration.

A travers ces deux leviers, le contrôle de la visibilité des motifs en demi-teinte obtenus par assemblage de NCs par microscopie optique en champ clair ou en champ sombre a pu être mis à profit pour réaliser des étiquettes de marquage en demi-teintes visibles ou invisibles. Cette fonctionnalité permet un ajustement du niveau de sécurité de l'étiquette de marquage.

Un exemple de réalisation d'une étiquette de marquage de 75 µm représentant le portrait de la Mona Lisa est présenté sur la Figure IV.21.



**Figure IV.21 :** (a) Topographie par AFM d'un assemblage de 75 µm de large de NCs de (NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>)@ en motif demi-teintes reproduisant le portrait de la Mona Lisa et composé de 100×100 assemblages ponctuels, (b) détail correspondant à la zone encadrée de rouge sur l'image (a), clichés de microscopie optique (c) en champ clair et (d) en champ sombre de l'assemblage.

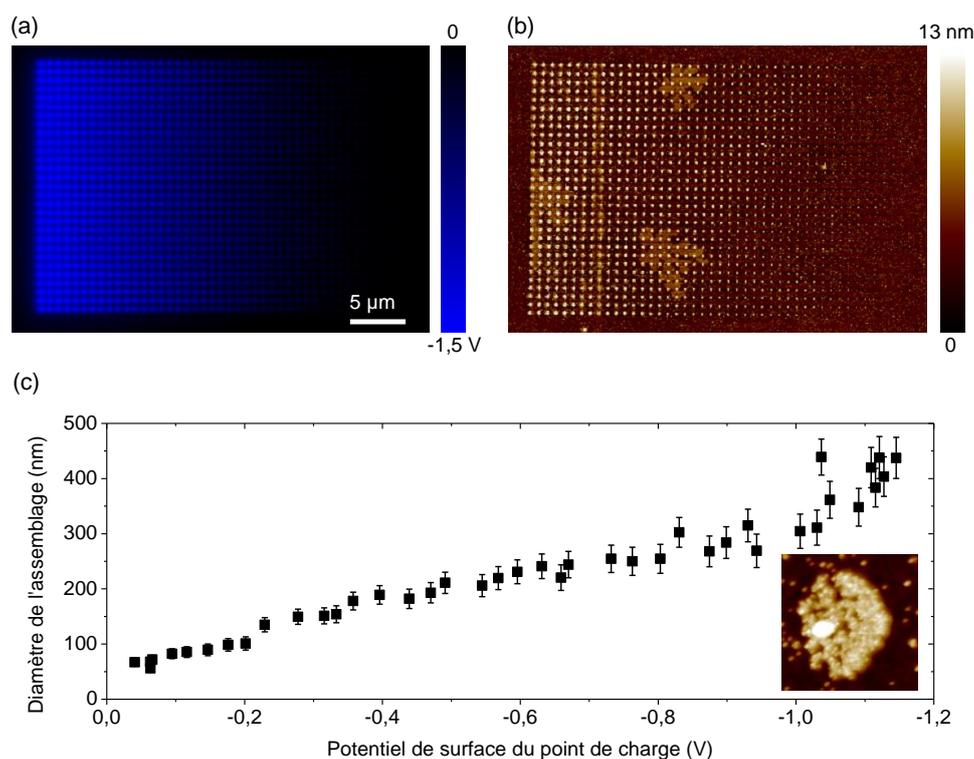
Le motif de charges en demi-teintes utilisé était composé de 100×100 points de charges injectés avec un pas de 750 nm par application de pulses de tensions d'amplitude variant de 20 V à 75 V. La pointe de l'AFM a été déplacée durant l'injection à une vitesse de 20 µm.s<sup>-1</sup>, résultant en une durée d'injection totale de 12 minutes. Après injection, la cartographie de potentiel de surface par KFM du motif de charges révèle un très grand nombre de points de charges possédant un potentiel de surface supérieur à 112 mV. Le motif de charges a ensuite été immergé pendant 30 secondes dans une dispersion colloïdale de (NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>)@ de concentration 2,48×10<sup>12</sup> NCs.mL<sup>-1</sup>. La topographie

par AFM de l'assemblage met en évidence une reproduction fidèle du portrait de la Mona Lisa (Figure IV.21.a). L'assemblage obtenu est visible aussi bien en microscopie optique en champ clair (Figure IV.21.c), qu'en champ sombre (Figure IV.21.d), permettant de confirmer les seuils définis précédemment. Notons qu'une diminution de la concentration de la dispersion colloïdale à une valeur de  $1,8 \times 10^{11}$  NCs.mL<sup>-1</sup> permet d'obtenir avec un motif de charges similaire un motif invisible en champ clair et visible en champ sombre.

#### IV.3.2.2 Motifs en demi-teintes par assemblage de nanoparticules d'argent

Les résultats présentés au cours de ce paragraphe ont été obtenus par assemblage dirigé de nanoparticules d'argent fonctionnalisées avec du dodécaneéthiol distribuées par Sigma Aldrich. Elles sont dispersées dans l'hexane avec une concentration initiale estimée à  $4,5 \times 10^{14}$  NPs.mL<sup>-1</sup>. Bien que la taille moyenne annoncée soit de 10 nm, des clichés de TEM révèlent la présence de deux populations de nanoparticules : une autour de  $9 \pm 1$  nm et une autre de  $2 \pm 1$  nm. Ces nanoparticules n'étaient pas chargées ( $\xi = +1,4$  mV).

Le résultat d'une étude de leur assemblage sur un motif de charges en demi-teintes est présenté sur la Figure IV.22.



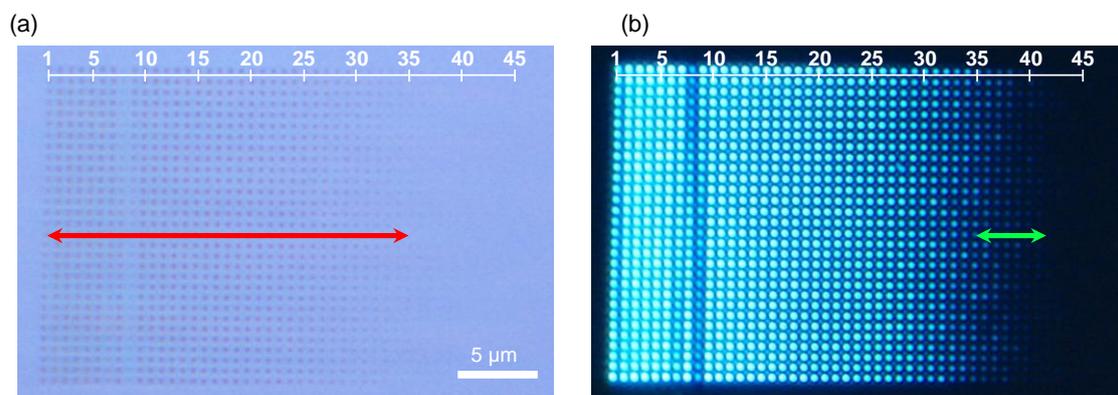
**Figure IV.22 :** (a) Cartographie de potentiel de surface par KFM d'un motif de charges négatif en demi-teintes composé de 30×60 points de charges injectés avec un pas de 750 nm, (b) topographie par AFM de l'assemblage obtenu par immersion du motif de charges dans une dispersion colloïdale de nanoparticules d'argent non chargées dispersées dans l'hexane et (c) évolution du diamètre moyen de l'assemblage de nanoparticules sur les points de charges en fonction de leur potentiel de surface. Taille de l'encart : 500 nm.

En dehors de la gamme de tensions utilisée, ici comprise entre -75 V et 0 V, les paramètres d'écriture du motif de charges sont identiques à ceux utilisés dans le cas des nanocristaux de NaYF<sub>4</sub>. La cartographie par KFM présentée en Figure IV.22.a révèle des potentiels de surface des points de

charges s'échelonnant de -1,1 V à -63 mV. Notons que pour des pulses d'amplitude inférieurs à 22 V aucune injection n'est constatée. Le motif de charges a été développé pendant 30 secondes dans une dispersion colloïdale de nanoparticules d'argent ( $C = 9 \times 10^{13}$  NPs.mL<sup>-1</sup>). Après séchage par évaporation naturelle de l'hexane résiduel à température ambiante, la topographie par AFM (Figure IV.22.b) révèle une reproduction du motif de charges en demi-teintes créé par l'assemblage dirigé des nanoparticules sur les points de charges. Les tâches claires observées sur la topographie par AFM possèdent une épaisseur d'environ 3 nm, et sont attribuées à une agrégation de ligands sur la surface à l'assemblage. Il est fortement probable que la concentration de ligands libres de cette dispersion colloïdale commerciale soit importante, afin de limiter les risques d'agrégaions.

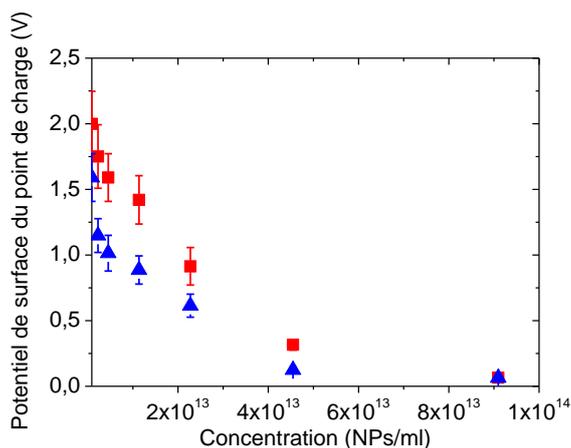
La Figure IV.22.c présente la variation du diamètre moyen des assemblages en fonction du potentiel de surface moyen des points de charges. On observe une augmentation du diamètre de l'assemblage compris de 56 nm à 438 nm. Contrairement à l'assemblage compact sans défaut obtenu dans le cas des NaYF<sub>4</sub>, l'encart de la Figure IV.22.c révèle la présence de lacunes pouvant dépasser 50 nm de diamètre au sein des assemblages sur les points de charge. Il en résulte un assemblage dense non compact à l'échelle des points de charges. **Cette observation indique que l'effet de demi-teintes est ici obtenu par variation de la densité d'assemblage des nanoparticules d'argent.**

Des clichés de microscopie optique de cet échantillon sont présentés sur la Figure IV.23.



**Figure IV.23 :** Clichés de microscopie optique en champ clair (a) et champ sombre (b) de l'assemblage présenté sur la Figure IV.22. La flèche rouge indique les colonnes identifiables en champ clair. La flèche verte indique les colonnes uniquement identifiables en champ sombre.

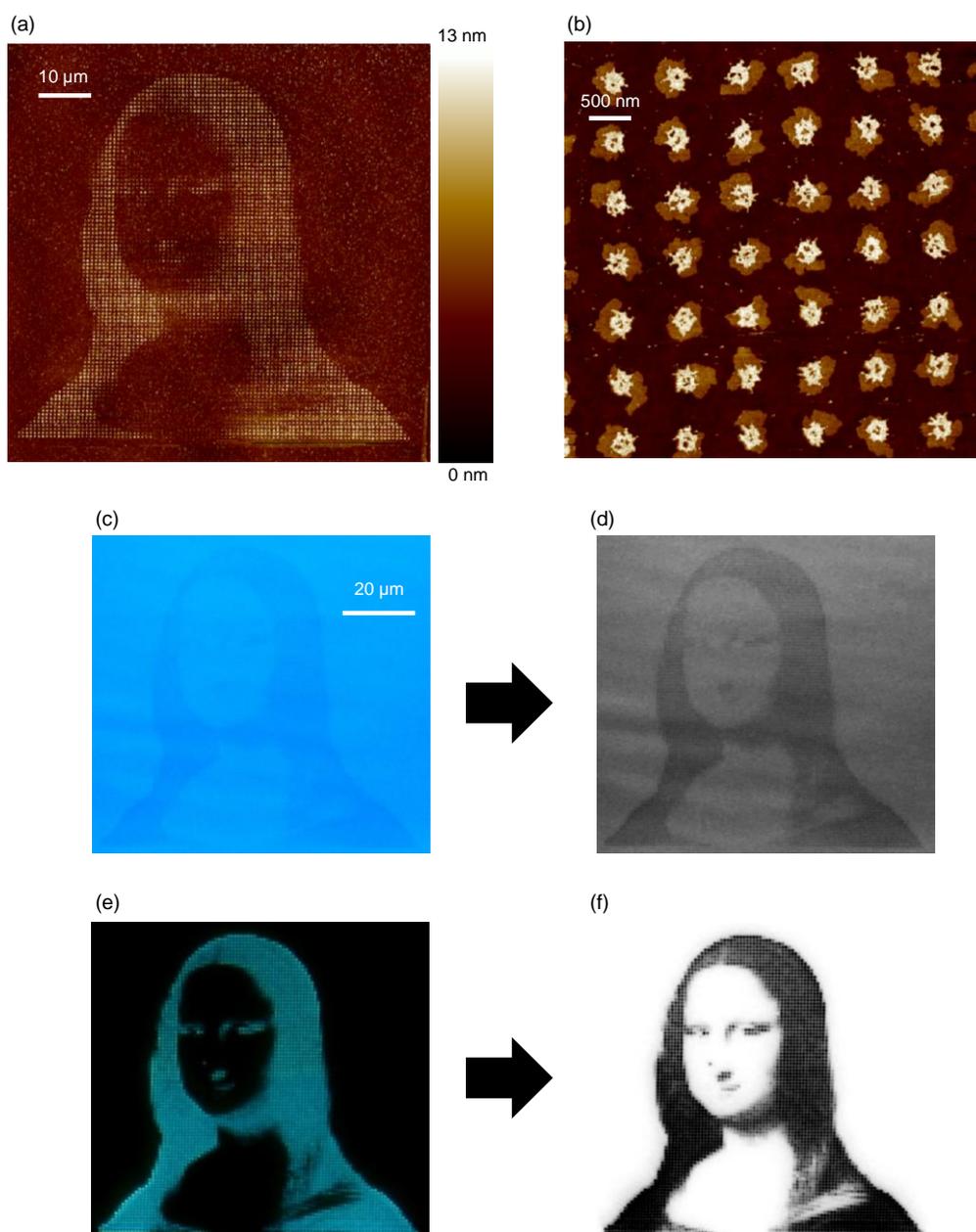
La Figure IV.23a révèle une visibilité du motif par microscopie optique en champ clair s'étendant de la colonne n°1 (-1,1 V, 438 nm) à la colonne n°35 (-170 mV, 100 nm). Les colonnes s'étendant de la n°36 (-140 mV, 90 nm) à la n°42 (-63 mV, 56 nm) sont uniquement visibles par microscopie optique en champ sombre (Figure IV.23b). Rappelons que les seuils rapportés ici sont dépendants de la concentration de la dispersion colloïdale. La Figure IV.24 présente la variation expérimentale des seuils en fonction de la concentration employée.



**Figure IV.24 :** Variation du potentiel de surface minimum des points de charges afin d'assurer une visibilité de l'assemblage de nanoparticules d'argent par microscopie optique en champ clair (carrés rouges) et en champ sombre (triangles bleus).

Pour cette étude, des motifs de charges identiques à celui de la Figure IV.22.a ont été développés dans des dispersions colloïdales de nanoparticules d'argent. La concentration des dispersions a été ajustée entre  $9 \times 10^{13}$  NPs.mL<sup>-1</sup> et  $9 \times 10^{11}$  NPs.mL<sup>-1</sup>. Les tracés rouge et bleu correspondent respectivement aux potentiels de surface minima des points de charges requis pour une observation par microscopie optique en champ clair et en champ sombre.

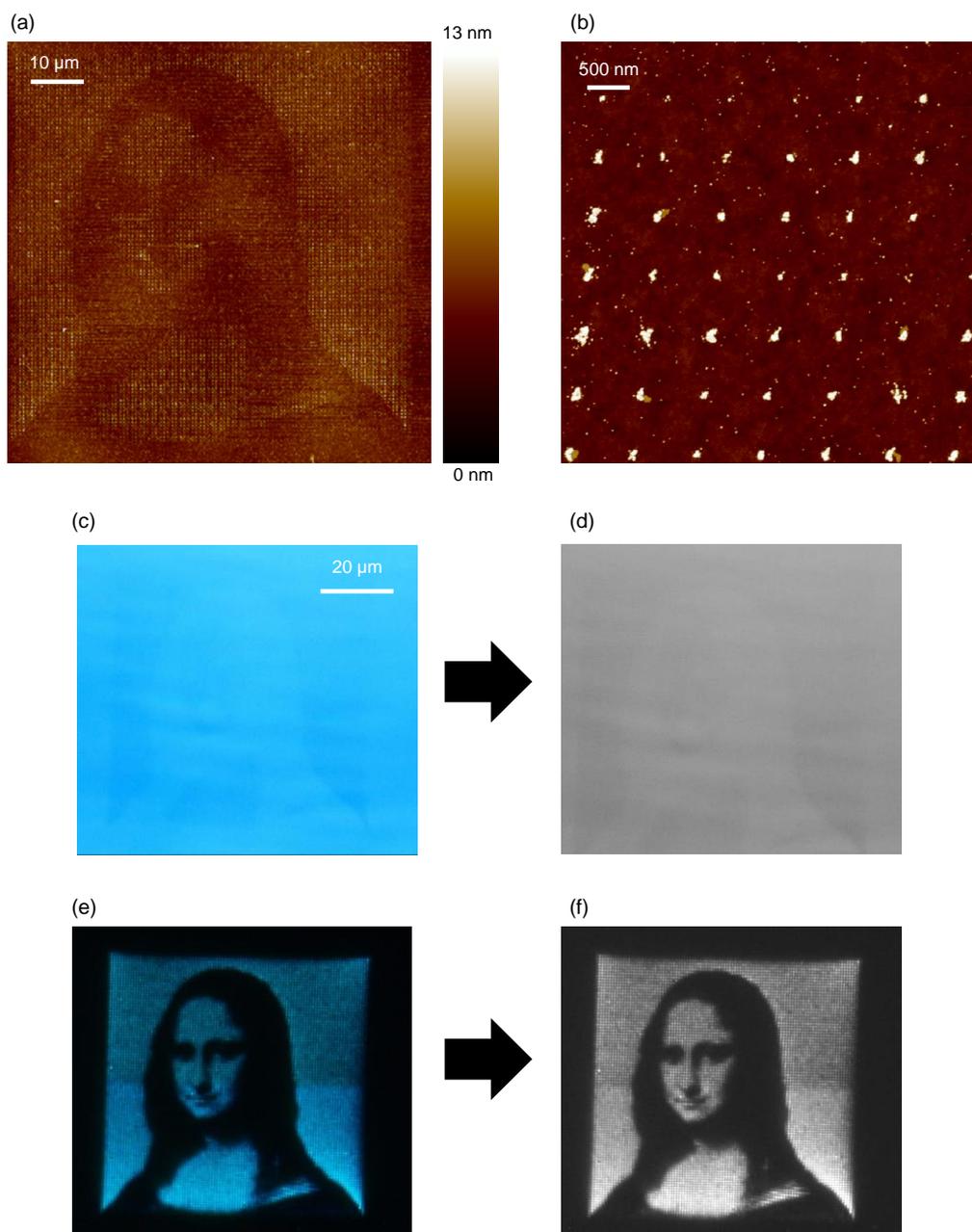
Un exemple de réalisation d'étiquette de marquage par assemblage de nanoparticules d'argent en motif demi-teintes est présenté en Figure IV.25.



**Figure IV.25 :** Topographies par AFM (a) d'un assemblage de 75  $\mu\text{m}$  reproduisant le portrait en demi-teintes de la Mona Lisa obtenu par assemblage d'une dispersion de nanoparticules d'argent colloïdales de concentration  $9 \times 10^{13}$  NPs.mL<sup>-1</sup>, (b) détail de la chevelure, et clichés de microscopie optique en champ clair (c) avant et (d) après traitement infographique et (e) et (f) clichés équivalents en champ sombre.

Pour la réalisation de cette étiquette de marquage, un motif de charges en demi-teintes de 75  $\mu\text{m}$  de diamètre a été injecté par application de pulses de tension compris entre -75 V et -25 V et permettant d'obtenir des points de charges ayant un potentiel de surface maximum de -1,25 mV. Après développement du motif de charges dans une dispersion colloïdale de nanoparticules d'argent de concentration  $9 \times 10^{13}$  NPs.mL<sup>-1</sup>, l'assemblage obtenu permet de reproduire le portrait de la Mona Lisa (Figure IV.25.a). Les assemblages obtenus possèdent des diamètres pouvant dépasser 450 nm (Figure IV.25.b), permettant d'assurer la visibilité de l'assemblage en microscopie optique en champ clair (Figure IV.25.c-d), ainsi qu'en champ sombre (Figure IV.25.e-f).

Le résultat du développement d'un motif de charges similaire dans une dispersion colloïdale de concentration  $1,8 \times 10^{13}$  NPs.mL<sup>-1</sup> est présenté sur la Figure IV.26.



**Figure IV.26 :** Topographies par AFM (a) d'un assemblage de 75 μm reproduisant le portrait en demi-teintes de la Mona Lisa obtenu par assemblage d'une dispersion de nanoparticules d'argent colloïdales de concentration  $1,8 \times 10^{13}$  NPs.mL<sup>-1</sup>, (b) détail de la chevelure et clichés de microscopie optique en champ clair (c) avant et (d) après traitement infographique et (e) et (f) clichés équivalents en champ sombre.

La caractérisation de la topographie par AFM de l'assemblage est dans ce cas nettement moins révélatrice du portrait de la Mona Lisa (Figure IV.26.a). Une observation plus précise des assemblages ponctuels révèle des diamètres maxima ne dépassant pas la centaine de nanomètres (Figure IV.26.b). L'observation par microscopie en champ clair ne révèle aucune trace de l'assemblage (Figure IV.26.c), tandis que le portrait de la Mona Lisa est clairement identifié en champ sombre.

L'ensemble des résultats présentés sur la réalisation de motifs en demi-teintes par assemblage de nanoparticules colloïdales par nanoxérographie par AFM a fait l'objet d'un dépôt de brevet<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> Brevet FR 14 55132 intitulé «Image miniature de demi-teintes formée par un assemblage de nanoparticules colloïdales et son procédé de réalisation», déposée le 5 juin 2014 aux noms de l'INSAT, et du CNRS et désignant comme inventeurs Laurence RESSIER et Pierre MOUTET.

## IV.4 Vers une production parallèle d'étiquettes de marquage

La nanoxérographie par AFM a permis de démontrer la faisabilité d'une fabrication de d'étiquettes de marquage par assemblage de nanoparticules colloïdales, et tout particulièrement de nanocristaux de NaYF<sub>4</sub> dopés avec des terres rares. Les fonctionnalités de ces étiquettes, démontrées avec la réalisation de preuves de concepts, sont nombreuses : taille micrométrique, reproduction de QR code ou de motifs en demi-teintes, codage d'information, dissimulation d'information dans la topographie, adsorption sélective non reproductible, photoluminescence par upconversion des NCs, stabilité de l'assemblage et de la photoluminescence, assemblage binaire de NCs, contrôle de la densité et de l'épaisseur d'assemblage, etc. Ces fonctionnalités confèrent à nos étiquettes de marquage un fort potentiel applicatif dans plusieurs domaines : authentification, identification et traçage. Ces résultats ont été à l'initiative d'un ensemble de travaux visant à la maturation de ces étiquettes de marquage pour un transfert industriel.

L'usage industriel d'étiquettes de marquage nécessite une production massive, rapide et à moins de coût. Or l'étape séquentielle d'injection de charges par AFM n'est pas adaptée à une production industrielle: la dizaine de minutes nécessaire pour réaliser une étiquette de marquage est trop importante pour envisager une production de plusieurs dizaines de milliers d'unités. De plus, les étiquettes de marquage présentées ont été obtenues sur des substrats rigides en silicium dopé. Ce substrat est un facteur limitant l'intégration des étiquettes de marquage sur les supports de destination. Le remplacement du substrat rigide par un substrat souple est incontournable pour envisager une industrialisation de nos étiquettes de marquage. Nous allons présenter au cours de cette partie des techniques permettant d'apporter des solutions à ces deux problèmes.

Dans un premier temps, nous présenterons la technique d'assemblage parallèle de nanoparticules colloïdales par nanoxérographie développée au sein de l'équipe : la nano-impression électrique (NIL-é) [34]. Cette technique a fait l'objet d'un dépôt de brevet en 2010 [35]. Les résultats préliminaires obtenus par application de la nano-impression électrique à la production des QR codes micrométriques sécurisés seront présentés. Ces résultats ont été obtenus dans le cadre du projet ElecNanoPrint financé par le programme Émergence de l'ANR (2010-2012). Ce projet, coordonné par le LPCNO, a été mené en partenariat avec le LAPLACE<sup>1</sup> et Société d'Accélération du Transfert de Technologies (SATT) de Midi-Pyrénées, Toulouse Tech Transfer (TTT).<sup>2</sup>

Dans un second temps, nous présenterons les avancées réalisées sur la problématique de transfert des étiquettes de marquage depuis leur substrat rigide en silicium vers un substrat souple en polymères. Ces résultats ont été obtenus grâce à l'embauche d'un ingénieur de valorisation dans le cadre d'un programme de maturation financé par TTT

### IV.4.1 La nano-impression électrique (NIL-é)

La nano-impression électrique est une technique basée sur l'impression à chaud d'un moule de silicium dopé dans une fine couche de PMMA couplée à l'application d'un champ électrique entre le moule et la couche de PMMA. A l'issue d'un procédé de NIL-é, le substrat de PMMA obtenu est

---

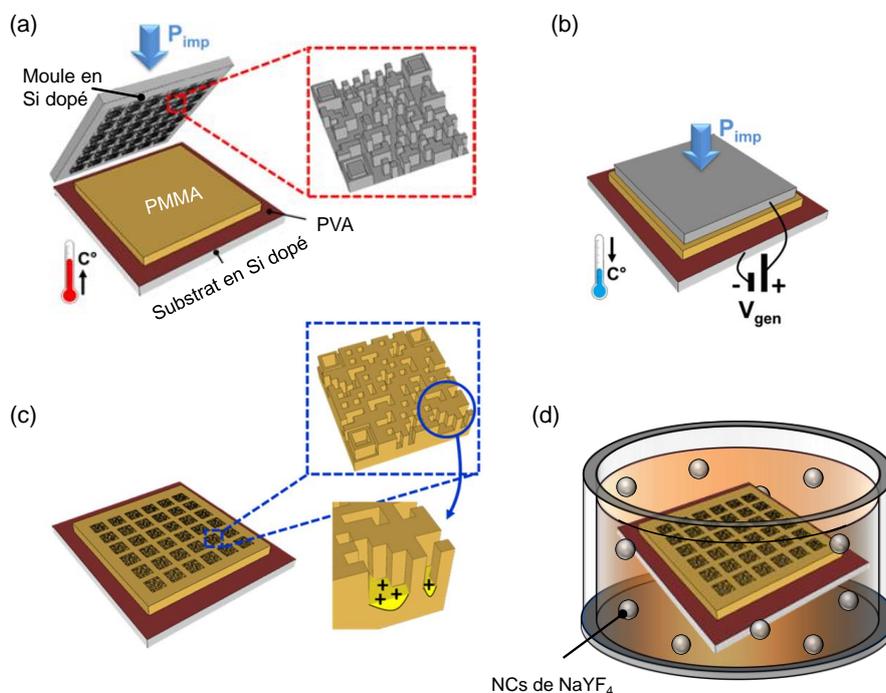
<sup>1</sup> LAPLACE : Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie (UMR 5213)

<sup>2</sup> TTT : Toulouse Tech Transfer. Société d'accélération du transfert de technologies (SATT) de Midi-Pyrénées.

structuré topographiquement par un très grand nombre de motifs tandis qu'une injection de charges s'est opérée au fond des motifs topographiques. Le développement du substrat dans une dispersion colloïdale de nanoparticules chargées et/ou polarisables permet d'obtenir un assemblage dirigé par nanoxérographie des nanoparticules majoritairement au fond des motifs topographiques. La technique de NIL-é combinée avec une étape de développement permet ainsi de produire, en un seul procédé, un très grand nombre d'assemblages de nanoparticules colloïdales sur des motifs structurés topographiquement. Notons que le confinement des nanoparticules, assemblées dans la topographie des motifs, est hautement favorable à une encapsulation des assemblages.

#### IV.4.1.1 Protocole de nanoxérographie par NIL-é pour la réalisation de QR codes

Le procédé de nanoxérographie par NIL-é a été appliqué à la réalisation de QR codes avec assemblage de nanocristaux de NaYF<sub>4</sub> dopés avec des terres rares. Ces travaux ont été réalisés par Régis Diaz, post-doctorant au sein de l'équipe. Le protocole de nanoxérographie par NIL-é est schématisé sur la Figure IV.27.



**Figure IV.27 :** Représentation schématique du protocole de nanoxérographie de QR codes en NCs de NaYF<sub>4</sub> par nano-impression électrique (NIL-é) : (a) impression du motif topographique à une température  $T_{imp}$  supérieure à celle de transition vitreuse ( $T_g$ ), avec une pression  $P_{imp}$  durant un temps  $t_{imp}$ , (b) injection de charges durant le temps  $t_{inj}$  à une température  $T_{inj} < T_g$ , (c) retrait du timbre à  $T_{inj}$ , et (d) développement du substrat de NIL-é avec une dispersion colloïdale de nanocristaux de NaYF<sub>4</sub> dopés avec des terres rares. Figure adaptée de [36].

Ce protocole se décompose en quatre étapes : (i) la température d'une couche de 200 nm de PMMA déposée sur un wafer 4 pouces de silicium préalablement enduit d'une couche de 20 nm de PVA<sup>1</sup> a été élevée au-delà de la température de transition vitreuse  $T_g = 120$  °C (Figure IV.27.a). Un timbre conducteur structuré topographiquement avec des motifs en forme de QR codes a été appliqué

<sup>1</sup> PolyVinylAlcohol

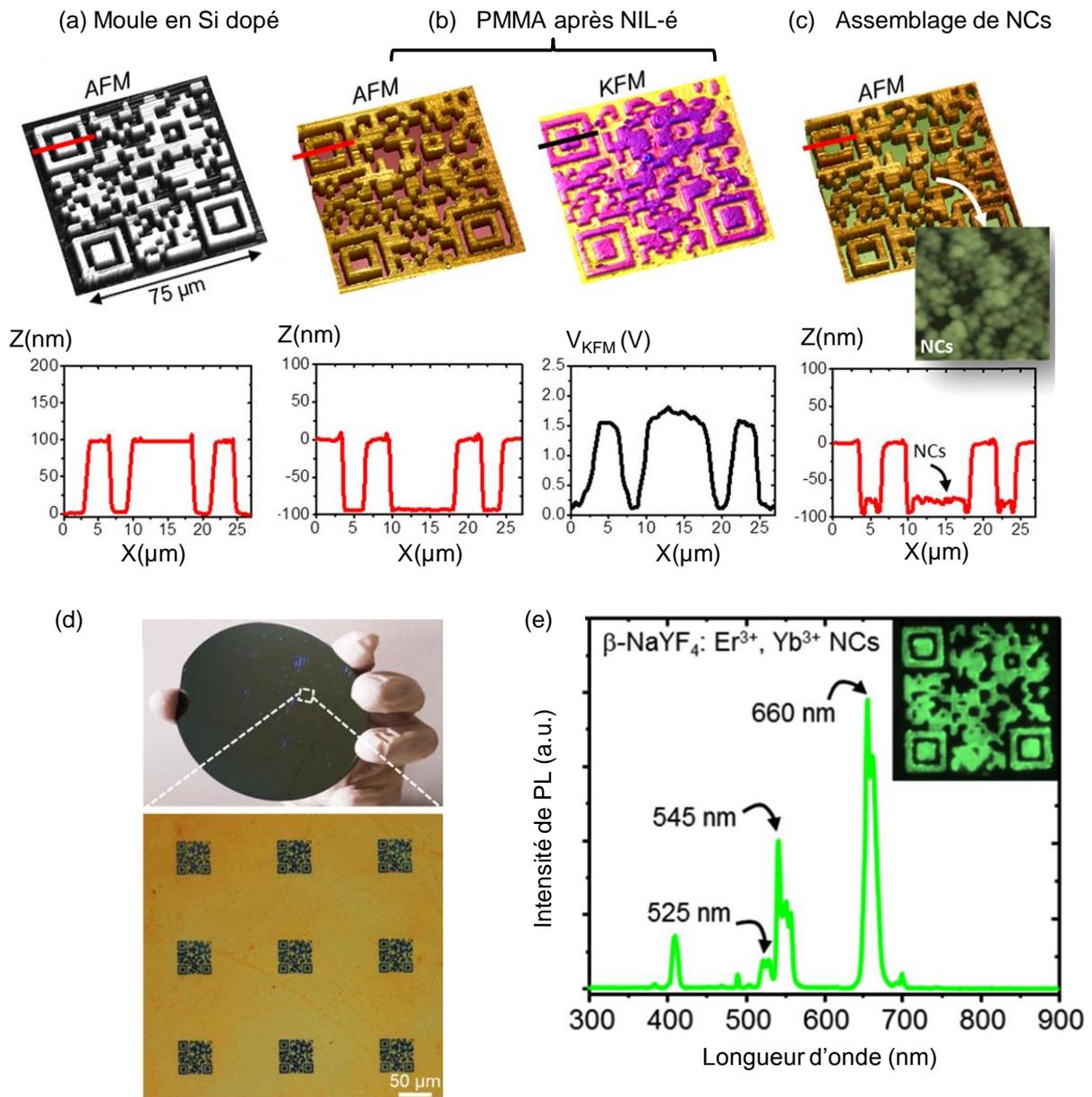
durant un temps  $t_{imp}$  sur la surface avec une pression  $P_{imp}$ . Le moule utilisé dans le cadre de nos travaux reproduisait un réseau de QR codes de 100 nm d'épaisseurs et de différentes largeurs et redondances. Ce moule a été réalisé par photolithographie sur un wafer de 4 pouces fortement dopé P ( $10^{18}$  at.cm<sup>-3</sup>). (ii) Après impression, la température du film de PMMA a été progressivement diminuée jusqu'à  $T_{inj} < T_g$ , tandis qu'un champ électrique a été créé entre le timbre et le substrat (Figure IV.27.b). Durant cette étape, la pression  $P_{imp}$  a été maintenue. Le champ électrique a été obtenu par application des pulses de tension d'amplitudes  $V_{gen}$ , durant un temps  $t_{inj}$ . (iii) Après démoulage, la couche de 200 nm de PMMA présente à la fois une structuration topographique et une injection de charges au fond des motifs topographiques (Figure IV.27.c). Soulignons que ces motifs correspondent au négatif du timbre. (iv) Le substrat a ensuite été développé dans une dispersion colloïdale de nanocristaux de NaYF<sub>4</sub> dopés avec des terres rares (Figure IV.27.d), permettant d'obtenir leur assemblage sur les charges présentes au fond des motifs topographiques.

Un ajustement précis des paramètres expérimentaux utilisés durant l'étape d'impression ( $T_{imp}$ ,  $P_{imp}$  et  $t_{imp}$ ) a été nécessaire afin d'obtenir une reproduction fidèle des QR codes [37][38]. Dans notre cas, la reproduction des QR codes a nécessité l'évacuation d'un volume important de PMMA du fait de leur taille micrométrique et de la complexité des motifs. Cela a impliqué l'utilisation d'une température d'impression suffisamment élevée ( $T_{imp} = 170$  °C) ainsi que d'une forte pression ( $P_{imp} = 100$  bar). Avec ces paramètres, les bordures des motifs de 100 nm de hauts ont été nettement définies et n'ont présenté aucun défaut. Afin de maintenir une production rapide, le temps d'impression a été fixé à 10 min.

Après optimisation de l'impression, les paramètres liés à l'étape d'injection ont été optimisés ( $V_{gen}$  et  $t_{inj}$ ) en se basant sur les résultats obtenus dans le cas d'une injection par AFM. Afin de limiter la perte de charges générée par l'activation thermique, la température d'injection a été fixée à 30°C. Les paramètres expérimentaux suivants ont été retenus pour l'étape d'injection par NIL-é: des pulses de 1 ms à 50 Hz et d'amplitude +80 V, appliqués durant 10 minutes à 30 °C. Ces paramètres permettent d'obtenir des potentiels de surface maximum de l'ordre de +2 V au fond des motifs topographiques. On constate que ce potentiel de surface est moins important que dans le cas d'une injection par AFM avec des pulses d'amplitude identiques. Ce phénomène est attribuable à de nombreuses différences entre l'injection par NIL-é et l'injection par AFM : taille de la zone injectée, géométries différentes de la pointe AFM et du moule de silicium, contact avec la surface, etc.

### IV.4.1.2 Résultats obtenus

Les résultats obtenus par nanoxérographie par NIL-é de QR codes avec assemblage de nanocristaux de (NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>)@ de 28 nm de diamètre non chargés dispersés dans l'hexane sont présentés dans la Figure IV.28.



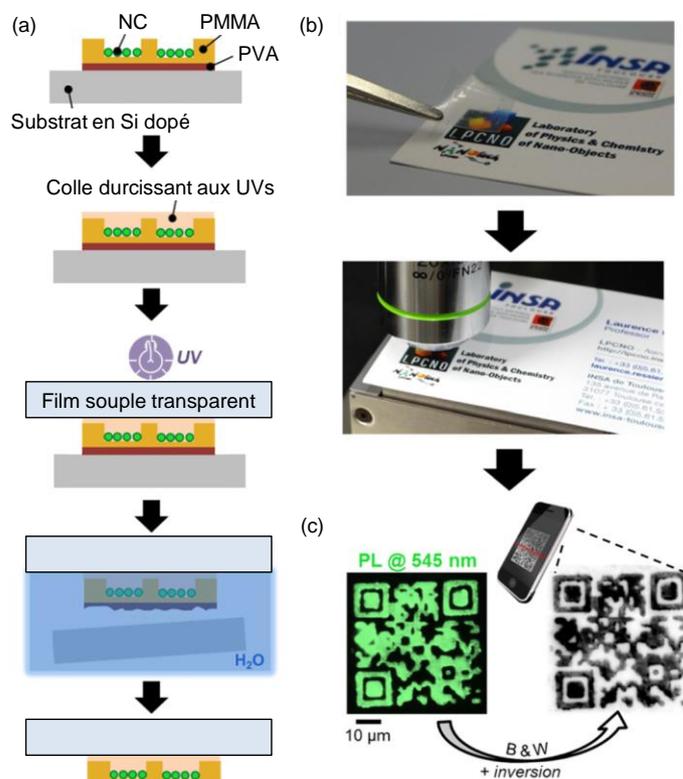
**Figure IV.28 :** (a) Topographie par AFM de l'un des QR codes présent sur le timbre 4 pouces en silicium dopé, (b) topographie par AFM (gauche) et cartographie de potentiel de surface par KFM (droite) d'un QR code du substrat de PMMA obtenu après NIL-é du QR code du timbre présenté en (a), (c) topographie par AFM du QR code du substrat après assemblage par nanoxérographie de nanocristaux de  $(\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+})@$ , (d) cliché de microscopie optique en champ clair de 9 des 300 000 QR codes d'un wafer 4 pouces obtenus après nanoxérographie par NIL-é, et (e) spectre de la photoluminescence d'un des QR codes obtenu par excitation laser à 980 nm. L'encart est une cartographie de l'intensité de photoluminescence du QR code. Figure adaptée de [36].

La Figure IV.28.a présente une topographie par AFM d'un QR code de 75  $\mu\text{m}$  de large et composé de  $25 \times 25$  modules inscrits dans la topographie d'un moule de NIL-é. Chaque module du QR code possède une largeur de 3  $\mu\text{m}$  pour 100 nm de hauteur. Le profil d'épaisseur associé à la topographie par AFM correspond à une section effectuée le long de la ligne rouge. Ce profil met en évidence des parois abruptes de 100 nm haut ainsi qu'une excellente planéité de la surface en haut et en bas des motifs. La topographie par AFM de la Figure IV.28.b présente une reproduction de ce QR

code imprimé dans 200 nm de PMMA obtenue par NIL-é suivant les conditions définies précédemment. Le profil associé permet de valider la très bonne qualité du transfert du motif du timbre par impression de la surface. La cartographie de potentiel de surface par KFM de ce QR code met en évidence un très net contraste entre la zone imprimée et la zone non imprimée. La section associée révèle un contraste de +1,5 V. La Figure IV.28.c présente une image de la topographie par AFM après assemblage de (NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>)@ par développement de 30 secondes dans une dispersion colloïdale de concentration  $3,9 \times 10^{11}$  NCs.mL<sup>-1</sup>. La section met en évidence un assemblage des NCs massif au fond des motifs de charges. La Figure IV.28.d présente un cliché de microscopie optique en champ clair de 9 des 300 000 QR codes de 50 µm de large imprimés sur un wafer 4 pouces après développement avec la dispersion colloïdale de NCs. On constate une reproduction fidèle des QR codes, témoignant de l'efficacité de la nanoxérographie par NIL-é. Le spectre de photoluminescence en upconversion de l'un des QR codes (Figure IV.28.e) permet d'authentifier les NCs par reconnaissance des pics d'intensité spécifiques à l'Erbium. L'encart associé présente une cartographie de l'intensité de photoluminescence du QR code et permet d'identifier clairement les modules individuels le composant. Ce cliché a été correctement décrypté après un simple traitement infographique (conversion en noir et blanc et retouche des contrastes).

#### IV.4.2 Transfert des étiquettes de marquage sur substrat souple

L'intégration des étiquettes de marquage sur une surface cible nécessite leur transfert préalable depuis le substrat rigide en silicium dopé vers un substrat souple. La Figure IV.29 présente les résultats obtenus sur cette thématique par David Poirot, ingénieur de valorisation embauché dans le cadre du programme de maturation financé par TTT, avec les QR codes produits par nanoxérographie par NIL-é.



**Figure IV.29 :** (a) Représentation schématique du protocole de transfert des QR codes avec assemblage de nanocristaux de NaYF<sub>4</sub> produits par nanoxérographie par NIL-é sur un substrat flexible

et transparent, (b) exemple d'une étiquette de 1 cm<sup>2</sup> produite via le protocole de transfert intégrée sur une carte plastifiée (haut) et cartographie de l'intensité de photoluminescence de l'un des QR codes de 50 µm contenu dans l'étiquette après intégration, obtenu par excitation laser à 980 nm. Après traitement infographique, le QR code a été décrypté par un logiciel adapté. Figure adaptée de [36].

Le protocole de transfert des QR codes depuis leur substrat rigide en silicium vers un substrat souple en polymère, présenté sur la Figure IV.29.a, se décompose en quatre étapes : (i) une colle durcissant aux UVs est déposée sur un substrat comportant les QR codes produits par NIL-é, (ii) un film mince d'un matériau flexible et transparent est ensuite assemblé par capillarité, (iii) la colle est polymérisée par exposition à un rayonnement UV permettant la solidification de l'ensemble et (iv) les échantillons sont immergés dans un bain d'eau à 80 °C permettant de dissoudre la couche sacrificielle de PVA. Le résultat est l'obtention d'une étiquette de marquage flexible et transparente comportant les QR codes micrométriques avec assemblage de NCs de (NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup>)@. La Figure IV.29.b présente une étiquette de 1 cm<sup>2</sup> d'un film de PET<sup>1</sup> contenant un millier de QR codes (pouvant contenir jusqu'à 200 000 bits d'information) et son intégration sur une carte d'identification officielle. La cartographie de l'intensité de photoluminescence par upconversion des QR codes après transfert sur la carte plastifiée (Figure IV.29.c) permet un décryptage valide de l'information contenue dans le QR code après un simple traitement infographique, validant un transfert non destructif des étiquettes de marquage.

---

<sup>1</sup> PET : PolyEthylene Terephthalate

## IV.5 Conclusion

Nous avons vu au cours de ce chapitre les résultats obtenus sur la réalisation d'étiquettes de marquage sécurisées par assemblages de nanoparticules colloïdales par nanoxérographie par AFM et par nanoxérographie par NIL-é.

Après avoir détaillé les différentes technologies d'étiquettes de marquage existant à l'heure actuelle dans la littérature et dans l'industrie, nous avons présenté nos deux concepts d'étiquettes de marquage en assemblage de nanoparticules colloïdales : des QR codes micrométriques et des assemblages en demi-teintes. Le choix du système colloïdal pour la réalisation de ces étiquettes s'est porté sur les nanocristaux photoluminescents colloïdaux de NaYF<sub>4</sub> dopés avec des terres rares. Leur synthèse chimique à façon au sein de l'équipe nous a permis de contrôler leurs caractéristiques et propriétés physiques, et nous a permis l'utilisation complète du large éventail d'assemblages réalisables par nanoxérographie par AFM pour la réalisation d'étiquettes de marquage. Le contrôle du spectre de PL-UC (en longueur d'onde et en intensité) des NCs par le type et la quantité de dopants employés a été présenté. Le faible rendement et la longue stabilité de la PL-UC renforcent l'intérêt de l'exploitation de cette propriété pour la réalisation d'étiquettes de marquage sécurisées. L'ensemble de ces caractéristiques permettent au nanocristaux de NaYF<sub>4</sub> dopés aux terres rares de se démarquer des autres systèmes colloïdaux utilisés dans la littérature.

Nous avons ensuite présenté différentes preuves de concepts de QR codes micrométriques en assemblage de NCs de NaYF<sub>4</sub> : simple, binaire et 3D. Les fonctionnalités de ces concepts sont nombreuses : taille micrométrique, encryptage d'information dans le QR code, dissimulation d'information dans la topographie de l'assemblage, adsorption sélective non reproductible permettant d'identifier individuellement les étiquette, modulation de la densité, de l'épaisseur et des propriétés de PL-UC des assemblages de NCs. Le fort potentiel de ces QR codes micrométriques a été valorisé par une publication et un premier dépôt de brevet.

Une présentation de motifs en demi-teintes par assemblage de nanoparticules a été effectuée. Nous avons pu mettre en évidence un contrôle fin des caractéristiques de l'assemblage à travers l'ajustement des paramètres expérimentaux du protocole de nanoxérographie par AFM. La réalisation de motifs visibles et invisibles par microscopie optique en champ clair a été exposée. L'aspect générique de la réalisation des assemblages en demi-teintes a été investigué à travers l'usage de deux dispersions colloïdales : les nanocristaux de NaYF<sub>4</sub> et des nanoparticules d'argent commerciales. Nous avons également démontré qu'il était possible de réaliser l'effet de demi-teintes par variation de la densité et/ou de l'épaisseur d'assemblage. Ces résultats ont fait l'objet d'un second dépôt de brevet.

Pour finir, nous avons présenté les perspectives d'industrialisation de ces étiquettes de marquage. A travers l'usage d'une technique développée au sein de l'équipe, la nano-impulsion électrique nous avons réalisé la production parallèle de plus de 300 000 QR codes sur une surface de 1 cm<sup>2</sup> en un seul protocole d'une durée de quelques dizaines de minutes. Les résultats obtenus sur la problématique du transfert des étiquettes depuis leur substrat rigide en silicium vers un substrat souple en PET ont ensuite été présentés. A l'issue de ces résultats, une première licence d'exploitation du premier brevet a été cédée à Nanolike, l'une des start-ups partenaires de l'équipe Nanotech du LPCNO.

## IV.6 Références

- [1] CCIR Rhone Alpes, “Les technologies de marquage : de la différenciation à la protection.” 2010.
- [2] “Holographic process,” Patent US 5171363 A.
- [3] “Optically variable printing ink,” Patent US 3614426 A.
- [4] R. G. van Schyndel, A. Z. Tirkel, and C. F. Osborne, “A digital watermark,” in *Image Processing, 1994. Proceedings. ICIP-94., IEEE International Conference*, 1994, vol. 2, pp. 86–90 vol.2.
- [5] P. L. Benenati, J. L. Boyer, C. R. Coleman, L. M. Parrinello, and N. K. Raman, “United States Patent: 8728617 - Microporous material containing a security feature,” 8728617, 20-May-2014.
- [6] Prooftag, “<http://www.prooftag.net/>,” 17-Sep-2014.
- [7] Naomarq, “<http://www.naomarq-alcen.com/fr.>” 17-Sep-2014.
- [8] T. Stierman, D. Hunt, and C. Zdon, “United States Patent: 8223964 - Three-dimensional authentication of microparticle mark,” 8223964, 17-Jul-2012.
- [9] B. Duong, H. Liu, L. Ma, and M. Su, “Covert thermal barcodes based on phase change nanoparticles,” *Sci. Rep.*, vol. 4, Jun. 2014.
- [10] T. Pretsch, M. Ecker, M. Schildhauer, and M. Maskos, “Switchable information carriers based on shape memory polymer,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 16, pp. 7757–7766, 2012.
- [11] J. M. Meruga, W. M. Cross, P. S. May, Q. Luu, G. A. Crawford, and J. J. Kellar, “Security printing of covert quick response codes using upconverting nanoparticle inks,” *Nanotechnology*, vol. 23, no. 39, p. 395201, Oct. 2012.
- [12] M. Sudan, “Decoding of Reed Solomon Codes beyond the Error-Correction Bound,” *J. Complex.*, vol. 13, no. 1, pp. 180–193, Mar. 1997.
- [13] M. Twyman, *Printing 1770-1970: an Illustrated History of Its Development and Uses in England*. London; New Castle, DE, USA: British Library.
- [14] S. Herron, “A guide to Halftone Technologies.” Isi Imaging Corporation, 2008.
- [15] R. Manfredi and J.-F. Foresti, “Method of Generating Patterns Representing a Halftone Image,” WO/2007/119203, 26-Oct-2007.
- [16] R. C. Wicker, “United States Patent: 3675948 - PRINTING METHOD AND ARTICLE FOR HIDING HALFTONE IMAGES,” 3675948, 11-Jul-1972.
- [17] H. Hu, “United States Patent Application: 0030038974 - Security document manufacturing method and apparatus using halftone dots that contain microscopic images,” 20030038974, A1.
- [18] R. C. Wicker, “United States Patent: 5018767 - Counterfeit protected document,” 5018767, 28-May-1991.
- [19] J. T. Richardson, “United States Patent: 7086666 - Identification card with embedded halftone image security feature perceptible in transmitted light,” 7086666, 08-Aug-2006.
- [20] T. Kraus, L. Malaquin, H. Schmid, W. Riess, N. D. Spencer, and H. Wolf, “Nanoparticle printing with single-particle resolution,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 2, no. 9, pp. 570–576, Sep. 2007.
- [21] Z. Li and Y. Zhang, “An efficient and user-friendly method for the synthesis of hexagonal-phase NaYF<sub>4</sub>:Yb, Er/Tm nanocrystals with controllable shape and upconversion fluorescence,” *Nanotechnology*, vol. 19, no. 34, p. 345606, Aug. 2008.
- [22] F. Wang, R. Deng, J. Wang, Q. Wang, Y. Han, H. Zhu, X. Chen, and X. Liu, “Tuning upconversion through energy migration in core-shell nanoparticles,” *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 12, pp. 968–973, Dec. 2011.
- [23] H.-S. Qian and Y. Zhang, “Synthesis of Hexagonal-Phase Core-Shell NaYF<sub>4</sub> Nanocrystals with Tunable Upconversion Fluorescence,” *Langmuir*, vol. 24, no. 21, pp. 12123–12125, Nov. 2008.
- [24] N. M. Sangeetha, P. Moutet, D. Lagarde, G. Sallen, B. Urbaszek, X. Marie, G. Viau, and L. Ressler, “3D assembly of upconverting NaYF<sub>4</sub> nanocrystals by AFM nanoxerography: creation of anti-counterfeiting microtags,” *Nanoscale*, vol. 5, no. 20, pp. 9587–9592, Sep. 2013.
- [25] F. Auzel, *F.C.R. Acad. Sci. (Paris)*, vol. 262, no. 15, p. 1016, 1966.
- [26] V. Ovsyankin and P.P. Feofilov, *Jetp Lett.*, vol. 3, no. 12, p. 317, 1966.
- [27] L. R. Dalton, A. W. Harper, R. Ghosn, W. H. Steier, M. Ziari, H. Fetterman, Y. Shi, R. V. Mustacich, A. K.-Y. Jen, and K. J. Shea, “Synthesis and Processing of Improved Organic Second-

- Order Nonlinear Optical Materials for Applications in Photonics,” *Chem. Mater.*, vol. 7, no. 6, pp. 1060–1081, Jun. 1995.
- [28] W. Kaiser and C. G. B. Garrett, “Two-Photon Excitation in CaF<sub>2</sub>: Eu<sup>2+</sup>,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 7, no. 6, pp. 229–231, Sep. 1961.
- [29] J.-C. Boyer and F. C. J. M. van Veggel, “Absolute quantum yield measurements of colloidal NaYF<sub>4</sub>: Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> upconverting nanoparticles,” *Nanoscale*, vol. 2, no. 8, pp. 1417–1419, Aug. 2010.
- [30] J. F. Suyver, A. Aebischer, D. Biner, P. Gerner, J. Grimm, S. Heer, K. W. Krämer, C. Reinhard, and H. U. Güdel, “Novel materials doped with trivalent lanthanides and transition metal ions showing near-infrared to visible photon upconversion,” *Opt. Mater.*, vol. 27, no. 6, pp. 1111–1130, Mar. 2005.
- [31] N. J. J. Johnson, A. Korinek, C. Dong, and F. C. J. M. van Veggel, “Self-Focusing by Ostwald Ripening: A Strategy for Layer-by-Layer Epitaxial Growth on Upconverting Nanocrystals,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 27, pp. 11068–11071, Jul. 2012.
- [32] E. Palleau, *Assemblage électrostatique dirigé de nanoparticules colloïdales sur des surfaces par nanoxérographie par microscopie à force atomique*. Toulouse, INSA, 2011.
- [33] E. Palleau, N. M. Sangeetha, G. Viau, J.-D. Marty, and L. Ressier, “Coulomb Force Directed Single and Binary Assembly of Nanoparticles from Aqueous Dispersions by AFM Nanoxerography,” *ACS Nano*, vol. 5, no. 5, pp. 4228–4235, May 2011.
- [34] L. Ressier, E. Palleau, and S. Behar, “Electrical nano-imprint lithography,” *Nanotechnology*, vol. 23, no. 25, p. 255302, Jun. 2012.
- [35] L. Ressier and E. Palleau, “Method of topographical and electrical nanostructuring of a thin film of electret polymer and thin film of electret polymer obtained,” WO2011138540 A1, 10-Nov-2011.
- [36] R. Diaz, E. Palleau, D. Poirot, N. M. Sangeetha, and L. Ressier, “High-throughput fabrication of anti-counterfeiting colloid-based photoluminescent microtags using electrical nanoimprint lithography,” *Nanotechnology*, vol. 25, no. 34, p. 345302, Aug. 2014.
- [37] S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom, “Nanoimprint lithography,” *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 14, no. 6, pp. 4129–4133, Nov. 1996.
- [38] L. J. Guo, “Nanoimprint Lithography: Methods and Material Requirements,” *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 4, pp. 495–513, Feb. 2007.



# Conclusion

---

Ces travaux de thèse ont porté sur le développement et l'application d'assemblages dirigés de colloïdes par nanoxérographie par AFM. Cette technique, basée sur l'utilisation de forces électriques, permet de diriger l'assemblage de nano-objets depuis leur solvant de dispersion sur des motifs de charges d'un substrat électret.

La présentation détaillée des deux étapes du protocole de nanoxérographie par AFM nous a permis d'identifier les différents leviers expérimentaux de contrôle des assemblages dirigés de colloïdes par cette technique. Leur impact sur les caractéristiques des assemblages obtenus a été étudié. La première étape du protocole expérimental consiste à injecter des motifs de charges par application de pulses de tension entre une pointe AFM et une fine couche de PMMA. La forme des motifs de charges injectés lors de cette étape nous permet de contrôler la géométrie de la surface des assemblages. La quantité de charges injectées nous permet de moduler l'intensité des forces électriques générées et de contrôler le nombre de nanoparticules assemblées. La seconde étape correspond au développement des motifs de charges dans une dispersion de nanoparticules colloïdales. Durant cette étape, de nombreux leviers ont été identifiés comme déterminants pour contrôler les caractéristiques des assemblages : la charge effective et la polarisabilité des nanoparticules déterminent l'intensité des forces électrophorétiques et diélectrophorétiques. Leur contrôle permet de diriger l'assemblage sur des motifs de polarités définies, et de modifier la densité de nanoparticules assemblées. L'ajustement de la polarité du solvant employé permet de contrôler la rétention des charges injectées dans les motifs. La concentration de la dispersion colloïdale est également un paramètre critique pour l'assemblage. Une augmentation de la concentration permet d'augmenter la densité de nanoparticules assemblées, principalement sur les motifs de charges, mais également sur le reste du substrat. Des concentrations trop importantes peuvent entraîner la formation d'une monocouche dense en dehors des motifs de charges, diminuant fortement la sélectivité de l'assemblage. Un écrantage des motifs de charges peut également être généré par assemblage de ligands libres, si leur concentration est trop importante.

Le contrôle des caractéristiques des assemblages réalisables par nanoxérographie par AFM a été affiné par l'optimisation des leviers expérimentaux physiques (quantité de charges injectées, géométrie des motifs, durée d'immersion...) et chimiques (solvants de développement, type de colloïdes,...) du protocole expérimental. Ces travaux se sont appuyés sur une collaboration étroite avec des chimistes spécialisés dans la synthèse de colloïdes afin d'accéder à une large gamme de dispersions colloïdales aux caractéristiques finement contrôlées (type de nanoparticules, concentration, charge effective, ligands, ...). Trois axes principaux ont été développés : le renforcement du contrôle de l'assemblage binaire, le renforcement du contrôle de l'assemblage d'un petit nombre de nanoparticules et la réalisation et le contrôle d'assemblages compacts et d'épaisseur contrôlée.

Le contrôle de la densité en nanocristaux de  $\text{NaYF}_4$  de l'assemblage binaire obtenu après deux étapes de développement successives a été réalisé par ajustement des concentrations colloïdales, de la quantité de charges injectées et de la composition des solvants de développement. La faisabilité de l'assemblage binaire en une unique étape de développement a également été démontrée à travers l'assemblage de nanofils et de nanosphères d'or dispersées dans l'hexane.

Le contrôle de l'assemblage d'un petit nombre de nanoparticules a été réalisé, depuis la formation d'îlots composés de quelques nanoparticules jusqu'à l'assemblage de nanoparticules uniques. Pour ces assemblages, la quantité de charges injectées, la géométrie des motifs de charges et la concentration des dispersions colloïdales se sont avérés déterminants. L'ajustement de ces paramètres avec une dispersion de nanoparticules d'or nous a permis de créer des structures dédiées à

la plasmonique, telles que des chaînes et des réseaux d'îlots. Dans ce dernier cas, le nombre de sites du réseau occupés a été ajusté par contrôle de la quantité de charges injectées. Ce même levier permet d'ajuster dans une certaine gamme le nombre de nanoparticules assemblées par îlot. Une observation par AFM du réseau a permis d'identifier rapidement les îlots d'intérêts pour la réalisation d'études SERS<sup>1</sup>. Une corrélation a été établie entre le spectre de SERS et le nombre de nanoparticules composant les îlots ainsi que leurs positionnements respectifs. L'assemblage de nanofils d'or uniques a par ailleurs été réalisé sans qu'aucune segmentation de ces derniers n'ait été observée après assemblage, et ce malgré leur extrême fragilité. Ce résultat permet d'envisager favorablement pour la première fois une étude des caractéristiques de transport électronique de nanofils uniques sous champ magnétique intense.

Enfin, un verrou important a été levé : la réalisation d'assemblages de nanoparticules colloïdales par nanoxérographie par AFM compacts et d'épaisseurs contrôlées. Ce résultat majeur permet désormais de contrôler la réalisation d'assemblages dirigés dans les trois dimensions. Un ensemble de conditions favorables à la réalisation de ces assemblages a été identifié : charge effective des nanoparticules minimale, potentiel de surface des motifs de charges maximal, forte concentration de la dispersion colloïdale, solvant peu polaire et faible concentration de ligands libres. Afin de valider ces conditions, un système colloïdal les vérifiant a été synthétisé : des nanocristaux de NaYF<sub>4</sub> non chargés dispersés dans l'hexane. L'épaisseur d'assemblage a été contrôlée, de la monocouche à la dizaine de couches de particules, par divers leviers expérimentaux : quantité de charges injectées, concentration de la dispersion colloïdale, taille des nanocristaux et durée du développement. Une étude de l'impact de ce dernier levier sur l'épaisseur de nanoparticules assemblées nous a permis d'approfondir notre compréhension de la cinétique d'assemblage des nanoparticules lors de l'étape de développement. Un modèle théorique a été développé et nous a permis de prédire par simulation numérique l'épaisseur d'assemblage en fonction de l'intensité des forces électriques et de la durée de développement. Une bonne corrélation des prédictions avec les résultats expérimentaux a été obtenue.

L'ensemble de ces résultats a été mis à profit pour élaborer un dispositif fonctionnel innovant à base de nanoparticules colloïdales : des étiquettes de marquage sécurisées micrométriques destinées à la lutte anti-contrefaçon et le traçage de produits. Le choix des nanoparticules pour la réalisation de ces étiquettes s'est porté sur des nanocristaux photoluminescents de NaYF<sub>4</sub> dopés avec des terres rares. Notre collaboration avec des chimistes expérimentés nous a permis de développer leur synthèse par voie chimique et de contrôler les caractéristiques des dispersions colloïdales : charges des nanocristaux, solvant de dispersion et concentration en nanocristaux. De cette manière, la diversité des assemblages réalisables par nanoxérographie par AFM a pu être exploitée pour la réalisation d'étiquettes de marquage intégrant de multiples niveaux de sécurité. L'ajustement de la quantité et du type de dopants a permis de contrôler les caractéristiques de la photoluminescence des nanocristaux (spectre et intensité). La première étiquette a consisté en une reproduction de QR code<sup>2</sup> à l'échelle micrométrique. Trois preuves de concepts ont été réalisées, et comportent de nombreuses fonctionnalités : taille micrométrique, encryptage d'informations dans le QR code, dissimulation d'une information dans la topographie de l'assemblage par contrôle de la densité de nanocristaux, révélation optique de cette information par étude de la photoluminescence, identification individuelle des étiquettes par caractérisation de l'adsorption non sélective non reproductible, et modulation de l'épaisseur d'assemblage de nanocristaux. La seconde étiquette a consisté en une reproduction de motifs en demi-teintes par assemblage de nanocristaux. La variation de la densité et de l'épaisseur de nanocristaux assemblés sur une matrice de points de charges a permis de reproduire les nuances d'un

---

<sup>1</sup> SERS : Surface Enhanced Raman Scattering

<sup>2</sup> QR code : Quick Response code

motif en demi-teintes. Un résultat similaire a été obtenu par assemblage de nanoparticules d'argent commerciales, démontrant l'aspect générique du procédé.

Les résultats obtenus au cours de ces travaux de thèse ont donné lieu à trois publications dans des revues internationales à comité de lecture. Les deux types d'étiquettes de marquage (QR code et motif demi-teinte) ont fait l'objet de deux dépôts de brevet. Un programme de maturation financé par TTT<sup>3</sup>, la SATT<sup>4</sup> de Midi-Pyrénées, a permis d'avancer sur les perspectives d'industrialisation de ces étiquettes de marquage. Ce programme a permis de développer la production parallèle des étiquettes de marquage par nano-impression électrique, une technique brevetée en 2010 par notre équipe. Afin de permettre l'intégration aisée des étiquettes sur les produits cibles, un protocole de transfert depuis le substrat rigide de production vers un substrat souple a été élaboré. A l'issue de ces travaux, une première licence d'exploitation destinée au marché des titres d'identité sécurisés a été octroyée à Nanolike, start-up partenaire de l'équipe Nanotech.

---

<sup>3</sup> TTT : Toulouse Tech Transfer

<sup>4</sup> SATT : Société d'Accélération de Transfert des Technologies



# Annexe A – Liste des travaux et publications

---

## Publications dans des Revues Internationales à Comité de Lecture

---

**. 3D assembly of upconverting NaYF<sub>4</sub> nanocrystals by AFM nanoxerography: creation of anti-counterfeiting microtags**

N. M. Sangeetha, P. Moutet, D. Lagarde, G. Sallen, B. Urbaszek, X. Marie, G. Viau, and L. Ressier  
*Nanoscale*, vol. 5, no. 20, pp. 9587–9592, **Sep. 2013**.

**. Stimuli-responsive gold nanohybrids: chemical synthesis and electrostatic directed assembly on surfaces by AFM nanoxerography**

S. Lemonier, P. Moutet, W. Moussa, M. Destarac, L. Ressier, and J.-D. Marty  
*Gold Bull.*, vol. 46, no. 4, pp. 267–274, **Dec. 2013**.

**. Dynamics of Dielectrophoretic-Force-Directed Assembly of NaYF<sub>4</sub> Colloidal Nanocrystals into Tunable Multilayered Micropatterns**

P. Moutet, P. Deram, N. M. Sangeetha, and L. Ressier  
*J. Phys. Chem. Lett.*, pp. 2988–2993, **Aug. 2014**.

## Brevets Français

---

**. Micro/nano structures de nanoparticules colloïdales fixées sur un substrat électret et procédé de fabrication de telles micro/nano structures**

Brevet FR 13 52092 déposé le 8 mars 2013 aux noms de l'INSAT, de l'UPS et du CNRS et désignant comme inventeurs Laurence RESSIER, Pierre MOUTET et Sangeetha NERALAGATTA.

**. Image miniature de demi-teintes formée par un assemblage de nanoparticules colloïdales et son procédé de réalisation**

Brevet FR 14 55132 déposé le 5 juin 2014 aux noms de l'INSAT, et du CNRS et désignant comme inventeurs Laurence RESSIER et Pierre MOUTET.

## Communications, Posters

---

**. 3D Directed Assembly of Colloidal Nanoparticles by AFM Nanoxerography for Colloid-Based Nanodevices (POSTER)**

Moutet Pierre, Neralagatta M. Sangeetha, Ressier Laurence – MNE 2012 – P234-613

**. Assemblage 3D par nano xérogaphie AFM de nanocristaux colloïdaux de NaYF<sub>4</sub> luminescents : réalisation de microtags anti-contrefaçon (ORAL)**

Pierre MOUTET, Neralagatta M. SANGEETHA, Delphine LAGARDE, Gregory SALLEN, Bernhard URBASZEK, Xavier MARIE, Guillaume VIAU and Laurence RESSIER - Forum des Microscopies à Sonde Locale 2014 – Session 10



## Annexe B – Copie des publications

---

**. B1 : 3D assembly of upconverting NaYF<sub>4</sub> nanocrystals by AFM nanoxerography: creation of anti-counterfeiting microtags**

N. M. Sangeetha, P. Moutet, D. Lagarde, G. Sallen, B. Urbaszek, X. Marie, G. Viau, and L. Ressier

*Nanoscale*, vol. 5, no. 20, pp. 9587–9592, **Sep. 2013**.

**. B2 : Stimuli-responsive gold nano hybrids: chemical synthesis and electrostatic directed assembly on surfaces by AFM nanoxerography**

S. Lemonier, P. Moutet, W. Moussa, M. Destarac, L. Ressier, and J.-D. Marty

*Gold Bull.*, vol. 46, no. 4, pp. 267–274, **Dec. 2013**.

**. B3 : Dynamics of Dielectrophoretic-Force-Directed Assembly of NaYF<sub>4</sub> Colloidal Nanocrystals into Tunable Multilayered Micropatterns**

P. Moutet, P. Deram, N. M. Sangeetha, and L. Ressier

*J. Phys. Chem. Lett.*, pp. 2988–2993, **Aug. 2014**.



## COMMUNICATION

## 3D assembly of upconverting NaYF<sub>4</sub> nanocrystals by AFM nanoxerography: creation of anti-counterfeiting microtags†

Cite this: *Nanoscale*, 2013, 5, 9587

Received 26th May 2013  
Accepted 27th July 2013

DOI: 10.1039/c3nr02734a

www.rsc.org/nanoscale

Neralagatta M. Sangeetha, Pierre Moutet, Delphine Lagarde, Gregory Sallen, Bernhard Urbaszek, Xavier Marie, Guillaume Viau and Laurence Ressier\*

Formation of 3D close-packed assemblies of upconverting NaYF<sub>4</sub> colloidal nanocrystals (NCs) on surfaces, by Atomic Force Microscopy (AFM) nanoxerography is presented. The surface potential of the charge patterns, the NC concentration, the polarizability of the NCs and the polarity of the dispersing solvent are identified as the key parameters controlling the assembly of NaYF<sub>4</sub> NCs into micro-patterns of the desired 3D architecture. This insight allowed us to fabricate micrometer sized Quick Response (QR) codes encoded in terms of upconversion luminescence intensity or color. Topographically hidden messages could also be readily incorporated within these microtags. This work demonstrates that AFM nanoxerography has enormous potential for generating high-security anti-counterfeiting microtags.

### Introduction

Lanthanide-doped hexagonal ( $\beta$ ) NaYF<sub>4</sub> colloidal NCs have been widely popular because of their ability to efficiently convert low energy near infrared (NIR) light to higher energy visible (vis) luminescence, by a process known as upconversion.<sup>1,2</sup> Together with unique optical properties such as sharp emission bands, long excited-state lifetimes and photostable response,<sup>3</sup> upconverting Ln<sup>3+</sup> doped NaYF<sub>4</sub> NCs have application potential in solid-state lasers,<sup>4</sup> low intensity IR imaging,<sup>2</sup> sensing,<sup>5,6</sup> security marking,<sup>7,8</sup> displays,<sup>9</sup> optical storage,<sup>10</sup> and photovoltaic devices.<sup>11,12</sup>

Upconverting lanthanide-doped colloidal NaYF<sub>4</sub> NCs (NIR-to-vis fluorescence) are especially interesting for generating anti-

counterfeiting tags: their specific emission characteristics cannot be easily replicated by alternative means, as opposed to down-converting materials (UV-to-vis fluorescence) that are currently used in fluorescent anti-counterfeiting technologies, which can be duplicated easily.<sup>13</sup> For instance, the screen-printing technique has been used to print upconverting NaYF<sub>4</sub> NC ink on paper, producing invisible features that can be viewed by the naked eye only upon irradiation with 980 nm laser.<sup>7,14</sup> Such features can serve as anti-counterfeiting marks and generating them in microscopic dimensions can significantly increase their level of security, and also render them suitable for integrating into microdevices. Several methods have been explored toward creating micropatterns of NaYF<sub>4</sub> NCs on surfaces, for generating security features or other possible applications. Examples include microcontact printing ( $\mu$ CP) combined with 'breath figures',<sup>15</sup> photopatterning using a chemical amplification reaction,<sup>16</sup> micromolding in capillaries (MIMIC) using polystyrene spheres,<sup>17</sup> and nanosphere lithography.<sup>18</sup> Unfortunately, these methods suffer from one or more of the following disadvantages: (i) lack of control over the thickness of NC assemblies, (ii) limited spatial resolution of the NC patterns, (iii) pattern geometry restrictions with considerable defects, (iv) inability to generate spatially controlled micropatterns with two types of nanocrystals (binary assemblies) and (v) time-consumption. Thus, there is a compelling need to develop quick, inexpensive, reproducible and flexible alternatives to construct colloidal NC assemblies on surfaces with control over their architectures, in terms of dimension and composition.

During the past few years, nanoxerography has emerged as an innovative technique for directed assembly of colloids on surfaces.<sup>19</sup> It relies on charge patterns written on electrets to trap colloidal particles from their suspensions, through electrostatic interactions. Sequential charge writing on electret thin films may be performed by different means such as an electron beam,<sup>20</sup> focused ion beam,<sup>21</sup> or polarized AFM tip<sup>22,23</sup> and parallel charge writing can be done by electrical nano-imprint lithography<sup>24</sup> or electrical microcontact printing.<sup>25,26</sup> Among the sequential charge writing techniques, AFM is especially advantageous, offering the

Université de Toulouse, LPCNO, INSA-CNRS-UPS, 135 Avenue de Rangueil, Toulouse, 31077, France. E-mail: laurence.ressier@insa-toulouse.fr; Fax: +33 561559697; Tel: +33 561559672

† Electronic supplementary information (ESI) available: Detailed experimental procedures for the synthesis of upconverting NaYF<sub>4</sub> nanocrystals and their transmission electron microscopy images. KFM and AFM images corresponding to the assembly of positively charged  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup> nanocrystals from water suspensions by AFM nanoxerography. Photoluminescence spectra of  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup> nanocrystals in a hexane suspension and assembled on charge patterns. See DOI: 10.1039/c3nr02734a

ability to write both positive and negative charges in a single run with an enormous flexibility over the written pattern geometry. However, despite its promise, nanoparticle assemblies generated by nanoxerography until now have been monolayered,<sup>27,28</sup> while a large variety of applications would require them to be multilayered.

In this work, a comprehensive investigation on the key parameters affecting the morphologies of lanthanide-doped  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> NCs assemblies generated by AFM nanoxerography is carried out and the potential of this technique for fabricating highly controlled, mono- and multilayered, close-packed nanocrystal assemblies of desired geometries is demonstrated. The utility of the technique to generate binary assemblies of two types of NCs is also shown. Finally, the potential of the technique to produce anti-counterfeiting microtags with multiple levels of security is evaluated.

## Experimental

### Upconverting lanthanide doped $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> nanocrystals

The synthesis of oleate stabilized upconverting NCs used in the current work, (i)  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>(2%),Yb<sup>3+</sup>(18%) core NCs, (ii)  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Gd<sup>3+</sup>(30%),Er<sup>3+</sup>(2%),Yb<sup>3+</sup>(18%)/NaYF<sub>4</sub> core-shell NCs and (iii)  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Gd<sup>3+</sup>(24%), Tm<sup>3+</sup>(0.5%),Yb<sup>3+</sup>(20%)/NaYF<sub>4</sub> core-shell NCs,<sup>29,30</sup> and their phase transfer to water was achieved by following literature procedures.<sup>31</sup> Details of the procedures and transmission electron microscopy images of the NCs are provided in the ESI† (Fig. S1 and S2, ESI†). The oleate stabilized  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> core NCs were spherical with an average diameter of 22 nm. These were used for all the fundamental studies. The core-shell NCs were rod-shaped, with the short and long axes measuring 18 nm and 23–25 nm, respectively. All the NCs yield upconversion emission upon excitation with a 980 nm laser diode.<sup>1</sup> The core-shell NCs upconvert light much more efficiently than the core NCs<sup>32</sup> and were used for generating encoded patterns. Whereas the oleate stabilized nanocrystals dispersed in hexane were quasi-neutral (electrophoretic mobility =  $-1.3 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>), the unprotected water dispersed nanocrystals carried a net positive charge (electrophoretic mobility =  $+1.1 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>).

### AFM nanoxerography

The protocol of AFM nanoxerography used for assembling lanthanide-doped, oleate stabilized  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> colloidal NCs from their suspensions consists of two steps (Fig. 1): (i) writing charge patterns by injecting positive and/or negative charge points into 100 nm thin films of polymethylmethacrylate (PMMA) spin-coated on p-doped (1016 cm<sup>-3</sup>) silicon substrates, by applying voltage pulses with an external generator to a highly n-doped silicon AFM tip (this typically lasts a few seconds to a few minutes, depending on the complexity of the patterns); (ii) developing the electrostatically patterned films by incubation in a NC suspension for 30 s and drying.

AFM charge writing was performed under ambient conditions, using an ICON atomic force microscope from Bruker Nano Surface. During charge writing, the z-feedback was adjusted to control the tip-sample distance. The pulse length and frequency

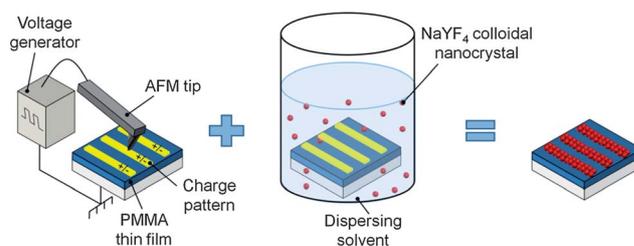


Fig. 1 Schematics of the AFM nanoxerography process.

were fixed at 1 ms and 50 Hz, respectively, while the tip velocity was maintained at 10  $\mu$ m s<sup>-1</sup>. The surface potentials of the written charge patterns were measured by amplitude modulation Kelvin force microscopy (KFM) at a lift height of 20 nm.

After development in the colloidal suspension, the morphologies of the NC assemblies were studied by AFM topographical observations in tapping mode.

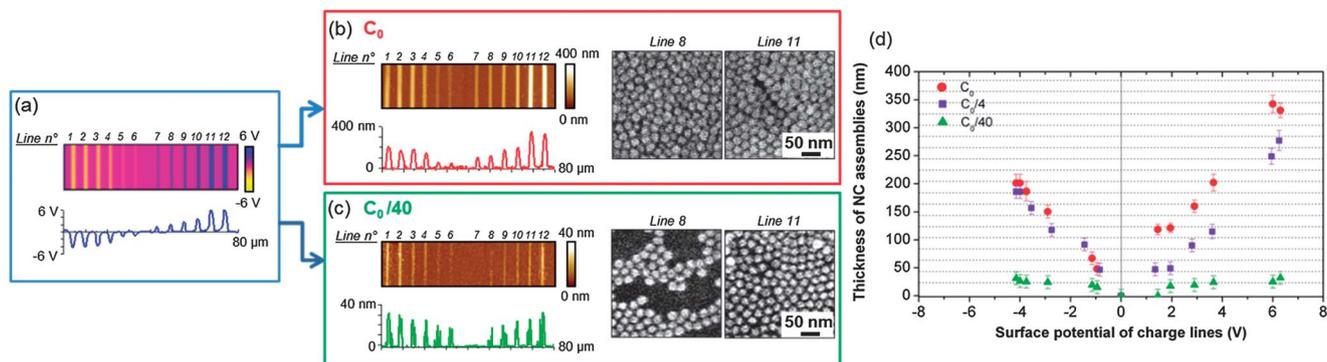
### Photoluminescence imaging

The luminescence images were acquired by a home-built optical microscope, using a 980 nm laser diode (typical power = 20 mW) as the excitation source. The laser beam was focused onto the samples using a microscope objective with a numerical aperture of 0.5 yielding an excitation spot diameter of about 20  $\mu$ m. The resulting upconversion luminescence light was passed through an 850 nm short pass filter and a 700–1000 nm dielectric mirror to eliminate the excitation light, before collecting and analyzing by a charge-coupled device (CCD) camera coupled to a 0.5 m imaging spectrometer. The samples were mounted on an xyz-stack of piezo-motors, to enable tuning of their position.

## Results and discussion

### Directed assembly of NaYF<sub>4</sub> nanocrystals into micropatterns of controlled thicknesses

Effects of the surface potential of the charge patterns and the concentration of  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup> colloidal NCs suspended in hexane on the morphologies of the NC assemblies obtained by AFM nanoxerography are shown in Fig. 2. For this study, the NC assemblies were generated using a series of 6 positive and 6 negative charge lines of increasing surface potentials. The surface potentials of these charge lines, written by AFM, using voltage pulses ranging from  $-85$  V to  $+85$  V were measured by KFM (Fig. 2a). It is worth noting that the charge writing process did not alter the topography of the PMMA film.<sup>28</sup> Shown in Fig. 2b and c respectively are the AFM topographical images with the associated cross-sectional analysis, and the scanning electron microscopy (SEM) pictures of typical NC assemblies formed on these charge lines, using hexane suspensions of 22 nm sized, spherical, green-upconverting  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup> NCs of two different concentrations ( $C_0 \approx 7.8 \times 10^{12}$  NCs per mL and  $C_0/40 \approx 1.9 \times 10^{11}$  NCs per mL). When the charge patterns are developed using NaYF<sub>4</sub> NCs at the concentration  $C_0$  (high enough to be considered as an infinite reservoir of NCs), compact, multilayered NC assemblies are formed on both positive and negative charge lines. The thickness of these assemblies increases progressively with the



**Fig. 2** Effects of the surface potential of the charge patterns and the NC concentration on the directed assembly of  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  colloidal NCs from hexane suspensions, by AFM nanoxerography: (a) KFM image showing the surface potentials of 6 negative and 6 positive charge lines written on a PMMA thin film, with increasing voltage pulses ranging from  $-85$  V to  $+85$  V; (b) and (c) AFM topographical images of the NC assemblies obtained by immersing charge patterned substrates similar to the one shown in (a) into colloidal suspensions of two different concentrations ( $C_0 \approx 7.8 \times 10^{12}$  NCs per mL and  $C_0/40 \approx 1.9 \times 10^{11}$  NCs per mL respectively) with corresponding cross-sectional analysis and the SEM images of the NC assemblies obtained on two selected charge lines: 8 and 11; (d) plot displaying the evolution of the mean thickness of the NC assemblies with the surface potential of the charge lines and the NC concentration. The horizontal dashed lines represent the theoretically calculated thicknesses of multilayered NC assemblies compactly packed into a face-centered cubic or hexagonal arrangement.

surface potential (in absolute value) of the charge patterns (Fig. 2b), due to higher electrostatic forces exerted by charge patterns of higher surface potentials. When the NC concentration is decreased to  $C_0/40$ , only monolayered NC assemblies are formed on both positive and negative charge lines, irrespective of their surface potentials (Fig. 2c). However, the NC density increases with the surface potential (in absolute value) of the charge lines. The charge lines with lower surface potentials consist of islands of close-packed NCs, as shown in the SEM images (Fig. 2c). In contrast, the charge lines with the highest surface potentials (in absolute value) are completely covered by close-packed NCs with a few stray NCs on top, appearing to begin the formation of a second layer. The plot in Fig. 2d shows that there is a linear relationship between the mean thickness of the NC assemblies and the surface potential (in absolute value) of the charge lines, as well as the NC concentration. The mean thickness of the NC assemblies obtained for NC concentrations equal to or higher than  $C_0$  corresponds well with the theoretically estimated thickness for the densest packing of 22 nm spherical particles surrounded by the oleic acid ligand (which typically yield an interparticle distance of 2.4 nm) into a face-centered cubic or hexagonal arrangement (represented by horizontal dashed lines in the plot in Fig. 2d). The thickness of the assemblies could be controlled from one monolayer of  $\text{NaYF}_4$  NCs ( $\sim 25$  nm) to a maximum of 15 NC layers (350 nm). Notably, the mean thickness of the NC assemblies is almost symmetrical over the positive and the negative sides of the surface potential axis, suggesting that the thickness of the NC assemblies depends on the absolute value of the surface potential of the charge lines and not their sign. This clearly indicates that the quasi-neutral  $\text{NaYF}_4$  NCs get polarized under the influence of the non-uniform electric field gradient generated by the charge patterns and are trapped by them, predominantly through dielectrophoretic forces.<sup>28</sup> Evidently, higher surface potential of the charge patterns generates stronger electric field gradient, which operates over a higher spatial range over the surface.<sup>29</sup> Thus, the dielectric force exerted by them attracts a high volume fraction of the NCs, giving rise to multilayers.

In contrast, a similar directed assembly carried out using charged  $\text{NaYF}_4$  NCs dispersed in water yields monolayered assemblies on the oppositely charged patterns only, irrespective of their surface potential or the NC concentration (Fig. S3, ESI<sup>†</sup>). Nevertheless, the NC density on the charge patterns increases with the surface potential of the charge patterns and the NC concentration. The NC assembly in this case is driven by the Coulomb force, which increases with the surface potential of the charge patterns, leading to increased density of NCs. Besides, these NC assemblies never organized into close-packed structures because of the electrostatic repulsions between the charged NCs.

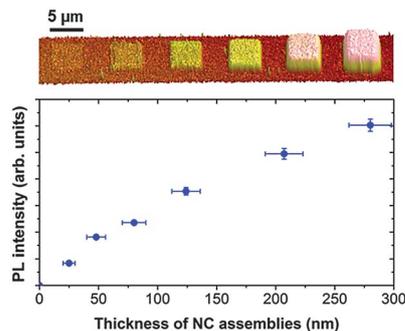
These results suggest that the electrostatic force directed assembly of  $\text{NaYF}_4$  colloidal NCs from their suspension onto charge patterns is governed by (i) the surface potential of the charge pattern, (ii) the concentration of the colloidal NCs in the suspension, and (iii) the polarity of the dispersing solvent.

### Photoluminescence (PL) properties of the $\text{NaYF}_4$ NC assemblies

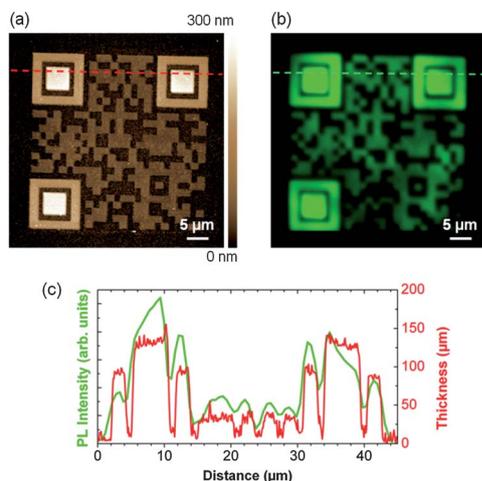
The upconversion luminescence from the NC assemblies under 980 nm continuous wave (cw) laser diode excitation corresponds very well with that obtained from their hexane suspensions (Fig. S4, ESI<sup>†</sup>). The relationship between the thickness of  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  NC assemblies directed on  $5 \mu\text{m}$  square charge patterns of increasing surface potentials and their PL properties is presented in Fig. 3. Apparently, the intensity of the green upconversion PL (at 545 nm) of the NC assemblies increases progressively with their thickness. This is consistent with an increasing number of emitters in thicker assemblies.

### Generation of a QR code encoded in terms of upconversion PL emission intensity

The control offered by AFM nanoxerography over the NC assembly architecture makes it an excellent technique for generating QR codes with different thickness features. As an example, the 3D AFM topographical image of a  $40 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$



**Fig. 3** Correlation between the thickness of  $\beta$ - $\text{NaYF}_4$ : $\text{Er}^{3+}$ , $\text{Yb}^{3+}$  NC assemblies, whose 3D AFM topographical image is displayed in the top panel, and their green upconversion PL intensity.



**Fig. 4** (a) AFM topographical image of a  $40\ \mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m}$  QR code constructed from green-upconverting  $\beta$ - $\text{NaYF}_4$ : $\text{Gd}^{3+}$ , $\text{Er}^{3+}$ , $\text{Yb}^{3+}$ / $\text{NaYF}_4$  core-shell NCs, presenting features of three different thicknesses; (b) upconversion PL mapping (at 545 nm) of the QR code shown in (a) under 980 nm cw laser irradiation; (c) plot showing a good correlation between the thickness corresponding to the red cursor line in (a) and the PL intensity variation along the green cursor line in (b).

QR code generated using green-upconverting  $\text{NaYF}_4$ : $\text{Gd}^{3+}$ , $\text{Er}^{3+}$ , $\text{Yb}^{3+}$ / $\text{NaYF}_4$  core-shell NCs, and its 2D PL mapping are shown in Fig. 4a and b, respectively. This QR code consists of features of three different thicknesses, whose topographical heights correspond very well with the integrated emission intensity measured on the PL image at 545 nm (Fig. 4c). This example clearly demonstrates the ease of enhancing the security level of a QR code using nanoxerography, both in terms of size and complexity, without expending any additional time. This type of control over the thickness of a security marking has not been achieved by any other technique, until now.

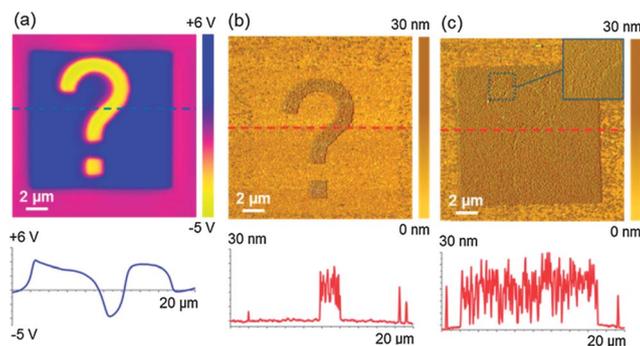
#### Binary assembly of $\beta$ - $\text{NaYF}_4$ nanocrystals and generation of color-coded patterns with a covert message

AFM nanoxerography can very well be used to generate binary assemblies consisting of two types of nanocrystals. This can be achieved either by serial charge injection and development

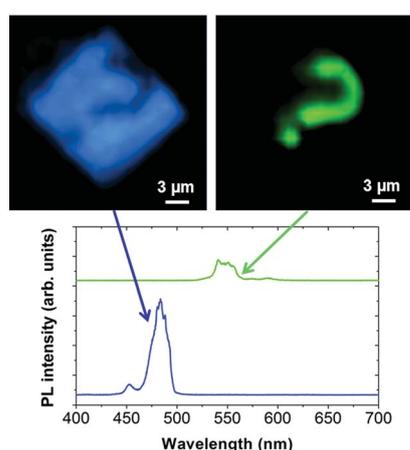
steps<sup>27</sup> or by using a charge pattern consisting of both positive and negative polarities,<sup>23</sup> written in a single step and two sequential developments using colloids of different polarities. We used the latter to readily generate a binary assembly of  $\text{NaYF}_4$  NCs coded with respect to the upconversion emission color (Fig. 5). The charge micropattern used to create this assembly consisted of a  $1.5\ \mu\text{m}$  wide negatively charged question mark against a positively charged  $15\ \mu\text{m}$  square background (Fig. 5a), written on a  $100\ \text{nm}$  PMMA film, in a single step lasting about ten minutes. This pattern was then developed sequentially using (i) positively charged, green-upconverting  $\beta$ - $\text{NaYF}_4$ : $\text{Gd}^{3+}$ , $\text{Er}^{3+}$ , $\text{Yb}^{3+}$ / $\text{NaYF}_4$  core-shell NCs in water and (ii) quasi-neutral, blue-upconverting oleate stabilized  $\beta$ - $\text{NaYF}_4$ : $\text{Gd}^{3+}$ , $\text{Tm}^{3+}$ , $\text{Yb}^{3+}$ / $\text{NaYF}_4$  core-shell NCs in hexane. These two NCs were of similar sizes and both could be optically pumped using the same excitation source (980 nm), as each of them contained  $\text{Yb}^{3+}$  as the energy transfer agent. The excitation energy is absorbed predominantly by  $\text{Yb}^{3+}$  and then transferred in a step-wise fashion to  $\text{Er}^{3+}$  or  $\text{Tm}^{3+}$ , which upconverts this energy.<sup>1</sup> The total time taken for the two development steps is 2–3 minutes. The AFM topographical image of the pattern after the first development with the aqueous suspension (Fig. 5b) shows a monolayer of the positively charged NCs selectively grafted on the negatively charged question mark. Also found are some non-selectively bound NCs on the substrate. Such randomly bound NCs render such patterns unique and can be very useful features in anti-counterfeiting applications. Upon drying to remove solvent traces and subsequent development using the hexane suspension, the blue-upconverting NCs graft selectively, on the positively charged background of the substrate, forming a monolayer. This selectivity results from the inadequacy of the residual surface potential of the question marked pattern for a second NC layer grafting, through dielectrophoretic forces. The surface potential of the square background could be fine-tuned by AFM charge writing, to obtain a NC density similar to that of the question mark. This renders the question mark indistinguishable when observed by optical microscopy. Moreover, analysis of the AFM topographical image of the final assembly barely shows the borders of the question mark, which confirms that the information embedded in the pattern is concealed topographically (Fig. 5c).

This information can be subsequently retrieved by luminescence imaging. When observed under 980 nm NIR laser irradiation, the upconversion emissions from the two types of nanocrystals could be easily distinguished by using appropriate spectral filters to reveal the colors encoded into the pattern (green question mark against a blue background), as shown in Fig. 6.

The same principle can be used to construct a QR code with a covert message. Shown in Fig. 7a is the AFM topographical image of such a QR code, fabricated using two different upconverting NCs. The charge pattern used to generate this QR code (not shown) consisted of both negative and positive charges and was developed in the same fashion as described for the previous example. This  $40\ \mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m}$  QR code contains a number constructed with green upconverting particles. This



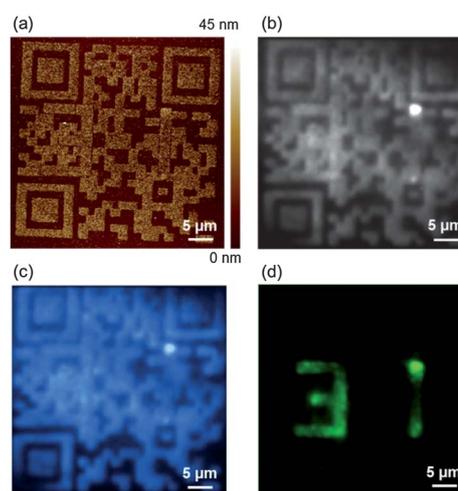
**Fig. 5** A binary NC assembly of two types of  $\beta$ - $\text{NaYF}_4$  NCs by a sequential development strategy: (a) KFM surface potential image of a charge pattern consisting of a negatively charged question mark against a positively charged background; (b) AFM topographical image obtained after the first immersion in an aqueous suspension of positively charged, green-upconverting  $\beta$ - $\text{NaYF}_4$ : $\text{Gd}^{3+}$ , $\text{Er}^{3+}$ , $\text{Yb}^{3+}$ / $\text{NaYF}_4$  core-shell NCs and (c) after the second immersion in a hexane suspension of quasi-neutral, blue-upconverting oleate stabilized  $\beta$ - $\text{NaYF}_4$ : $\text{Gd}^{3+}$ , $\text{Tm}^{3+}$ , $\text{Yb}^{3+}$ / $\text{NaYF}_4$  core-shell NCs. Note that the question mark is barely visible after the second development.



**Fig. 6** Photoluminescence mapping of the binary NC assembly shown in Fig. 5c and the corresponding spectra (shown below): the left panel shows the blue (485 nm) PL observed for the background when the light is passed through a 500 nm short pass filter and the right panel shows the green (545 nm) PL of the question mark when the light is passed through 530 nm long pass and 650 nm short pass filters.

number is illegible by optical microscopy or AFM, owing to similar density of NCs over the entire QR code. When the total upconversion luminescence (Fig. 7b) or the blue PL (Fig. 7c) is mapped, the entire QR code is visible, while the number is still hidden. The number “31” reveals itself only when the green light is isolated using appropriate spectral filters (Fig. 7d). Thus, multiple security elements can be deftly incorporated within a micron sized QR code in a time-effective fashion, using nanoxerography.

Furthermore, the enlarged bright field optical microscopy images or the AFM topographical images of the QR codes can be readily scanned by a smartphone using standard QR code scanning applications. The two examples of micrometric QR codes clearly demonstrate the versatility offered by the nanoxerography technique to readily generate security microtags and also to augment their security level by incorporating additional covert elements within the codes, without compromising their legibility.



**Fig. 7** (a) AFM topographical image of a  $40 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$  QR code made of a binary NC assembly consisting of (i) green-upconverting  $\beta$ - $\text{NaYF}_4$ : $\text{Gd}^{3+}$ , $\text{Er}^{3+}$ , $\text{Yb}^{3+}$ / $\text{NaYF}_4$  NCs and (ii) blue-upconverting  $\beta$ - $\text{NaYF}_4$ : $\text{Gd}^{3+}$ , $\text{Tm}^{3+}$ , $\text{Yb}^{3+}$ / $\text{NaYF}_4$  NCs; (b) total upconversion photoluminescence mapping of this QR code; (c) blue (485 nm) upconversion PL mapping after passing the light through a 500 nm short pass filter and (d) the number “31” hidden within the QR code is revealed in green (545 nm), only when the PL light is passed through 530 nm long pass and 650 nm short pass filters.

## Conclusion

The potential of AFM nanoxerography to generate 3D close-packed assemblies of upconverting  $\beta$ - $\text{NaYF}_4$  nanocrystals, and binary assemblies consisting of two different types of NCs on surfaces, in a span of a few seconds to a few minutes, is presented.

Assembling  $\beta$ - $\text{NaYF}_4$  NCs into a multilayered pattern requires high surface potential of the charge patterns, high colloidal nanocrystal concentration and a nonpolar dispersing solvent. It also appears that the nanocrystals need to be highly polarizable and electrostatically neutral.

Binary NC assemblies were obtained using substrates patterned with both positive and negative charges and sequential development with suspensions of  $\text{NaYF}_4$  NCs of different charge and upconversion luminescence.

The versatility of AFM nanoxerography makes it an excellent process for the fabrication of NC microtags encoded in terms of (i) geometry, (ii) NC type, (iii) luminescence color, and (iv) intensity, providing multiple variable security elements. This was demonstrated by generating a QR code with features of different thicknesses and a QR code made up of two types of NCs and containing a covert message, which could be read only through upconversion luminescence mapping. Furthermore, the NCs bound non-specifically to the substrate in a random fashion, in the vicinity of the patterns, can act as unique marking elements, further enhancing the security of the microtags.

Finally, it is worth noting that it is possible to scale up the nanoxerography process through parallel charge writing processes,<sup>24–26</sup> thus rendering it viable for large scale production of microtags or other types of architectures.

## Acknowledgements

This work was supported by the French National Agency (ANR) in the framework of its program, “Emergence” (ElecNanoPrint project no ANR-2011-EMMA-015-01). Benoît Viallet is thanked for scanning electron microscopy images.

## Notes and references

- 1 M. Haase and H. Schäfer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 5808.
- 2 F. Auzel, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 139.
- 3 S. Wu, G. Han, D. J. Milliron, S. Aloni, V. Altoe, D. V. Talapin, B. E. Cohen and P. J. Schuck, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2009, **106**, 10917.
- 4 T. Sandrock, H. Scheife, E. Heumann and G. Huber, *Opt. Lett.*, 1997, **22**, 808.
- 5 L. H. Fischer, G. S. Harms and O. S. Wolfbeis, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 4546.
- 6 F. Zhang, R. C. Haushalter, R. W. Haushalter, Y. Shi, Y. Zhang, K. Ding, D. Zhao and G. D. Stucky, *Small*, 2011, **7**, 1972.
- 7 J. M. Meruga, W. M. Cross, P. S. May, Z. Luu, G. A. Crawford and J. J. Kellar, *Nanotechnology*, 2012, **23**, 395201.
- 8 Y. Liu, K. Ai and L. Lu, *Nanoscale*, 2011, **3**, 4804.
- 9 E. Downing, L. Hesselink, J. Ralston and R. Macfarlane, *Science*, 1996, **273**, 1185.
- 10 H.-P. Ho, W.-W. Wong, S.-Y. Wu, K.-C. Lo, Y. Chan, W.-W. Lam and E. E. Y. Pun, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, 2002, **41**, 641.
- 11 H.-Q. Wang, M. Batentschuk, A. Osvet, L. Pinna and C. J. Brabec, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 2675.
- 12 A. Shalav, B. S. Richards, T. Trupke, K. W. Krämer and H. U. Güdel, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **86**, 013505.
- 13 M. Brownell, *SPIE Newsroom*, 2001, DOI: 10.1117/2.5200109.0001.
- 14 T. Blumenthal, J. Meruga, P. S. May, J. Kellar, W. Cross, K. Ankireddy, S. Vunnam and Q. N. Luu, *Nanotechnology*, 2012, **23**, 185305.
- 15 H.-Y. Si, D. Yuan, J.-S. Chen, G.-M. Chow and H.-L. Zhang, *J. Colloid Interface Sci.*, 2011, **353**, 569.
- 16 W. J. Kim, M. Nyk and P. N. Prasad, *Nanotechnology*, 2009, **20**, 185301.
- 17 F. Zhang, Y. Deng, Y. Shi, R. Zhang and D. Zhao, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 3895.
- 18 T. J. Mullen, M. Zhang, W. Feng, R. J. El-khoury, L.-D. Sun, C.-H. Yan, T. E. Patten and G.-Y. Liu, *ACS Nano*, 2011, **5**, 6539.
- 19 H. O. Jacobs, S. A. Campbell and M. G. Steward, *Adv. Mater.*, 2002, **14**, 1553.
- 20 H. Fudouzi, M. Kobayashi and N. Shinya, *J. Nanopart. Res.*, 2001, **3**, 193.
- 21 M. Kolíbal, M. Konečný, F. Ligmajer, D. Škoda, T. Vystavěl, J. Zlámal, P. Varga and T. Šíkola, *ACS Nano*, 2012, **6**, 10098.
- 22 P. Mesquida and A. Stemmer, *Adv. Mater.*, 2001, **13**, 1395.
- 23 E. Palleau, N. M. Sangeetha, G. Viau, J.-D. Marty and L. Ressier, *ACS Nano*, 2011, **5**, 4228.
- 24 L. Ressier, E. Palleau and S. Behar, *Nanotechnology*, 2012, **23**, 255302.
- 25 H. O. Jacobs and G. M. Whitesides, *Science*, 2001, **291**, 1763.
- 26 C. R. Barry, J. Gu and H. O. Jacobs, *Nano Lett.*, 2005, **5**, 2078.
- 27 S.-D. Tzeng, K.-J. Lin, J.-C. Hu, L.-J. Chen and S. Gwo, *Adv. Mater.*, 2006, **18**, 1147.
- 28 E. Palleau, N. M. Sangeetha and L. Ressier, *Nanotechnology*, 2011, **22**, 325603.
- 29 H.-S. Qian and Y. Zhang, *Langmuir*, 2008, **24**, 12123.
- 30 F. Wang, R. Deng, J. Wang, Q. Wang, Y. Han, H. Zhu, X. Chen and X. Liu, *Nat. Mater.*, 2011, **10**, 968.
- 31 N. Bogdan, F. Vetrone, G. A. Ozin and J. A. Capobianco, *Nano Lett.*, 2011, **11**, 835.
- 32 N. J. J. Johnson, A. Korinek, C. Dong and F. C. J. M. van Veggel, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 11068.



# Stimuli-responsive gold nanohybrids: chemical synthesis and electrostatic directed assembly on surfaces by AFM nanoxerography

Stéphane Lemonier · Pierre Moutet · Wissam Moussa ·  
Mathias Destarac · Laurence Ressler ·  
Jean-Daniel Marty

Published online: 13 November 2013

© The Author(s) 2013. This article is published with open access at SpringerLink.com

**Abstract** Stimuli-responsive nanohybrids based on gold nanoparticles coated with poly(acrylic acid) were synthesized. Their intrinsic properties (i.e., zeta potential and hydrodynamic diameter) were easily adjusted through the control of pH. This allows modulating the intensity of the electrophoretic forces exerted by charge patterns on the nanohybrids during the development step in AFM nanoxerography and controlling the directed assembly of nanohybrids onto charged patterns.

**Keywords** Nanohybrids · AFM nanoxerography · pH responsive · Directed assembly

## Introduction

In recent years, there has been a considerable interest in the development of metal- and semiconductor-based colloidal nanoparticles (NPs). This interest arises first from their unique optical, electronic, and catalytic properties and also because nanometer-sized structures are appropriate for interfacing with

biomacromolecules (proteins, DNA...) and probing intracellular environments [1]. These inorganic nanoparticles are usually coated with an organic or inorganic layer that provides solubility, long-term colloidal stability, and functionalization. These coated NPs, also called “nanohybrids”, adopt some characteristics from the components that compose them; synergistic effects can also produce properties not present in any of the parts. Hence, a tremendous amount of studies has been performed, either to control the size and shape of the inorganic core and/or to choose the chemical structure of the stabilizing ligand shell. This allows tailoring NPs with specific properties for applications based on electron transfer (electronics, catalysis, electrochemistry, photochemistry) or lock–key interaction (recognition, sensorial operations,...) [2]. Among them, those which are able to respond to an external stimulus are referred to as “stimuli responsive.” Different kinds of stimuli have been described in the literature: (1) physical stimuli: temperature, ionic strength, polarity of solvent, photochemical irradiation, electric or magnetic field, mechanical stress,...; (2) chemical stimuli: pH, specific complexation of ions, redox reactions,...; and (3) biochemical stimuli: DNA hybridization, enzyme/substrate complexes... These responses are manifested as dramatic changes in the material properties, dimensions, structure, and interactions and may lead to their rearrangement or changes in their aggregation state. This could be taken in good account in an increasing number of applications. For instance, catalytic activity of nanohybrids dispersed in solution can be controlled by applying such a stimulus in order to induce either a change in the organic shell diffusion properties of the nanohybrids or a reversible aggregation useful for the recovering of the catalyst [3]. In biological applications, external stimuli allowed for instance the control of drug delivery for small drugs encapsulated inside those nanohybrids [1].

Additionally, during the past decade, a fascinating new challenge involving the spatially controlled arrangement of

---

**Electronic supplementary material** The online version of this article (doi:10.1007/s13404-013-0114-9) contains supplementary material, which is available to authorized users.

---

S. Lemonier · W. Moussa · J.-D. Marty (✉)  
Laboratoire IMRCP, CNRS UMR 5623, Université de Toulouse,  
118, route de Narbonne, 31062 Toulouse, France  
e-mail: marty@chimie.ups-tlse.fr

P. Moutet · L. Ressler (✉)  
LPCNO, INSA-UPS-CNRS, Université de Toulouse, 135 avenue de  
Ranguel, 31077 Toulouse Cedex 4, France  
e-mail: laurence.ressler@insa-toulouse.fr

M. Destarac  
Laboratoire HFA, CNRS UMR 5069, Université de Toulouse, 118,  
route de Narbonne, 31062 Toulouse, France

NPs, into two- or three-dimensional architectures has emerged. Depending on their final structure, these assemblies exhibit many interesting optical, magnetic, or conducting properties, paving the way to novel materials and applications [4–6]. Until now, different approaches based on the use of self-assembled systems [7–10], template effect [11, 12], or application of an external field (magnetic, electric, rheological,...) have been used to reach such a goal [13–15]. However, in order to successfully exploit NP assembly in the many foreseen applications and to ensure efficient scaling-up, a high level of direction and control is required. This necessitates having access to technology allowing formation of nanohybrid building blocks with controlled morphology and properties and to a controlled assembling process. In that context, the use of stimuli-responsive systems could be of special interest either to facilitate the assembly process or to modify the spatial arrangement of the assembled nanohybrids [16]. For instance, Mirkin and colleagues have obtained temperature-controlled organization of gold NPs by modifying them with DNA strands [17, 18]. Liquid crystalline thermotropic or lyotropic hybrid materials whose organization strongly depends on temperature or concentration have been also extensively studied [19–22].

Since the pioneering work of G. Decher on the assembly of organic compounds of opposite charges [12], the use of ionic interactions to direct the assembly of hybrid systems has attracted much attention. Hence, we have previously demonstrated that gold NPs covered with anionic or cationic compounds can be selectively deposited on simple or complex pattern, bearing the opposite charge using AFM nanoxerography [3, 23]. We aim here to demonstrate and understand in which extent deposition of nanohybrids can be controlled by finely tuning the nanohybrid charge. For this, pH-responsive nanohybrids based on gold nanoparticles coated with poly(acrylic acid) (PAA) were synthesized. Fine adjustment of the zeta potential of these nanohybrids through pH was achieved to study the key parameters leading to the electrostatic directed assembly of gold nanohybrids on surfaces by AFM nanoxerography.

## Experimental section

**Reagents** Tetrachloroauric acid trihydrate ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), sodium citrate ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ), acrylic acid (99 %), and sodium hydroxide (NaOH) were purchased from Aldrich Fine Chemicals and were used without further purification. The *O*-ethyl-*S*-(1-methoxycarbonyl) ethyldithiocarbonate MADIX agent (Rhodixan A1) was obtained from Rhodia and used as received. The 4,4'-azobis(4-cyanovaleric acid) (ACVA) initiator (>98 %) was purchased from Janssen Chimica and recrystallized from ethanol before use. Absolute ethanol (AnalaR normapur VWR) was used as received. Using a Purite device, water was purified through a filter and ion exchange resin (resistivity  $\approx 16 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ ).

**Characterization of polymer samples** Average number molecular weights ( $M_n$ ) and dispersities ( $D$ ) were determined by size exclusion chromatography on an apparatus comprising a Varian ProStar 325 UV detector (dual wavelength analysis) and a Waters 410 refractive index detector, using two Shodex K-805L columns ( $8 \times 300 \text{ mm}$ ,  $13 \mu\text{m}$ ). For PAA, a  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{NaNO}_3$  aqueous solution containing 100 ppm of  $\text{NaN}_3$  was used as eluent, and the system was calibrated with narrow sodium poly(acrylate) standards ranging from 1,250 to  $193,800 \text{ g mol}^{-1}$ .  $^1\text{H NMR}$  spectra were recorded on a Bruker ARX 400 at 400.13 MHz.

Dynamic light scattering (DLS) and zeta potential measurements were carried out at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  with a Malvern Instrument Nano-ZS equipped with a He–Ne laser ( $\lambda = 633 \text{ nm}$ ). Samples were introduced into cells (pathway, 10 mm) after filtration through  $0.45\text{-}\mu\text{m}$  PTFE micro-filters. The correlation function was analyzed via the nonnegative least square (NNLS) algorithm to obtain the distribution of diffusion coefficients ( $D$ ) of the solutes, and then, the apparent equivalent hydrodynamic diameter ( $\langle D_h \rangle$ ) was determined using the Stokes–Einstein equation. Mean diameter values were obtained from three different runs. Standard deviations were evaluated from diameter distribution and were equal to 5 nm for all samples. For zeta potential measurements, zeta potential were extracted from mobility values using the Smoluchowski model.

**Transmission electron microscopy** A drop of the aqueous dispersions was placed on a carbon-coated copper transmission electron microscopy (TEM) grid and left to dry under air. For samples needing negative staining, the TEM grids were successively placed on a drop of the NP dispersion for 2 min, on a drop of an aqueous solution of uranyl acetate (2 wt%, 2 min), and finally, on a drop of distilled water, after which the grids were then air-dried before introduction into the electron microscope. The samples were observed with a HITACHI HU12 microscope operating at 70 kV. Size distribution was determined by manual counting on ca. 150 particles, using the WCIF Image J software.

**UV–visible spectroscopy measurements** An Analytik Jena diode array spectrometer (Specord 600) or a BMG Labtech diode array spectrometer (Spectrostar nano) equipped with a temperature control system was used for UV–visible absorption spectra recording (optical path length, 1 cm).

**Polymer synthesis** The typical procedure for synthesizing the RAFT/MADIX polymers of the study were as follows, with AA taken as an example: 7 mg of ACVA, 43 mg of Rhodixan A1, 5 g of acrylic acid, 4 g of ethanol, and 12.5 g of water were placed in a two-neck round-bottomed flask equipped with a magnetic stirrer and a reflux condenser. The solution was then degassed for 15 min by bubbling argon. It was then heated at  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  during 4 h, keeping a slow stream of argon in the

reactor. After this period of time, the solution was cooled down to ambient temperature, and the polymer was analyzed. AA conversion was >99 % ( $^1\text{H}$  NMR in  $\text{D}_2\text{O}$ ). Dispersity value was determined by size exclusion chromatography in water equal to 1.7.

**Formation of Au NPs with sodium citrate** Spherical gold nanoparticles were prepared according to the following procedure: to 2 mL of a  $1.10^{-2}\text{-mol L}^{-1}$   $\text{HAuCl}_4$  solution, 18 mL of distilled water was added [24]. This solution was boiled under stirring. Then 2 mL of a  $38.8 \cdot 10^{-3}\text{-mol L}^{-1}$  sodium citrate solution was added under reflux. The NP dispersion turned from yellow to dark, then red color in 10 min. The solution was then cooled down to room temperature.

**Coating of preformed NPs and modification of pH** Typically, for a final polymer concentration of  $5 \cdot 10^{-4}$  wt%, 0.75 mL of a  $10^{-3}$  wt% aqueous stock solution of PAA was added to 0.75 mL of aqueous gold NPs stock solution to yield coated NPs ( $[\text{Au}(0)]_{\text{final}}=4.5 \cdot 10^{-4}$  mol  $\text{L}^{-1}$ ). Nanohybrid dispersions were then centrifuged to remove excess of unbound organic species. Modification of pH values was performed by addition of small quantities of NaOH or HCl solutions.

**AFM nanoxerography** Charge writing was carried out into 100-nm thin films of 996,000 molecular weight poly(methyl methacrylate) (PMMA) spin-coated on *p*-doped ( $10^{16}$   $\text{cm}^{-3}$ ) silicon wafers. It was performed in air under ambient conditions, using a Multimode 8 atomic force microscope from Bruker. Charges were injected into the PMMA thin film by applying voltage pulses with an external generator to a conductive AFM tip. The *z*-feedback was adjusted to control the tip-sample distance during charge writing. The pulse length and the frequency of voltage pulses were fixed at 1 ms (long value compared to the cantilever oscillation period) and 50 Hz, respectively, while the pulse amplitude was fixed at  $\pm 80$  V. The tip velocity was fixed at 10  $\mu\text{m/s}$  for all experiments. These specific writing conditions were chosen regarding previous works because of their reliability and reproducibility, and this especially at such high voltages without tip and/or sample damaging [25]. Surface potential mappings of these charge patterns was carried out by the AFM-based electric technique of amplitude modulation Kelvin force microscopy (KFM), using a lift height of 20 nm and a scan rate of 0.5 Hz.

After charge writing, a two-stage development was performed [23]: a 30- $\mu\text{L}$  drop of colloidal dispersion with desired pH was deposited on charge patterns for 30 s. pH adaptation from the original pH 5 solution was performed only few seconds prior to the drop in order to prevent agglomeration of the gold nanohybrids. After a 30-s rinsing in pure ethanol, delicate drying of the samples was achieved using a nitrogen steam.

The resulting nanohybrid assemblies were characterized by AFM topographical observations in tapping mode.

## Results and discussion

### Polymer synthesis

The precise control of the macromolecular characteristics is essential to better understand the role of the polymer in NP stabilization and surface modification. In the last years, RAFT/MADIX polymerization appeared as a method of choice to prepare well-defined water-soluble polymers whose molecular weights can be predicted from reactants stoichiometry [2, 26]. Moreover, this technique is highly tolerant to functional groups usually present in hydrophilic monomers, and it can be carried out in water or polar solvents. PAA is a well-known pH-responsive polymer, which can be easily prepared by RAFT/MADIX. Thus, PAA with a low molecular weight was synthesized by RAFT/MADIX polymerization mediated by the *O*-ethyl-*S*-(1-methoxycarbonyl)ethyl dithiocarbonate MADIX agent (Rhodixan A1). The conditions of reactions were chosen so that the targeted  $M_n$  was 10,000  $\text{g mol}^{-1}$  [3]. Indeed, Schneider and Decher showed that the chain length is a crucial parameter for simultaneously avoiding flocculation while obtaining good rates of polyion deposition at the particle surface. Longer polymer chains will bridge and aggregate particles, whereas smaller ones will limit bridging flocculation [27]. Acrylic acid was polymerized in water at 70 °C with a minimum of ethanol to solubilize the hydrophobic Rhodixan A1, using 4'-azobis(4-cyanovaleric acid) as initiator. A monomer conversion greater than 99 % was achieved after 4 h of reaction. At this stage, the MADIX agent had fully reacted as shown by high-performance liquid chromatography (HPLC).

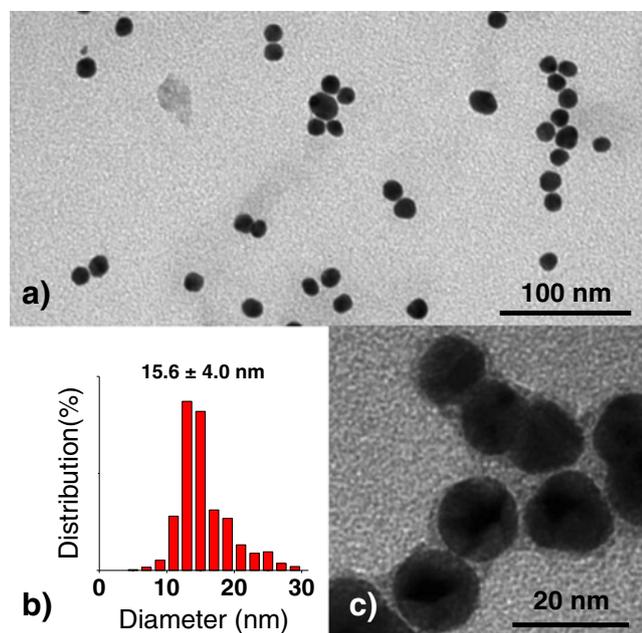
The  $M_n$  values of PAA estimated from SEC performed in DMF (with poly(methyl methacrylate) calibration) matched well those predetermined by the initial concentrations of both monomer and Rhodixan A1.

### Synthesis and characterization of Au NPs modified with PAA

Citrate-stabilized gold nanoparticles were obtained through the Turkevitch reaction and the reduction of a  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  by sodium citrate [24]. Figure 1a, b shows TEM images and corresponding particle size histogram of the synthesized NPs. The NPs were approximately spherical and well dispersed. The mean particle diameter was 15.6 nm with a standard deviation of 4.0 nm. The nanoparticle dispersions obtained via this procedure exhibited a broad surface plasmon resonance absorption band around 520 nm, resulting in a pink–red color of the solutions. Negatively charge citrate species at the surface

of the nanoparticles induced a short-term stability of the Au NPs in water. Moreover, addition of HCl on those NPs induced their irreversible aggregation. Therefore, in order to obtain NPs with a tunable zeta potential, those pristine NPs were subsequently covered with PAA (see “Experimental section”) using a “grafting to” approach. PAA have been often reported to act as efficient steric, electrostatic, and also electrosteric barriers against destabilization of aqueous dispersions of inorganic particles. Interaction of PAA with Au NPs was first evidenced by small changes in absorbance spectra. Indeed wavelength at maximum absorbance shifted from 522 for pristine Au NPs to 520 nm after modification with PAA polymer (see Figure S1 in electronic SUPPORTING INFORMATION). Moreover, Fig. 1c displays a typical image obtained after negative staining from Au@PAA<sub>10k</sub> dispersions. No bare NPs were observed. The nanohybrids clearly showed to have a core-shell morphology, the dark cores corresponding to the electron-dense Au atom embedded into a circular brighter thin polymer shell (lower than 2 nm in the dry state). The data collected confirm the adsorption of PAA on the surface of Au NPs. This adsorption may occur from interactions of either main carboxylic functions or dithiocarbonate terminal functions [2, 28].

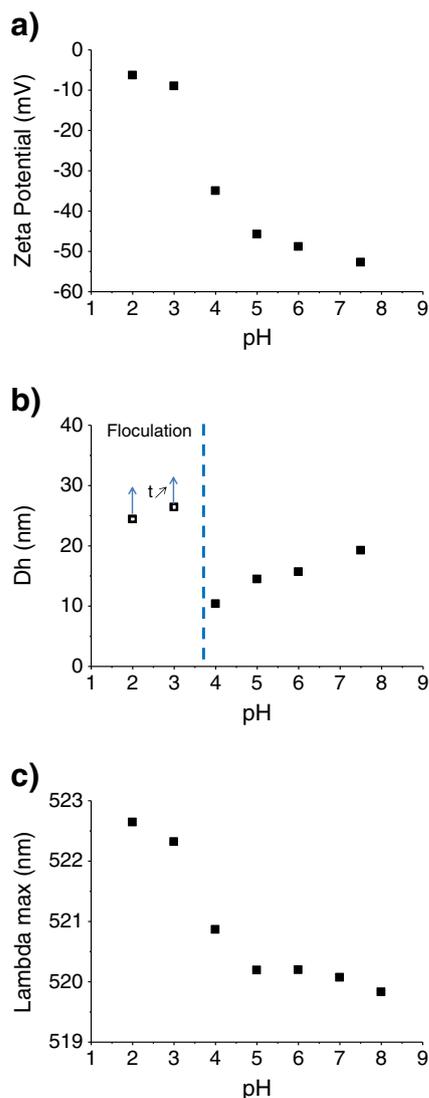
The modifications of properties induced by a change of pH were then studied. In solution, PAA has good solubility at high pH values; however, it has poor solubility and even collapses, entangling together to precipitate from solution at low pH values (pH<4) in its acidic form. Although PAA has been extensively used to stabilize Au NPs, its pH-induced properties



**Fig. 1** a TEM image and b corresponding mean diameter distribution of Au NPs obtained by the Turkevitch method ; c TEM image of Au NPs subsequently covered with PAA polymer and negatively stained

have not been thoroughly investigated [3]. When a PAA polymer layer is physically or chemically attached to the gold NP surface, not only a steric stability is acquired but also the properties of the Au NPs can be controlled to some extent in response to one of these small changes in the environmental parameters like pH. Due to their interaction with the inorganic surfaces, the mobility of PAA chains is restricted. For polymer segments close to the anchoring points, relatively higher energy input will be required to undergo transitions [2]. Nevertheless, far from the anchoring point, more space and free volume are available, providing energetically and spatially favorable conditions for rearrangement. Hence, any change of pH value will induce a modification of the ionic charges present on the surface of Au@PAA nanohybrids. The resulting modification of the hydrodynamic diameter and zeta potential of Au@PAA nanohybrids as a function of pH is depicted in Fig. 2a, b. At pH 2, nanohybrids have a zeta potential equal to  $-5 \pm 2$  mV. Increasing the pH value up to 7.5 induces a decrease in zeta potential to  $-55 \pm 2$  mV due to the deprotonation of the carboxylic groups of PAA. However, complete ionization on polyelectrolytes is certainly difficult to reach due to electrostatic effects exerted by other adjacent ionized groups, especially when considering this adsorbed polymer systems. We then studied the evolution of hydrodynamic diameter as a function of pH value. For pH values above 4, the hydrodynamic diameter was mainly affected by hybridization level of the nanohybrids. Hence, at pH 4.5, a hydrodynamic diameter of, i.e.,  $13 \pm 5$  nm was observed in good agreement with the expected values from structural parameters of the nanohybrids. Upon ionization, the coiled chains extended responding to the electrostatic repulsions of the generated negative charges. As a result, the hydrodynamic diameter of nanohybrids slightly increased (up to 20 nm) at higher pH values. For low pH values (pH<4), NPs were covered by PAA in its carboxylic form. The lowering of repulsive interactions and the possibility of hydrogen bonding induced the formation of larger aggregates, which ultimately results in complete flocculation–decantation of the nanohybrids after a few hours. In order to avoid agglomeration of the gold nanohybrids during AFM nanoxerography (see “AFM nanoxerography”), pH adaptation from an original pH 5 solution was performed only few seconds prior to the nanohybrid assembly. In addition, the chemical modifications of the polymer shell resulted in the modification of the spectral properties of the nanohybrids as clearly observed in the UV–visible spectra. Apart from a decrease in intensity with time for low pH values (pH<3, see Figure S1 in electronic SUPPORTING INFORMATION), a slight decrease of lambda<sub>max</sub> was also observed by decreasing pH (Fig. 2c). Those nanohybrids were easily redispersed by increasing the pH to its initial value.

Thus, those nanohybrids present a negative effective surface charge that could be easily adjusted by controlling the pH value of the colloidal aqueous dispersion.



**Fig. 2** Variation of zeta potential (a), hydrodynamic diameter Dh (b), and lambda max (c) as a function of pH for Au@PAA<sub>10k</sub> nanohybrids ([Au(0)] =  $4.5 \cdot 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>, [polymer] =  $5 \cdot 10^{-4}$  wt%)

### AFM nanoxerography

Over the past few years, nanoxerography by atomic force microscopy (AFM) has emerged as a versatile method for colloid assembly, directly from the bulk liquid phase onto solid templates [3, 23, 29–32]. This technique is a nanoscale adaptation of the industrial printing process of xerography. It uses the strong electric fields generated by charge patterns written into electret thin films to trap any charged and/or polarizable colloidal nanoparticles via electrostatic interactions. It requires neither expensive clean-room nor vacuum equipment.

In this work, we used the protocol of AFM nanoxerography that we developed in a previous work [23] to assemble Au nanohybrids from their aqueous dispersions

(Fig. 3). The first step consists of writing charge patterns of desired polarity and geometry into a PMMA thin film through a polarized AFM tip. The second step consists of incubation of a drop of nanohybrid aqueous dispersion on the electrostatically patterned substrates followed by immersion into pure ethanol. The samples are finally dried under nitrogen flow in order to remove any traces of solvent.

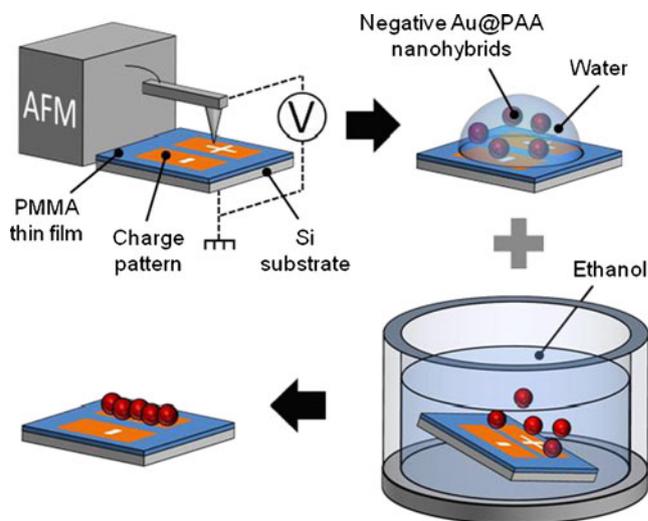
During this development step, two electrostatic forces, generated by the local electric field  $E$  created by charge patterns, act on the nanohybrids: the electrophoretic forces and the dielectrophoretic forces.

The electrophoretic forces describe the Coulomb interaction between the effective charge of the nanohybrids dispersed in solution and the electric field  $E$  generated by the charge patterns. They can be expressed by the Eq. (1):

$$F_{EP} = Q_{ef}E \quad (1)$$

where  $Q_{ef}$  is the effective charge of the nanohybrids dispersed in solution. These forces cause nanohybrids carrying an effective surface charge to be attracted toward the charge patterns of opposite polarity and repelled away from the charge patterns of same polarity. The dielectrophoretic forces arise from the interaction of the nonuniform electric  $E$  generated by the charge patterns and the dipole induced by  $E$  in the nanohybrids by distortion of the electrical double layer around them. For a spherical nanohybrid of radius  $R$ , in a suspending solvent with a relative permittivity  $\epsilon_s$ , the dielectrophoretic forces can be expressed by the Eq. (2) [33]:

$$F_{DEP} = 2\pi R^3 \epsilon_s \epsilon_0 \text{Re}[K] \nabla E^2 \quad (2)$$



**Fig. 3** Principle of AFM nanoxerography

where  $\text{Re}[K]$  is the real part of the Clausius–Mossotti factor  $K$ , given by:

$$K = \frac{\varepsilon_{\text{NH}}^* - \varepsilon_{\text{S}}^*}{\varepsilon_{\text{NH}}^* + 2\varepsilon_{\text{S}}^*} \quad (3)$$

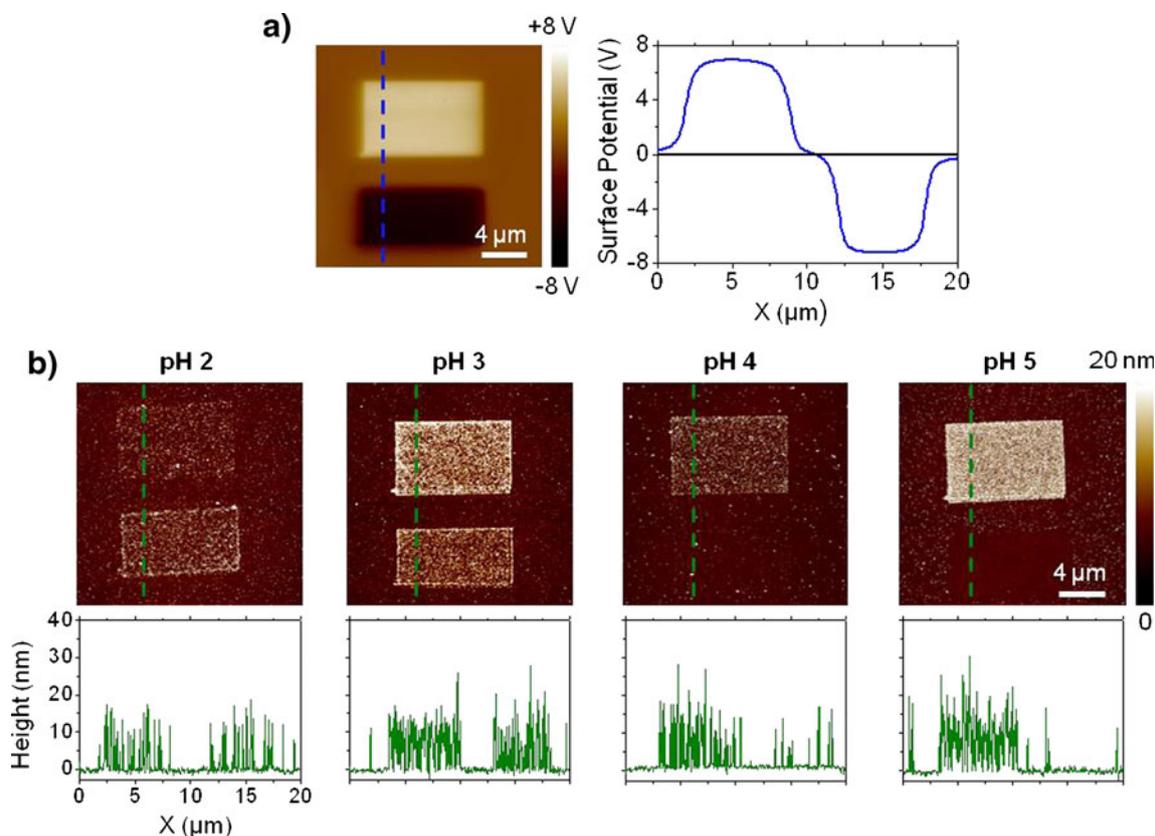
with  $\varepsilon_{\text{NH}}^*$  and  $\varepsilon_{\text{S}}^*$  the complex permittivities of the nanohybrids and the suspending solvent, respectively. The dielectrophoretic forces are independent of the effective charge of the nanohybrids. They cause nanohybrids which are more polarizable than their solvent to be attracted toward the charge patterns of both polarities.

Figure 4a presents a typical KFM image of two  $5 \times 10$ - $\mu\text{m}$  rectangular charge patterns of opposite polarity written by AFM in a 100-nm PMMA thin film. As shown on the KFM cross sections, their surface potential is about  $\pm 7$  V. Figure 2b shows typical AFM topographical images of the resulting directed assembly of gold nanohybrids on charge patterns similar to those presented in Fig. 2a, for various pH of the colloidal dispersions.

At pH 5, these observations revealed that gold nanohybrids were massively grafted on the positively charged rectangle

into a compact monolayer and strongly repelled from the negative one (a depletion zone is observed on the negatively charged pattern). In this case, the nanohybrids, presenting a strong negative zeta potential of ( $-50$  mV) (Fig. 4b), were driven by the predominant electrophoretic forces. These forces attracted the negatively charged nanohybrids toward the charge pattern of opposite polarity and repelled them from the charge pattern of same polarity. The dielectrophoretic forces, attractive for charge patterns of both polarities since the nanohybrids are more polarizable than the aqueous solvent, were weak compared to the electrophoretic forces. They contributed for a small part to the directed assembly of nanohybrids on the positive pattern but were not sufficient to counterbalance the repulsive electrophoretic forces on the negative charge pattern.

At pH 4, nanohybrids were selectively assembled on the positive rectangle with a lower density, without any repulsion by the negative one. In that case, the combination of the attractive electrophoretic and dielectrophoretic forces on nanohybrids resulted in their directed assembly on the positive pattern, even if the electrophoretic forces were weaker than in the previous case due to the smaller zeta potential in absolute



**Fig. 4** **a** KFM surface potential image and associated section of rectangular charge patterns (the *bright pattern* is positively charged, the *dark one* is negatively charged) written by AFM in a 100-nm PMMA thin film, **b** AFM topographical images and associated sections of the resulting directed assembly of Au@PAA nanohybrids on charge patterns

similar to those presented in (a), for different pHs of the colloidal dispersions. N.B: from repeated experiments, the density of nanoparticles could not be regarded as significantly different on pattern of opposite charge at pH 2

value (−35 mV) of nanohybrids at this pH. However, the repulsive electrophoretic forces generated by the negative charge pattern were not strong enough in that case to overcome the attractive dielectrophoretic and nonselective forces acting on nanohybrids, resulting into a nonspecific absorption of nanohybrids on the negatively charged pattern.

At pH 3 and pH 2, selective assembly of nanohybrids occurred on both positive and negative charge patterns with similar nanohybrid density, indicating that the directed assembly of nanohybrids was only governed by the attractive dielectrophoresis forces. The effective charge of nanohybrids was too weak at these pH (zeta potential below −10 mV) to induce significant electrophoretic forces. For all pH, it is to note that the directed assemblies of gold nanohybrids were dense enough to be visible by optical microscopy. Very few particles were adsorbed outside the charge patterns.

These results clearly demonstrate that the fine tuning of the effective charge of Au@PAA nanohybrids through pH modulation of the colloidal dispersion allows controlling the intensity of the electrophoretic forces exerted by charge patterns on the nanohybrids during the development step. This offers the opportunity to drive the directed assembly of nanohybrids onto positively charged patterns only or on charge patterns of both polarities.

## Conclusion

Stimuli-responsive nanohybrids based on gold nanoparticles coated with PAA were synthesized. Their intrinsic properties (i.e., zeta potential and hydrodynamic diameter) were easily adjusted through the control of pH. This allows modulating the intensity of the electrophoretic forces exerted by charge patterns on the nanohybrids during the development step in AFM nanoxerography and controlling the directed assembly of nanohybrids onto charged patterns.

**Acknowledgments** The authors thank the CMEAB for TEM facilities and Juliette Fitremann and Etienne Palleau for fruitful discussions.

**Open Access** This article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License which permits any use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author(s) and the source are credited.

## References

- Beija M, Salvayre R, Lauth-de Viguier N, Marty JD (2012) Colloidal systems for drug delivery: from design to therapy. *Trends Biotechnol* 30(9):485–496. doi:10.1016/j.tibtech.2012.04.008
- Beija M, Marty JD, Destarac M (2011) RAFT/MADIX polymers for the preparation of polymer/inorganic nanohybrids. *Prog Polym Sci* 36(7):845–886. doi:10.1016/j.progpolymsci.2011.01.002
- Beija M, Palleau E, Sistach S, Zhao XG, Ressler L, Mingotaud C, Destarac M, Marty JD (2010) Control of the catalytic properties and directed assembly on surfaces of MADIX/RAFT polymer-coated gold nanoparticles by tuning polymeric shell charge. *J Mater Chem* 20(42):9433–9442. doi:10.1039/c0jm01781g
- Cheon J, Park JI, Choi JS, Jun YW, Kim S, Kim MG, Kim YM, Kim YJ (2006) Magnetic superlattices and their nanoscale phase transition effects. *Proc Natl Acad Sci U S A* 103(9):3023–3027. doi:10.1073/pnas.0508877103
- Collier CP, Vossmeier T, Heath JR (1998) Nanocrystal superlattices. *Annu Rev Phys Chem* 49:371–404. doi:10.1146/annurev.physchem.49.1.371
- Zhuang JQ, Shaller AD, Lynch J, Wu HM, Chen O, Li ADQ, Cao YC (2009) Cylindrical superparticles from semiconductor nanorods. *J Am Chem Soc* 131(17):6084. doi:10.1021/ja9015183
- Klein J, Kumacheva E, Mahalu D, Perahia D, Fetters LJ (1994) Reduction of frictional forces between solid-surfaces bearing polymer brushes. *Nature* 370(6491):634–636. doi:10.1038/370634a0
- McMillan RA, Paavola CD, Howard J, Chan SL, Zaluzec NJ, Trent JD (2002) Ordered nanoparticle arrays formed on engineered chaperonin protein templates. *Nat Mater* 1(4):247–252. doi:10.1038/nmat775
- Nie ZH, Fava D, Kumacheva E, Zou S, Walker GC, Rubinstein M (2007) Self-assembly of metal-polymer analogues of amphiphilic triblock copolymers. *Nat Mater* 6(8):609–614. doi:10.1038/nmat1954
- Park S, Lim JH, Chung SW, Mirkin CA (2004) Self-assembly of mesoscopic metal-polymer amphiphiles. *Science* 303(5656):348–351. doi:10.1126/science.1093276
- Gavioli L, Cavaliere E, Agnoli S, Barcaro G, Fortunelli A, Granozzi G (2011) Template-assisted assembly of transition metal nanoparticles on oxide ultrathin films. *Prog Surf Sci* 86(3–4):59–81. doi:10.1016/j.progsurf.2011.02.001
- Decher G (1997) Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites. *Science* 277(5330):1232–1237. doi:10.1126/science.277.5330.1232
- Gao Y, Tang ZY (2011) Design and application of inorganic nanoparticle superstructures: current status and future challenges. *Small* 7(15):2133–2146. doi:10.1002/sml.201100474
- Mann S (2009) Self-assembly and transformation of hybrid nano-objects and nanostructures under equilibrium and non-equilibrium conditions. *Nat Mater* 8(10):781–792. doi:10.1038/nmat2496
- Min YJ, Akbulut M, Kristiansen K, Golan Y, Israelachvili J (2008) The role of interparticle and external forces in nanoparticle assembly. *Nat Mater* 7(7):527–538. doi:10.1038/nmat2206
- Karg M, Hellweg T, Mulvaney P (2011) Self-assembly of tunable nanocrystal superlattices using poly-(NIPAM) spacers. *Adv Funct Mater* 21(24):4668–4676. doi:10.1002/adfm.201101115
- Macfarlane RJ, Lee B, Jones MR, Harris N, Schatz GC, Mirkin CA (2011) Nanoparticle superlattice engineering with DNA. *Science* 334(6053):204–208. doi:10.1126/science.1210493
- Rosi NL, Mirkin CA (2005) Nanostructures in biodiagnostics. *Chem Rev* 105(4):1547–1562. doi:10.1021/cr030067f
- Hegmann T, Qi H, Marx VM (2007) Nanoparticles in liquid crystals: synthesis, self-assembly, defect formation and potential applications. *J Inorg Organomet Polym Mater* 17(3):483–508. doi:10.1007/s10904-007-9140-5
- Mitov M, Bourgerette C, de Guerville F (2004) Fingerprint patterning of solid nanoparticles embedded in a cholesteric liquid crystal. *J Physics-Condens Mat* 16(19):S1981–S1988. doi:10.1088/0953-8984/16/19/010
- Saliba S, Davidson P, Imperor-Clerc M, Mingotaud C, Kahn ML, Marty JD (2011) Facile direct synthesis of ZnO nanoparticles within lyotropic liquid crystals: towards organized hybrid materials. *J Mater Chem* 21(45):18191–18194. doi:10.1039/c1jm13253a

22. Saliba S, Mingotaud C, Kahn ML, Marty JD (2013) Liquid crystalline thermotropic and lyotropic nanohybrids. *Nanoscale* 5(15):6641–6. doi:[10.1039/C3NR01175E](https://doi.org/10.1039/C3NR01175E)
23. Palleau E, Sangeetha NM, Viau G, Marty JD, Ressler L (2011) Coulomb force directed single and binary assembly of nanoparticles from aqueous dispersions by AFM nanoxerography. *ACS Nano* 5(5):4228–4235. doi:[10.1021/nn2011893](https://doi.org/10.1021/nn2011893)
24. Rahme K, Gauffre F, Marty JD, Payre B, Mingotaud C (2007) A systematic study of the stabilization in water of gold nanoparticles by poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) triblock copolymers. *J Phys Chem C* 111(20):7273–7279. doi:[10.1021/jp070274+](https://doi.org/10.1021/jp070274+)
25. Ressler L, Le Nader V (2008) Electrostatic nanopatterning of PMMA by AFM charge writing for directed nano-assembly. *Nanotechnology* 19(13):135301. doi:[10.1088/0957-4484/19/13/135301](https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/13/135301)
26. Boyer C, Stenzel MH, Davis TP (2011) Building nanostructures using RAFT polymerization. *J Polym Sci Polym Chem* 49(3):551–595. doi:[10.1002/pola.24482](https://doi.org/10.1002/pola.24482)
27. Schneider G, Decher G (2008) Functional core/shell nanoparticles via layer-by-layer assembly. investigation of the experimental parameters for controlling particle aggregation and for enhancing dispersion stability. *Langmuir* 24(5):1778–1789. doi:[10.1021/la7021837](https://doi.org/10.1021/la7021837)
28. Glaria A, Beija M, Bordes R, Destarac M, Marty JD (2013) Understanding the role of  $\omega$ -end groups and molecular weight in the interaction of PNIPAM with gold surfaces. *Chem Mater* 25:1465–2004. doi:[10.1021/cm400480p](https://doi.org/10.1021/cm400480p)
29. Palleau E, Sangeetha NM, Ressler L (2011) Quantification of the electrostatic forces involved in the directed assembly of colloidal nanoparticles by AFM nanoxerography. *Nanotechnology* 22(32):325603. doi:[10.1088/0957-4484/22/32/325603](https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/32/325603)
30. Ressler L, Palleau E, Garcia C, Viau G, Viallet B (2009) How to control AFM nanoxerography for the templated monolayered assembly of 2 nm colloidal gold nanoparticles. *Ieee T Nanotechnol* 8(4):487–491. doi:[10.1109/tnano.2009.2016089](https://doi.org/10.1109/tnano.2009.2016089)
31. Seemann L, Stemmer A, Naujoks N (2007) Selective deposition of functionalized nano-objects by nanoxerography. *Microelectron Eng* 84(5–8):1423–1426. doi:[10.1016/j.mee.2007.01.108](https://doi.org/10.1016/j.mee.2007.01.108)
32. Tzeng SD, Lin KJ, Hu JC, Chen LJ, Gwo S (2006) Templated self-assembly of colloidal nanoparticles controlled by electrostatic nanopatterning on a Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si electret. *Adv Mater* 18(9):1147. doi:[10.1002/adma.200501542](https://doi.org/10.1002/adma.200501542)
33. Jones TB (1995) *Electromechanics of particles*. Cambridge University Press, Cambridge



# Dynamics of Dielectrophoretic-Force-Directed Assembly of NaYF<sub>4</sub> Colloidal Nanocrystals into Tunable Multilayered Micropatterns

Pierre Moutet,<sup>†</sup> Pierre Deram,<sup>†,‡</sup> Neralagatta M. Sangeetha,<sup>†</sup> and Laurence Ressier<sup>\*,†</sup>

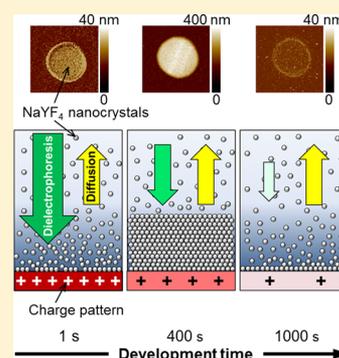
<sup>†</sup>Université de Toulouse, LPCNO, INSA-CNRS-UPS, 135 avenue de Rangueil, Toulouse 31077, France

<sup>‡</sup>Nanolike, 10 avenue de l'Europe, Ramonville Saint Agne 31520, France

**S** Supporting Information

**ABSTRACT:** The dynamics of dielectrophoretic-force-directed assembly of polarizable colloidal upconverting  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> nanocrystals into tunable multilayers on charge micropatterns written by atomic force microscopy is investigated. Multilayered nanocrystal assembly by this nanoxerography process occurs in two phases. During the first phase typically lasting a few minutes, the nanocrystal assemblies grow up to a maximum thickness under the influence of strong dielectrophoretic forces exerted by the charge patterns. Subsequently, the nanocrystals start to diffuse back into the solvent, leaving a single layer attached to the charge patterns. A theoretical model based on the Fokker–Planck equation is formulated to describe this dynamics involving an interplay of diffusive and dielectrophoretic forces. Being in good agreement with the experimental results, this approach may be reliably extended to simulate the directed assembly of other types of polarizable colloids from liquid phase by nanoxerography.

**SECTION:** Physical Processes in Nanomaterials and Nanostructures



Directed assembly of colloidal nano-objects from their suspension onto predefined areas of solid substrates in a controlled fashion is a critical step in both the fine characterization of their nanoscale properties and the fabrication of functional devices. Various techniques such as inkjet printing,<sup>1</sup> dip-pen lithography,<sup>2</sup> transfer-printing,<sup>3</sup> or convective self-assembly<sup>4</sup> are being developed to achieve this. Among these, nanoxerography has emerged as a rapid, versatile process to assemble colloidal nano-objects into well-defined patterns on surfaces.<sup>5–12</sup>

Nanoxerography involves electrostatic trapping of colloidal charged or polarizable nanoparticles onto charge patterns written by atomic force microscopy (AFM),<sup>5–8</sup> ion beam,<sup>11</sup> or electron beam<sup>12</sup> on thin layers of electret. It is one of the quickest of all directed nanoparticle assembly approaches, typically accomplished in a few minutes. For large-scale production, the charge patterns can be written by parallel methods such as electrical microcontact printing<sup>9</sup> or electrical nanoimprint lithography.<sup>10</sup> Of the various charge writing methods, AFM is particularly advantageous because both positive and negative charge patterns can be written in a single run with a great flexibility on the pattern geometry. Selective grafting of charged or polarizable colloids onto charge patterns by nanoxerography is induced by electrophoretic<sup>13</sup> or dielectrophoretic<sup>14</sup> forces, respectively. Apart from single nanoparticle assembly, very complex colloidal architectures, including binary and 3D microstructural assemblies, can be fabricated using AFM nanoxerography.<sup>8,15</sup> However, despite a fine experimental control over the process, there is only a limited understanding of the dynamics of colloidal assembly on charge patterns.

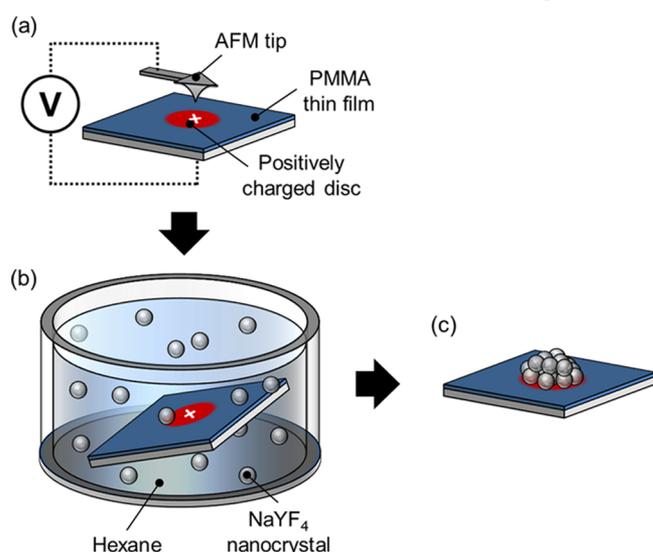
This article describes the experimental observations on the dynamics of the assembly of upconverting  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup> nanocrystals (NCs) into multilayered micropatterns by AFM nanoxerography. A theoretical model is then proposed to describe the evolution of the bulk and interfacial concentration of these polarizable colloidal NCs under the influence of the electric field generated by charge patterns in order to provide a better understanding of the general dynamics of directed assembly of such dielectric NCs on surfaces by nanoxerography.

*Directed Assembly of Colloidal NaYF<sub>4</sub> Nanocrystals on Surfaces by AFM Nanoxerography.* Recent studies from our group have shown that the multilayered directed assembly of colloidal NaYF<sub>4</sub> NCs onto charge patterns by AFM nanoxerography could be tuned by varying either the NC concentration or the surface potentials of the charge patterns.<sup>15</sup> To understand the dynamics of this colloidal assembly, we did a reassessment under carefully chosen experimental conditions. Scheme 1 presents the two-step protocol of AFM nanoxerography used for this. In the first step, a 5  $\mu$ m diameter positively charged disc was written on a 100 nm thin layer of poly(methyl methacrylate) (PMMA) spin-coated on 1 cm<sup>2</sup> p-doped silicon substrate. In the second step, the charge pattern was immersed in a suspension of upconverting NaYF<sub>4</sub> NCs. After development, the substrate was removed from the colloidal suspension and air-dried. During the development step, the polarizable NaYF<sub>4</sub> NCs got trapped onto the charge pattern through dielectrophoretic forces, as already demonstrated in our

Received: July 4, 2014

Accepted: August 11, 2014

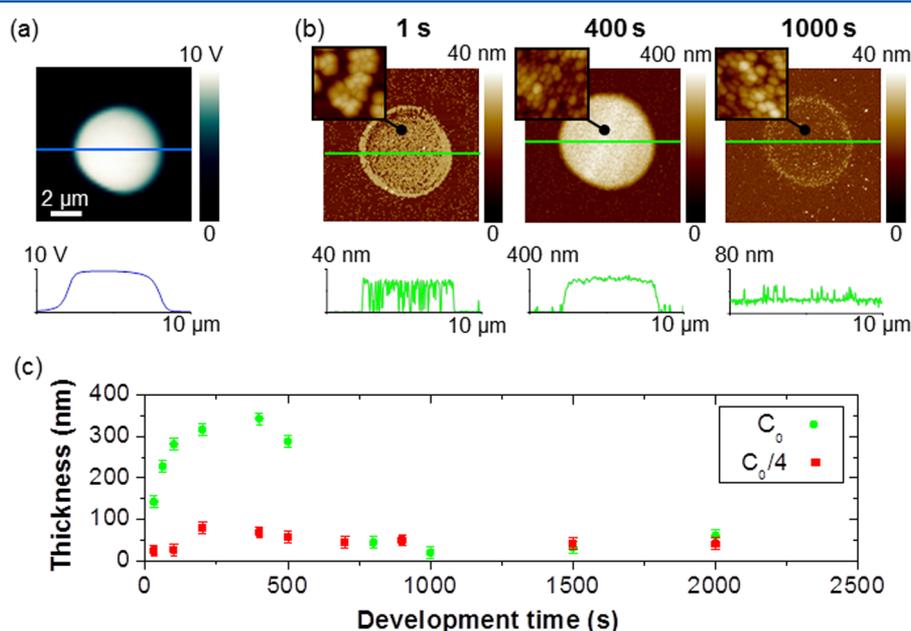
Published: August 21, 2014

**Scheme 1. Process of Directed Assembly of  $\beta$ - $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  Nanocrystals by AFM Nanoxerography<sup>a</sup>**


<sup>a</sup>(a) AFM charge writing of a positively charged disc on a 100 nm thick PMMA film, (b) development by immersion in a suspension of  $\beta$ - $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  nanocrystals in hexane, and (c) resulting directed nanocrystal assembly on the charged disc after air-drying.

previous work. Note that these NCs also assemble on negatively charged patterns in the same way, which attests their neutrality.<sup>15</sup> For the sake of simplicity, only the results of NC assembly on positively charged patterns are presented in this study. Additionally, whereas the development time was fixed at 30 s in our previous work, an expanded range between 1 and 2000 s was used in this study.

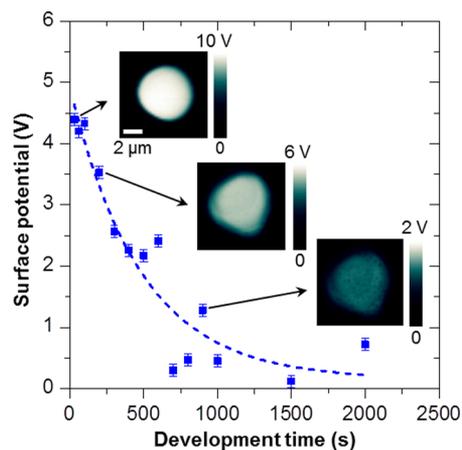
Figure 1 shows the impact of development time on the thickness of the final NC assembly for charge patterns of fixed maximum surface potential and an infinite reservoir of NCs. Kelvin force microscopy (KFM) observations show that a 5  $\mu\text{m}$  diameter charged disc written by AFM with +80 V voltage pulses presents a surface potential of +9.5 V (Figure 1a). AFM topographical images of the  $\text{NaYF}_4$  NCs assembled on similar strongly charged discs, after immersion in their hexane suspension ( $C_0 = 1.2 \times 10^{12}$  NCs/mL) for 1, 400, and 1000 s (Figure 1b), reveal that the NCs are selectively grafted on the charged disc within a second of immersion, emphasizing an extremely rapid electrostatic trapping of the NCs. After 400 s, a multilayered assembly of close-packed NCs of thickness 340 nm is formed on the charged disc. After 1000 s, a close-packed monolayer of NCs is observed all over the surface of PMMA (even outside the charged disc), with partial remains of a second NC layer on the border of the charge pattern. The thickness of the NC assembly quickly increases from a low density monolayer at  $t = 1$  s up to 14 compact layers (340 nm) at  $t = 400$  s (Figure 1c) for a highly concentrated colloidal suspension,  $C_0 = 1.2 \times 10^{12}$  NCs/mL. Beyond this time, a strong decrease in the thickness, down to the minimum, a single layer at  $t \geq 800$  s is observed. Thus, the assembly of  $\text{NaYF}_4$  NCs on charge patterns involves two phases: the first in which NC assembly thickness increases gradually with time and the second characterized by a decrease in its thickness, indicating a slow disintegration of the NC assembly. This is the first documentation of the occurrence of two such phases for the electrostatic assembly of polarizable nanoparticles on charge patterns by nanoxerography. Similar results were obtained with a lower concentration of NCs ( $C_0/4$ ), with a maximum thickness of three layers (75 nm) being formed at  $t = 200$  s (Figure 1c). The ratio of the maximum thicknesses obtained with NC suspensions of  $C_0$  and  $C_0/4$  is 4.5. Interestingly, the ratio of development times at which the



**Figure 1.** Evolution of the thickness of  $\text{NaYF}_4$  NC assemblies obtained by AFM nanoxerography, with development time: (a) KFM surface potential image of a positively charged disc written by AFM using +80 V voltage pulses, (b) AFM topographical images of the NC assemblies on charged discs similar to that shown in panel a, after immersion for 1, 400, and 1000 s in a colloidal suspension at concentration,  $C_0 = 1.2 \times 10^{12}$  NCs/mL, and (c) graphical representation of the time evolution of the thickness of  $\text{NaYF}_4$  NC assemblies on charged discs similar to that shown in panel a, for two concentrations of the suspension,  $C_0$  and  $C_0/4$ .

maximum thickness is achieved is 2, indicating a stronger, longer lasting flux of NCs assembling onto the charge patterns for a more concentrated colloidal suspension, leading to a higher final thickness. It is to be noted that this two-phase dynamics occurs only when the surface potential of charge patterns is high enough to generate strong dielectrophoretic forces on colloids. For example, only a monolayer of NCs is grafted on a charged disc of surface potential +2 V developed with a highly concentrated colloidal suspension,  $C_0 = 1.2 \times 10^{12}$  NCs/mL, irrespective of the development time, (Figure S1, Supporting Information). Notably, the density of the NCs nonspecifically adsorbed on areas outside the charged disc increases linearly with the development time, and a dense NC monolayer is formed all over the surface for long development times (Figure S2, Supporting Information). Such nonspecific binding was never observed with electrostatically charged nanoparticles, which points out the critical impact of NC charge on the nonselective forces of adsorption.<sup>16</sup>

To better understand this two-phase phenomenon involving the initial assembly and the subsequent disassembly of the NCs shown in Figure 1, we followed the time evolution of the surface potential of a charged disc written by AFM with +80 V pulses, during development in NaYF<sub>4</sub> NC suspension (concentration,  $C_0$ ) (Figure 2). A strong discharging of the



**Figure 2.** Evolution of the surface potential of a charged disc written by AFM with +80 V voltage pulses during development in a highly concentrated suspension of NaYF<sub>4</sub> NCs ( $C_0 = 1.2 \times 10^{12}$  NCs/mL). The dashed line corresponds to the fit of the data with equation  $V(t) = V_0 e^{-t/\tau}$ . The KFM images in the insets indicate the inhomogeneous lateral charge spreading of the charged disc covered by NCs with development time.

disc covered by NCs, well-fitted by a decreasing exponential function  $V(t) = V_0 e^{-t/\tau}$  (where  $V_0$  is the surface potential of the charged disc just after AFM charge writing) with a time constant  $\tau = 450 \pm 30$  s, was observed (this fit is shown as a dashed line in Figure 2). The surface potential right above the NC layer reduced from +4.4 V after 1 s of development to a few hundred millivolts after 2000 s of development. This discharge of the disc is owed to several processes: (i) interactions with various dipolar species present in the colloidal hexane suspension, (ii) lateral charge spreading within the PMMA film, and (iii) grafting of NCs on the charge pattern. Note that the lateral charge spreading of the charged disc observed in the KFM images (insets of Figure 2) evolves inhomogeneously with development time. As explained in a previous work,<sup>17</sup> this

lateral charge spreading may arise from electrostatic repulsion between charges and charge migration in PMMA.

This strong discharging of the charged disc with development time leads to a strong decrease in the electric field above it and a consequential decrease in the dielectrophoretic forces exerted by it on the NCs.

**Numerical Simulations.** On the basis of these experimental results, the NC assembly dynamics during AFM nanoxerography was theoretically modeled, as illustrated in Figure 3 using three hypotheses: (i) NC concentration near the surface of the charge pattern is governed by a balance between the dielectrophoretic (attractive) forces and diffusion (repulsive) forces; (ii) a concentration of the NCs stronger than a threshold concentration  $C_{\text{thld}}$  ( $C > C_{\text{thld}}$ ) near the charge pattern locally destabilizes the equilibrium of the colloidal suspension and leads to NC assembly on the charge pattern; and (iii) the concentration of NCs far from the charge pattern remains undisturbed throughout the process.

To start with, we consider the NCs to be uniformly distributed in the colloidal suspension. Immediately after immersion of the electrostatically patterned substrate, the electric field of the strongly charged pattern imposes dielectrophoretic forces strong enough to overcome the diffusion forces governing the thermodynamics of the NCs, leading to their assembly onto the charge pattern (Figure 3a,b). Subsequently, the charge of the pattern decreases with development time (as demonstrated in Figure 2), and the resultant dielectrophoretic forces diminish too. The diffusion forces now overcome the dielectrophoretic forces, triggering the diffusion of the NCs grafted on charge pattern back into the suspension (Figure 3c), except for the monolayer of NCs adsorbed to the charge pattern (Figure 3d).

The spatial evolution of the distribution of NCs within the suspension during development was calculated using the Fokker–Planck equation with specific boundary conditions. The Fokker–Planck equation describing the evolution of spatial distribution of particles subjected to Brownian motion (diffusion forces) in a force field  $F(z,t)$  is expressed as

$$\frac{\partial C(z,t)}{\partial t} = -\frac{1}{\xi} \frac{\partial(C(z,t) \cdot F(z,t))}{\partial z} + \frac{k_B T}{\xi} \frac{\partial^2 C(z,t)}{\partial z^2} \quad (1.1)$$

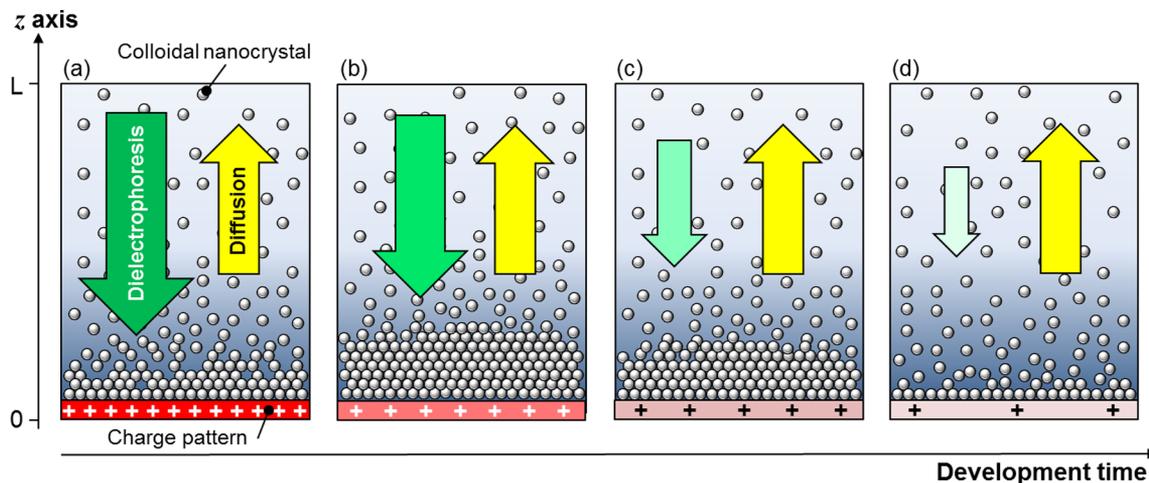
where  $C = C(z,t)/C_0$ , the normalized concentration of NCs ( $C_0$  is the initial concentration of the colloidal suspension),  $\xi$  is the dynamic drag coefficient,  $k_B$  is the Boltzmann constant and  $T$  is the temperature.

In the present case, the force field  $F(z,t)$  exerted on the polarizable NaYF<sub>4</sub> NCs is the dielectrophoretic one generated by the charged disc.<sup>18</sup> The electrophoretic force field is null because the NCs are neutral. The dielectrophoretic forces  $F_{\text{DEP}}$  for polarizable spherical NCs in hexane, under the influence of the charged disc, are expressed as<sup>19</sup>

$$F_{\text{DEP}}(z,t) = 2\pi R^3 \epsilon_0 \epsilon_{\text{hex}} \text{Re}[K] \nabla E(z,t)^2 \quad (1.2)$$

where  $R$  is the radius of NaYF<sub>4</sub> NCs,  $\epsilon_0$  is the vacuum permittivity,  $\epsilon_{\text{hex}}$  is the relative permittivity of hexane,  $E$  is the electric field generated by the charged disc, and  $K$  is the Clausius–Mossotti factor defined by

$$K = \frac{\epsilon_{\text{NC}}^* - \epsilon_{\text{hex}}^*}{\epsilon_{\text{NC}}^* + 2\epsilon_{\text{hex}}^*} \quad (1.3)$$



**Figure 3.** Pictorial representation of NC dynamics resulting from a competition between the diffusion and dielectrophoretic forces during nanoxerography process. In the first few minutes of development, the charge pattern generates dielectrophoretic forces strong enough to overcome diffusion forces, leading to the assembly of NCs with increasing thickness (a,b). For longer development times, diffusion forces overcome the diminishing dielectrophoretic forces, causing the dissolution of the NC assembly back into the solvent medium (c) and leaving behind a monolayer of NCs on the charge pattern (d).

where  $\epsilon_{\text{NC}}^*$  and  $\epsilon_{\text{hex}}^*$  are the complex permittivities of  $\text{NaYF}_4$  NCs and hexane, respectively.

Because the NCs are much more polarizable than the suspension medium, hexane, the dielectrophoretic forces attract the NCs toward the charged disc. The first term of the right side of eq 1.1, based on the dielectrophoretic forces,  $F_{\text{DEP}}$ , thus tends to increase NC concentration near the charged disc, whereas the second term for the diffusion contribution tends to keep it uniform.

Two boundary conditions were defined. The first one simulates an undisturbed concentration of NCs far from the charged disc:  $C = 1$  at  $z = L$ . The second one governs the evolution of the NC assembly: if at any given time  $C > C_{\text{thld}}$  close to the charge pattern, the stability of the colloidal suspension is disturbed and NCs will assemble to maintain  $C = C_{\text{thld}}$ . Likewise, if  $C < C_{\text{thld}}$  the existing NC assembly will dissemble and disperse back into the solvent. The evolution of the number of NCs,  $N$ , in the assembly is thus given by

$$\frac{dN}{dt} = J(C_{\text{thld}}) \cdot S \quad (1.4)$$

where  $J(C_{\text{thld}})$  is the flux of NC precipitation near the charge pattern and  $S$  is the surface area of the NC assembly.

The analytic form of the projection of the electric field generated by the charged disc at a time  $t$  and a distance  $z$  above the disc on the symmetrical axis is expressed as

$$E_z(z, t) = \frac{\sigma(t)}{2\epsilon_0\epsilon_{\text{hex}}} \left[ 1 - \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{r_d}{z}\right)^2}} \right] \quad (1.5)$$

where  $r_d$  is the radius of the charged disc and  $\sigma(t)$  is its surface charge density.

On the basis of our previous work<sup>17</sup> and experimental results presented in Figure 2, the surface charge density of the disc can be expressed as

$$\sigma(t) = \alpha V_0 e^{(-t/\tau)} \quad (1.6)$$

$\alpha$  is the coefficient of proportionality between the surface charge density  $\sigma(t)$  and the surface potential  $V(t)$  of the disc,  $V_0$  is the surface potential of the charged disc just after AFM charge writing and  $\tau = 450$  s, the time constant of the surface potential decrease in the disc experimentally measured by KFM (Figure 2).

Thus, the  $z$  component of the dielectrophoretic forces generated by the charged disc on the NCs dispersed in hexane during development can be expressed from eqs 1.2, 1.5, and 1.6 as

$$F_{z,\text{DEP}}(z, t) = -F_0 \left(\frac{r_d}{z}\right)^3 \frac{\sqrt{1 + \left(\frac{r_d}{z}\right)^2} - 1}{\left(1 + \left(\frac{r_d}{z}\right)^2\right)^2} e^{(-2t/\tau)} \quad (1.7)$$

where  $F_0$  is the dielectrophoretic force generated by the charged disc just after AFM charge writing defined by

$$F_0 = \alpha^2 \frac{\pi R^3 \text{Re}[K] V_0^2}{\epsilon_0 \epsilon_{\text{hex}} r_d} \quad (1.8)$$

The spatial dependence of the dielectrophoretic forces calculated in eq 1.7 can be approximated by a decreasing exponential with a characteristic length  $\lambda$ ,<sup>20</sup> leading to the simplified equation

$$F_{z,\text{DEP}}(z, t) = -F_0 e^{(-z/\lambda)} e^{(-2t/\tau)} \quad (1.9)$$

When  $F_{\text{DEP}}$  is not time-dependent, an analytical solution to eq 1.1 can be obtained by separating variables coupled to modified Bessel series. The solution can then be normalized using specific boundary conditions.<sup>20</sup> However, in our case, the dielectrophoretic forces depend on both time and space, and both variables cannot be separated to obtain an analytical solution of eq 1.1. We therefore resorted to numerical simulations to access the time and spatial evolution of the normalized NC concentration  $C(z, t)$  in the suspension. Equation 1.1 was numerically resolved by the Euler method for  $z \in [0, L]$  during the time  $t_f$  of the simulated experiment coupled to the two previously defined boundary conditions. Variations of  $F_{\text{DEP}}$  along the  $x$  and  $y$  axis at a constant distance

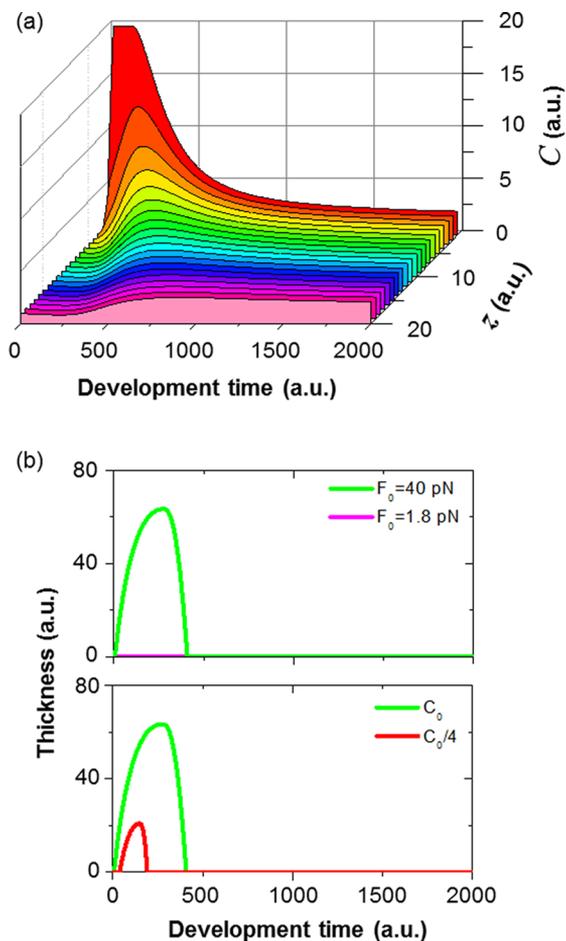
of the charge pattern were insignificant. Therefore, the numerical simulations got simplified to a 1D model.

To significantly decrease the computing time, we implemented nonphysical values for  $L$ ,  $t_p$ ,  $\lambda$ , and  $\tau$  ( $L = 100$  nm,  $t_p = 3 \times 10^{-6}$  s,  $\lambda = 60$  nm, and  $\tau = 1 \times 10^{-7}$  s), which allowed us to visualize the variation of  $C(z,t)$  and study the qualitative influence of other relevant parameters to correlate the numerical simulations with the experimental results. Parameters used for the simulations were:  $R = 14$  nm,  $\epsilon_{\text{NC}} = 5$ ,  $\epsilon_{\text{hex}} = 1.89$ ,  $\xi = 6\pi\eta R = 81 \times 10^{12}$  (dynamic viscosity of hexane  $\eta = 0.309$  mPa·s),<sup>21,22</sup> and  $T = 298$  K. In the current experiments, the charge patterns were discs of radius  $r_d = 2.5$   $\mu\text{m}$ . On the basis of our previous work, the coefficient of proportionality between the surface charge density of these discs and their KFM potential,  $\alpha$ , was taken equal to  $25 \times 10^{-4}$ .<sup>17</sup> The surface potentials of charged discs, +9.5 and +2 V, therefore yield surface charge densities of  $2.38 \times 10^{-2}$  and  $5 \times 10^{-3}$  C·m<sup>-2</sup>, respectively, generating dielectrophoretic forces  $F_0$  of 40 and 1.8 pN just after charge writing. The threshold concentration was arbitrarily fixed at  $C_{\text{thld}} = 5 \times C_0$  and  $C_{\text{thld}} = 20 \times C_0$  for the most and least concentrated colloidal suspensions.

Figure 4a displays the spatial and temporal evolution of the NC concentration within the colloidal suspension  $C(z,t)$  for the strongly charged disc generating an initial dielectrophoretic force  $F_0$  of 40 pN. Results show that at  $t = 0$  the concentration of NCs is uniform within the colloidal suspension:  $C(z,0) = 1$ . Under the dielectrophoretic forces generated by the charge pattern, the NC concentration in its vicinity increases to saturation ( $C_{\text{thld}} = 20$ ) from  $t = 40$  to 150 arbitrary units (a.u.). During this time, NCs assemble on the charge pattern at a rate governed by the precipitation flux  $J(C_{\text{thld}})$  calculated thanks to the Fokker–Planck equation. As long as  $C(0,t) = C_{\text{thld}}$  and  $J(C_{\text{thld}}) > 0$ , the thickness of the NC assembly increases. When the repulsive diffusion overtakes the decreasing dielectrophoretic forces, NCs disperse back into the solvent at a rate governed by the precipitation flux  $J(C_{\text{thld}}) < 0$ . After all of the NC assembly is dissolved,  $C(0,t)$  decreases according to the Fokker–Planck equation.

Figure 4b presents the evolution of the thickness of NC assembly calculated for concentrations and initial dielectrophoretic forces corresponding to experimentally investigated values. Top panel of Figure 4b presents the simulated evolution of the thickness of the NC assembly on the charged disc generating an initial electrophoretic force  $F_0 = 40$  pN, for both strong ( $C_0 = C_{\text{thld}}/5$ ) and weaker ( $C_0/4 = C_{\text{thld}}/20$ ) concentrations of the suspension. The ratio between the maximal thicknesses of 3 compares well with the value 4.5, determined experimentally. Likewise, a good correlation is found in the ratios between specific times at which maximal thicknesses are achieved, 1.86 in simulation and 2 in the experiment. The bottom panel of Figure 4b presents the simulated time evolution of the NC assembly thickness for the initial dielectrophoretic forces  $F_0 = 40$  pN and 1.8 pN corresponding to the strongly and weakly used in the experiments, and a suspension concentration of  $C_0$ . As expected, for an initial electrophoretic force of 40 pN, the thickness of NC assembly increases rapidly up to a maximum, before decreasing strongly, as the dielectrophoretic forces diminish. Moreover, in accordance with the experimental results (Figure S1, Supporting Information), an initial dielectrophoretic force  $F_0 = 1.8$  pN is not sufficient to yield a multilayered NC assembly.

To conclude, experimental investigations reveal a strong impact of the development time on the thickness of the



**Figure 4.** Simulations on the evolution of (a) nanocrystal concentration  $C$  within a colloidal suspension in contact with a strongly charged disc generating a dielectrophoretic force  $F_0 = 40$  pN with the development time and distance  $z$  above the charge pattern and (b) thickness of the nanocrystal assembly formed on the charge pattern with development time for two different concentrations of the colloidal suspension ( $C_0$  and  $C_0/4$ ) and an initial dielectrophoretic force  $F_0 = 40$  pN (top) and two different initial dielectrophoretic forces ( $F_0 = 40$  pN and  $F_0 = 1.8$  pN) with a suspension concentration  $C_0$  (bottom).

polarizable NaYF<sub>4</sub> NC assembly on charge patterns written by AFM. This is characterized by a biphasic evolution of the NC assembly thickness with development time in the case of strongly charged patterns. During the first phase, typically lasting a few minutes, the NC assemblies grow up to a maximal thickness under the influence of strong dielectrophoretic forces exerted by the charge pattern before the onset of the second phase in which a progressive dissolution of the NC assembly back into the colloidal suspension occurs. KFM measurements indicate a quick discharge of the charge patterns immersed in a colloidal suspension with time, implying a rapid decrease in dielectrophoretic forces exerted by charge patterns on NCs, during the development step.

A theoretical model based on the Fokker–Planck equation, using reasonable hypotheses, very well describes the experimentally observed NC dynamics during their directed assembly by AFM nanoxerography. This reliable theoretical approach can be easily extended to other polarizable colloids to better comprehend and predict their electrostatic directed

assembly from liquid phase onto predefined sites of surfaces by nanoxerography.

## EXPERIMENTAL SECTION

The chemical synthesis of 28 nm diameter oleate stabilized upconverting  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>(2%),Yb<sup>3+</sup>(18%) NCs dispersed in hexane was achieved following a well-established procedure.<sup>23</sup>

Directed assembly of these NaYF<sub>4</sub> colloidal NCs by AFM nanoxerography was carried out under ambient conditions using an ICON atomic force microscope from Bruker AXS instruments. 5  $\mu$ m diameter charged discs were written on 100 nm thin layer of PMMA (MW = 996 000) spin-coated on p-doped ( $10^{16}$  cm<sup>-3</sup>) silicon substrates by applying 1 ms voltage pulses at 50 Hz to a highly n-doped silicon AFM tip. Positive voltage pulses of +80 and +35 V were used to obtain strongly and weakly charged discs, respectively. During charge writing, the z-feedback was adjusted to control the interaction between the tip and the sample. Just after AFM charge writing, the surface potential mappings of the charge patterns were performed by the well-established scanning probe technique of amplitude modulation Kelvin force microscopy (KFM), which enables measurements with a lateral resolution of 50–100 nm and a potential noise smaller than 1 mV.<sup>24,25</sup> The surface potential values obtained using a lift height of 20 nm were +9.5 and +2 V, for the charged disc written with +80 V and +35 V voltage pulses, respectively. The topography and surface potential of the NC assemblies formed on these charge patterns were measured by AFM in tapping mode and amplitude modulation KFM, respectively.

## ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

AFM nanoxerography results obtained in the case of weakly charged discs (surface potential of +2 V), and results on nonspecific grafting of NaYF<sub>4</sub> NCs outside the charged discs. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*E-mail: [laurence.ressier@insa-toulouse.fr](mailto:laurence.ressier@insa-toulouse.fr).

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the French National Agency (ANR) in the framework of its program, "Emergence" (ElecNanoPrint project no. ANR-2011-EMMA-015-01). We thank Nanolike for financially supporting Pierre Deram.

## REFERENCES

- (1) Park, J.-U.; Lee, S.; Unarunotai, S.; Sun, Y.; Dunham, S.; Song, T.; Ferreira, P. M.; Alleyene, A. G.; Paik, U.; Rogers, J. A. Nanoscale, Electrified Liquid Jets for High-Resolution Printing of Charge. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 584–591.
- (2) Salaita, K.; Wang, Y.; Mirkin, C. A. Applications of Dip-Pen Nanolithography. *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 145–155.
- (3) Kraus, T.; Malaquin, L.; Schmid, H.; Riess, W.; Spencer, N. D.; Wolf, H. Nanoparticle Printing with Single-Particle Resolution. *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 570–576.
- (4) Malaquin, L.; Kraus, T.; Schmid, H.; Delamarche, E.; Wolf, H. Controlled Particle Placement through Convective and Capillary Assembly. *Langmuir* **2007**, *23*, 11513–11521.

- (5) Mesquida, P.; Stemmer, A. Attaching Silica Nanoparticles from Suspension onto Surface Charge Patterns Generated by a Conductive Atomic Force Microscope Tip. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1395–1398.

- (6) Mesquida, P.; Stemmer, A. Maskless Nanofabrication Using the Electrostatic Attachment of Gold Particles to Electrically Patterned Surfaces. *Microelectron. Eng.* **2002**, *61–62*, 671–674.

- (7) Tzeng, S.-D.; Lin, K.-J.; Hu, J.-C.; Chen, L.-J.; Gwo, S. Templated Self-Assembly of Colloidal Nanoparticles Controlled by Electrostatic Nanopatterning on a Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si Electret. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1147–1151.

- (8) Palleau, E.; Sangeetha, N. M.; Viau, G.; Marty, J.-D.; Rossier, L. Coulomb Force Directed Single and Binary Assembly of Nanoparticles from Aqueous Dispersions by AFM Nanoxerography. *ACS Nano* **2011**, *5*, 4228–4235.

- (9) Jacobs, H. O.; Whitesides, G. M. Submicrometer Patterning of Charge in Thin-Film Electrets. *Science* **2001**, *291*, 1763–1766.

- (10) Rossier, L.; Palleau, E.; Behar, S. Electrical Nano-Imprint Lithography. *Nanotechnology* **2012**, *23*, 255302.

- (11) Fudouzi, H.; Kobayashi, M.; Shinya, N. Site-Controlled Deposition of Microsized Particles Using an Electrostatic Assembly. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1649–1652.

- (12) Fudouzi, H.; Kobayashi, M.; Shinya, N. Assembling 100 nm Scale Particles by an Electrostatic Potential Field. *J. Nanoparticle Res.* **2001**, *3*, 193–200.

- (13) Jones, T. B.; Jones, T. B. *Electromechanics of Particles*; Cambridge University Press: New York, 2005.

- (14) Pohl, H. A. *Dielectrophoresis: The Behavior of Neutral Matter in Nonuniform Electric Fields*; Cambridge Monographs on Physics; Cambridge University Press: New York, 1978.

- (15) Sangeetha, N. M.; Moutet, P.; Lagarde, D.; Sallen, G.; Urbaszek, B.; Marie, X.; Viau, G.; Rossier, L. 3D Assembly of Upconverting NaYF<sub>4</sub> Nanocrystals by AFM Nanoxerography: Creation of Anti-Counterfeiting Microtags. *Nanoscale* **2013**, *5*, 9587–9592.

- (16) Rossier, L.; Palleau, E.; Garcia, C.; Viau, G.; Viallet, B. How to Control AFM Nanoxerography for the Templated Monolayered Assembly of 2 Nm Colloidal Gold Nanoparticles. *IEEE Trans. Nanotechnol.* **2009**, *8*, 487–491.

- (17) Palleau, E.; Rossier, L.; Borowik, L.; Mélin, T. Numerical Simulations for a Quantitative Analysis of AFM Electrostatic Nanopatterning on PMMA by Kelvin Force Microscopy. *Nanotechnology* **2010**, *21*, 225706.

- (18) Palleau, E.; Sangeetha, N. M.; Rossier, L. Quantification of the Electrostatic Forces Involved in the Directed Assembly of Colloidal Nanoparticles by AFM Nanoxerography. *Nanotechnology* **2011**, *22*, 325603.

- (19) Wang, X.; Wang, X.-B.; Gascoyne, P. R. C. General Expressions for Dielectrophoretic Force and Electrorotational Torque Derived Using the Maxwell Stress Tensor Method. *J. Electrostat.* **1997**, *39*, 277–295.

- (20) Bakewell, D. J. Modelling Nanoparticle Transport in Dielectrophoretic Microdevices Using a Fourier–Bessel Series and Applications for Data Analysis. *J. Phys. Appl. Phys.* **2011**, *44*, 085501.

- (21) Zwanzig, R.; Bixon, M. Hydrodynamic Theory of the Velocity Correlation Function. *Phys. Rev. A* **1970**, *2*, 2005–2012.

- (22) Loth, E.; Dorgan, A. J. An Equation of Motion for Particles of Finite Reynolds Number and Size. *Environ. Fluid Mech.* **2009**, *9*, 187–206.

- (23) Qian, H.-S.; Zhang, Y. Synthesis of Hexagonal-Phase Core–Shell NaYF<sub>4</sub> Nanocrystals with Tunable Upconversion Fluorescence. *Langmuir* **2008**, *24*, 12123–12125.

- (24) Jacobs, H. O.; Knapp, H. F.; Müller, S.; Stemmer, A. Surface Potential Mapping: A Qualitative Contrast in SPM. *Ultramicroscopy* **1997**, *69*, 39–49.

- (25) Jacobs, H. O.; Knapp, H. F.; Stemmer, A. Practical Aspects of Kelvin Probe Force Microscopy. *Rev. Sci. Instrum.* **1999**, *70*, 1756–1760.

