



**HAL**  
open science

# Développement de marqueurs photoluminescents à base de nanocristaux de CdSe/CdS pour l'anti-contrefaçon

David Poirot

## ► To cite this version:

David Poirot. Développement de marqueurs photoluminescents à base de nanocristaux de CdSe/CdS pour l'anti-contrefaçon. Physique [physics]. INSA de Toulouse, 2017. Français. NNT : 2017ISAT0035 . tel-02918048

**HAL Id: tel-02918048**

**<https://theses.hal.science/tel-02918048>**

Submitted on 20 Aug 2020

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

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



# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

**Délivré par** Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (INSA Toulouse)

**Discipline ou spécialité :** Nanophysique

---

**Présentée et soutenue par**

Poirot David

Le lundi 18 décembre 2017

**Titre :** Développement de marqueurs photoluminescents à base de nanocristaux de CdSe/CdS pour l'anti-contrefaçon.

---

### JURY

MLAYAH Adnen, Professeur des universités, UPS (Toulouse) - (Président)  
DELAMARCHE Emmanuel, Manager de groupe de recherche, IBM (Zurich) - (Rapporteur)  
LEQUEUX Nicolas, Professeur des universités, ESPCI (Paris) - (Rapporteur)  
HAGHIRI Anne-Marie, Directrice de recherche, LPN (Paris) - (Examineur)

BOIS Jean-Jacques, Président, Nanolike (Labège) - (Invité)  
BEHAR Samuel, Directeur technique, Nanolike (Labège) - (Invité)

---

### Ecole doctorale

Science de la matière (SDM)

### Unité de recherche

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

### Directeur(s) de Thèse

RESSIER Laurence, Professeur des universités, INSA (Toulouse)  
PALLEAU Etienne, Maître de conférences, INSA (Toulouse)









# Remerciements

---

Pour commencer, je voudrais remercier Bruno Chaudret, directeur du Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets de m'avoir permis d'intégrer ce laboratoire et d'y effectuer mes travaux de thèse.

Je tiens également à remercier tout particulièrement Laurence Ressler, ma directrice de thèse, de m'avoir fait confiance durant toutes ces années passées au sein de l'équipe Nanotech ; ses conseils et son exigence m'ont beaucoup apporté, tant d'un point de vue scientifique qu'humain. Merci également à Etienne Palleau, mon co-directeur de thèse, pour son aide quotidienne et son soutien dans les moments les plus intenses.

Un grand merci à Jean-Jacques Bois et Samuel Behar, fondateurs de l'entreprise Nanolike, qui ont cru en moi avant même le démarrage de cette thèse et qui m'ont soutenu et encouragé tout au long de cette expérience enrichissante.

Je remercie également les membres du jury pour le temps accordé à la lecture et à l'étude de ce manuscrit de thèse : merci à Emmanuel Delamarche (IBM, Zurich) et Nicolas Lequeux (ESPCI, Paris), en tant que rapporteurs, ainsi qu'à Anne-Marie Haghiri (LPN, Paris) et à Adnen Mlayah (CEMES, Toulouse), en tant qu'examineurs.

Je remercie chaleureusement toutes les personnes ayant pris part, de près ou de loin, à ces travaux de recherche et sans qui cette thèse n'aurait pu avoir lieu. En particulier, merci à Thomas Alnasser pour tout le travail effectué sur la synthèse chimique de nanoparticules. Merci à Laurianne Teulon pour les nombreuses caractérisations par AFM ayant été indispensables à ces travaux, mais aussi pour tous les bons moments partagés en salle blanche et en dehors! Merci à Mathias Charconnet pour son aide en ce qui concerne les caractérisations optiques. Merci à Delphine Lagarde pour son travail sur la mise en œuvre d'un banc de microscopie optique dédié à ces travaux. Merci à Fabien Delpech et Céline Nayral pour leur expertise et leurs nombreux conseils. Merci à François Guérin pour le support technique efficace et rigoureux, ainsi que pour sa bonne humeur au quotidien. Merci à Renaud Vallée pour ses enseignements et conseils sur les simulations numériques de problèmes électromagnétiques.

Merci à l'ensemble des membres, actuels ou anciens, de l'équipe Nanotech du LPCNO : Elie Terver, Daniel Morales, Benoit Viallet, Hussain Nesser, Louis Vaure, Simon Raffy. Merci à Jérémie Grisolia pour tous les bons moments d'échange et pour *BetForFun* ! Merci à Régis Diaz pour son accueil chaleureux lors de mon arrivée dans l'équipe Nanotech.

Je tiens en particulier à remercier Lucas Digianantonio, mon acolyte tout au long de cette thèse ; j'espère que nous serons amenés à travailler ensemble encore longtemps, merci infiniment pour ton aide et pour tous les bons moments!

Merci également à tous mes collègues de Nanolike pour leurs encouragements : Arnaud Lafitte, Geneviève Charpentier, Gautier Bayle, Cyril Calmettes, Benjamin Blanc, Thomas Le Bivic, Aurélien Berné, Julien Fauchet, Thomas Gueye, Kévin Dupont, Vincent Roquet, Nicolas

Lachaud, Samy Pellet, Philémon Henry, Sarah Azzouni, Julie Desmadryl, Cécile Sablayrolle, Nicolas Becker, Julien Coustillas et, avec un sentiment singulier, Henri Lassiaille.

Je remercie également celles et ceux qui m'ont aidé ou encouragé, et que je n'ai pas cités avant : merci à Gregos, Marie, Mouss, Roberto, Valeria, Manon, Gaby, Pauline...

Je remercie ma famille : mes frères, mes parents (et beaux-parents !), vous avez toujours cru en moi et avez été une immense source de motivation. Un grand merci à mon cousin Alex : merci pour ta présence, surtout en fin d'exercice, et pour ton soutien sans faille.

Enfin, je voudrais profondément remercier Margaux : merci de m'avoir soutenu et supporté tout du long... Merci pour ta confiance, tes encouragements, tes conseils et pour toute l'aide que tu m'as apporté au quotidien ; tu m'as donné la force de mener cette aventure à son terme, merci pour tout.

# Sommaire

---

<b>Introduction</b> .....	<b>7</b>
<b>Chapitre I : La lutte anti-contrefaçon grâce au développement de solutions à base de nanomatériaux</b> .....	<b>11</b>
I.1. La lutte anti-contrefaçon .....	12
I.2. Solutions d'anti-contrefaçon exploitant les propriétés de nanomatériaux.....	17
I.3. Marqueurs micrométriques à base de nanocristaux photoluminescents .....	31
I.4. Conclusion .....	43
I.5. Bibliographie .....	44
<b>Chapitre II : Le microcontact printing électrique (e-<math>\mu</math>CP)</b> .....	<b>49</b>
II.1. Le banc expérimental.....	50
II.2. Le timbre d'e- $\mu$ CP.....	54
II.3. L'injection de charges .....	74
II.4. Conclusion .....	88
II.5. Bibliographie .....	90
<b>Chapitre III : Assemblage dirigé de nanocristaux de CdSe/CdS pour la fabrication de marqueurs photoluminescents</b> .....	<b>93</b>
III.1. Cahier des charges .....	94
III.2. Assemblage 3D par nanoxérographie.....	98
III.3. Les nanocristaux de CdSe/CdS.....	103
III.4. Assemblage de nanocristaux de CdSe/CdS par nanoxérographie par e- $\mu$ CP .....	110
III.5. Caractérisations de la photoluminescence des assemblages .....	118
III.6. Intégration à un document .....	122
III.7. Conclusion .....	126
III.8. Bibliographie .....	127
<b>Chapitre IV : Perspectives</b> .....	<b>129</b>
IV.1. Vers un nouveau type de timbres pour l'e- $\mu$ CP .....	131
IV.2. Vers des nano-objets plus luminescents .....	144
IV.3. Conclusion .....	163
IV.4. Bibliographie .....	165
<b>Conclusion</b> .....	<b>169</b>
<b>Annexes</b> .....	<b>173</b>
A. Exemple de système de codage .....	173
B. La méthode FDTD .....	175
C. Copie des publications .....	178



# Introduction

---

Longtemps considérée comme un délit mineur, la contrefaçon a pris énormément d'ampleur au cours des dernières décennies, au point de représenter aujourd'hui une réelle menace non seulement économique, mais aussi envers la santé et la sécurité des consommateurs. Cette « industrie » clandestine mondiale s'attaque en effet à tous les secteurs (médicaments, pièces automobiles, composants électroniques, documents officiels, denrées alimentaires, etc.) et participe activement au financement du crime organisé [1,2]. Le développement et le perfectionnement des techniques utilisées par les contrefacteurs leur permettent aujourd'hui de copier très efficacement les produits ou documents mais également une grande partie des technologies d'anti-contrefaçon existantes (hologrammes, encre optiquement variable, filigranes, etc.). Face à ce phénomène grandissant, il est devenu impératif de développer de nouvelles solutions de marquage permettant d'authentifier et de tracer les biens. Afin de maximiser l'efficacité de la lutte anti-contrefaçon, il est essentiel que les solutions développées allient à la fois un haut niveau de sécurité et une large accessibilité de contrôle, soit des solutions difficilement falsifiables mais dont la vérification sur le terrain reste simple à mettre en œuvre.

Dans cette optique, l'utilisation de nanomatériaux et des propriétés originales qui en découlent représente un vecteur particulièrement intéressant : en effet, la visualisation et la fabrication de nanomatériaux impliquent généralement un savoir-faire spécifique et des équipements sophistiqués de laboratoire, complexifiant la tâche des contrefacteurs. En outre, la nanostructuration de la matière permet d'accéder à des propriétés originales (électroniques, optiques, magnétiques...) pouvant être mises à profit pour le contrôle de la solution d'anti-contrefaçon. Ainsi, de nombreux groupes de recherche se sont lancés dans la conception et l'élaboration de technologies d'anti-contrefaçon à base de nanomatériaux, afin de proposer des solutions toujours plus sophistiquées et conserver cette avance technologique sur les contrefacteurs.

C'est dans ce contexte que l'équipe *Nanotech* du Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets (LPCNO), dirigée par Laurence Ressler, s'est intéressée depuis 2012 à l'élaboration de marqueurs à base de nanoparticules pour l'anti-contrefaçon. Cette équipe de recherche, spécialisée dans le développement de techniques d'assemblage dirigé de nanoparticules colloïdales sur des surfaces, vise à exploiter la diversité des propriétés originales qu'offrent ces nanoparticules synthétisées par voie chimique à travers la réalisation de dispositifs fonctionnels innovants. En particulier, l'expertise de l'équipe sur la technique d'assemblage par nanoxérographie par AFM<sup>1</sup> (*i.e.* technique de piégeage électrostatique de nano-objets sur une surface localement chargée au moyen d'une pointe AFM) a permis, au cours de travaux de thèse précédents [3], la réalisation d'assemblages denses, 3D, voire binaires dans certaines conditions, de nanocristaux photoluminescents formant des motifs micrométriques de géométrie définie (texte, logo, code, etc.). Ces résultats ont donné lieu à la réalisation de preuves de concept, brevetées, de marqueurs micrométriques codés et photoluminescents pour la lutte anti-contrefaçon [4].

---

<sup>1</sup> *Atomic Force Microscopy.*



Ce type de marqueurs pourrait potentiellement adresser une multitude de domaines en adaptant le(s) moyen(s) de lecture, les dimensions des motifs, ou encore le type de nano-objets, représentant autant de champs de recherche différents. Dans le but d'entamer le transfert vers l'industrie de ces résultats et de se positionner sur un domaine d'application, l'équipe *Nanotech* s'est rapprochée de la SATT<sup>1</sup> de l'ex-région Midi Pyrénées, Toulouse Tech Transfer (TTT) pour mener un programme de maturation, au cours duquel j'ai rejoint l'équipe en tant qu'ingénieur de valorisation. Durant ce programme, nous avons réalisé des travaux sur la parallélisation de la technique d'assemblage par nanoxérographie et sur l'intégration des marqueurs à des cartes thermoplastiques, qui ont permis de lever des premiers verrous quant à un déploiement industriel de la technologie de marquage anti-contrefaçon. Fortement intéressée, la start-up Nanolike, fondée en 2012 par deux ingénieurs de l'INSA, Jean-Jacques Bois et Samuel Behar (ayant précédemment travaillé comme ingénieur de valorisation sur une autre technologie au sein de l'équipe) a donc contracté une licence d'exploitation du brevet dans le domaine de la sécurisation de titres d'identité. Ce secteur est fortement touché par la contrefaçon, d'autant plus dans les pays les moins avancés, et souffre d'un manque de solutions de lutte efficaces, faute de moyens ou matériels adaptés. Certains besoins ont été exprimés par ce secteur pour remédier à ce problème : premièrement, la possibilité de sécuriser à la fois le support et une partie des données portées par le document, afin d'éviter la falsification des données d'un document authentique, et deuxièmement, la simplification du matériel de contrôle des solutions de sécurité pour faciliter la détection, sur le terrain, de la fraude documentaire.

Afin d'accompagner le transfert vers l'industrie des marqueurs à base de nanoparticules photoluminescentes, Nanolike a décidé en collaboration avec l'équipe *Nanotech* de démarrer une thèse CIFRE<sup>2</sup>, financée par l'ANRT (Association Nationale Recherche Technologie) et c'est dans ce contexte que s'inscrivent les travaux présentés dans ce manuscrit. Ces travaux ont également été soutenus et financés par l'ANR (Agence Nationale de la Recherche), dans le cadre du projet « NANOTAGGIN » coordonné par Laurence Ressler de l'équipe *Nanotech*, et impliquant également des membres des équipes « Optoélectronique Quantique » et « Nanostructures et Chimie Organométallique » du LPCNO.

Ce manuscrit s'articule autour de quatre chapitres : au cours du premier, nous dressons un état des lieux non-exhaustif, au moment du démarrage de cette thèse, des solutions d'anti-contrefaçon à base de nano-objets existantes dans le commerce et en développement dans les laboratoires de recherche. Ce chapitre rend compte des avantages et inconvénients de différentes technologies, et met l'accent sur l'intérêt des propriétés optiques des nanomatériaux pour simplifier les moyens de contrôle, un des enjeux de la sécurisation des titres d'identité. Nous détaillons ensuite la technologie de marquage à base de nanocristaux photoluminescents développée au sein de l'équipe *Nanotech* en amont de cette thèse, ainsi que les verrous identifiés pour répondre aux contraintes industrielles du secteur des titres d'identité, à savoir des volumes de production de plusieurs millions de documents par an et un coût unitaire du marqueur limité à quelques dizaines de centimes d'euro. En particulier, il convient de pallier les limitations propres à la technique de fabrication envisagée, *i.e.* la nanoxérographie par e- $\mu$ CP<sup>3</sup>, consistant en la réalisation de motifs de

---

<sup>1</sup> Société d'Accélération de Transfert de Technologies.

<sup>2</sup> Convention Industrielle de Formation par la Recherche.

<sup>3</sup> *Microcontact printing* électrique.

charges électrostatiques sur un substrat *via* un timbre conducteur (e- $\mu$ CP), servant ensuite au piégeage de nano-objets (nanoxérographie). Ainsi, le second chapitre porte sur la mise en place d'un protocole fiable d'injection de charges, notamment en optimisant la fabrication des timbres conducteurs, éléments centraux de la technique d'e- $\mu$ CP. L'accent est porté sur la réalisation de timbres de grande surface (typiquement plusieurs dizaines de cm<sup>2</sup>) et résistants à des utilisations répétées afin de satisfaire les besoins d'une production à forte cadence. Au cours du troisième chapitre, nous présentons l'assemblage électrostatique de nanocristaux photoluminescents sur les motifs de charges injectés par e- $\mu$ CP pour la réalisation des marqueurs. Plus particulièrement, nous détaillons le choix puis l'adaptation de la synthèse de nanocristaux semi-conducteurs colloïdaux susceptibles de permettre une lecture des marqueurs par la caméra d'un smartphone mais également une excitation optique grâce au flash embarqué, dans le but final de faciliter les contrôles d'identité sur le terrain. Le quatrième et dernier chapitre est consacré à des travaux plus prospectifs visant d'une part à aller plus loin sur le transfert à l'échelle industrielle du procédé d'e- $\mu$ CP, et d'autre part à développer et assembler de nouveaux nano-objets photoluminescents.

- 
- 1 Phillips, T. (2007) Knockoff: the deadly trade in counterfeit goods : the true story of the world's fastest growing crime wave, Kogan Page.
  - 2 C. May, (2017) Transnational Crime and The Developing World
  - 3 Moutet, P. (2014) , Assemblage dirigé de nanoparticules colloïdales par nanoxérographie : développement et application à la réalisation de marquages sécurisés. , Toulouse, INSA
  - 4 L. Ressler, S. Neragalatta et P. Moutet. Brevet FR 13 52092 déposé en France le 08/03/2013 - Extension PCT N° PCT/IB2014/059308 déposée le 27/02/2014



# Chapitre I : La lutte anti-contrefaçon grâce au développement de solutions à base de nanomatériaux

---

<b>I.1. La lutte anti-contrefaçon.....</b>	<b>12</b>
I.1.1. La contrefaçon : un sérieux problème sociétal.....	12
I.1.2. Les moyens techniques de lutte anti-contrefaçon.....	14
I.1.3. L'apport des nanosciences .....	16
<b>I.2. Solutions d'anti-contrefaçon exploitant les propriétés de nanomatériaux .....</b>	<b>17</b>
I.2.1. Solutions commerciales .....	17
I.2.2. Preuves de concept en laboratoire .....	18
I.2.2.1. L'intérêt des propriétés optiques des nanomatériaux .....	19
I.2.2.2. Marqueurs à réponse optique à base de nanomatériaux .....	20
I.2.3. Bilan .....	30
<b>I.3. Marqueurs micrométriques à base de nanocristaux photoluminescents .....</b>	<b>31</b>
I.3.1. La nanoxérographie par AFM .....	31
I.3.2. Preuves de concept de marqueurs photoluminescents à plusieurs niveaux de contrôle ..	33
I.3.3. Perspectives de transfert vers l'industrie.....	36
I.3.3.1. Vers une production parallèle.....	36
I.3.3.2. Vers le transfert et l'intégration des marqueurs .....	40
I.3.3.3. Domaine d'utilisation : la sécurisation de titres d'identité.....	41
<b>I.4. Conclusion .....</b>	<b>43</b>
<b>I.5. Bibliographie .....</b>	<b>44</b>

La contrefaçon représente aujourd'hui un réel problème sociétal qui affecte non seulement l'économie mondiale mais également la santé et la sécurité des consommateurs. La lutte contre ce phénomène, malheureusement en plein essor, nécessite le développement de technologies de marquage permettant d'authentifier, d'identifier, et de tracer les biens, documents, médicaments, etc. Parmi les solutions techniques développées pour répondre à ce besoin, il existe un intérêt grandissant pour celles basées sur les nanomatériaux. En effet, les propriétés originales amenées par la nanostructuration de matériaux fournissent autant de signatures physiques susceptibles de servir de preuve d'authentification et de codage d'informations. Surtout, les solutions d'anti-contrefaçon utilisant des nanomatériaux sont généralement très difficiles à contrefaire car d'une part, les éléments de taille nanométrique requièrent des équipements sophistiqués de laboratoire pour être visualisés et d'autre part, elles sont issues de développements complexes et récents, procurant un temps d'avance sur les contrefacteurs et faussaires.

En première partie de ce chapitre, nous dressons un état des lieux général de la contrefaçon aujourd'hui dans le monde et plus particulièrement des problèmes et dangers qu'elle représente. Après une rapide présentation de différentes technologies d'anti-contrefaçon issues des nanosciences et disponibles dans le commerce, nous nous intéressons aux solutions développées par la communauté scientifique et, plus particulièrement, celles exploitant les propriétés optiques originales des nanomatériaux. Dans un second temps, nous nous focalisons sur la technologie de marquage à base de nanocristaux photoluminescents développée ces dernières années au LPCNO<sup>1</sup> au sein de notre groupe de recherche, et qui a servi de base à ces travaux de thèse. Nous présentons de manière détaillée la technique de fabrication utilisée, *i.e.* la nanoxérographie, ainsi que les résultats majeurs obtenus et les fonctionnalités d'anti-contrefaçon qui en découlent. Pour conclure ce chapitre et définir les objectifs, nous abordons les verrous technologiques restants, identifiés au démarrage de ces travaux de thèse, quant au déploiement industriel de cette technologie de marquage, ainsi que le domaine d'utilisation et les besoins techniques identifiés pour ces marqueurs.

## **I.1. La lutte anti-contrefaçon**

### **I.1.1. La contrefaçon : un sérieux problème sociétal**

Selon l'INPI<sup>2</sup>, la contrefaçon se définit comme « la reproduction, l'imitation ou l'utilisation totale ou partielle d'un droit de propriété intellectuelle (marque, modèle, brevet, droit d'auteur...) sans l'autorisation de son propriétaire ». De façon plus générale, le terme contrefaçon peut être utilisé pour désigner la fabrication de faux et l'imitation de tout ou partie d'un bien (produit, composant, denrée, document, médicament, etc.) en faisant croire ou laissant supposer qu'il s'agit d'un bien authentique. La contrefaçon englobe également la copie et la falsification des données relatives à ces biens (informations d'un emballage : dates de péremption, provenance ; informations d'un document officiel, etc.). La contrefaçon peut constituer un délit ou un crime selon sa gravité et en fonction des pays : en France par exemple, la contrefaçon de plaques

---

<sup>1</sup> Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets.

<sup>2</sup> Institut National de la Propriété Industrielle.

d'immatriculation est un délit tandis que la contrefaçon de billets de banque est un crime passible de réclusion.

La contrefaçon a longtemps renvoyé l'image d'un problème purement économique, ne portant atteinte qu'aux entreprises de luxe. Encore aujourd'hui, elle est souvent considérée comme un délit mineur et bénéficie d'une certaine tolérance de la part des populations, et parfois des autorités. Néanmoins, loin d'être cantonnée aux seuls articles de luxe, de nombreux rapports d'organisations internationales montrent que la contrefaçon représente aujourd'hui un problème sociétal très sérieux, menaçant non seulement les intérêts économiques d'entreprises et d'Etats, mais aussi la santé et la sécurité des consommateurs. En effet, l'immense diversité des biens contrefaits ne manque pas de surprendre : vêtements, médicaments, cosmétiques, produits chimiques, composants électroniques, pièces automobiles mais également jouets ou produits alimentaires, aucun secteur n'est épargné [1]. Nombre de ces produits contrefaits présentent un risque pour la santé ou pour la sécurité des consommateurs, les contrefacteurs s'exonérant généralement du respect des normes de conformité en vigueur. Citons par exemple des lunettes de soleil ne fournissant aucune protection réelle des yeux ou encore des pièces automobiles susceptibles de causer des accidents de la route ; il s'agit d'ailleurs de deux types de produits extrêmement contrefaits.

Dans un rapport de 2016, l'OCDE<sup>1</sup> a ainsi estimé la valeur des importations de biens contrefaits pour l'année 2013 à hauteur de 461 milliards de dollars, soit environ 2,5 % des importations mondiales. Pour l'année 2001, cette même estimation était « seulement » de 100 milliards de dollars, ce qui témoigne d'une expansion conséquente du phénomène au cours des dernières années. La contrefaçon est devenue une véritable « industrie » dotée de sites de productions et de réseaux organisés de distribution. De surcroît, elle est amenée à se développer d'avantage grâce notamment à la mondialisation de l'économie et l'augmentation des échanges *via* internet qui rendent les contrôles difficiles. Plus inquiétant encore, cette manne financière représenterait la deuxième source de financement du crime organisé, après le trafic de stupéfiants [2-4]. Un rapport de 2016 de l'Unifab<sup>2</sup> établit des liens directs entre diverses organisations terroristes et des réseaux de distribution de produits contrefaits [5]. Soulignons un dernier exemple frappant du danger que représente la contrefaçon : selon l'OMS<sup>3</sup>, 10% des médicaments actuellement en circulation dans le monde seraient des faux, et seraient responsables de centaines de milliers de décès par an, principalement au sein des populations les plus exposées au paludisme et à la tuberculose [6,7].

La lutte anti-contrefaçon apparaît donc très clairement comme une nécessité, non seulement pour protéger l'image et les intérêts économiques des entreprises et Etats, mais également la santé des consommateurs. D'autant plus que, face à l'ampleur du phénomène, la lutte anti-contrefaçon représente un marché conséquent aux besoins croissants.

---

<sup>1</sup> Organisation de coopération et de développement économiques.

<sup>2</sup> Union des Fabricants.

<sup>3</sup> Organisation mondiale de la santé.

## I.1.2. Les moyens techniques de lutte anti-contrefaçon

Pour endiguer le problème de la contrefaçon, il est en premier lieu nécessaire de sensibiliser à ce phénomène les différents acteurs impliqués : du fabricant à l'utilisateur final, en passant par les éventuels distributeurs ainsi que les points de contrôle (douaniers, policiers et autres). S'il est effectivement essentiel de former et d'informer ces différents acteurs sur l'anti-contrefaçon, ils doivent surtout disposer des moyens techniques nécessaires, ce qui fait l'objet de cette partie.

- *Authentification, identification, traçabilité*

Concrètement, le premier besoin indispensable à la lutte anti-contrefaçon est la possibilité de certifier l'authenticité d'un bien. Cette authentification peut être assurée par une signature spécifique, à l'image des sceaux royaux par exemple, pour lesquels la matrice scellée dans la cire était une bague unique portée par le roi. Idéalement, cette signature d'authenticité ne peut pas être copiée, cependant en pratique, il convient de nuancer cette condition puisque tout élément est imitable, avec toutefois différents niveaux de complexité. Pour l'exemple choisi des sceaux royaux, leur reproduction n'était pas impossible mais, à l'époque, suffisamment complexes pour garantir l'authenticité dans la majorité des cas. Outre l'authentification, d'autres « fonctionnalités » sont nécessaires à la lutte anti-contrefaçon telles que des solutions de traçabilité et d'identification. Il s'agit dans les deux cas d'une sorte d'immatriculation portant des informations sur le produit ou document, qui peut être assurée par un simple texte, un numéro de série ou divers systèmes de codage (code-barres, QR-code<sup>1</sup>, Datamatrix, ou autres algorithmes plus complexes). Afin de garantir la véracité des informations, cette immatriculation peut être couplée à d'autres éléments authentifiant ou assurer elle-même cette fonction.

- *Différents niveaux de contrôle*

Les solutions d'anti-contrefaçon existantes aujourd'hui sont nombreuses et s'étendent sur une large gamme de prix, chacune ayant leurs forces et limites. Il n'existe néanmoins pas de solution parfaite et universelle : le choix le plus adapté dépend du secteur d'utilisation, du bien à protéger et du risque de contrefaçon encouru. Le secteur fiduciaire par exemple utilise des solutions, généralement combinées entre elles, parmi les plus complexes mais également parmi les plus onéreuses ; ces solutions ne sont donc pas adaptées à la protection de produits moins chers comme des biens de consommation courante. L'offre de technologies est communément divisée en trois familles liées aux moyens de contrôle : les marquages contrôlables avec les sens humains, dits « *overt* », ceux contrôlables au moyen d'un outil dédié, dits « *covert* » et ceux contrôlables en laboratoire, dits « *forensic* ». De façon générale, mais pas systématique, ces moyens de contrôle sont liés au niveau de sécurité : un marquage ADN contrôlable en laboratoire fournit une preuve d'authenticité bien supérieure à celle d'un simple hologramme contrôlable à l'œil. Néanmoins, précisons qu'au sein de chacune de ces familles, les niveaux de sécurité de différentes solutions peuvent être très disparates.

La première famille comprend des technologies faisant appel au sens humains, sans aucun outil technique spécifique. Il revient alors à la personne réalisant le contrôle d'apprécier le caractère authentique du marquage. Bien qu'étant sujets à l'interprétation et aux erreurs, ces éléments constituent un premier niveau de protection accessible en toute situation, permettant d'impliquer

---

<sup>1</sup> *Quick Response Code.*

l'utilisateur final. Parmi ces éléments, on trouve notamment les étiquettes scellées, les filigranes, les hologrammes ou encore les encres optiquement variables. Généralement destinés à un public peu averti, leur imitation ou réutilisation, de plus en plus aisée pour les contrefacteurs, peut facilement tromper un contrôleur et donner une illusion d'authenticité. Parmi les éléments contrôlables au moyen d'un outil, on trouve les marqueurs physiques ou chimiques « simples » (par opposition aux marqueurs nécessitant des outils de laboratoire pour être contrôlés), les systèmes RFID<sup>1</sup>, les marqueurs reposant sur un arrangement chaotique, les impressions codées ou encore les impressions micrométriques et/ou utilisant des encres invisibles en l'absence d'un stimulus externe. Ces éléments sont en général inconnus de l'utilisateur final et sont extrêmement variables en matière de coût et de complexité d'intégration. Les outils utilisés peuvent être un microscope ou spectromètre portable, une source UV, un smartphone ou ordinateur portable, ou autres lecteurs propriétaires. La troisième catégorie, dite de marquage « *forensic* », permet des tests d'authentification très fiables grâce à la complexité des marqueurs utilisés comme des séquences d'ADN de synthèse, des marqueurs physiques ou chimiques dont les propriétés optiques, magnétiques voire nucléaires nécessitent l'usage de matériels sophistiqués, uniquement disponibles en laboratoires. Il est également possible d'authentifier un produit par l'analyse de certaines propriétés intrinsèques : analyses chimiques d'un médicament, tomographie par rayons X pour mettre en évidence des différences entre une pièce de référence et une pièce douteuse, etc. Les temps de traitement et les coûts associés sont conséquents, limitant généralement l'usage de ces solutions à des expertises juridiques ou criminelles.

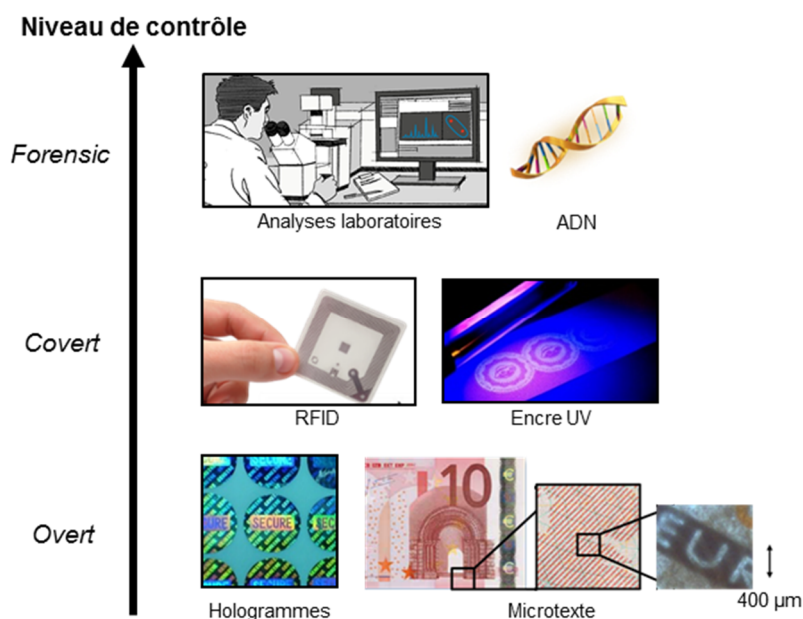


Figure I.1 : Illustration de solutions d'anti-contrefaçon classées selon les trois catégories *overt*, *covert*, et *forensic*.

#### ▪ Des besoins globaux

Si le choix de la solution dépend des secteurs d'utilisation, certains critères sont quasi-universels. Tout d'abord, la notion de coût est évidemment primordiale et le développement de solutions à bas coût intéresse tous les secteurs. Par ailleurs, il est généralement nécessaire de combiner plusieurs marquages anti-contrefaçon pour assurer une protection efficace, par exemple

<sup>1</sup> Radio frequency identification.



pour permettre différents niveaux de contrôle, ou pour l'authentification à la fois d'un produit et d'éventuelles informations de traçabilité. Ainsi les solutions techniques comprenant plusieurs niveaux de contrôle et combinant authentification et codage d'informations suscitent un intérêt tout particulier. Qui plus est, une lecture la plus simple possible est souvent souhaitée pour faciliter la mise en place du dispositif auprès du personnel de contrôle et impliquer le consommateur dans la chaîne de contrôle. Effectivement, protéger un document ou un produit de la contrefaçon, c'est avant tout être capable de le contrôler. Dans le même temps, nombre de solutions facilement contrôlables sont considérées comme obsolètes car elles ne fournissent plus aujourd'hui une réelle preuve d'authenticité. Elles sont désormais très facilement copiées par les contrefacteurs qui disposent de techniques de plus en plus perfectionnées et peuvent aisément se procurer dans le commerce les éléments utilisés pour les marquages (encres UV, bandes holographiques...).

Globalement, une solution de sécurité complexe et difficile à reproduire mais facilement contrôlable sur le terrain représente le « graal » dans le domaine de la lutte anti-contrefaçon. De fait, le développement de technologies d'anti-contrefaçon devient progressivement une nouvelle discipline scientifique faisant appel à la biologie, la chimie, la physique, l'optique, l'électronique, etc. Le programme européen de recherche et d'innovation H2020 en a fait une de ses priorités puisqu'il finance notamment des développements et transferts technologiques de nouvelles solutions d'anti-contrefaçon dans le cadre de l'axe « Défis sociétaux ».

### **I.1.3. L'apport des nanosciences**

Le recours aux nanosciences pour développer des solutions d'anti-contrefaçon suscite un vif intérêt depuis plusieurs années, comme en témoignent les nombreuses publications sur le sujet [8–38], dont certaines sont détaillées un peu plus loin dans ce chapitre. En effet, la nanostructuration de la matière permet d'accéder à des propriétés optiques, électroniques, magnétiques ou encore mécaniques originales [39], par exemple grâce à un important rapport surface/volume ou à des effets de confinement quantique. Ces propriétés sont autant de signatures spécifiques susceptibles de servir de preuve d'authentification et/ou de codage d'informations, aussi bien à des niveaux de contrôle *forensic* et *covert* qu'à des niveaux *overt*. Grâce à l'essor des nanosciences ces dernières décennies, la communauté scientifique dispose aujourd'hui de nombreuses techniques de nanostructuration permettant d'accéder à un large panel de nanomatériaux aux propriétés originales qui peuvent être combinés et/ou dissimulés au sein de marqueurs pour l'anti-contrefaçon. En outre, les solutions d'anti-contrefaçon utilisant des nanomatériaux sont généralement issues de développements complexes et récents, les rendant très difficiles à contrefaire : à la fois la visualisation et la fabrication de ces nanomatériaux sont complexes pour des contrefacteurs, puisque des équipements sophistiqués de laboratoire, de même qu'un savoir-faire spécifique, sont nécessaires. Les méthodes de rétro-ingénierie couramment utilisées sont ainsi freinées. Dans le cadre de la lutte anti-contrefaçon, véritable course contre les contrefacteurs et faussaires, cette avance technologique rend les nanosciences très intéressantes.

## I.2. Solutions d'anti-contrefaçon exploitant les propriétés de nanomatériaux

### I.2.1. Solutions commerciales

Il existe aujourd'hui des solutions d'anti-contrefaçon utilisant des nanomatériaux distribuées dans le commerce [40]. Nous avons réuni dans cette partie quelques exemples de solutions commerciales, bien que peu de données techniques ne circulent car la lutte anti-contrefaçon est, par essence, un marché discret qui cultive le secret.

Parmi ces solutions, on trouve les marquages dits de « pleine matière ». Ceux-ci sont basés sur l'incorporation à un matériau ou une substance (polymère, pâte à papier, métal, peinture, vernis) de nano-objets présentant diverses propriétés, néanmoins sans contrôle sur leur positionnement et arrangement. Ainsi, ces solutions sont principalement utilisées pour l'authentification – par vérification de la présence ou non des nanoparticules – mais ne permettent pas d'accéder à des informations, nécessaires pour remplir des fonctions d'identification ou de traçabilité. Citons par exemple les sociétés Naomarq [41] et Lepton-id [42], qui intègrent des nanoparticules luminescentes, ou encore la société Cabro Spa [43] qui, elle, utilise des nanoparticules présentant des propriétés thermo-chromiques ; la nature des nanoparticules n'est généralement pas précisée. La détection de ces marquages est uniquement réalisable par des lecteurs portables dédiés (spectromètres portatifs, lecteurs propriétaires, etc.) ou en laboratoire. Certaines sociétés proposent également des solutions permettant le codage d'informations, comme la société Haelixa [44] qui développe des nanoparticules de silice renfermant une molécule d'ADN de synthèse. Dans ce cas, les avantages et inconvénients du marquage sont les mêmes que pour un marquage « classique » par ADN, à savoir, d'immenses possibilités de codage et une authentification assurée de niveau expert mais des coûts de fabrication et de contrôle conséquents et l'impossibilité de visualiser le marqueur sur le terrain *via* un outil portable simple.

Il existe également des solutions basées sur la nano-impression de motifs, par des techniques de lithographie ou de gravure laser, comme le proposent les sociétés RBnano [45] ou Nanotech Security [46]. Dans ce cas, les motifs (logos, codes, textes...) sont généralement de dimensions micrométriques ou millimétriques pour permettre une lecture par microscopie optique mais comportent une structuration nanométrique produisant des phénomènes d'iridescence sous lumière incidente, de manière très similaire à un hologramme. RBnano développe également un marquage basé sur la diffraction d'un faisceau laser au travers de nanostructures, permettant de projeter des informations à une échelle visible.

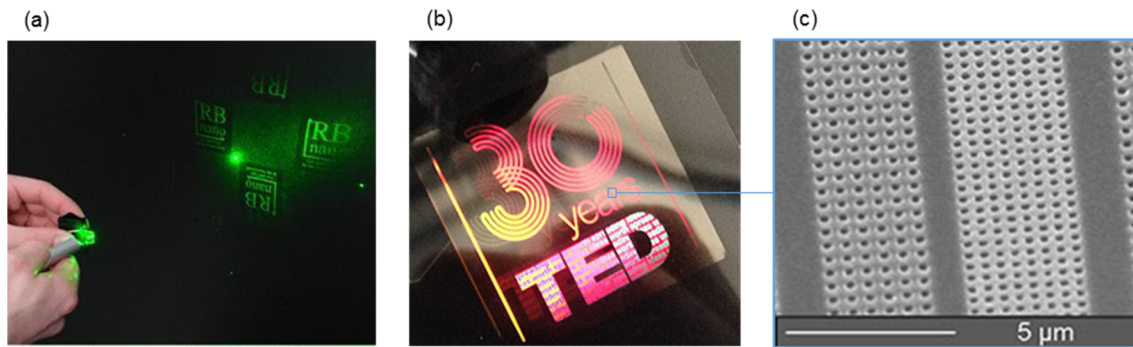


Figure I.2 : Images de solutions d'anti-contrefaçon commerciales basées sur la nanostructuration de la matière. (a) Le marquage Id'Hol® de la société RBnano est basé sur un principe de diffraction d'un faisceau laser projetant à une échelle visible des informations inscrite à l'échelle nanométrique. (b) Photographie d'un marquage KolourOptik® développé par la société Nanotech Security. Nous pouvons observer les variations de couleurs provoquées par les motifs nanostructurés ; (c) Image de microscopie électronique à balayage de ces motifs.

Bien que des solutions d'anti-contrefaçon s'appuyant sur des nanomatériaux soient aujourd'hui distribuées dans le commerce, nous constatons que beaucoup d'entre elles n'apportent que peu d'avantages par rapport aux solutions conventionnelles. En réalité, il s'agit souvent d'un argument avant tout marketing. Plusieurs sociétés utilisent d'ailleurs le préfixe « nano » afin de profiter de cet effet marketing, bien que les solutions développées ne reposent en aucune manière sur les nanotechnologies (NanoTags [47], NanoMatrixSecure [48], Nano4U [49]). Néanmoins, de nombreuses solutions prometteuses d'anti-contrefaçon, exploitant les possibilités offertes par les nanomatériaux, sont actuellement en cours de développement au sein de laboratoires ou en cours de transfert vers l'industrie.

### I.2.2. Preuves de concept en laboratoire

Dans la littérature scientifique, on trouve aujourd'hui une multitude de travaux rapportant le développement de solutions d'anti-contrefaçon utilisant des nanomatériaux. Ces derniers sont exploités suivant plusieurs approches globales. Nous en citons ici quelques-unes de manière non-exhaustive :

- Des nanostructures constituant un marquage peuvent être fabriquées à partir de matériaux massifs *via* des outils de lithographie [13].
- Des nanomatériaux en suspension colloïdale peuvent être incorporés à un matériau ou une substance. Il s'agit alors d'un marquage de type « pleine matière » (cf. section précédente).
- Ces nanomatériaux colloïdaux peuvent également être utilisés directement comme encre dans des équipements d'impression « jet d'encre » pour former un marquage graphique macroscopique [50].
- Leur dépôt sur un substrat, de manière aléatoire, peut permettre une organisation locale chaotique définissant un marquage théoriquement non-reproductible [31].
- Il est aussi possible d'assembler ces nanomatériaux colloïdaux de manière dirigée sur un substrat pour former un marquage graphique nano- ou microscopique [33].

Cette pléthore de solutions représente déjà un atout à elle seule, puisqu'elle sème le flou chez les contrefacteurs qui doivent d'abord identifier, quand c'est possible, de quelle technologie il s'agit.

Une grande partie des stratégies développées ces dernières années visent à permettre non seulement une authentification du marquage, mais également un codage d'informations. Pour cela, différentes spécificités des nanomatériaux ont été explorées, comme l'utilisation par exemple de propriétés thermiques [20,21], ou magnétiques [22], mais surtout, nous constatons que de nombreux groupes de recherche se focalisent sur les propriétés optiques originales des nanomatériaux pour développer des solutions d'anti-contrefaçon [23–32].

### I.2.2.1. L'intérêt des propriétés optiques des nanomatériaux

Les solutions d'anti-contrefaçon exploitant les propriétés optiques des nanomatériaux présentent différents avantages par rapport aux autres types de solutions. Tout d'abord, selon l'arrangement/disposition des nanomatériaux optiquement actifs (dimensions globales du marqueur, intensité du signal optique), une observation à l'œil du marquage est envisageable, ce qui est particulièrement intéressant pour l'anti-contrefaçon dans le cadre d'un premier niveau de contrôle.

De la même façon, certaines de ces solutions permettent un second niveau de vérification par des techniques de microscopie optique. Ces dernières sont actuellement très appréciées dans le domaine de la lutte anti-contrefaçon, par rapport à d'autres lecteurs embarqués (de type spectromètres, ou technologies propriétaires), car elles présentent l'avantage de pouvoir être effectuées à l'aide d'un smartphone (énormément répandu de nos jours) par l'ajout de lentilles grossissantes. Notons d'ailleurs que de nombreux travaux récents de la communauté scientifique abordent la réalisation de diverses caractérisations optiques – microscopie, colorimétrie, fluorescence, phosphorescence, et autres – à l'aide de smartphones, en utilisant le capteur CMOS<sup>1</sup> de la caméra, la LED blanche servant de flash ou même le capteur de luminosité ambiante [51–59]. De plus, dans le cas d'une solution d'anti-contrefaçon portant des informations codées (nous écartons donc ici le cas d'un simple texte) il est nécessaire d'avoir recours, *a minima*, à une base logicielle pour permettre le décryptage du code, rendant l'utilisation du smartphone doublement intéressante. Ce codage « graphique » (par opposition à un codage spectral par exemple) peut s'appuyer sur la multitude de systèmes existant à l'heure actuelle (QR-codes, Datamatrix, etc.), sur un algorithme spécifiquement développé ou encore sur une reconnaissance d'image à partir d'une base de données (généralement en réseau), par exemple dans le cas d'images composées d'éléments aléatoires.

Enfin, si les solutions d'anti-contrefaçon s'appuyant sur des propriétés optiques de nanomatériaux peuvent parfois offrir une lecture « simple », il convient de souligner que ces dernières sont également susceptibles de présenter des niveaux de sécurité très poussés (entrant donc dans la catégorie des marquages *forensic*). En effet, de nombreuses possibilités de vérifications en laboratoire sont envisageables, telles que des analyses par diverses techniques de spectroscopie ou de microscopie électronique. Citons par exemple, l'utilisation de nanomatériaux présentant une réponse optique d'intensité très faible et donc difficile à détecter comme la diffusion Raman, ou la photoluminescence par *up-conversion*. Il est également possible de cumuler ces différents éléments optiquement actifs afin d'accroître encore le niveau de sécurité. Ce genre de marqueurs *forensic* convient particulièrement à des secteurs requérant un très haut niveau de sécurité et pour lesquels

---

<sup>1</sup> Complementary Metal Oxide Semiconductor.

le coût de la solution d'anti-contrefaçon (et de son contrôle) peut être élevé, comme le marquage d'œuvres d'art par exemple ou encore certaines applications militaires.

### **I.2.2.2. Marqueurs à réponse optique à base de nanomatériaux**

Dans cette partie, nous présentons les travaux de différents groupes de recherche au sujet de technologies d'anti-contrefaçon susceptibles de fournir un codage d'informations ainsi que plusieurs niveaux de contrôle, dont au moins un est réalisable par visualisation optique. Il est possible de comparer ces différentes technologies en fonction de la complexité de leur procédé de fabrication, ou encore du degré de sécurité et des possibilités de codages qu'elles offrent, néanmoins ces besoins diffèrent d'un secteur d'application à un autre. Nous avons choisi de classer les technologies en fonction des propriétés optiques – issues de la nanostructuration de la matière – qu'elles exploitent.

Précisons également que nous n'aborderons ici que des technologies utilisant des nanomatériaux initialement synthétisés par voie chimique. Effectivement, les techniques de nanostructuration de la matière sont communément divisées en deux catégories : les techniques de type *top-down* consistant à réduire les dimensions d'un matériau massif jusqu'à une échelle nanométrique, par exemple *via* des techniques de lithographie ; et celles de type *bottom-up*, pour lesquelles les nanostructures sont construites à partir de plus petits blocs élémentaires, atomes et/ou molécules, comme c'est le cas de la synthèse par voie chimique. Si l'approche *top-down* est extrêmement répandue dans le domaine de la microélectronique, en particulier pour la nanostructuration du silicium, l'approche *bottom-up*, et plus précisément la synthèse chimique, peut s'avérer plus appropriée pour la fabrication de nano-objets aux propriétés optiques originales. Par rapport aux techniques *top-down*, la synthèse chimique permet d'obtenir un large panel de nano-objets colloïdaux de forme et taille mieux contrôlées (sphères, bâtonnets, fils...), présentant moins de défauts (cristallins par exemple) et dont la structure peut être complexe (nanoparticules cœur-écorce, nano-objets constitués de plusieurs nanoparticules différentes...). De plus, le matériel nécessaire pour la synthèse de nano-objet colloïdaux est plus abordable que les équipements (lithographie électronique, laser, etc.) requis pour la nanostructuration *top-down*. Il convient toutefois de préciser que la réalisation de dispositifs fonctionnels (ici des marqueurs sécurisés) à partir de ces nano-objets colloïdaux nécessite généralement une technique d'assemblage depuis leur suspension liquide (et éventuellement gazeuse) vers une surface solide.

#### **i. Les structures photoniques**

Des équipes de recherche ont utilisé des nanostructures périodiques de matériaux diélectriques différents (on parle de structure ou de cristal photonique) pour modifier la propagation d'une lumière incidente [26–28,60]. Le principe repose sur la création de « modes propagatifs » et de « bandes interdites » des ondes électromagnétiques – de façon analogue aux bandes d'énergie autorisées et interdites pour les électrons d'un cristal semi-conducteur – grâce aux variations périodiques, à l'échelle de la longueur d'onde, d'indice de réfraction dans une ou plusieurs directions de l'espace. Ainsi, certaines longueurs d'onde de la lumière peuvent se propager et d'autres non, créant des effets d'iridescence variant avec l'angle de vue [61]. Par exemple, l'opale ou encore les ailes de papillons sont des structures photoniques naturelles. C'est sur ce principe de modification de la lumière incidente qu'est basée la solution commerciale proposée par la société Nanotech Security et présentée précédemment (cf. Figure I.2). Notons que

dans ce cas, les structures photoniques ne sont pas réalisées par une approche *bottom-up* mais *top-down*, par lithographie par faisceau d'électrons/ions [46].

Des travaux ont rapporté la fabrication de telles structures photoniques mais en utilisant des nano-objets colloïdaux. Par exemple, Lee *et al.* ont fabriqué des films polymères comportant des structures photoniques de dimensions micro- ou millimétriques [26] par polymérisation UV, au travers d'un photomasque, d'un milieu photodurcissable contenant des nanoparticules de silice. L'organisation périodique est assurée par auto-assemblage des nanoparticules de silice lors de l'infiltration de la suspension photodurcissable par capillarité entre deux lames de verre (espacées de 50  $\mu\text{m}$ ). Les auteurs rapportent que la position spectrale de la bande interdite des ondes électromagnétiques peut être contrôlée en faisant varier le diamètre des nanoparticules de silice (de 146 à 200 nm) et leur fraction volumique (de 15 à 33%). Ici, une première vérification visuelle à l'œil est possible, et la micro-structuration de motifs permet d'envisager le codage d'informations accessibles par microscopie optique.

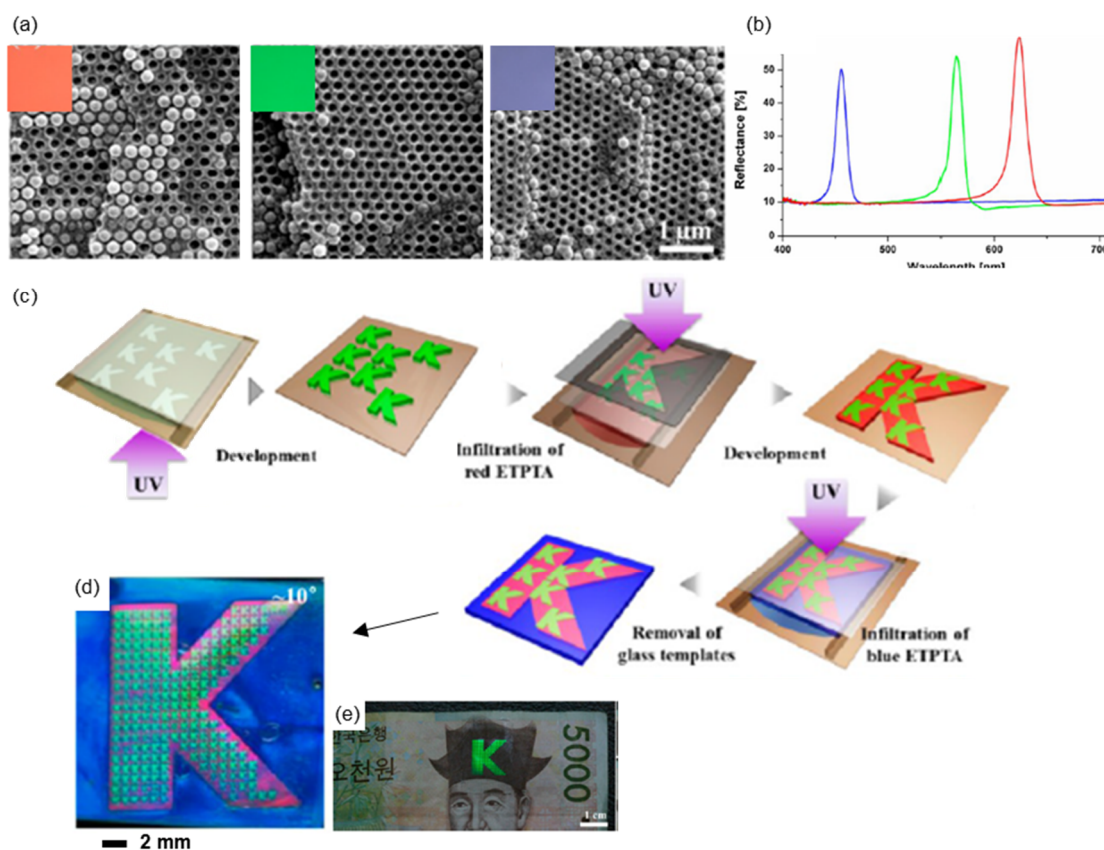


Figure I.3 : (a) Images de microscopie électronique à balayage de sections de trois films polymères composés de nanoparticules de silice (33% vol.) de différents diamètres (de gauche à droite : 200, 178 et 146 nm). Pour chaque film, l'encart montre la couleur résultante en incidence normale par microscopie optique en champ clair. (b) Spectres de réflectance correspondants. (c) Illustration schématique de la méthode de fabrication : un milieu photodurcissable contenant des nanoparticules de silice est polymérisé par exposition UV au travers d'un photomasque, permettant la réalisation de microstructures photoniques. Pour ajouter d'autres « couleurs », l'étape est répétée en faisant varier la fraction volumique ou le diamètre des nanoparticules de silice. (d) Image de microscopie optique en champ clair d'un film ainsi fabriqué et (e) photographie de celui-ci placé sur un billet de banque. Adapté de [26].

Bien que l'effet visuel obtenu ne soit pas exactement le même que celui d'hologrammes conventionnels, des travaux visent à s'en différencier un peu plus, en ajoutant un niveau de contrôle supplémentaire. Un autre groupe de recherche a, par exemple, rapporté la fabrication de structures



photoniques sensibles à l'humidité [27]. Pour cela, un alignement magnétique de nanoparticules cœur/coquille de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  au sein d'une matrice polymère a été réalisé. La surface de la matrice polymère a ensuite été rendue sélectivement hydrophobe par réticulation de la matrice polymère par photolithographie UV (le masquage de certaines zones a également été effectué par photolithographie UV d'une résine). Ceci provoque de légères modifications des modes de propagation et des bandes interdites des ondes électromagnétiques incidentes entre les zones réticulées et non-réticulées. Lors de l'immersion des structures photoniques dans l'eau, le gonflement plus lent des zones hydrophobes par rapport aux autres exacerbe ces différences, renforçant le contraste (Figure I.4.a).

De manière analogue, une équipe de recherche a utilisé des nanoparticules (de différents diamètres) de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dispersées dans une solution de glycol pour générer des structures photoniques sensibles à l'application d'un champ magnétique [28]. Cette suspension forme des gouttelettes liquides stables, même après intégration à une matrice de PDMS<sup>1</sup> réticulé. De cette manière, lors de l'application d'un champ magnétique, les nanoparticules s'alignent, tel qu'illustré en Figure I.4.b, créant la périodicité nanométrique requise pour agir en tant que structures photoniques.

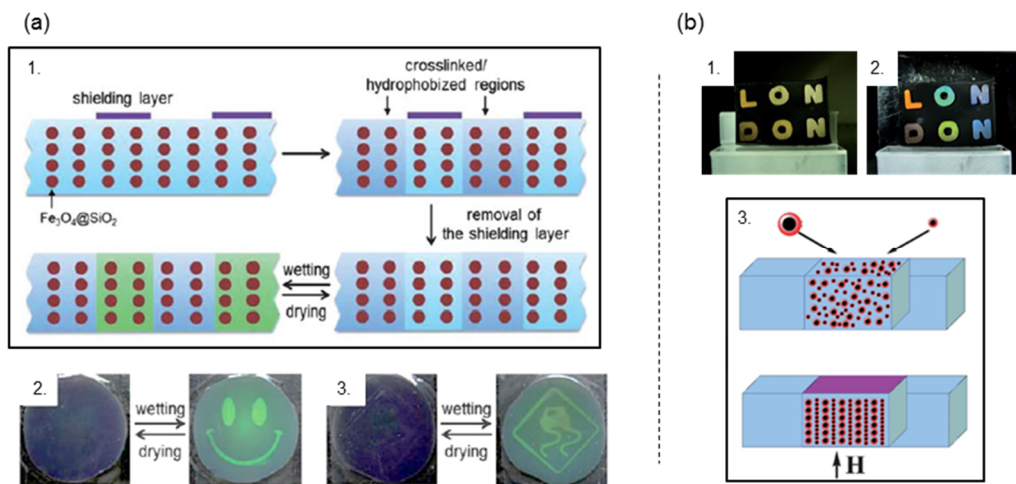


Figure I.4 : (a) 1 : Représentation schématique du procédé de création de domaines hydrophobes en surface d'une structure photonique constituée de nanoparticules cœur/coquille de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ . 2 et 3 : Photographies de réalisations montrant la différence de réponse optique après immersion dans l'eau et après séchage. Adapté de [27].

(b) 1 et 2 : Photographies d'un marquage avant et après alignement des nanoparticules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  par application d'un champ magnétique. 3 : Représentation schématique de l'alignement et de l'assemblage par population de tailles de nanoparticules. Adapté de [28].

Pour ces deux dernières technologies présentées, un stimulus externe permet de modifier la réponse optique du marquage, pouvant servir de preuve d'authentification sur le terrain. En revanche, précisons que les informations ne sont pas masquées même en l'absence de ce stimulus.

L'avantage majeur des technologies s'appuyant sur des structures photoniques est qu'elles permettent généralement un premier niveau de contrôle par une simple visualisation à l'œil nu sous une lumière incidente. En revanche, leurs similarités avec les hologrammes conventionnels peuvent représenter un frein quant à leur utilisation. Si des solutions pour se « démarquer » de ces

<sup>1</sup> Polydiméthylsiloxane.

hologrammes ont été proposées, le manque de possibilité de masquage des informations peut être limitant pour certaines applications.

## ii. Les résonances plasmon de surface localisées

Pour générer des marquages aux réponses optiques spécifiques, d'autres groupes de recherche se sont orientés vers l'utilisation de nanostructures métalliques. En effet, sous l'influence d'une onde électromagnétique incidente, et lorsque les dimensions métalliques sont inférieures à la longueur d'onde incidente, l'ensemble des électrons de la nanostructure métallique oscille collectivement. A certaines longueurs d'onde, et en fonction de la nature et de la géométrie métallique, ces électrons peuvent osciller de façon résonnante : on parle de résonance plasmon de surface localisée ou LSPR<sup>1</sup>. Ces dernières peuvent notamment causer l'absorption et/ou la diffusion d'une partie de l'énergie électromagnétique fournie par une onde incidente. Notons qu'en matière de marquage *forensic*, il est également possible d'utiliser des LSPR pour exacerber le signal de diffusion Raman<sup>2</sup> produit par des molécules déposées en surface de nanostructures métalliques. De cette manière, il est possible de remonter à une signature moléculaire spécifique par des mesures de type SERS<sup>3</sup>.

Citons par exemple les travaux de Qin *et al.* sur la fabrication de « nano code-barres métalliques » par une technique dite de *On-Wire Lithography* [29]. Le principe de fabrication est illustré en Figure I.5.a : des nano-fils segmentés en zones d'or et de nickel sont fabriqués par croissance électrochimique contrôlée sur un substrat poreux d'alumine. La dimension de chaque segment peut varier de 2 nm à plusieurs  $\mu\text{m}$ . Après dissolution du substrat d'alumine, les nano-fils sont redispersés en solution aqueuse puis séchés avant d'être déposés sur une surface et recouverts d'une couche de silice de 50 nm déposée par CVD<sup>4</sup>. Le substrat est ensuite immergé dans l'éthanol et soumis aux ultra-sons pour permettre le décrochement des nano-fils Ag/Ni partiellement recouverts de silice. Enfin, une gravure chimique en milieu liquide du nickel permet de créer des espacements diélectriques entre les segments d'or.

La position et longueur de chaque segment d'or constituent les différentes barres d'un code-barres, visualisables dans ce cas par microscopie électronique à balayage. En plus de ce codage graphique, les auteurs ont proposé un codage basé sur l'intensité du signal de spectroscopie Raman de molécules de bleu de méthylène et de para-mercaptoaniline greffées sur les segments d'or. Pour cela, ils ont mis à profit le contrôle sur les dimensions et espacements des segments d'or pour optimiser et moduler l'exaltation du signal de spectroscopie Raman des molécules. En combinant le motif code-barres visible par microscopie électronique, la signature de diffusion Raman des molécules accessible par SERS, ainsi que la cartographie d'intensité de diffusion Raman réalisable par microscopie confocale Raman, un codage complexe présentant une multitude de combinaisons différentes peut être obtenu. Il s'agit dans ce cas d'une solution d'anti-contrefaçon totalement *forensic* puisqu'un contrôle sur le terrain par microscopie électronique ou par microscopie confocale Raman est difficilement envisageable. Aucune précision n'est fournie vis-à-vis du positionnement des nano-fils ou encore de l'intégration de ces derniers à un

<sup>1</sup> *Localized surface plasmon resonance.*

<sup>2</sup> Diffusion inélastique d'un photon par une molécule engendrant un léger décalage de longueur d'onde entre la lumière incident et la lumière diffusée.

<sup>3</sup> *Surface Enhanced Raman Spectroscopy.*

<sup>4</sup> *Chemical Vapor Deposition.*



produit/document. Soulignons par ailleurs que les molécules sont susceptibles de se dégrader dans le temps et sous exposition lumineuse, ce qui peut s'avérer limitant pour certaines applications d'anti-contrefaçon.

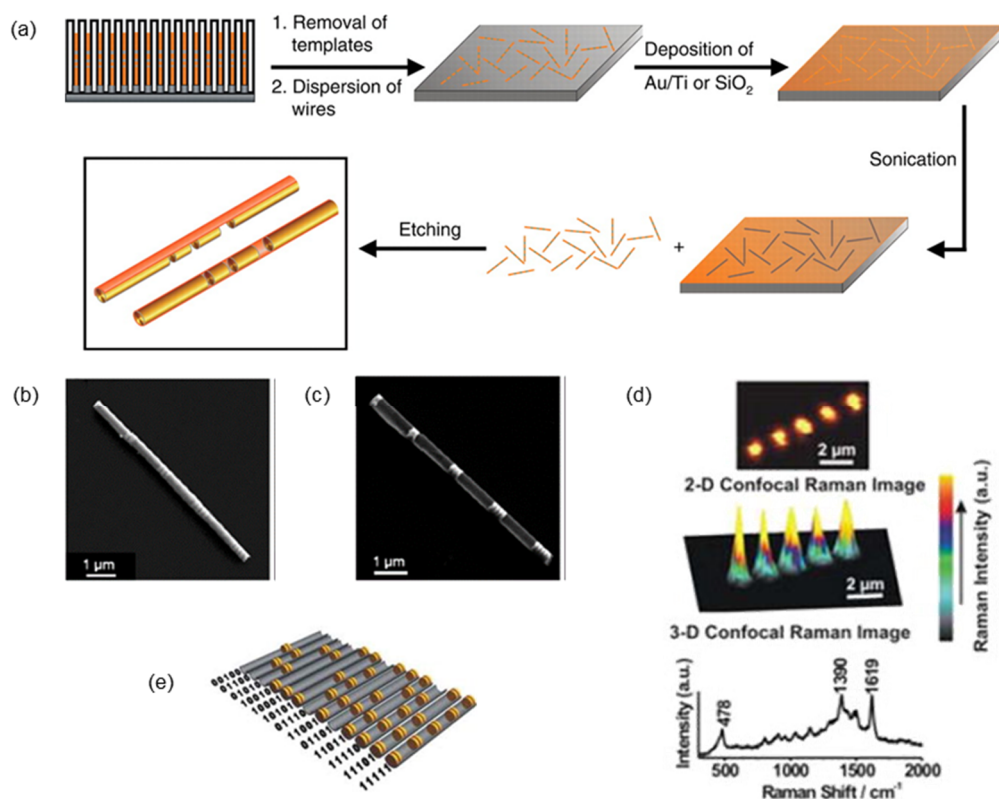


Figure I.5 : (a) Représentation schématique du procédé de fabrication des nano codes-barres métalliques par *On Wire Lithography*. (b,c) Images de microscopie électronique à balayage (b) d'un nano-fil d'argent segmenté en zones d'or et de nickel (l'or correspond aux zones minoritaires) et (c) après gravure chimique du nickel. (d) Images 2D et 3D de microscopie confocale Raman correspondant à l'intensité globale du spectre de diffusion Raman (intégration de 139 à 2789 cm<sup>-1</sup>) d'un nano-fil dont les segments d'or sont fonctionnalisés par des molécules de bleu de méthylène. En bas, le spectre de diffusion Raman obtenu par SERS sur un des segments d'or. (e) Représentation schématique de différentes combinaisons de « nano code-barres ». Adapté de [29,62].

Pour éviter l'usage de molécules, il est également possible d'exploiter la capacité de LSPR à absorber et diffuser la lumière incidente. Par exemple, Kuemin *et al.* ont assemblé de façon dirigée et orientée des nano-bâtonnets d'or par assemblage convectif (ou CSA<sup>1</sup>) sur une surface nanostructurée de PDMS [30], formant ainsi une image micrométrique où chaque nano-bâtonnet d'or fait office de pixels (Figure I.6). L'assemblage convectif des nano-bâtonnets d'or repose sur l'évaporation contrôlée d'une goutte de suspension colloïdale déplacée le long d'un substrat (ici, la surface nanostructurée de PDMS) : l'évaporation du solvant provoque un flux convectif au sein de la goutte qui amène les colloïdes vers le ménisque où ils s'assemblent sur la surface grâce aux forces capillaires. Pour orienter les nano-bâtonnets et les déposer sélectivement, de sorte à obtenir un réseau de pixels idéalement constitués d'un nano-bâtonnet unique, Kueming *et al.* ont utilisé un substrat de PDMS structuré en réseau de cavités légèrement plus grandes que les nano-bâtonnets d'or. Ces cavités servent de pièges topographiques aux nano-bâtonnets qui sont alors immobilisés

<sup>1</sup> *Convective Self-Assembly* ; Cette méthode d'assemblage de nano-objets colloïdaux est d'ailleurs un des sujets de recherche de notre équipe, notamment pour la fabrication de jauges de contraintes à base de nanoparticules d'or [63–66].

selon l'orientation des cavités. La structuration du PDMS a été réalisée par moulage sur un master de silicium, lui-même nanostructuré par lithographie électronique.

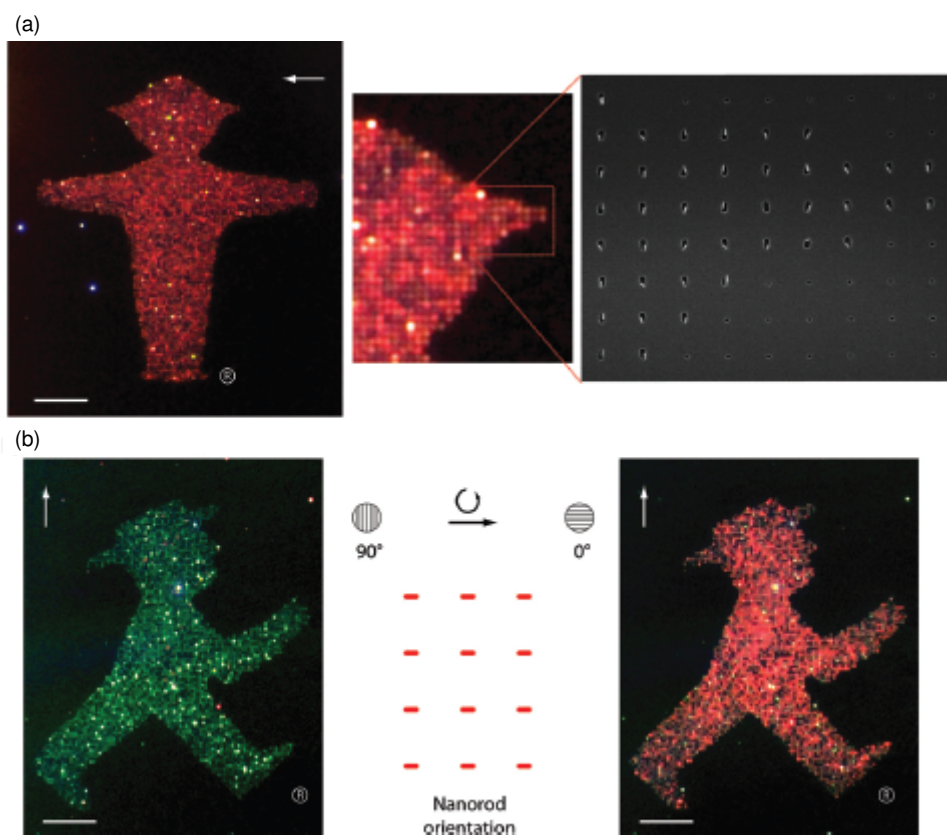


Figure I.6 : (a) A gauche : Image de microscopie en champ sombre d'un assemblage de nano-bâtonnets d'or formant une image du STOP Ampelmann® mesurant  $50\ \mu\text{m} \times 60\ \mu\text{m}$ . Les flèches indiquent la direction de déplacement du ménisque dans le processus d'assemblage. A droite : Image de microscopie électronique à balayage montrant les nano-bâtonnets constituant les pixels individuels de l'image placés de façon à obtenir une seule particule par cavité mesurant  $50\ \text{nm} \times 140\ \text{nm}$ . Les pixels sont séparés par  $500\ \text{nm}$ . (b) Images de microscopie optique en champ sombre du WALK Ampelmann® capturées au travers d'un polariseur. Les pixels changent leur couleur de vert en rouge lorsque le polariseur est tourné de  $90^\circ$ . Les barres d'échelle sont de  $10\ \mu\text{m}$ . Adapté de [30].

Ici, l'utilisation de nanoparticules métalliques permet de générer des LSPR modifiant la lumière incidente par absorption et diffusion et pouvant constituer un niveau de contrôle visuel par microscopie optique. De plus, l'anisotropie des nano-bâtonnets d'or engendre deux modes de résonance plasmon différents : selon la position du nano-bâtonnet par rapport au champ électrique incident, la résonance plasmon est soit transverse, soit longitudinale. Cette caractéristique est ici exploitée pour fournir un second niveau de sécurité en ajoutant un filtre polariseur devant la caméra, tel qu'illustré en Figure I.6.b : à gauche le polariseur est orienté parallèlement à l'axe transversal des nano-bâtonnets assemblés, ainsi la lumière verte qui se couple à la résonance plasmonique transversale est transmise à travers le polariseur et vice versa pour la lumière rouge à droite (notons que cette différence de réponse plasmon avec l'orientation des bâtonnets a également été mise à profit par un autre groupe de recherche, pour obtenir une dépendance du signal SERS de molécules greffées en surface des structures métalliques anisotropes en fonction de la polarisation du champ électromagnétique incident [13]). Si rien n'est précisé au sujet d'un éventuel codage d'informations, la technique de fabrication semble compatible avec la réalisation de différents codes micrométriques. De plus, les légères variations d'orientation des nano-bâtonnets

(et parfois le piégeage de dimères) au sein des cavités causent des différences aléatoires de diffusion de la lumière incidente, théoriquement non reproductible. Moyennant des outils de microscopie optique de laboratoire, ceci pourrait être exploité comme codage de type « chaotique » via un algorithme de reconnaissance d'images d'une base de données.

L'inconvénient majeur de cette technologie de marquage réside dans la fabrication du master par lithographie électronique, une méthode de nanostructuration séquentielle nécessitant des équipements lourds et pouvant s'avérer trop coûteuse pour un déploiement industriel, d'autant plus qu'une lithographie électronique par image est nécessaire. Par ailleurs, notons qu'un temps d'exposition relativement long (800 ms) a été requis dans le cas de l'image verte (Figure I.6.b), synonyme d'un signal assez faible et donc potentiellement difficile à collecter *via* un microscope de type portable.

Globalement, les solutions d'anti-contrefaçon basées sur l'utilisation de LSPR bénéficient d'un niveau de contrôle pouvant être très élevé grâce à la multitude de phénomènes physiques exploitables : exaltation d'un signal de diffusion Raman, modulation des spectres d'absorption et de diffusion dans la gamme spectrale du visible d'une onde incidente, et ce, en fonction de la géométrie et de l'arrangement des nano-objets. En revanche, leur contrôle peut s'avérer difficile à mettre en œuvre de façon embarquée. De plus, à l'inverse des solutions s'appuyant sur des structures photoniques, nous n'avons pas trouvé de solutions permettant un premier niveau de contrôle par une visualisation à l'œil nu sous une lumière incidente.

### iii. La photoluminescence de nano-objets

Pour permettre un premier niveau de vérification à l'œil, il est envisageable d'exploiter le phénomène de luminescence de la matière. Celui-ci n'est pas spécifique aux nanomatériaux puisqu'il peut être produit par des atomes, ions, molécules ou cristaux. Il s'agit d'une émission spontanée de photons suite à une absorption d'énergie. Cette absorption d'énergie, ou excitation, permet la création d'un exciton (*i.e.* paire formée d'un électron et d'un trou liés par des interactions coulombiennes). Lors de la recombinaison de l'exciton (*i.e.* lors du retour de l'électron à son état fondamental), son énergie peut être dissipée par émission d'un photon. Plusieurs voies d'excitation sont possibles : optique, chimique, électrique, mécanique, etc. Nous nous limitons ici à l'excitation par une onde électromagnétique : on parle alors de photoluminescence. Dans ce cas, une visualisation à l'œil est possible, moyennant une taille adaptée du marqueur et l'emploi d'une source d'excitation externe adéquate. De nombreux types de nano-objets présentent des propriétés de photoluminescence : citons par exemple les nanocristaux dopés avec des ions lanthanides (erbium, thulium, néodyme, etc.) permettant une photoluminescence par un mécanisme d'*up-conversion*, c'est-à-dire par absorption de plusieurs photons de faible énergie (infra-rouge) pour réémettre un photon de plus haute énergie (visible) [67,68] ; certains nanocristaux semi-conducteurs, communément appelés *quantum dots*, dont la longueur d'onde d'émission est directement liée à leurs dimensions, autorisant une grande variété de longueurs d'onde d'émission différentes ; ou encore les nano-objets « hybrides », c'est-à-dire composés d'émetteurs photoluminescents (molécules, nanocristaux) et de nanostructures métalliques, susceptibles de présenter des propriétés de photoluminescence différentes des émetteurs seuls. Plus de détails sur ces deux derniers types de nano-objets photoluminescents sont fournis plus loin dans ce manuscrit, respectivement aux sections III.3 et IV.2.

Un exemple de solution d'anti-contrefaçon utilisant des nano-objets photoluminescents a été proposé par Kim *et al* [31]. Les auteurs ont rapporté la synthèse de nano-fils d'argents recouverts d'une coquille de silice fonctionnalisée de sorte à réaliser un greffage covalent de différentes molécules fluorescentes (rhodamine B et fluorescéine). Une disposition aléatoire des nano-fils, due au mouvement Brownien, est ensuite réalisée par de simples séchages successifs de gouttes de chaque suspension colloïdale (avec fluorescéine, avec rhodamine B et sans molécule fluorescente) sur une surface polymère, comme nous pouvons le voir sur la Figure I.7.

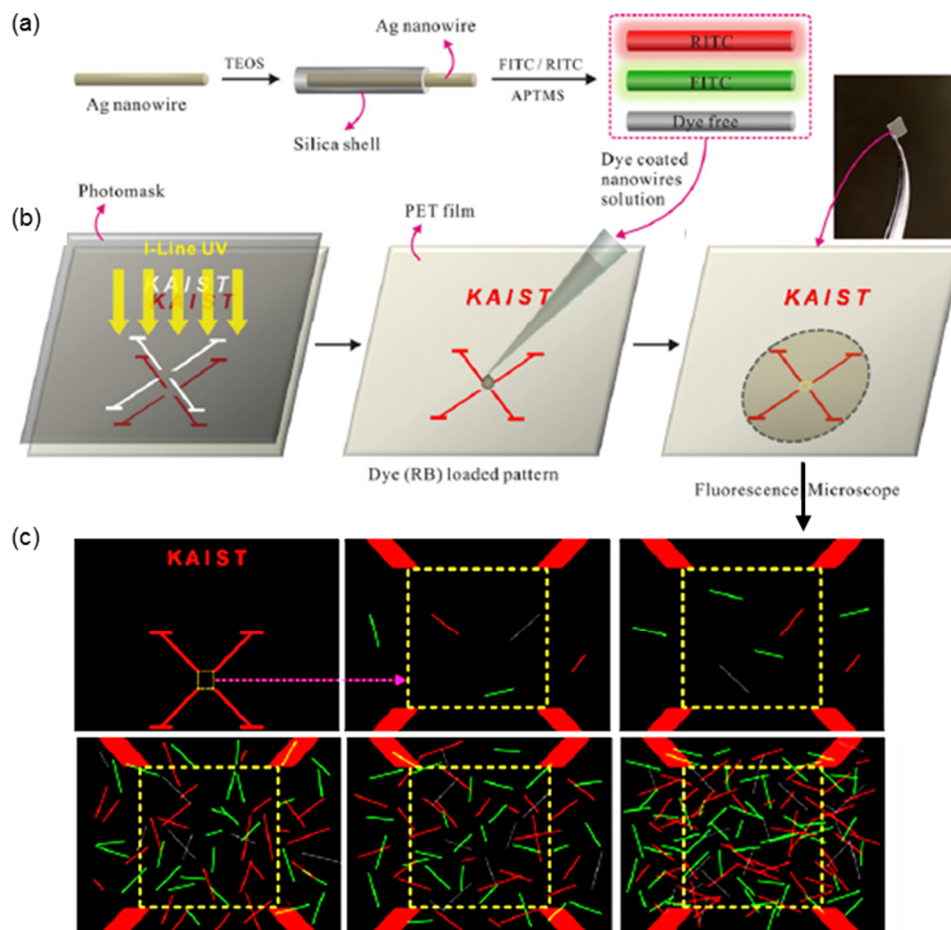


Figure I.7 : Représentations schématiques (a) de la préparation de différentes suspensions colloïdales de nano-fils recouverts de silice et de molécules de rhodamine B et de fluorescéine et (b) du dépôt et séchage de gouttes des suspensions colloïdales sur un film de PET au niveau d'une zone préalablement repérée par photolithographie UV par masquage. (c) Images de microscopie en fluorescence des motifs aléatoires générés par la disposition des nano-fils fonctionnalisés par des molécules. L'aire en pointillée mesure 100 μm x 100 μm. Adapté de [31].

Aucune précision n'est donnée quant à l'intensité de photoluminescence des nano-fils fonctionnalisés, bien que l'intensité de fluorescence des molécules soit potentiellement exaltée par un phénomène de couplage avec les résonances plasmon à proximité, induites par les nano-fils d'argent (sujet plus amplement présenté en section IV.2.1). Ici, les nano-fils d'argent semblent uniquement utilisés pour localiser les molécules fluorescentes et créer le motif aléatoire.

En matière de codage, l'emplacement, la densité, l'orientation et la couleur des nano-fils d'argent permettent un nombre théoriquement infini de combinaisons différentes, exploitables pour un codage basé sur une reconnaissance d'image et une comparaison avec des images d'une base de données. Les avantages principaux de cette approche sont la simplicité du procédé de dépôt des



nano-objets et le caractère non-reproductible du marqueur. En revanche, le fait que le signal de photoluminescence soit assuré par des molécules fluorescentes constitue une limitation majeure. En effet, ces molécules souffrent d'un phénomène de photo-blanchiment, c'est-à-dire une extinction progressive et définitive de l'intensité d'émission de photoluminescence sous excitation lumineuse due à une dégradation de la molécule par des réactions photochimiques (en particulier avec l'oxygène). De plus, elles sont relativement fragiles en température, par exemple la fluorescéine se dégrade rapidement à des températures supérieures à 100 °C [69]. L'utilisation de telles molécules peut donc représenter un frein quant à leur utilisation en conditions réelles.

Il est alors possible de s'orienter vers des nanocristaux photoluminescents comme les nanocristaux semi-conducteurs ou les nanocristaux dopés aux ions lanthanides, dont la nature inorganique les rend intrinsèquement plus résistants en température, et dont les mécanismes de photoluminescence n'impliquent pas de dégradation de la matière. C'est le cas par exemple des travaux de Lee *et al.* rapportant la fabrication de microparticules polymériques intégrant des nanocristaux de  $\text{NaYF}_4$  dopés aux ions  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$  [32].

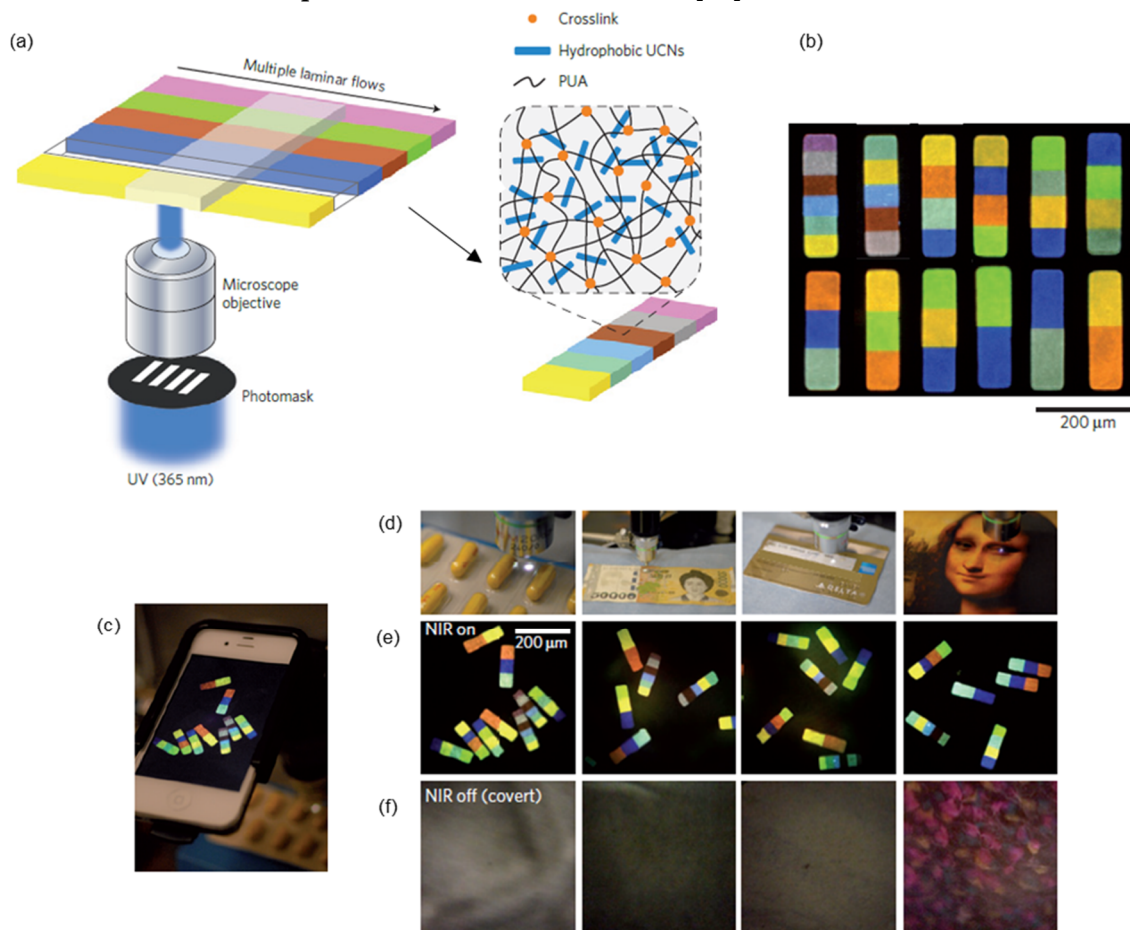


Figure I.8 : (a) Représentation schématique du procédé de fabrication de microparticules polymériques structurées en domaines micrométriques intégrant des nanocristaux de  $\text{NaYF}_4$  dopés avec différents types et ratios d'ions lanthanides. Des flux parallèles de solutions de monomères contenant les différents types de nanocristaux circulent dans un canal microfluidique puis stoppés et exposés aux UV au travers d'un photomasque pour assurer la photo-polymérisation des microparticules. (b,c,) Images de microscopie de la photoluminescence des microparticules sous une excitation laser ( $\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$ , 1 W), capturées par (b) une caméra CCD et (c) une caméra de smartphone. (d,e,f) Illustrations du contrôle de type *covert* des microparticules déposées sur différents substrats. Adapté de [32].

Dans ce cas, la disposition spatiale des éléments photoluminescents n'est pas aléatoire mais dirigée pour former des codes-barres colorés micrométriques. Pour cela, des domaines distincts de nanocristaux de NaYF<sub>4</sub> dopés avec différents ratios d'ions Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> et Yb<sup>3+</sup> sont créés, donnant lieu à différentes couleurs d'émission de photoluminescence (Figure I.8.b). La structuration est réalisée par un procédé semi-continu, dit de stop flow lithography : des courants parallèles à flux laminaires de solutions de monomères – chacune contenant un type différent de nanocristaux – circulant dans un canal microfluidique en PDMS, sont stoppés puis exposés à un rayonnement UV au travers d'un masque microstructuré, permettant une photo-polymérisation locale des solutions de monomères (Figure I.8.a). Les codes-barres micrométriques ainsi formés sont ensuite déplacés (puis collectés) lorsque le flux est relancé pour continuer le processus.

Le mécanisme de photoluminescence par *up-conversion* présentant un faible rendement quantique, typiquement de l'ordre du pourcent [67], une source d'excitation puissante est nécessaire pour permettre la visualisation de l'émission de photoluminescence : généralement, un laser ( $\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$ ) d'une puissance de l'ordre du watt est utilisé. Ici, les auteurs rapportent que la photoluminescence des nanocristaux en suspension colloïdale, excités par un tel laser, est visible à l'œil nu. En revanche, ils ne précisent pas si c'est toujours le cas pour les microparticules déposées sur des surfaces. La visualisation des codes-barres micrométriques ainsi excités est toutefois possible par des outils de microscopie en fluorescence, et même à l'aide d'un smartphone équipé d'une lentille grossissante. Précisons que dans ce cas, des filtres optiques adaptés à l'*up-conversion* sont indispensables afin de bloquer le signal d'excitation, particulièrement intense, et isoler le signal d'émission, particulièrement faible. En déposant quelques microparticules photoluminescentes différentes sur un substrat, il est possible de générer une quantité théoriquement infinie de combinaisons en faisant varier le nombre de microparticules déposées, le nombre de couleurs d'émission différentes et le nombre de barres par microparticule : par exemple, le dépôt de 10 microparticules choisies aléatoirement parmi un ensemble de microparticules, formant des codes-barres asymétriques de 5 barres et 4 couleurs différentes, engendre  $10^{30}$  combinaisons possibles. En outre, notons qu'une authentification spectrale est possible dans la mesure où les nanocristaux utilisés produisent un signal spécifique de photoluminescence par *up-conversion* présentant des pics fins d'émission, dont la position et l'intensité dépend des quantités relatives d'ions servant au dopage.

Cette technologie présente des avantages certains en vue d'une production industrielle et d'une utilisation en condition réelle des marqueurs. D'abord l'utilisation de nanocristaux de NaYF<sub>4</sub> permet une photoluminescence qui, bien que faible, reste stable dans le temps et sans phénomène d'extinction sous excitation optique. De plus, différentes matrices polymères peuvent être utilisées pour la fabrication des codes-barres micrométriques, permettant de réaliser des particules résistantes en température : ici un polymère de type polyuréthane acrylate supportant des températures allant jusqu'à 260°C a été utilisé. Par ailleurs, les auteurs rapportent une cadence de production de 18000 microparticules par heure. Elle est cependant limitée en termes de géométries réalisables, puisque seul ce format de type code-barres oblongues est possible.

### I.2.3. Bilan

Globalement, il existe un grand nombre de solutions d'anti-contrefaçon, existantes ou en cours de développement, exploitant les propriétés optiques originales de matériaux nanostructurés et chacune de ces solutions est susceptible de satisfaire des besoins précis d'un secteur d'application. Néanmoins, pour couvrir une gamme de secteurs la plus large possible, il est intéressant de développer des solutions combinant un maximum de « fonctionnalités » – plusieurs niveaux de contrôle, authentification et codage d'informations, avec et sans accès à une base de données, etc. – capables d'être intégrées et utilisées au sein de différents environnements, et bien sûr les moins chères possibles pour ne pas limiter leur utilisation à des secteurs spécifiques (militaire, fiduciaire, etc.). Il apparaît que l'utilisation de nanocristaux aux propriétés de photoluminescence semble appropriée pour remplir ces fonctions, moyennant toutefois un procédé de fabrication permettant l'assemblage de façon dirigée des nanocristaux sur des surfaces et capable de répondre aux exigences industrielles en termes de coût et de cadence de production. Dans cette optique, l'équipe *Nanotech* du LPCNO a développé des marqueurs micrométriques constitués de nanocristaux photoluminescents [33,70] assemblés par la technique dite de nanoxérographie, une transposition à l'échelle nanométrique du procédé de xérographie utilisé dans les photocopieurs et les imprimantes laser, reposant sur l'assemblage sélectif de nanoparticules sur une image électrostatique formée en surface d'un matériau électret.

## I.3. Marqueurs micrométriques à base de nanocristaux photoluminescents

Concrètement, les marqueurs développés au LPCNO avant ces travaux de thèse sont des assemblages de nanocristaux de  $\text{NaYF}_4$  photoluminescents dopés aux ions lanthanides ( $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ), déposées sur des surfaces, formant des motifs micrométriques de géométrie définie (logo, code, texte...). La technique d'assemblage de nanocristaux utilisée dans ce cas était la nanoxérographie par polarisation électrique d'une pointe AFM<sup>1</sup>, plus simplement appelée nanoxérographie par AFM. Le principe de fonctionnement de cette technique est détaillé au cours de cette partie, de même que les principaux résultats obtenus quant à la réalisation de marqueurs photoluminescents destinés à la lutte anti-contrefaçon.

### I.3.1. La nanoxérographie par AFM

La technique de nanoxérographie par AFM s'effectue en deux temps : premièrement, des motifs de charges électrostatiques sont injectés dans une couche mince d'un matériau diélectrique possédant des propriétés de rétention de charges, appelé électret. Dans un second temps, cet électret chargé localement est mis en contact avec une suspension colloïdale pour effectuer le développement des motifs de charges par piégeage électrostatique de nanoparticules colloïdales chargées et/ou polarisables. Le substrat est ensuite extrait de la suspension colloïdale et séché par flux d'azote ou par évaporation naturelle du solvant de dispersion. Ce protocole est schématisé par la figure suivante :

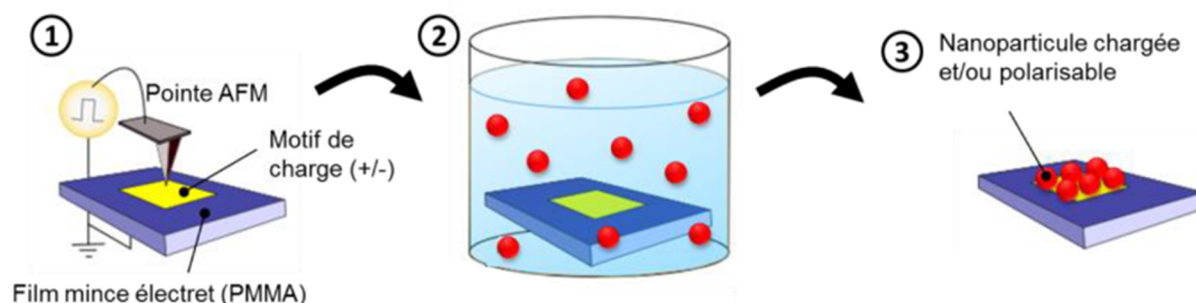


Figure I.9 : Représentation schématique du procédé d'assemblage de nanoparticules colloïdales par la technique de nanoxérographie par AFM : (1) l'électret, ici une couche mince de PMMA, est chargé localement par polarisation électrique de la pointe AFM puis (2) est immergé dans une suspension colloïdale de nanoparticules chargées et/ou polarisables, causant des interactions électrostatiques entre les particules et les motifs de charges, (3) résultant en un assemblage sélectif et dirigé de nanoparticules sur la surface après séchage.

- *Injection de charges*

L'étape d'injection de charges est assurée par l'application d'impulsions de tension électrique entre la pointe d'un AFM et un substrat de silicium fortement dopé, servant de support au matériau électret et de contre-électrode. Le matériau utilisé par notre équipe est le PMMA<sup>2</sup>, présentant d'excellentes propriétés de rétention de charges par rapport à d'autres électrets (PTFE<sup>3</sup> [71],

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

<sup>2</sup> Polyméthacrylate de méthyle.

<sup>3</sup> Polytétrafluoroéthylène.



diamant [72]...). Des motifs de charges de géométries variées et de dimensions allant de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs dizaines de micromètres peuvent être réalisés en synchronisant des impulsions de tensions appliquées à la pointe avec son déplacement au-dessus de la surface de PMMA. En fonction de la complexité de la géométrie des motifs de charges réalisés, l'injection de charges peut durer de quelques secondes à plusieurs dizaines de minutes. Un contrôle fin des quantités de charges injectées est possible grâce aux études de nombreux paramètres expérimentaux (amplitude et durée des impulsions de tension, nature du substrat, épaisseur de PMMA...), menées au cours de thèses précédentes au sein de notre équipe [70,73]. Typiquement, des motifs de charges présentant un potentiel de surface compris dans une gamme allant de -5 à +8 V peuvent être obtenus dans des couches de 100 nm de PMMA.

- *Développement des motifs de charges*

L'électret chargé est ensuite mis en contact avec une suspension colloïdale (*i.e.* étape de développement). Les nanoparticules sont alors soumises à des forces électriques dues au champ électrique généré par les motifs de charges. Ces forces électriques peuvent être attractives ou répulsives, en fonction de la polarité des motifs de charges injectés et de la charge effective des nanoparticules ainsi que des polarisabilités respectives des nanoparticules et du solvant (ce point est détaillé en section III.2.1). Ces forces électriques s'ajoutent à celles s'exerçant naturellement sur des nanoparticules en suspension dans un milieu liquide : frottement visqueux, forces de Van der Waals, forces de répulsion inter-particulaires, etc. Dans le cas où des forces électriques attractives sont suffisamment intenses pour dominer les autres forces en présence, l'assemblage dirigé des nanoparticules s'opère sur les motifs de charges. La force électrique globale s'exerçant sur une nanoparticule colloïdale chargée et/ou polarisable en présence d'un champ électrique  $E$  peut être exprimée comme la somme des contributions électrophorétique  $\vec{F}_{EP}$  et diélectrophorétique  $\vec{F}_{DEP}$  [74], selon l'équation suivante :

$$\vec{F}_{\text{électrique}} = \vec{F}_{EP} + \vec{F}_{DEP} = Q\vec{E} + (m \cdot \nabla)\vec{E} \quad \text{Équation I.1}$$

Avec  $Q$  la charge effective de la nanoparticule considérée et  $m$  son moment dipolaire effectif.

Notons que la force électrophorétique, ou force de Coulomb, ne s'exerce que dans le cas où la charge effective  $Q$  de la nanoparticule est non-nulle : des nanoparticules chargées négativement sont attirées (resp. repoussées) par des motifs chargés positivement (resp. négativement) et inversement. La force diélectrophorétique est, elle, indépendante de la charge  $Q$  et est liée au carré du gradient de champ électrique, donc indépendante de la polarité des motifs de charges.

Si l'étape d'injection de charges peut durer jusqu'à plusieurs dizaines de minutes pour un seul motif, l'étape de développement est, elle, bien plus rapide puisque les nanoparticules sont piégées en quelques secondes seulement sur les motifs de charges, notamment grâce à l'intensité et à la portée des forces électriques. De plus, cette technique d'assemblage par nanoxérographie peut être appliquée à une multitude de systèmes colloïdaux, dans la mesure où une large gamme de nanoparticules colloïdales sont polarisables et/ou électriquement chargées.

### I.3.2. Preuves de concept de marqueurs photoluminescents à plusieurs niveaux de contrôle

L'usage de la nanoxérographie par AFM a ainsi permis la réalisation de preuves de concept de marqueurs pour l'anti-contrefaçon. Des motifs photoluminescents formant un QR-code de 30  $\mu\text{m}$  de côté ont été obtenus par l'assemblage de nanocristaux de  $\text{NaYF}_4$  photoluminescents dopés aux ions lanthanides ( $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ) sur des motifs de charges injectés *via* une pointe AFM. Il s'agissait dans ce cas d'un assemblage de nanocristaux, neutres et dispersés dans l'hexane, sur des motifs chargés négativement. Le QR-code ainsi obtenu était formé par un assemblage sélectif, dense et multicouche de nanocristaux sur les motifs de charges. Cet assemblage multicouche, réalisé pour la première fois par nanoxérographie [33,70], a été permis par l'absence de charge effective des nanoparticules, réduisant la répulsion interparticulaire, *via* un mécanisme d'assemblage dominé par les forces diélectrophorétiques. La stratégie d'obtention de tels assemblages est présentée en détails en section III.2.2.

La dimension du QR-code le rend invisible à l'œil nu mais visualisable, comme en témoigne la Figure I.10, par microscopie optique en champs clair et sombre, et *via* un banc optique dédié à la photoluminescence par *up-conversion* comportant notamment une source d'excitation laser infra-rouge, une caméra CCD<sup>1</sup>, un spectromètre et divers filtres optiques permettant de séparer les signaux d'excitation et d'émission.

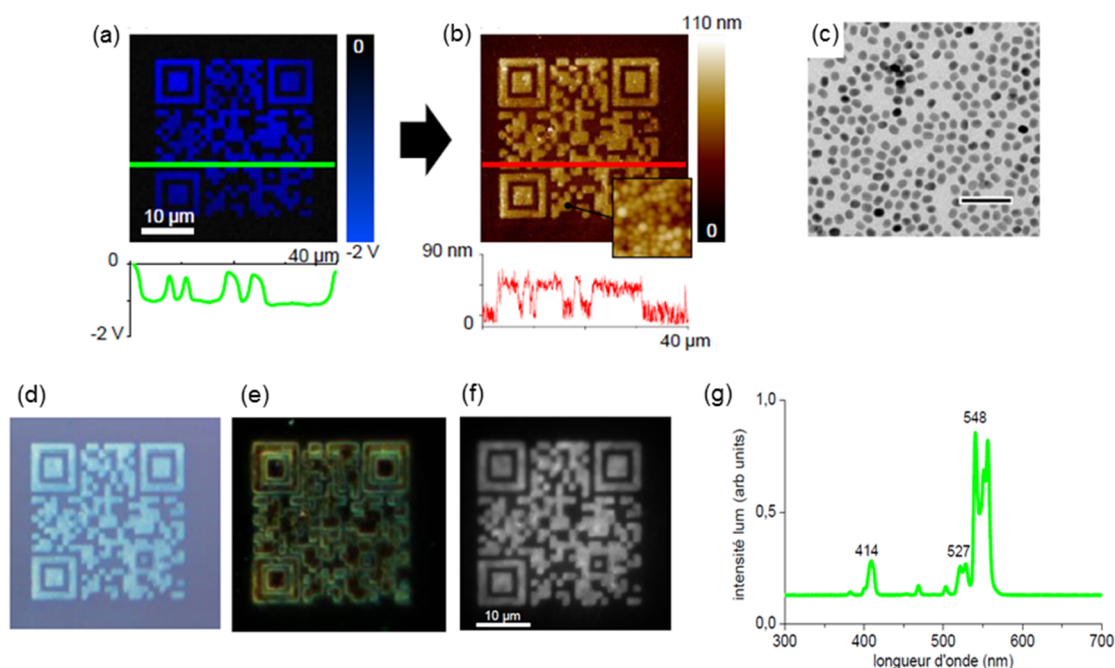


Figure I.10 : (a) Cartographie de potentiel de surface par AM-KFM<sup>2</sup> d'un motif de charges en forme de QR-code de 30  $\mu\text{m}$  de large et section associée. (b) Topographie par AFM de l'assemblage obtenu suite au développement du motif de charges dans une suspension de nanocristaux de  $\text{NaYF}_4$  dopés aux ions  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$  neutres et dispersés dans l'hexane. (Taille de l'encart : 300 nm). (c) Images de microscopie électronique en transmission des nanocristaux assemblés. (Barre d'échelle : 100 nm). (d,e) Images de microscopie optique en champs clair et champ sombre respectivement. (f,g) Image de microscopie et spectre d'émission de la photoluminescence des marqueurs sous une excitation laser infra-rouge ( $\lambda = 980 \text{ nm}$ , 1 W), obtenus à l'aide d'un banc optique dédié. Adapté de [70].

<sup>1</sup> Charge Coupled Device.

<sup>2</sup> Amplitude modulation kelvin probe force microscopy.

L'excellente définition des motifs, issue de la sélectivité et de la densité des assemblages 3D, est obtenue grâce à un ajustement judicieux de différents paramètres expérimentaux [70] tels que la concentration en nanocristaux des suspensions colloïdales, le temps de développement, la charge/polarisabilité des nanocristaux, le type de solvant ou encore la quantité de ligands libres en solution. Une authentification du marqueur peut être réalisée par caractérisation spectrale du signal de photoluminescence à l'aide d'un banc dédié tandis que le codage d'informations repose, lui, sur la géométrie des motifs formés par les assemblées de nanocristaux. Précisons que si un QR-code a été réalisé pour la preuve de concept, la flexibilité de la technique de nanoxérographie par AFM autorise la réalisation de motifs sur-mesure de géométries variées.

Par ailleurs, les résultats obtenus sur l'assemblage 3D ont permis de mettre en évidence une augmentation linéaire de l'intensité de photoluminescence avec le nombre de couches de nanocristaux assemblées [33], offrant la possibilité d'une modulation du signal de photoluminescence. Ces différences de nombre de couches assemblées ont été réalisées en modulant le potentiel électrique des motifs de charges par ajustement de l'amplitude de tension appliquée à la pointe pendant l'injection. Il est ainsi possible, non seulement d'ajuster l'intensité globale d'émission pour faciliter ou complexifier la détection (en fonction de l'utilisation du marqueur) mais aussi de faire varier l'intensité d'émission au sein d'un même marqueur pour ajouter un niveau de sécurité supplémentaire. La Figure I.11 présente la réalisation d'une preuve de concept d'un marqueur composé d'assemblages 3D, de différentes hauteurs, de nanocristaux de  $\text{NaYF}_4$ . Une cartographie de l'intensité du signal de photoluminescence peut alors être effectuée à l'aide d'un banc optique dédié, et servir de signature complexe d'authentification, voire de codage d'informations.

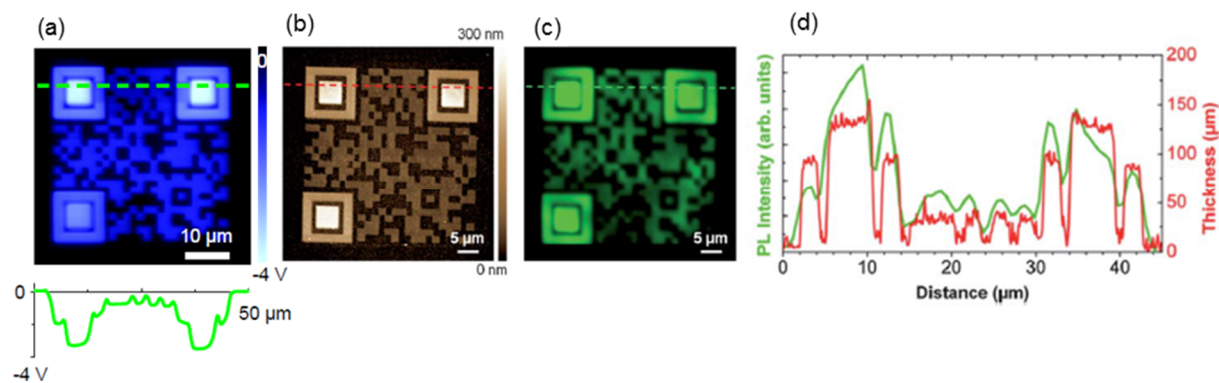


Figure I.11 : (a) Cartographie de potentiel de surface par AM-KFM, et section associée, d'un QR-code négativement chargé, de 40 μm de côté, comportant trois niveaux de charges différents. (b) Topographie par AFM de l'assemblage obtenu après développement dans une suspension de nanocristaux de  $\text{NaYF}_4$  neutres et dispersés dans l'hexane. (c) Image de microscopie de la photoluminescence des marqueurs sous une excitation laser infra-rouge ( $\lambda = 980$  nm, 1 W), obtenue à l'aide d'un banc optique dédié. (d) Sections comparatives de la topographie par AFM et de l'intensité de photoluminescence effectuées le long d'un axe identique. Adapté de [33,70].

Pour aller plus loin encore, un même motif de type QR-code a été réalisé, cette fois-ci au moyen de deux injections de charges, positives et négatives, tel qu'illustré en Figure I.12. Les motifs de charges ont ensuite été développés successivement dans deux suspensions colloïdales de nanocristaux aux taux de dopage différents en ions lanthanides : un premier développement dans une suspension de nanocristaux  $\text{NaYF}_4$  (dopage :  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$ ) chargés positivement (solvants eau/éthanol) assure l'assemblage de nanocristaux (dopage :  $\text{Tm}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$ ) uniquement sur les

motifs de polarité négative *via* la force électrophorétique, puis un second développement de nanocristaux neutres dispersés dans l'hexane permet un assemblage, *via* la force diélectrophorétique, sur l'ensemble des motifs de charges. Un ajustement fin des paramètres de nanoxérographie a permis l'obtention d'une hauteur et d'une densité d'assemblage similaire pour les deux motifs.

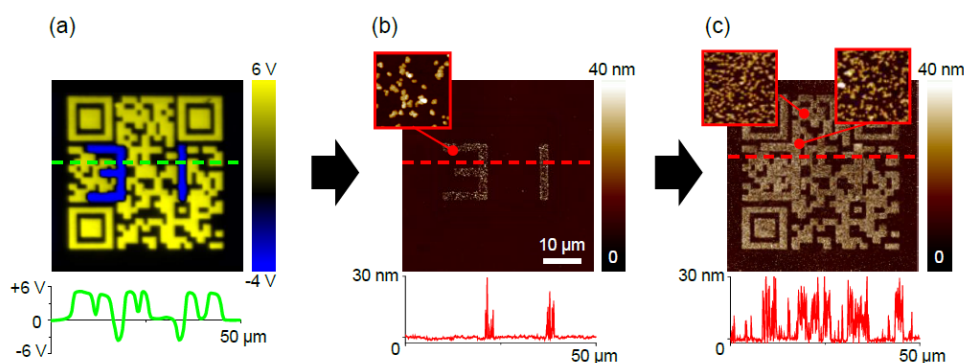


Figure I.12 : (a) Cartographie de potentiel de surface par AM-KFM, et section associée, d'un motif de charges réalisé par une double injection et composé d'un "31" chargé négativement au sein d'un QR code chargé positivement. (b,c) Topographies par AFM, et sections associées, des assemblages obtenus après développements successifs (b) dans une suspension de nanocristaux de NaYF<sub>4</sub> chargés positivement et dispersés dans l'eau/éthanol, et (c) dans une suspension de nanocristaux de NaYF<sub>4</sub> neutres et dispersés dans l'hexane.

Ce type de marqueur « binaire » apporte non seulement un degré d'authentification supplémentaire par analyse spectrale, mais il permet également l'ajout d'un niveau d'informations dissimulé. Comme nous pouvons le constater en Figure I.13 : ces informations supplémentaires (ici « 31 ») sont uniquement visualisables par discrimination des signaux d'émission de photoluminescence de chaque population de nanocristaux à l'aide de filtres optiques justement choisis.

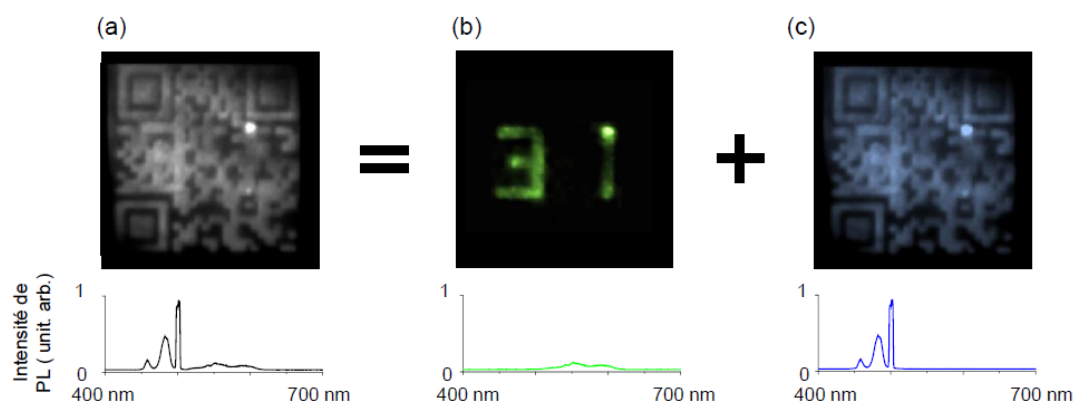


Figure I.13 : Images de microscopie de la photoluminescence du marqueur sous excitation laser infra-rouge ( $\lambda = 980$  nm, 1 W), obtenue à l'aide d'un banc optique dédié : (a) Le signal de l'ensemble des nanocristaux déposés est collecté ; (b) Seul le signal émis par les NaYF<sub>4</sub> (dopage : Er<sup>3+</sup> et Yb<sup>3+</sup>), assemblés lors du premier développement, est collecté grâce à l'ajout d'un filtre passe-haut de longueur d'onde de coupure de 530 nm et d'un filtre passe-bas (600 nm) ; (c) Seul le signal émis par les NaYF<sub>4</sub> (dopage : Tm<sup>3+</sup> et Yb<sup>3+</sup>), assemblés lors du second développement, est collecté grâce à l'ajout d'un filtre passe-bas (500 nm). Adapté de [70].

En résumé, ces marqueurs constituent un système de sécurité à multiples niveaux, incluant des informations manifestes et masquées, susceptibles de satisfaire des besoins de la lutte anti-contrefaçon. Selon les besoins, les différentes méthodologies de codage possibles (*i.e.* code

graphique micrométrique, signature spectrale des nanocristaux, cartographie d'intensité de photoluminescence, marquage binaire) peuvent être utilisées de façon collective (les informations de chaque codage sont complémentaires et indispensables), redondante (une même information est codée de différentes façons pour servir de confirmation) ou indépendante (permettant d'accéder à différentes informations). Précisons que les preuves de concept de marqueurs présentées dans cette partie ont fait l'objet d'un dépôt de brevet [75]. Toutefois, les marqueurs ayant été initialement développés dans l'optique d'une solution la plus sécurisée possible, de type *forensic*, ceux-ci ne permettent pas d'effectuer un premier contrôle à l'œil nu. En effet, leur faible émission de photoluminescence (le rendement quantique des nanocristaux mesurés dans l'hexane est de l'ordre de 1%) et leurs dimensions font qu'ils restent invisibles à l'œil nu. De même, leur contrôle sur le terrain est difficilement envisageable dans la mesure où une source d'excitation infra-rouge puissante (et potentiellement dangereuse pour l'opérateur) est requise.

### I.3.3. Perspectives de transfert vers l'industrie

Face au fort potentiel applicatif de ces marqueurs, l'équipe *Nanotech* du LPCNO a entamé des travaux visant à transférer cette technologie vers l'industrie. A ce moment, le niveau *TRL*<sup>1</sup> était estimé à 3 ou 4, soit au stade de preuve de concept en laboratoire. Pour mettre en œuvre ce transfert technologique, l'équipe *Nanotech* a reçu le soutien de la SATT<sup>2</sup> de l'ex-région Midi Pyrénées, Toulouse Tech Transfert (TTT) qui a lancé le démarrage d'un programme de maturation d'une durée de 10 mois, au cours duquel j'ai participé en tant qu'ingénieur de valorisation, en amont de ces travaux de thèse. Ce programme, issu d'un *consortium* constitué du LPCNO, de TTT, ainsi que de la start-up Nanolike, intéressée par la technologie, avait pour but d'évaluer le marché de l'anti-contrefaçon afin de se positionner sur un secteur d'application, ainsi que de proposer des voies de développement permettant de lever les verrous identifiés quant à un déploiement industriel.

#### I.3.3.1. Vers une production parallèle

Nous avons vu précédemment que le développement de motifs chargés par des nanoparticules colloïdales constitue une étape extrêmement rapide puisque quelques secondes suffisent pour obtenir un assemblage de nanoparticules dense et sélectif. En revanche, l'étape d'injection de charges au moyen d'une pointe AFM peut durer jusqu'à plusieurs dizaines de minutes, rendant cette technique d'injection – par ailleurs flexible et reproductible – inadaptée à une production industrielle, autant en termes de coût que de cadences. C'est pourquoi, des techniques d'injection de charges dites « parallèles », c'est-à-dire permettant l'injection simultanée de nombreux motifs de charges sur une surface de plusieurs centimètres carrés, ont été envisagées pour remplacer la technique séquentielle d'injection par AFM. Plus particulièrement, les techniques investiguées étaient la nano-impression électrique (ou e-NIL pour *Electrical Nano Imprint Lithography*), invention propre à l'équipe *Nanotech* brevetée en 2010 [76,77], et le microcontact printing électrique (ou e- $\mu$ CP pour *Electrical MicroContact Printing*) inventé en 2001 par l'équipe de Whitesides [78,79].

---

<sup>1</sup> *Technology readiness level.*

<sup>2</sup> Société d'Accélération de Transfert de Technologies.

▪ *Nanoxérographie par nano impression électrique*

La nano-impression électrique dérive directement de la technique de nano-impression thermique, brevetée par l'équipe de Chou [80,81], qui permet la structuration topographique d'une couche de polymère thermoplastique. Cette dernière est déposée sur un support rigide et est chauffée au-delà de sa température de transition vitreuse. Elle est ensuite imprimée à chaud par un moule rigide nanostructuré. Une fois l'impression terminée, le thermoplastique est refroidi puis démoulé. Les électrets utilisés dans l'équipe pour la nanoxérographie étant des thermoplastiques, la technique d'e-NIL permet de coupler cette structuration topographique à une injection parallèle de charges. Pour cela, un générateur de courant/tension est adjoint au système, et les bornes + et - sont reliées au moule et au support, tous deux en silicium fortement dopé. Suite à l'injection de charges par e-NIL, l'assemblage de nanoparticules sur les motifs de charges est effectué de la même manière que pour la nanoxérographie par AFM, *i.e.* par mise en contact de l'électret chargé avec une suspension colloïdale de nanocristaux de  $\text{NaYF}_4$  dopés aux ions lanthanides. Le principe de fonctionnement est schématisé en Figure I.14.

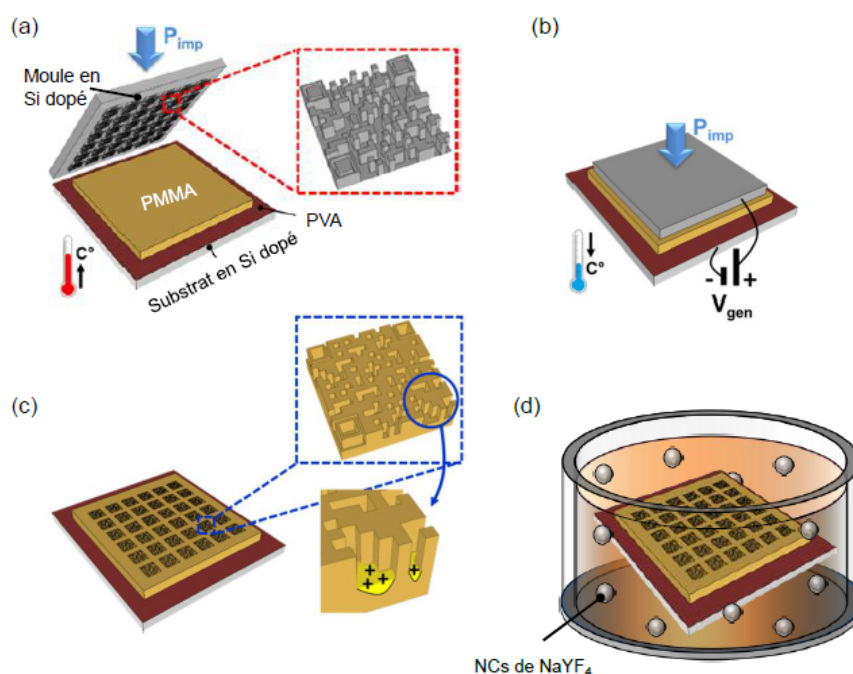


Figure I.14 : Représentation schématique du procédé de nanoxérographie par nano-impression électrique. (a) Impression du motif topographique à une température supérieure à celle de transition vitreuse, sous une pression  $P_{imp}$  durant un temps  $t_{imp}$ . (b) Injection de charges à température ambiante. (c) Retrait du moule à température ambiante. (d) Développement des motifs de charges dans une suspension colloïdale de nanocristaux de  $\text{NaYF}_4$  dopés aux ions lanthanides. Adapté de [9,70].

Le travail d'optimisation de ce procédé en vue de la réalisation de marqueurs photoluminescents a été mené par Régis Diaz, ancien post-doctorant de l'équipe, qui a pu s'appuyer des premiers résultats obtenus par Etienne Palleau (co-inventeur de la technique) au cours de ses travaux de thèse [73]. En particulier, un ajustement précis des paramètres de nano-impression a été nécessaire : température et durée d'impression et pression appliquée. Pour évacuer le volume important de PMMA (lié au nombre important de motifs), une pression de 100 bars était appliquée pendant 10 minutes et à une température de 170°C. Ces paramètres ont permis la réalisation de motifs de 100 nm de profondeur avec une excellente définition (Figure I.15).



L'optimisation des paramètres électriques ont amené l'obtention de motifs de charges présentant un potentiel de surface d'environ 2 V, autorisant la réalisation de premiers marqueurs photoluminescents à base de nanocristaux de  $\text{NaYF}_4$  par nanoxérographie parallèle [9]. Les résultats obtenus quant à la fabrication de marqueurs photoluminescents par la technique de nanoxérographie par e-NIL sont présentés en Figure I.15. Nous pouvons constater que les nanocristaux sont bien assemblés au fond des structures topographiques (Figure I.15.c), ce qui peut représenter un avantage vis-à-vis du maintien du positionnement des nanocristaux, notamment en vue de leur intégration à des produits ou documents.

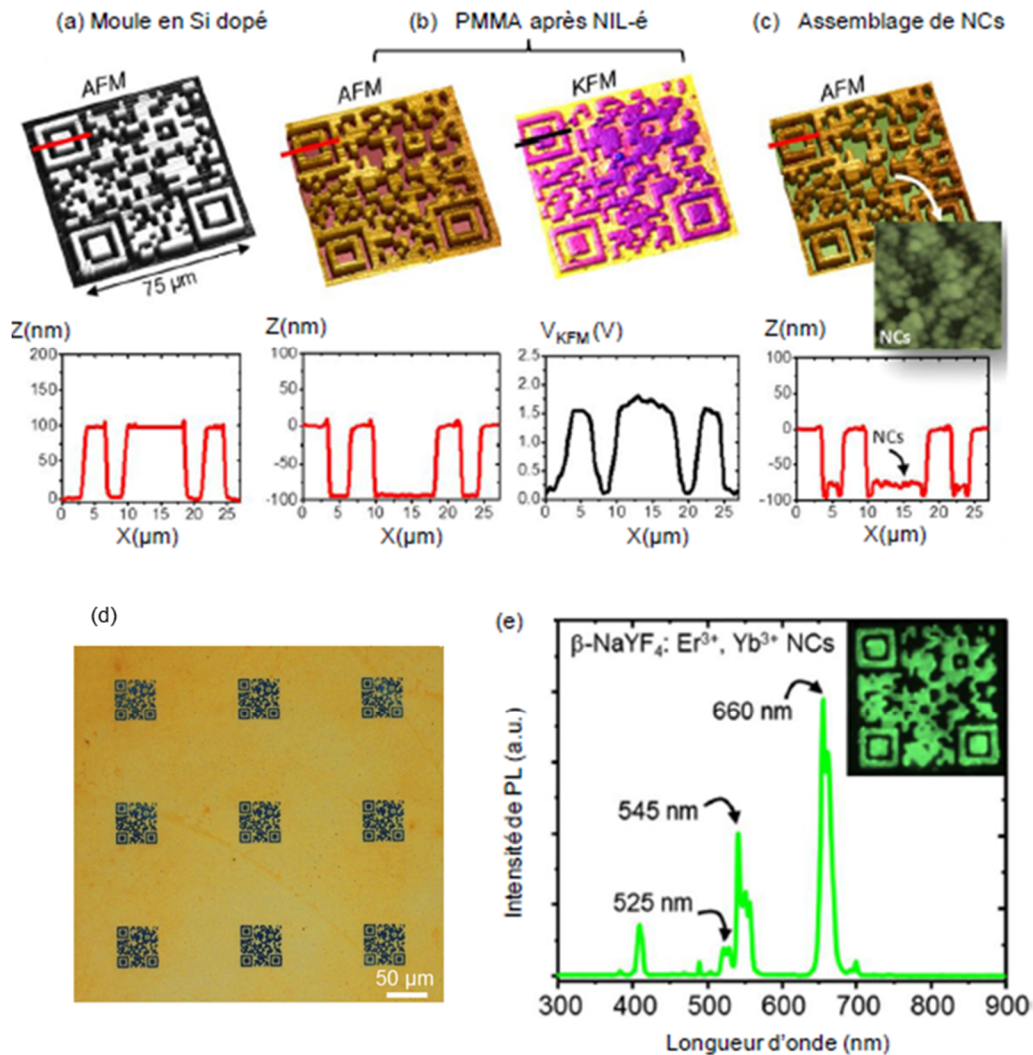


Figure I.15 : (a) Topographie par AFM d'un QR-code composant le moule en silicium dopé. (b) A gauche, topographie par AFM et, à droite, cartographie de potentiel de surface par KFM d'un QR-code du substrat de PMMA obtenu après e-NIL. (c) Topographie par AFM d'un QR-code après assemblage par nanoxérographie de nanocristaux de  $\text{NaYF}_4$ . (d) Image de microscopie optique en champ clair de QR-codes réalisés par nanoxérographie par e-NIL. (e) Spectre d'émission de photoluminescence sous excitation à 980 nm. L'encart montre une image de microscopie de la photoluminescence d'un QR-code obtenu via un banc optique dédié. Adapté de [9].

Ces résultats étaient fortement encourageants, néanmoins l'étape d'injection de charges souffrait d'un manque de reproductibilité, notamment dû aux nombreux paramètres impliqués : pression et température pendant l'injection, taille de la zone d'injection, qualité du contact entre le PMMA et le moule de conducteur, géométrie et profondeur des motifs... De plus, la forte pression

appliquée pendant le protocole pouvait parfois causer la casse du moule en silicium. Enfin, la durée de montée en température, ajoutée au temps d'impression puis de retour à température ambiante implique un temps total de l'ordre de la demi-heure par injection. Si cela représente déjà un gain significatif par rapport à l'injection par AFM puisqu'une surface de plusieurs  $\text{cm}^2$  peut être structurée, nous avons souhaité rendre le procédé de fabrication des marqueurs plus simple et rapide. Pour cela, nous nous sommes orientés vers le développement de la technique d'e- $\mu$ CP.

- *Le microcontact printing électrique*

L'e- $\mu$ CP est la technique qui a été choisie pour aller vers une production industrielle des marqueurs anti-contrefaçon à base de nanocristaux photoluminescents. Cette technique, illustrée en Figure I.16, permet une injection de charges sans modification topographique de l'électret et à température ambiante, de façon plus similaire à l'injection de charges par AFM. L'équipe de Whitesides a développé et breveté l'e- $\mu$ CP [78,79] en s'inspirant du procédé initial de *microcontact printing* (précédemment développé par la même équipe [82]) pour paralléliser le procédé d'injection de charges dans un électret. Le *microcontact printing*, également appelé lithographie par encrage moléculaire, est la transposition à l'échelle micro- nanométrique d'un système tampon-encrier-papier : un tampon, ou timbre, élastomère micro- nanostructuré, généralement en PDMS, est d'abord enduit d'une solution (« encre » moléculaire) puis mis en contact d'une surface afin de la fonctionnaliser avec ces molécules, suivant des motifs pouvant atteindre une résolution inférieure à 100 nm. Dans le cas du *microcontact printing* électrique, ce timbre est recouvert d'une fine couche mince métallique afin de le rendre conducteur. Cette couche est composée d'une couche d'accroche de chrome de quelques nanomètres et de 50 à 80 nm d'or selon les travaux utilisant cette configuration de timbres PDMS/Or [79,83–87]. Une fois en contact avec la surface d'un électret, la polarisation globale du timbre par un générateur de tension/courant permet de charger, par électrisation entre deux électrodes, l'ensemble des zones en contact (sur une surface de l'ordre du  $\text{cm}^2$  dans les travaux de Whitesides). De même que pour l'injection par AFM ou e-NIL, le substrat est en silicium dopé pour servir à la fois de support de la couche mince et d'électrode.

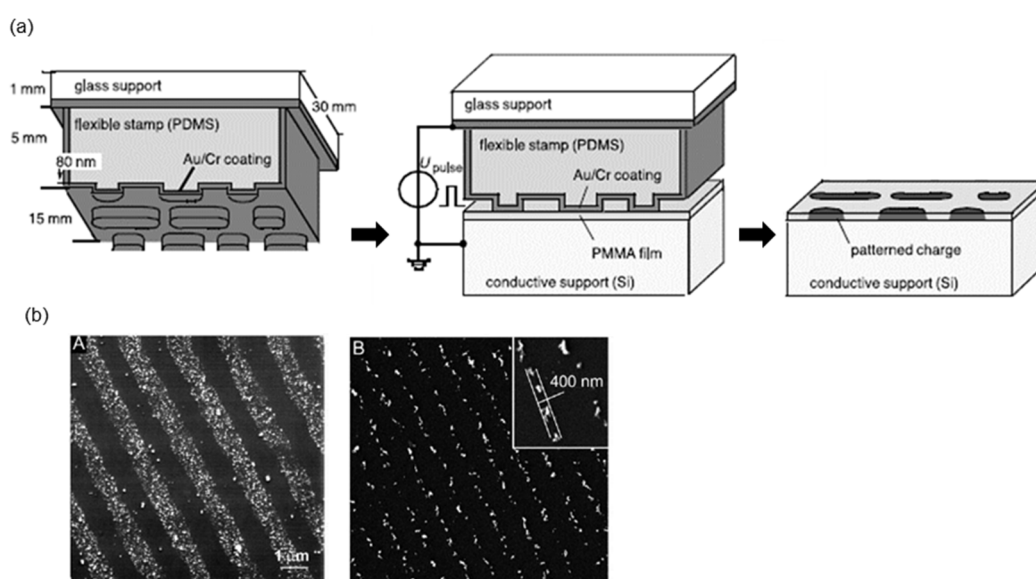


Figure I.16 : (a) Représentation schématique de la technique d'injection parallèle de charges par e- $\mu$ CP. Adapté de [79]. (b) Images de microscopie électronique à balayage d'assemblages de nanoparticules colloïdales sur des lignes de charges injectées par e- $\mu$ CP (à gauche) de 1  $\mu\text{m}$  de large et (à droite) de 200 nm de large. Adapté de [87].



Cette technique d'injection parallèle présente l'avantage de se dérouler à température ambiante, sans étape de structuration topographique, la rendant plus rapide que la technique d'injection de charges par e-NIL. A notre connaissance, globalement peu de travaux ont été menés sur cette technique puisque entre 2001 (année d'invention de la technique) et 2012 (année de parution de la dernière publication sur le sujet), moins d'une quinzaine de publications scientifiques ont été rapportées par 6 équipes au niveau mondial [79,83–93]. Ceci est d'autant plus vrai en ce qui concerne l'utilisation de l'e- $\mu$ CP pour la nanoxérographie, *i.e.* pour l'assemblage de nanoparticules colloïdales, où nous ne recensons que 6 publications [79,86,87,91–93]. L'optimisation et l'adaptation de cette technique à nos besoins constituent les travaux présentés au chapitre II.

### I.3.3.2. Vers le transfert et l'intégration des marqueurs

Au cours de ce programme de maturation, un premier protocole de transfert des marqueurs sur un substrat de destination a été proposé en vue de leur intégration à des produits ou documents [9] ; précisons que ces résultats ont été obtenus suite à des essais que j'ai réalisés avant le démarrage de la thèse, dans le cadre de ma fonction d'ingénieur de valorisation. Le principe de ce protocole de transfert est illustré en Figure I.17. Ce protocole, ayant recours à une couche sacrificielle hydrosoluble, est d'ailleurs repris et modifié pour être appliqué à ces travaux de thèse (cf. section III.6.2). Ces résultats ont également permis de réaliser des premiers essais d'intégration des marqueurs au sein de cartes en polycarbonate qui ont été fabriquées par l'industriel SELP. Nous avons transféré des marqueurs sur des films souples en polycarbonate transparent, puis nous les avons fournis à SELP qui les a utilisés dans leur chaîne de production, sans aucune modification du procédé de fabrication : ce dernier implique le pressage de plusieurs films en polycarbonate à 2000 kPa et 180°C pendant une vingtaine de minutes. Les images de microscopie de la photoluminescence d'un marqueur avant et après intégration (cf. Figure I.17.b et c) valident une intégration non-destructive et sans déformation des motifs suite au pressage à chaud.

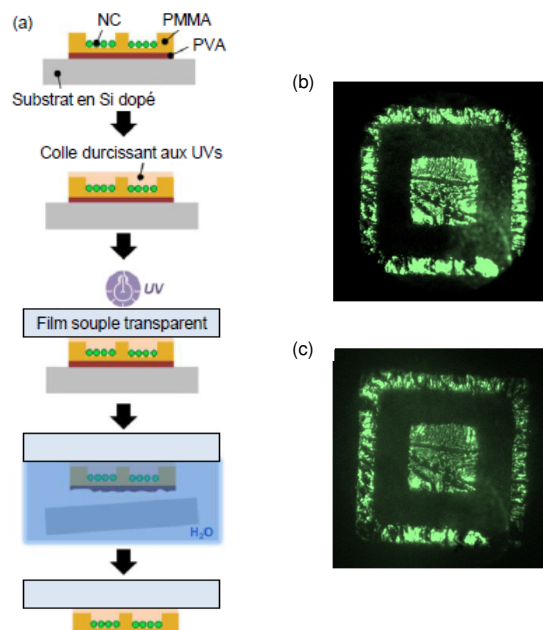


Figure I.17 : (a) Représentation schématique du protocole de transfert sur un substrat souple transparent des marqueurs. Adapté de [9]. (b,c) Images de microscopie obtenues à l'aide d'un banc optique dédié de la photoluminescence émise par les nanocristaux de NaYF<sub>4</sub> dopés aux ions lanthanides (émission à 545 nm) sous excitation laser à 980 nm : (b) avant et (c) après intégration à une carte polycarbonate.

### I.3.3.3. Domaine d'utilisation : la sécurisation de titres d'identité

Au terme du programme de maturation, les résultats obtenus étaient suffisamment encourageants pour envisager un développement industriel des marqueurs photoluminescents brevetés. La start-up Nanolike, intéressée par la technologie, a alors mené une étude sur les possibilités d'application des marqueurs photoluminescents : parmi les nombreux secteurs potentiellement adressables par cette technologie de marquage, le marché de la sécurisation des titres d'identité a été retenu. Nanolike a ainsi contracté une licence d'exploitation du brevet [75] pour une utilisation dans le domaine des titres d'identité, et démarré des développements techniques : c'est précisément dans ce cadre que ces travaux de thèse CIFRE s'inscrivent. Dans le but d'adresser les problématiques propres au secteur des titres d'identité, ces travaux de thèse ont également reçu le soutien financier de l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) au travers du projet « NANOTAGGIN » (appel à projet « Stimuler le renouveau industriel », 2015-2018), dont la coordination est assurée par Laurence Ressler de l'équipe *Nanotech* du LPCNO. Ce projet, d'une durée de 3 ans, est bien sûr mené par l'équipe *Nanotech* et la société Nanolike, mais sollicite également des membres des équipes « Optoélectronique Quantique » et « Nanostructures et Chimie Organométallique » du LPCNO.

Le secteur des titres d'identité est fortement touché par la contrefaçon dans les pays les moins avancés, mais aussi dans les pays développés. Selon le Ministère français de la Justice, « la falsification de documents administratifs, la détention de documents contrefaits, la contrefaçon, le transport et le recel de contrefaçon de timbres ou de passeports (...) sont parmi les infractions terroristes les plus fréquemment relevées » [94]. La fraude aux titres d'identité est généralement utilisée pour commettre d'autres infractions dans le domaine de l'escroquerie (comme ouvrir un compte bancaire ou bénéficier de prestations sociales), ou pour l'obtention de passeports dans le but d'entrer ou de sortir d'un territoire. Bien que difficiles à quantifier, les données recueillies attestent d'un besoin manifeste de sécurisation des documents d'identité. A titre d'exemples, le ministère de l'intérieur a relevé le vol de 14700 passeports vierges sur le territoire national entre 2003 et 2004 et 9000 permis de conduire depuis 2001 ; également, les agents français de la police aux frontières ont intercepté 2835 fausses cartes nationales d'identité sur l'année 2002. Pour expliquer ce phénomène, une détection imparfaite de la fraude documentaire a notamment été mise en avant, faute de moyens ou matériels adaptés. Plus précisément, deux besoins ont été identifiés :

Le premier besoin concerne la possibilité de sécuriser à la fois le support et une partie des données portées par le document. En effet, on recense aujourd'hui de nombreux faux documents pour lesquels le support est authentique mais dont les données personnelles ont été modifiées, soit par report d'un support authentique sur un faux document, soit par des techniques perfectionnées de gravure, impression laser etc... Le second besoin concerne la simplification du matériel de contrôle des solutions de sécurité. Plus particulièrement, l'objectif est « pour la première ligne de contrôle de pouvoir facilement émettre un doute sur l'authenticité d'un document » [95]. Cette première ligne de contrôle est constituée des services de police (municipaux, communaux, consulaires, etc.) ou encore du personnel assurant le contrôle de « premier degré » dans les ports et aéroports. La problématique est que ce personnel n'est peu ou pas formé aux protocoles de vérification et ne dispose pas de matériel de lecture adapté. L'utilisation d'outils sophistiqués de microscopie est écartée, de même que l'emploi de lecteur dédiée d'éléments fluorescents, trop complexe et coûteux. A l'inverse, la simple et unique observation du marqueur par une personne

ne disposant d'aucun équipement est sujette à interprétation et potentiellement source d'erreurs. Ainsi, le smartphone représente aujourd'hui l'outil de prédilection pour réaliser ces contrôles. L'objectif est donc de développer des marqueurs dont la lecture est réalisable à l'aide d'un système, le plus simple possible, basé sur un smartphone. Ce point est particulièrement important dans des pays en développement où la couverture réseau n'est pas présente sur l'ensemble du territoire.

Bien entendu, pour envisager un déploiement à grande échelle, il est impératif que le prix unitaire de la solution d'anti-contrefaçon ne représente qu'un très faible pourcentage du prix unitaire du document. Par exemple, en réponse aux besoins énoncés ci-dessus, le gouvernement français avait adopté le projet de sécuriser les nouveaux permis de conduire en les équipant d'une puce électronique, mais il avait finalement fait machine arrière en 2014 car le prix de la puce représentait, à elle seule 2,40 euros, soit 16% du prix de la nouvelle carte (15 euros). Ainsi, dans le cadre du développement des marqueurs photoluminescents faisant l'objet de cette thèse, un prix unitaire maximum de quelques dizaines de centimes d'euro a été fixé comme objectif.

## I.4. Conclusion

L'état des lieux de la contrefaçon, au démarrage de cette thèse, montre à quel point cette pratique représente un fléau mondial qu'il convient de combattre, notamment par le développement et la mise en œuvre de solutions techniques d'authentification, d'identification et de traçabilité. Dans ce domaine, la nanostructuration de la matière permet d'accéder à des propriétés originales, pouvant être exploitées pour fournir une authentification ou contenir de l'information. De plus, les techniques de fabrication impliquées sont généralement issues de développements complexes en laboratoire, compliquant la tâche des contrefacteurs, par exemple en rendant impossible les méthodes de rétro-ingénierie. Au cours de ce chapitre, nous avons tenté de lister, de manière non-exhaustive, les différentes technologies existantes aujourd'hui, à la fois commercialement et également en développement au sein de nombreux groupes de recherche. Si nous constatons une immense variété de solutions, répondant chacune à des besoins et cas de figures divers, celles basées sur les propriétés optiques des nanomatériaux s'avèrent particulièrement intéressantes car elles offrent la possibilité d'une authentification visuelle du marquage, facilitant les contrôles sur le terrain ou permettant d'impliquer l'utilisateur dans la chaîne de contrôle.

Dans ce contexte, l'équipe *Nanotech* du LPCNO a proposé une technologie de marquage pour l'anti-contrefaçon s'appuyant sur la photoluminescence par *up-conversion* de nanocristaux de  $\text{NaYF}_4$  dopés aux ions lanthanides. Ces derniers sont déposés de façon dirigée sur une surface grâce à la technique de nanoxérographie par AFM, pour réaliser des motifs micrométriques variés (texte, code, logo...). Des preuves de concept développées et brevetées, avant le démarrage de ces travaux de thèse, ont démontré les multiples niveaux de contrôle accessibles *via* cette technologie. Intéressée par le fort potentiel applicatif de ces marqueurs, la start-up Nanolike a contracté une licence d'exploitation du brevet dans le secteur des titres d'identités et entamé une collaboration avec l'équipe *Nanotech* du LPCNO en vue de réaliser le transfert de cette technologie vers l'industrie. C'est dans ce cadre que s'inscrivent ces travaux de thèse. En particulier, une technique parallèle d'injection de charges a été identifiée pour remplacer la technique séquentielle d'injection par AFM : il s'agit du *microcontact printing* électrique. Cette technique doit maintenant être adaptée et optimisée à notre application, ce qui fait l'objet du chapitre II de ce manuscrit. En outre, un des besoins d'anti-contrefaçon identifié dans le domaine des titres d'identité est la possibilité d'une lecture/vérification du marqueur à l'aide d'un système simple basé sur un smartphone, écartant ainsi l'usage de nanocristaux de  $\text{NaYF}_4$  dont le rendement de photoluminescence est trop faible (de l'ordre de 1%). Nous nous sommes alors orientés vers la réalisation d'assemblages de nanocristaux semi-conducteurs, ou *quantum dots*, présentant un fort rendement quantique. La réalisation de marqueurs photoluminescents par assemblage dirigé de ces nanocristaux semi-conducteurs par nanoxérographie est présentée au chapitre III.

## I.5. Bibliographie

- 1 OECD Publishing (2016) Trade in Counterfeit and Pirated Goods.
- 2 Phillips, T. (2007) *Knockoff: the deadly trade in counterfeit goods : the true story of the world's fastest growing crime wave*, Kogan Page.
- 3 Schneider, F. (2013) The Financial Flows of Transnational Crime and Tax Fraud in OECD Countries: What Do We (Not) Know? *Public Finance Rev.* 41, 677–707
- 4 C. May, (2017) Transnational Crime and The Developing World
- 5 Contrefaçon & terrorisme 2016, Unifab,
- 6 Aldhous, P. (2005) Counterfeit pharmaceuticals: murder by medicine. *Nature* 434, 132–136
- 7 Przystwa, E. (2013) Contrefaçon de médicaments et organisations criminelles - IRACM.
- 8 Zhao, Q. *et al.* (2013) Application of Nanotechnology in Anti-Counterfeiting Packaging. *Appl. Mech. Mater.* 389, 183–187
- 9 Diaz, R. *et al.* (2014) High-throughput fabrication of anti-counterfeiting colloid-based photoluminescent microtags using electrical nanoimprint lithography. *Nanotechnology* 25, 345302
- 10 Zhang, Y.P. (2012) , Anti-counterfeiting method using synthesized Nanocrystalline Cellulose Taggants. , McGill University
- 11 Guin, U. *et al.* (2013) , Anti-counterfeit Techniques: From Design to Resign. , pp. 89–94
- 12 Cui, Y. *et al.* (2015) Multiplex plasmonic anti-counterfeiting security labels based on surface-enhanced Raman scattering. *Chem Commun* 51, 5363–5366
- 13 Cui, Y. *et al.* (2014) Encoding molecular information in plasmonic nanostructures for anti-counterfeiting applications. *Nanoscale* 6, 282–288
- 14 Smith, A.F. *et al.* (2016) Plasmonic Nanoparticles as a Physically Unclonable Function for Responsive Anti-Counterfeit Nanofingerprints. *Adv. Funct. Mater.* 26, 1315–1321
- 15 Gooch, J. *et al.* (2016) Taggant materials in forensic science: A review. *TrAC Trends Anal. Chem.* 83, 49–54
- 16 Paunescu, D. *et al.* (2016) Particles with an identity: Tracking and tracing in commodity products. *Powder Technol.* 291, 344–350
- 17 Williams Jr, G.M. *et al.* (2010) , Optically coded nanocrystal taggants and optical frequency IDs. , in *Proc. SPIE*, 7673, pp. 76730M
- 18 Sun, T. *et al.* (2017) Anti-counterfeiting patterns encrypted with multi-mode luminescent nanotaggants. *Nanoscale* 9, 2701–2705
- 19 Duong, B. *et al.* (2015) Covert thermal barcodes based on phase change nanoparticles. *Sci. Rep.* 4,
- 20 Ma, L. *et al.* (2009) Multiplexed highly sensitive detections of cancer biomarkers in thermal space using encapsulated phase change nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* 95, 43701
- 21 Duong, B. *et al.* (2014) Printed Multilayer Microtaggants with Phase Change Nanoparticles for Enhanced Labeling Security. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6, 8909–8912
- 22 Kim, K. *et al.* (2010) Silanization of Ag-Deposited Magnetite Particles: An Efficient Route to Fabricate Magnetic Nanoparticle-Based Raman Barcode Materials. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2, 1872–1878
- 23 Yoon, B. *et al.* (2013) Recent functional material based approaches to prevent and detect counterfeiting. *J. Mater. Chem. C* 1, 2388
- 24 Smith, A.F. and Skrabalak, S.E. (2017) Metal nanomaterials for optical anti-counterfeit labels. *J Mater Chem C* 5, 3207–3215
- 25 Wang, M. *et al.* (2015) Nanomaterial-based barcodes. *Nanoscale* 7, 11240–11247
- 26 Lee, H.S. *et al.* (2013) Colloidal Photonic Crystals toward Structural Color Palettes for Security Materials. *Chem. Mater.* 25, 2684–2690
- 27 Xuan, R. and Ge, J. (2012) Invisible photonic prints shown by water. *J Mater Chem* 22, 367–372

- 28 Hu, H. *et al.* (2012) Photonic anti-counterfeiting using structural colors derived from magnetic-responsive photonic crystals with double photonic bandgap heterostructures. *J. Mater. Chem.* 22, 11048
- 29 Qin, L. *et al.* (2007) Nanodisk Codes. *Nano Lett.* 7, 3849–3853
- 30 Kuemin, C. *et al.* (2012) Oriented Assembly of Gold Nanorods on the Single-Particle Level. *Adv. Funct. Mater.* 22, 702–708
- 31 Kim, J. *et al.* (2014) Anti-counterfeit nanoscale fingerprints based on randomly distributed nanowires. *Nanotechnology* 25, 155303
- 32 Lee, J. *et al.* (2014) Universal process-inert encoding architecture for polymer microparticles. *Nat. Mater.* 13, 524–529
- 33 Sangeetha, N.M. *et al.* (2013) 3D assembly of upconverting NaYF<sub>4</sub> nanocrystals by AFM nanoxerography: creation of anti-counterfeiting microtags. *Nanoscale* 5, 9587
- 34 Nam, H. *et al.* (2016) Inkjet Printing Based Mono-layered Photonic Crystal Patterning for Anti-counterfeiting Structural Colors. *Sci. Rep.* 6,
- 35 Li, D. *et al.* (2016) Multidimensional SERS Barcodes on Flexible Patterned Plasmonic Metafilm for Anticounterfeiting Applications. *Adv. Opt. Mater.* 4, 1475–1480
- 36 Zheng, Y. *et al.* (2016) Unclonable Plasmonic Security Labels Achieved by Shadow-Mask-Lithography-Assisted Self-Assembly. *Adv. Mater.* 28, 2330–2336
- 37 You, M. *et al.* (2015) Inkjet printing of upconversion nanoparticles for anti-counterfeit applications. *Nanoscale* 7, 4423–4431
- 38 Chang, S. *et al.* (2004) Information coding and retrieving using fluorescent semiconductor nanocrystals for object identification. *Opt. Express* 12, 143–148
- 39 Lahmani, M. *et al.* (2009) *Les nanosciences. 1, 1*, Belin.
- 40 Nano and Other Innovative Anti-Counterfeit Technologies Report 2016: 40 Anti-Counterfeit and Track-and-Trace Technologies for 15+ Industry Sectors - Research and Markets (2016) *Business Wire*,
- 41 [www.naomarq.com/fr](http://www.naomarq.com/fr)
- 42 [www.lepton-id.com](http://www.lepton-id.com)
- 43 [www.safe79.com/en-US/safe79](http://www.safe79.com/en-US/safe79)
- 44 [www.haelixa.com](http://www.haelixa.com)
- 45 [www.rbnano.fr](http://www.rbnano.fr)
- 46 [www.nanosecurity.ca](http://www.nanosecurity.ca)
- 47 [www.nanotag.com.au](http://www.nanotag.com.au)
- 48 [www.nanomatrixsecure.com](http://www.nanomatrixsecure.com)
- 49 [www.nano4u.net](http://www.nano4u.net)
- 50 Kumar, P. *et al.* (2014) Highly luminescent dual mode rare-earth nanorod assisted multi-stage excitable security ink for anti-counterfeiting applications. *J Mater Chem C* 2, 10468–10475
- 51 Hussain, I. *et al.* (2017) Low-Cost, Robust, and Field Portable Smartphone Platform Photometric Sensor for Fluoride Level Detection in Drinking Water. *Anal. Chem.* 89, 767–775
- 52 Hussain, I. *et al.* (2017) Water salinity detection using a smartphone. *Sens. Actuators B Chem.* 239, 1042–1050
- 53 McCracken, K.E. and Yoon, J.-Y. (2016) Recent approaches for optical smartphone sensing in resource-limited settings: a brief review. *Anal Methods* 8, 6591–6601
- 54 Liao, S.-C. *et al.* (2016) Smart cup: A minimally-instrumented, smartphone-based point-of-care molecular diagnostic device. *Sens. Actuators B Chem.* 229, 232–238
- 55 Paterson, A.S. *et al.* (2017) A low-cost smartphone-based platform for highly sensitive point-of-care testing with persistent luminescent phosphors. *Lab Chip* 17, 1051–1059
- 56 Petryayeva, E. and Algar, W.R. (2016) A job for quantum dots: use of a smartphone and 3D-printed accessory for all-in-one excitation and imaging of photoluminescence. *Anal. Bioanal. Chem.* 408, 2913–2925
- 57 Petryayeva, E. and Algar, W.R. (2015) , Integrated smartphone imaging of quantum dot photoluminescence and Förster resonance energy transfer. , pp. 94820L
- 58 Giavazzi, F. *et al.* (2014) A fast and simple label-free immunoassay based on a smartphone. *Biosens. Bioelectron.* 58, 395–402

- 59 Wei, Q. *et al.* (2013) Fluorescent Imaging of Single Nanoparticles and Viruses on a Smart Phone. *ACS Nano* 7, 9147–9155
- 60 Vernon, J.P. *et al.* (2012) 3D photoluminescent lanthanide-doped barium titanate structures synthesized by coating and shape-preserving reaction of complex-shaped bioorganic templates. *J. Mater. Chem.* 22, 10435
- 61 Berthier, S. *et al.* (2006) Multiscaled polarization effects in *Suneve coronata* (Lepidoptera) and other insects: application to anti-counterfeiting of banknotes. *Appl. Phys. A* 86, 123–130
- 62 Qin, L. *et al.* (2006) Designing, fabricating, and imaging Raman hot spots. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 103, 13300–13303
- 63 Farcau, C. *et al.* (2011) Monolayered Wires of Gold Colloidal Nanoparticles for High-Sensitivity Strain Sensing. *J. Phys. Chem. C* 115, 14494–14499
- 64 Farcau, C. *et al.* (2011) High-Sensitivity Strain Gauge Based on a Single Wire of Gold Nanoparticles Fabricated by Stop-and-Go Convective Self-Assembly. *ACS Nano* 5, 7137–7143
- 65 Sangeetha, N.M. *et al.* (2013) Nanoparticle-Based Strain Gauges Fabricated by Convective Self Assembly: Strain Sensitivity and Hysteresis with Respect to Nanoparticle Sizes. *J. Phys. Chem. C* 117, 1935–1940
- 66 Digianantonio, L. *et al.* (2016) Influence of the Humidity on Nanoparticle-Based Resistive Strain Gauges. *J. Phys. Chem. C* 120, 5848–5854
- 67 Boyer, J.-C. and van Veggel, F.C.J.M. (2010) Absolute quantum yield measurements of colloidal NaYF<sub>4</sub>: Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> upconverting nanoparticles. *Nanoscale* 2, 1417
- 68 Auzel, F. (1990) Upconversion processes in coupled ion systems. *J. Lumin.* 45, 341–345
- 69 Al-Riyami, Y.M. (1986) Thermal stability of fluorescent dyes as geothermal tracers, Master degree report of Stanford University.
- 70 Moutet, P. (2014) , Assemblage dirigé de nanoparticules colloïdales par nanoxérographie : développement et application à la réalisation de marquages sécurisés. , Toulouse, INSA
- 71 Mesquida, P. and Stemmer, A. (2001) Attaching Silica Nanoparticles from Suspension onto Surface Charge Patterns Generated by a Conductive Atomic Force Microscope Tip. *Adv. Mater.* 13, 1395–1398
- 72 Verveniotis, E. *et al.* (2011) Guided assembly of nanoparticles on electrostatically charged nanocrystalline diamond thin films. *Nanoscale Res. Lett.* 6, 144
- 73 Palleau, E. (2011) , Assemblage électrostatique dirigé de nanoparticules colloïdales sur des surfaces par nanoxérographie par microscopie à force atomique. , Toulouse, INSA
- 74 Wang, X. *et al.* (1997) General expressions for dielectrophoretic force and electrorotational torque derived using the Maxwell stress tensor method. *J. Electrostat.* 39, 277–295
- 75 L. Ressier, S. Neragalatta et P. Moutet. Brevet FR 13 52092 déposé en France le 08/03/2013 - Extension PCT N° PCT/IB2014/059308 déposée le 27/02/2014
- 76 Ressier, L. *et al.* (2012) Electrical nano-imprint lithography. *Nanotechnology* 23, 255302
- 77 L. Ressier and E. Palleau (2011) Method of topographical and electrical nanostructuring of a thin film of electret polymer and thin film of electret polymer obtained, WO2011138540 A1.
- 78 Jacobs, H.O. and Whitesides, G.M. (2002) Electric Microcontact Printing Method and Apparatus. , US7771647 B2
- 79 Jacobs, H.O. and Whitesides, G.M. (2001) Submicrometer patterning of charge in thin-film electrets. *Science* 291, 1763–1766
- 80 Chou, S.Y. *et al.* (1995) Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers. *Appl. Phys. Lett.* 67, 3114–3116
- 81 Chou, S. Y. (1998). U.S. Patent No. 5,772,905.
- 82 Wilbur, J.L. *et al.* (1994) Microfabrication by microcontact printing of self-assembled monolayers. *Adv. Mater.* 6, 600–604
- 83 Kang, M. *et al.* (2004) Nanoparticle pattern deposition from gas phase onto charged flat surface. *Microelectron. Eng.* 71, 229–236
- 84 Krinke, T.J. *et al.* (2002) , Nanostructured deposition of nanoparticles from the gas phase. , *Particle & Particle Systems Characterization*
- 85 Wolfe, D.B. *et al.* (2004) Fabrication of planar optical waveguides by electrical microcontact printing. *Appl. Phys. Lett.* 84, 1623–1625

- 
- 86 Jacobs, H.O. *et al.* (2002) Approaching nanoxerography: The use of electrostatic forces to position nanoparticles with 100 nm scale resolution. *Adv. Mater.* 14, 1553–1557
  - 87 Barry, C.R. *et al.* (2003) Printing nanoparticles from the liquid and gas phases using nanoxerography. *Nanotechnology* 14, 1057
  - 88 Cavallini, M. *et al.* (2003) Parallel writing by local oxidation nanolithography with submicrometer resolution. *Appl. Phys. Lett.* 83, 5286–5288
  - 89 Albonetti, C. *et al.* (2008) Parallel-local anodic oxidation of silicon surfaces by soft stamps. *Nanotechnology* 19, 435303
  - 90 Zhao, D. *et al.* (2011) Self-Organization of Thin Polymer Films Guided by Electrostatic Charges on the Substrate. *Small* 7, 2326–2333
  - 91 Lim, K. *et al.* (2012) Nanoxerography utilizing bipolar charge patterns. *Appl. Phys. Lett.* 101, 203106
  - 92 Cao, T. *et al.* (2005) Fabrication of Thin, Metallic Films along the Sidewalls of a Topographically Patterned Stamp and Their Application in Charge Printing. *Small* 1, 1191–1195
  - 93 Barry, C.R. *et al.* (2005) Charging Process and Coulomb-Force-Directed Printing of Nanoparticles with Sub-100-nm Lateral Resolution. *Nano Lett.* 5, 2078–2084
  - 94 Rapport d'information du Sénat, n°439, (2004-2005).
  - 95 Rapport Annuel 2012, Police judiciaire fédérale, Direction criminalité économique et financière, p. 55, Belgique.





# Chapitre II : Le microcontact printing électrique (e- $\mu$ CP)

---

<b>II.1. Le banc expérimental</b> .....	<b>50</b>
II.1.1. Montage précédent .....	50
II.1.2. Solution choisie .....	51
<b>II.2. Le timbre d'e-<math>\mu</math>CP</b> .....	<b>54</b>
II.2.1. Structuration du PDMS .....	54
II.2.1.1. Le master .....	54
II.2.1.2. Le timbre PDMS .....	55
II.2.2. Métallisation .....	56
II.2.2.1. Cahier des charges .....	57
II.2.2.2. Les techniques PVD .....	60
II.2.2.3. Essais de métallisation .....	61
II.2.3. Continuité électrique et longévité de la couche d'or .....	66
II.2.3.1. Continuité électrique .....	66
II.2.3.2. Longévité .....	66
II.2.4. Design des structures .....	69
II.2.4.1. Stabilité mécanique .....	69
II.2.4.2. Surface d'injection .....	71
<b>II.3. L'injection de charges</b> .....	<b>74</b>
II.3.1. L'électret .....	74
II.3.1.1. Matériau utilisé .....	74
II.3.1.2. Mécanismes de formation de l'électret .....	74
II.3.1.3. Mesures courant-tension du système Silicium-PMMA-Or .....	75
II.3.2. Protocole d'injection de charges .....	76
II.3.3. Cartographie de potentiel de surface par KFM .....	76
II.3.3.1. Principe de fonctionnement .....	77
II.3.3.2. Distance pointe-échantillon .....	79
II.3.3.3. Dimensions des motifs de charges .....	80
II.3.4. Optimisation de l'injection de charges par e- $\mu$ CP .....	81
II.3.4.1. Influence de la tension continue appliquée .....	81
II.3.4.2. Influence du temps de polarisation du timbre .....	83
II.3.4.3. Influence de l'épaisseur de PMMA .....	84
II.3.4.4. Électrification séquentielle par contact .....	85
<b>II.4. Conclusion</b> .....	<b>88</b>
<b>II.5. Bibliographie</b> .....	<b>90</b>

Dans ce chapitre nous détaillons la technique d'injection de charges par *microcontact printing* électrique, e- $\mu$ CP, utilisée pour la fabrication des marqueurs luminescents. Dans un premier temps, nous abordons la mise en œuvre d'un banc expérimental d'e- $\mu$ CP automatisé permettant de contrôler finement les paramètres clés pour satisfaire à la fois les exigences de recherche et de production industrielle. Puis nous exposons le protocole mis en place pour la fabrication des timbres conducteurs, éléments centraux de la technique d'e- $\mu$ CP, répondant au mieux à notre cahier des charges. Enfin, nous abordons l'injection de charges dans des couches minces de PMMA au moyen de ces timbres et présentons l'influence de différents paramètres expérimentaux sur les caractéristiques des motifs de charges obtenus.

## II.1. Le banc expérimental

Pour mettre en œuvre la technique d'e- $\mu$ CP, nous avons développé un équipement expérimental en nous appuyant sur les travaux exploratoires effectués au préalable au sein de l'équipe *Nanotech*. Nous avons été guidés par un double objectif : d'une part, permettre un contrôle fin des paramètres importants de l'e- $\mu$ CP pour mener des études suffisamment précises et améliorer notre compréhension des phénomènes impliqués ; d'autre part, automatiser le procédé d'injection de charges pour aller vers la production en série de nos marqueurs.

### II.1.1. Montage précédent

Au cours des travaux de thèse d'Etienne Palleau [1], menés précédemment au sein de l'équipe *Nanotech*, puis au cours du programme de maturation, des essais d'e- $\mu$ CP avaient été réalisés dans le but de dresser une première évaluation de l'importance de différents paramètres expérimentaux. Ces essais avaient été effectués en détournant l'utilisation d'un banc « miniature » d'essais de traction. Les dimensions maximales des timbres et substrats étaient alors d'un centimètre carré seulement. Le montage permettait d'amener en contact un substrat, par le biais d'un moteur piézoélectrique de type *inchworm* d'un pas de 4 nm, avec un timbre PDMS/Or. Grâce au moteur piézoélectrique, le substrat était guidé par translation jusqu'au timbre, qui lui était fixé au bâti *via* un axe de rotation lui fournissant un degré de liberté pour aider au parallélisme lors de la mise en contact. Un capteur de force piézoélectrique d'une précision de 0,07 N permettait de mesurer la force de contact timbre/substrat jusqu'à 20 N ; soit, rapportée à un centimètre carré, une pression maximum de 400 kPa appliquée au timbre, avec une précision de 1,4 kPa. La polarisation électrique du timbre était assurée par un générateur de tension/courant, ou SMU<sup>1</sup>, (modèle : 6430, société : Keithley) d'une puissance maximale de 2,2 W autorisant l'application de tensions continues allant jusqu'à 200 V avec une limite de courant (appelée *compliance*) de 10 mA ; pour des tensions inférieures à 20 V, la valeur de *compliance* était de 100 mA.

Les essais réalisés avec ce montage expérimental ont permis d'identifier plusieurs éléments essentiels de la technique d'e- $\mu$ CP. D'abord, ils nous renseignent sur l'ordre de grandeur de la pression à appliquer sur le timbre de PDMS métallisé pour obtenir un contact conforme des motifs avec le substrat, sans provoquer de détériorations instantanées et irrémédiables du timbre. Cette pression est comprise entre 1 et 100 kPa. Surtout, ces essais soulignent l'importance de l'application

---

<sup>1</sup> Unité de Source et Mesure.

d'une pression homogène sur l'ensemble de la surface du timbre. En effet, malgré un contrôle de la force relativement fin et une surface d'injection de charges inférieure au centimètre carré, d'importantes inhomogénéités de contact ont été observées avec ce montage expérimental. Ces inhomogénéités se traduisent par des zones de pression trop faible, causant l'absence d'injection de charges ou une mauvaise réplique des motifs, ainsi que des zones de pression trop élevée, engendrant l'écrasement des structures du timbre et une détérioration de la couche d'or. Malgré le degré de liberté conféré au timbre par l'axe de rotation, le parallélisme entre le timbre et le substrat n'était pas optimal lors de la mise en contact. Il en résultait des points de pression lors de la transmission mécanique des forces au timbre et donc une répartition hétérogène de la pression. Par ailleurs, quelques paramètres concernant la partie électrique ont été étudiés, ce qui a permis d'orienter les études sur l'injection de charges menées au cours de cette thèse, abordées plus loin dans le manuscrit (section II.3.4). Il a, par exemple, été constaté que lors de polarisation du timbre à des tensions supérieures à 20 V, la *compliance* du générateur était quasi-systématiquement atteinte, signifiant des courants circulant au travers du système supérieur à 10 mA.

## II.1.2. Solution choisie

Dans le cadre de notre application, nous souhaitons étendre la surface des timbres et substrats à plusieurs dizaines de cm<sup>2</sup> afin de pouvoir prétendre à une cadence de production conséquente. De plus, en considérant les résultats des essais réalisés avec le montage décrit précédemment, il est nécessaire d'éviter la formation de points de pression lors de la mise en contact du timbre avec le substrat. Pour cela, il convient d'établir un parallélisme précis et de transmettre de manière homogène les efforts au timbre. Nous nous sommes ainsi orientés vers une solution technique où le timbre n'est pas fixé au bâti, et privilégié l'emploi d'un système pneumatique ou magnétique pour exercer la pression sur le timbre. Concernant la partie électrique, nous avons sélectionné un générateur présentant une valeur de *compliance* de 100 mA lors de l'application de tensions allant jusqu'à 200 V. Le modèle retenu est une SMU (modèle : 2611b, société : Keithley) d'une puissance maximale de 30 W.

Pour la mise en œuvre du banc expérimental, nous sommes partis d'une solution commerciale développée par la société Innopsys, basée à Carbone (à quelques kilomètres de Toulouse). Il s'agit de l'Innostamp, un automate de *microcontact printing* ( $\mu$ CP) initialement dédié à des applications de tamponnage moléculaire dans le domaine de la biologie [2]. Nous avons ciblé cet équipement pour sa capacité à manipuler des timbres de PDMS structurés, d'une surface d'un centimètre carré jusqu'à celle d'un disque de quatre pouces de diamètre, à les positionner sur un substrat (de mêmes dimensions limites) et appliquer une pression normale à la surface de contact. Le positionnement du timbre par rapport au substrat peut être réalisé avec une précision de quelques micromètres grâce à un système de caméras haute résolution et de règles optiques. Cette fonction permet non seulement d'envisager l'automatisation du procédé en vue de la production des marqueurs, mais également de repérer au préalable des zones d'injection, simplifiant ensuite leur visualisation par AM-KFM<sup>1</sup> (technique d'imagerie détaillée en section II.3.3). L'Innostamp est automatisé et piloté par un logiciel propriétaire permettant la création de protocoles. Il est ainsi

---

<sup>1</sup> *Amplitude Modulation Kelvin Force Microscopy.*

possible de construire des séquences personnalisées incluant, par exemple, le positionnement et la récupération d'un ou plusieurs timbres, l'application d'une ou plusieurs valeurs de pression, etc.

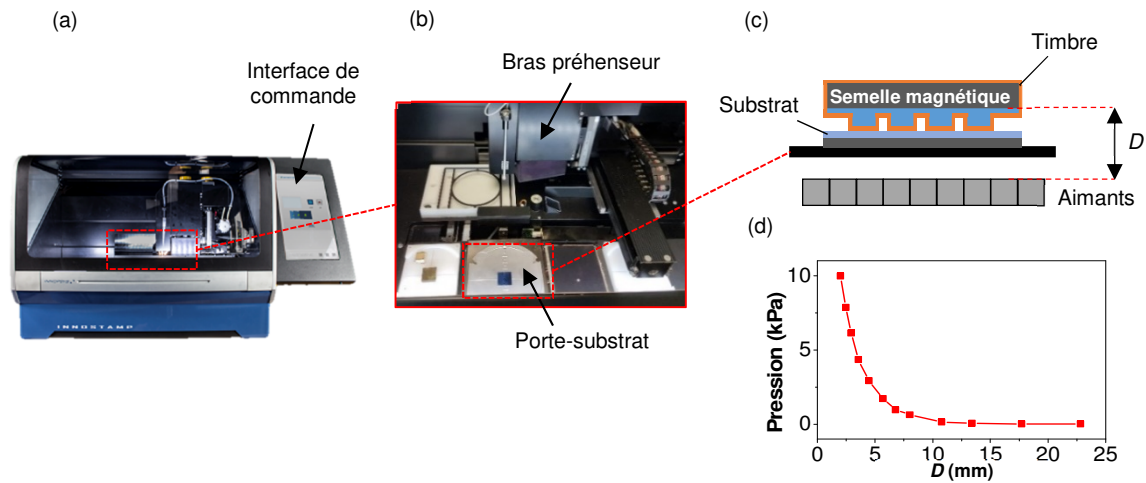


Figure II.1 : Photographies (a) de l'extérieur et (b) de l'intérieur de l'Innostamp. (c) Schéma de la zone du porte-substrat montrant la disposition des aimants par rapport au substrat et au timbre ; (d) Evolution de la pression appliquée au timbre en fonction de la distance  $D$  entre les aimants et la couche magnétique des timbres PDMS/Or.

La pression appliquée au timbre ainsi que sa préhension sont obtenues à l'aide d'aimants exerçant une force attractive sur une couche supérieure du timbre PDMS chargée en poudre de fer, dite « semelle magnétique » (fabrication du timbre détaillée en section II.2.1.2) [3]. Cette méthode permet d'empêcher la formation de points de pression lors de la mise en contact du timbre avec le substrat. Le contrôle de la pression appliquée au timbre est assuré par le déplacement vertical d'un réseau d'aimants permanents positionné sous le substrat (Figure II.1). La valeur de la pression magnétique dépend de la puissance des aimants, de leur distance avec la semelle magnétique et de la quantité de fer contenue dans cette dernière. En outre, la préhension automatisée des timbres est particulièrement intéressante dans notre cas puisqu'elle évite leur manipulation manuelle pouvant amener des déformations néfastes, d'autant plus marquées dans le cas de timbres de grandes dimensions. En collaboration avec Innopsys, nous avons adapté l'Innostamp – dont nous avons été « bêta-testeurs » – afin qu'il soit en mesure de réaliser, de manière automatique, le procédé d'e- $\mu$ CP. Nous avons ainsi sélectionné un réseau de 9 x 9 aimants NdFeB (Neodyme-fer-bore) cubiques de 12 mm de côté permettant d'appliquer des pressions allant jusqu'à  $\sim 10$  kPa avec une précision de quelques dizaines de pascals. La calibration et les mesures de pression magnétique ont été effectuées à l'aide d'un dynamomètre (modèle : FK10, société : Sauter) positionné sur le bras préhenseur. Un timbre magnétique de surface  $S$  fixé à la sonde du dynamomètre a été placé au-dessus de la zone de pression à une hauteur  $z$  correspondant à l'épaisseur du substrat. La force relevée à différentes distances des aimants a ensuite été divisée par la surface  $S$  du timbre (cf. Figure II.1.d).

L'homogénéité de la composante verticale de la force magnétique a été évaluée par Cau *et al.* en modélisant le champ magnétique sur une surface carrée d'environ 8 cm de côté (cf. Figure II.2) [3]. Plus la distance entre les aimants et la semelle magnétique est réduite et plus la force est homogène : en position haute des aimants, la force est constante sur l'ensemble de la surface avec une variation inférieure à 15%. Dans ce cas, la modélisation en 2D considère une distance nulle entre les aimants, or en pratique il y a un léger espace entre chaque aimant formant le réseau (cf.

Figure II.2.a et c). De fait, la force magnétique est sensiblement réduite au niveau des intersections. Nous n'avons constaté aucun impact sur la mise en contact des timbres pour des dimensions supérieures à celles des aimants, en revanche, en dessous de cette taille, nous avons parfois observé un léger déplacement latéral du timbre lors de la phase d'approche des aimants. Par la suite, nous avons donc utilisé des timbres d'au moins 2 cm de côté pour lesquels aucun défaut de positionnement n'a été observé.

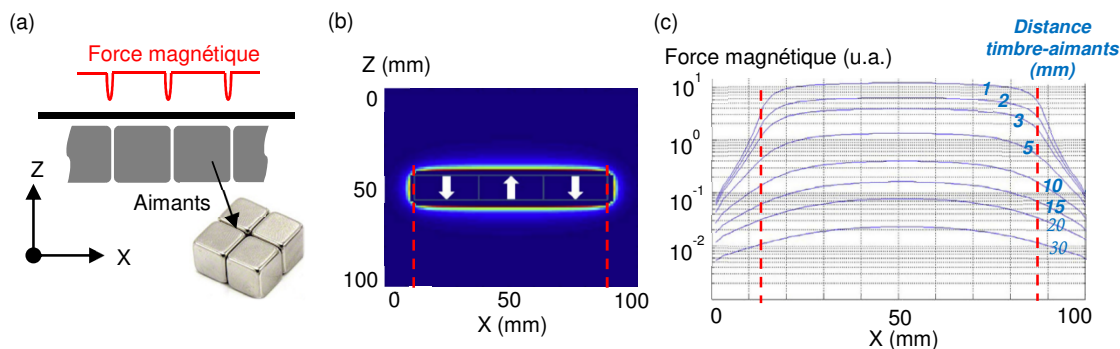


Figure II.2 : (a) Représentation schématique de la force magnétique au-dessus d'un réseau d'aimants. (b) Simulation numérique de la force magnétique par rapport à la position X pour différentes distances timbre-aimants. Adapté de [3].

Pour permettre la polarisation électrique du timbre, nous avons rajouté un module positionné sur le bras préhenseur. Celui-ci est constitué d'un moteur pas-à-pas assurant la translation verticale d'une tige métallique, connectée à une borne du générateur et qui vient réaliser le contact électrique en face arrière du timbre conducteur. Cette tige pèse  $\sim 4$  grammes pour une surface de contact avec le timbre de  $\sim 50$  mm<sup>2</sup>. L'autre borne du générateur est connectée au porte-substrat métallique. Nous avons également ajouté les étapes du procédé d'e- $\mu$ CP à l'interface homme-machine afin de permettre la création de protocoles spécifiques.

Enfin, nous avons implémenté la possibilité de dialogue informatique entre le générateur et le logiciel de commande afin d'automatiser la polarisation du timbre et l'enregistrement des mesures électriques. La Figure II.3 illustre les étapes successives réalisées par le banc d'e- $\mu$ CP lors d'une injection de charges : d'abord le timbre est récupéré par le bras préhenseur puis déposé sur le substrat, avec une éventuelle étape d'alignement ; ensuite la pression magnétique est appliquée au timbre et le contact électrique est réalisé par la tige métallique motorisée ; l'information est envoyée au générateur qui enclenche la polarisation du système. Notons qu'en fin d'injection, les étapes inverses sont effectuées avec l'arrêt de la polarisation électrique, le retrait de la tige et de la pression magnétique, puis la récupération du timbre pour libérer le substrat.

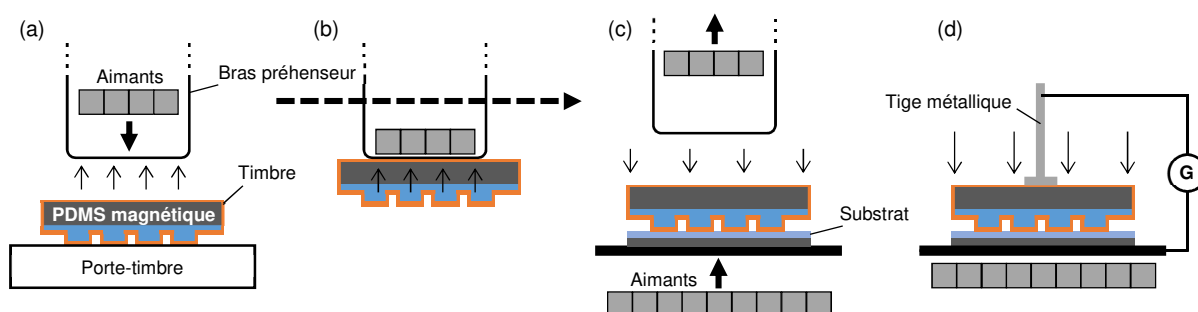


Figure II.3 : Schéma des étapes réalisées par le banc d'e- $\mu$ CP : (a) préhension du timbre ; (b) positionnement par rapport au substrat ; (c) dépose du timbre et application de la pression magnétique ; (d) polarisation du timbre.

## II.2. Le timbre d'e- $\mu$ CP

Le timbre conducteur est un élément majeur de la technique d'e- $\mu$ CP puisque c'est par son biais que s'effectue l'injection de charges. Nous avons fait le choix d'utiliser un timbre en PDMS recouvert d'une couche mince d'or puisque cette architecture a démontré, au travers des quelques travaux sur l'e- $\mu$ CP [4–8], sa capacité à injecter des charges suivant des motifs nanométriques sur des surfaces de l'ordre du  $\text{cm}^2$ . Néanmoins certaines limitations ont été constatées, telles que des fissures et déformations en surface du timbre, mais n'ont pas été particulièrement investiguées car elles ne représentaient pas un frein aux travaux des différentes équipes de recherche. En revanche, dans le cadre de la fabrication en série de marqueurs anti-contrefaçon, ces limitations sont rédhibitoires et nous avons donc cherché à les contourner. De plus, nous sommes amenés à réaliser des marqueurs de formes variées (logo, code, texte...) et avec des dimensions allant de quelques micromètres à plusieurs millimètres, des problématiques qui n'ont pas été adressées dans le domaine de l'e- $\mu$ CP.

Cette partie décrit le protocole de fabrication du timbre que nous avons mis en place pour répondre au mieux à notre cahier des charges. Nous avons adopté une approche expérimentale s'appuyant sur la littérature scientifique traitant du dépôt de couches minces ainsi que sur des travaux s'intéressant à la métallisation du PDMS appliquée à des domaines comme l'électronique flexible.

### II.2.1. Structuration du PDMS

La fabrication des timbres d'e- $\mu$ CP mise en œuvre dans ce travail de thèse se déroule en trois étapes. La première est la confection d'un moule maître microstructuré, ou master, qui pourra être utilisé de nombreuses fois pour réaliser l'étape suivante : la fabrication des timbres structurés par moulage de PDMS sur le master. Au cours de cette deuxième étape, le PDMS structuré est accolé à une couche de PDMS rendu magnétique par ajout de poudre de fer (semelle magnétique). La troisième étape consiste à rendre la surface des timbres électriquement conductrice en y déposant une couche mince d'or.

#### II.2.1.1. Le master

Les motifs composant le master sont réalisés par photolithographie, c'est-à-dire par insolation UV puis développement d'une résine photosensible. Afin d'éviter une étape supplémentaire de gravure du silicium et pouvoir mouler directement le PDMS sur la résine microstructurée, nous avons sélectionné la résine SU8-3005 (société : Microchem) présentant une forte adhésion avec le silicium. Il s'agit d'une résine « négative », dont les régions exposées à des rayons UV réticulent et deviennent insolubles à un solvant appelé « développeur » tandis que les régions non exposées restent solubles. Chaque master en SU8-3005 fabriqué selon le protocole détaillé ci-après permet la fabrication de plusieurs dizaines de timbres sans dégradation notable. L'épaisseur déposée est comprise entre 3 et 10  $\mu\text{m}$ , soit la plus petite gamme possible avec cette résine, permettant de réaliser des motifs de quelques micromètres avec une bonne résolution. La Figure II.4 illustre les différentes étapes de fabrication d'un master. Premièrement, la résine SU8-3005 est déposée par *spin-coating* sur un substrat de silicium puis recuite à 95°C pendant 120

secondes. Les zones correspondantes au négatif des microstructures souhaitées en surface du timbre sont ensuite exposées à un rayonnement UV amorçant leur polymérisation, qui est finalisée par un second recuit (95°C pendant 60 s). La photolithographie est effectuée au travers d'un masque en verre comportant des motifs en chrome de dimensions supérieures à 4 µm. La source UV (365 nm) est un réseau de LED (modèle : UV-KUB2, société : Kloé) permettant la réalisation de masters de diamètre allant jusqu'à 4". Nous avons ponctuellement utilisé un système de photolithographie par écriture laser (modèle : Dilase 650, société : Kloé) pour la confection de masters comportant des structures de dimensions inférieures à 4 µm (taille de spot laser 1 µm et espacements minimaux 500 nm).

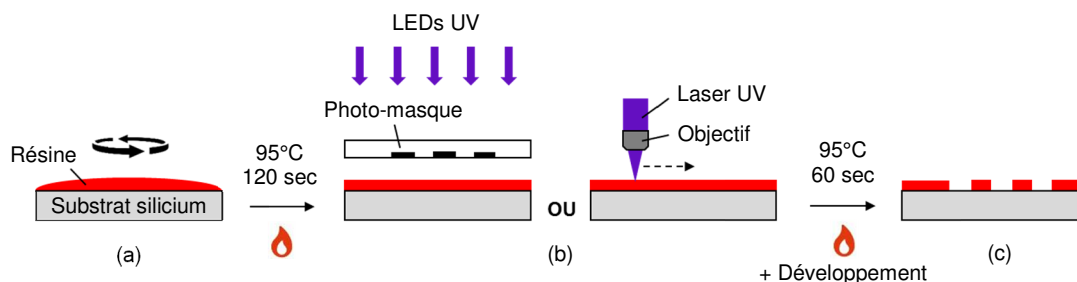


Figure II.4 : Schéma de la fabrication d'un master par photolithographie d'une résine photosensible : (a) enduction ; (b) insolation UV ; (c) développement.

Enfin, les structures sont révélées par l'étape de développement : la résine est immergée dans le développeur pour éliminer les zones non-polymérisées. En vue de faciliter le retrait du timbre PDMS, la structuration de la résine est suivie d'une étape de silanisation : le master est soumis à un traitement plasma (air, 40 mW, 0,4 mbar) puis exposé à des molécules de chlorotrimethylsilane en phase vapeur pendant 10 heures. Le master est enfin lavé sous ultra-sons dans un bain d'isopropanol puis séché sous flux d'azote.

### II.2.1.2. Le timbre PDMS

Les timbres sont construits à partir d'un empilement de deux couches distinctes de PDMS (Sylgard 184, Dow Corning). Pour la réalisation de la première, du PDMS non-réticulé, constitué d'un mélange de monomères et d'agents réticulant (en proportion 10 : 1 respectivement), est coulé sur le master microstructuré puis partiellement réticulé à 85°C pendant vingt minutes (Figure II.5.a). La viscosité du mélange ( $3,5 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$ ) est suffisamment basse pour parfaitement remplir les cavités du master, et ce jusqu'à des dimensions de l'ordre de la centaine de nanomètres [9]. La seconde couche, dite de « semelle magnétique », est obtenue en déposant un mélange de PDMS et de poudre de fer (Sigma-Aldrich, diamètre moyen des particules  $\sim 50 \text{ }\mu\text{m}$ ) sur la couche précédente (Figure II.5.b). C'est ce PDMS chargé en fer qui, attiré par des aimants permanents positionnés sous le substrat, permet l'application d'une pression normale au plan des motifs [3] lors de la mise en contact du timbre. La valeur de cette pression dépend de la puissance des aimants permanents et de leur distance avec la semelle magnétique ainsi que de la quantité de fer contenue dans cette dernière.

Nous avons fixé l'épaisseur de la première couche à 400 µm et celle de la seconde à 4,6 mm avec une proportion massique de fer à 50%. Cette configuration permet l'application d'une pression pouvant s'élever à 10 kPa. Le tout est recuit à 85°C pendant deux heures pour finaliser la



réticulation puis retiré du master (Figure II.5.c). Le démoulage est relativement aisé grâce à la faible énergie de surface ( $\sim 20 \text{ mJ/m}^2$  à  $20^\circ\text{C}$ ) et au fort allongement à la rupture (150%) du PDMS qui restreignent, respectivement, l'accroche avec le master et les risques d'arrachement des structures.

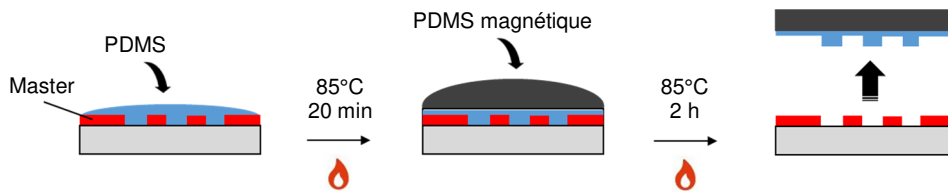


Figure II.5 : Schéma de la fabrication d'un timbre en PDMS magnétique.

L'état de surface au niveau des motifs, conformément à celui du silicium, est excellent : rugosité arithmétique mesurée par microscopie à force atomique (AFM) inférieure à quelques nanomètres sur  $100 \mu\text{m}^2$ . De plus, le faible retrait dû à la réticulation ( $< 2\%$ ) [10] permet une réplique fidèle des structures (Figure II.6).

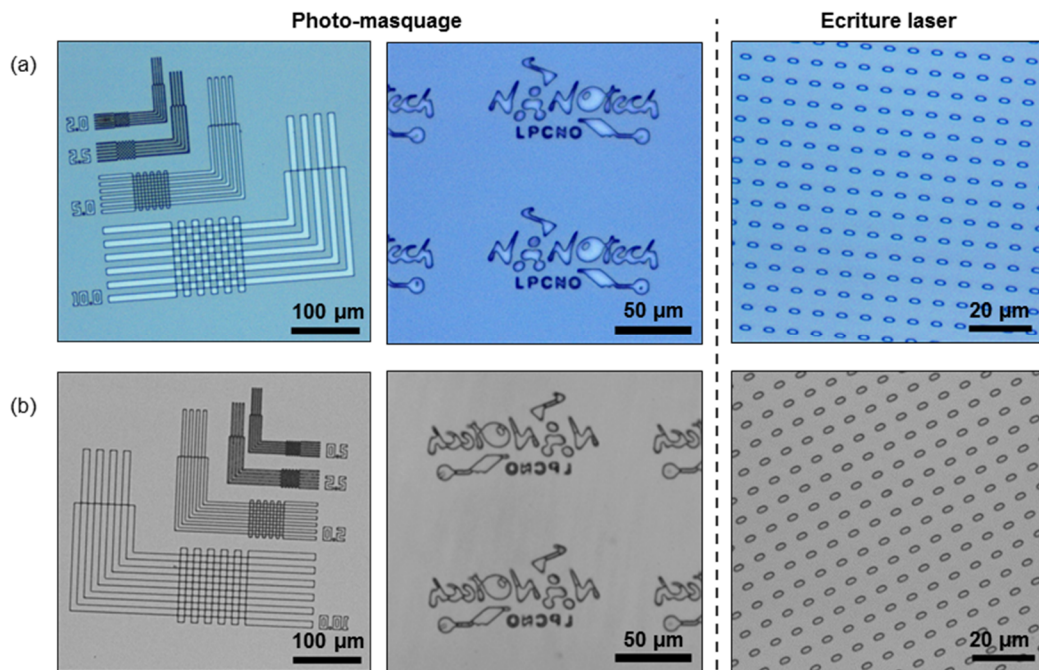


Figure II.6 : Images de microscopie optique en champ clair de la surface (a) de masters réalisés par photolithographie au travers d'un masque et par écriture laser et (b) de la surface des timbres de PDMS associés.

## II.2.2. Métallisation

À ce stade, le timbre est convenablement structuré et possède la capacité de s'aimanter sous l'effet d'un champ magnétique. Nous devons maintenant rendre sa surface conductrice afin de permettre l'application d'une polarisation électrique. Pour cela, la face structurée du timbre PDMS est recouverte d'une couche d'or qui, d'une part est inoxydable, et d'autre part possède une excellente conductivité électrique ( $\sim 45 \cdot 10^6 \text{ S.m}^{-1}$ ). Nous avons répertorié les critères majeurs de la métallisation en vue d'utiliser ces timbres dans une production en série puis établi un protocole répondant au mieux à ces critères en s'appuyant sur les données de la littérature et sur les résultats de nos essais de différentes méthodes de dépôt. Le contact électrique avec le générateur étant

effectué en face arrière de la semelle magnétique, une couche de laque d'argent est déposée sur cette face arrière, sur les flancs du timbre ainsi que légèrement sur les bords de la face métallisée (zones non structurées) pour assurer la continuité électrique des motifs.

### II.2.2.1. Cahier des charges

L'étape de métallisation est complexe car la couche d'or doit respecter nombre de conditions, en plus de sa fonction première de conduction électrique. Nous avons cherché à optimiser le fonctionnement de l'e- $\mu$ CP et considéré les notions de coût et de longévité du timbre. Le film d'or doit être suffisamment robuste pour conserver une continuité électrique après de nombreuses utilisations. De plus, la métallisation ne doit pas modifier la géométrie des motifs ni altérer la mise en contact du timbre.

#### i. Continuité électrique

L'élément essentiel au fonctionnement de l'e- $\mu$ CP est la continuité électrique de la totalité de la surface du timbre sans laquelle l'injection parallèle de charges n'est possible. Premièrement, les surfaces d'injection de charges (surface de contact des motifs) sont électriquement connectées au reste du timbre uniquement par la couche d'or déposée le long des parois verticales. La valeur minimale de cette épaisseur divisée par l'épaisseur sur la surface horizontale donne le rapport de *step-coverage* (Figure II.7) que nous avons pris en considération pour établir le protocole de métallisation. D'autre part, pour maximiser la capacité de production des marqueurs, nous souhaitons réaliser l'injection de charges sur des surfaces allant jusqu'à celle d'un wafer 4". Ceci nécessite la continuité électrique sur l'ensemble de cette surface et donc de s'affranchir de la formation de fissures, fréquemment rapportée dans la littérature [5,11]. En effet, ces fissures créent des zones de forte résistance électrique pouvant entraîner la perte de continuité. Elles sont provoquées par les déformations du timbre dues aux contraintes mécaniques qui s'exercent en sortie de métallisation et lors de l'utilisation. De plus, la rupture du film peut être fortement assistée par la délamination locale de la couche mince au niveau de la zone contrainte [12]. C'est pourquoi nous nous sommes efforcés de réduire les contraintes subies par la couche d'or tout en maximisant l'adhésion avec le PDMS.

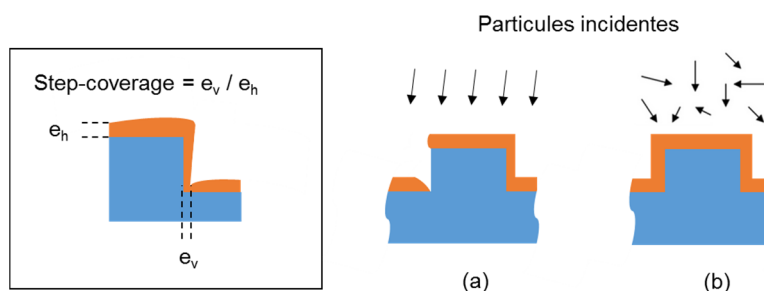


Figure II.7 : (En encadré) Représentation schématique du *step-coverage*: (a) Phénomène d'ombrage lors d'un dépôt directionnel : le *step-coverage* est nul ; (b) Dépôt conforme : le *step-coverage* est égal à 1.

#### ▪ L'adhésion

Il a été démontré que l'adhésion est un paramètre majeur de la ductilité du film car elle permet de délocaliser les contraintes dans le film (Figure II.8) [13,14]. À l'inverse, une zone qui se décolle du substrat se retrouve auto-suspendue et casse rapidement (dès ~1% de déformation pour une couche d'or de 100 nm) sous l'effet de la localisation des contraintes [15,16]. L'adhésion de la

couche métallique avec le substrat est donc pour nous une condition indispensable à la métallisation. Pourtant, le PDMS possède des propriétés d'accroche médiocres avec l'or, notamment en raison d'une énergie de surface du PDMS relativement faible (de l'ordre de 20 mJ/m<sup>2</sup>, tout comme le Téflon<sup>1</sup> et deux fois moindre que celle du PMMA). Il y a, par conséquent, des risques de délamination de tout ou partie de la couche métallique lors de l'utilisation du timbre. Ce phénomène a été mis en évidence et même mis à profit par la technique de *nanotransfer printing* (nTP) [17]. Divers traitements chimiques [18] et physiques [19], ont été proposés par la communauté scientifique afin « d'activer » la surface du PDMS et améliorer l'adhésion. Outre ces traitements, un des éléments clés de l'adhésion lors d'un dépôt est l'énergie (thermique, cinétique ou par réactivité chimique) des particules lorsqu'elles se condensent sur un substrat [20]. Au cours de ces travaux, nous avons ainsi cherché à améliorer l'accroche de la couche d'or sur nos timbres en augmentant l'énergie des particules déposées.

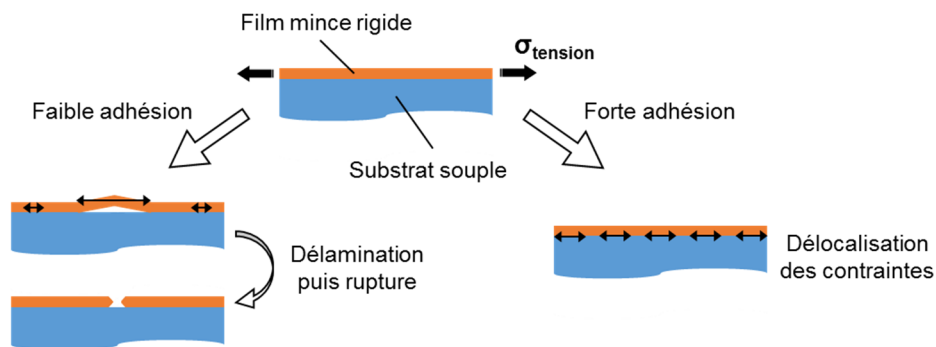


Figure II.8 : Illustrations de la relaxation de contraintes en tension dans le cas d'un film mince supporté par un substrat souple. Si l'adhésion est faible (à gauche), la délamination concentre les contraintes sur la portion auto-suspendue du film entraînant sa rupture. Si l'adhésion est suffisante (à droite), les contraintes sont redistribuées dans le film.

- *Les contraintes résiduelles*

En plus des contraintes subies lors de la manipulation du timbre et de l'application d'une pression magnétique, des contraintes en tension ou en compression, générées par la métallisation s'exercent sur la couche d'or. Elles sont appelées « contraintes résiduelles » et regroupent deux types de contributions : intrinsèques et extrinsèques. Les contraintes intrinsèques sont spécifiques au matériau déposé et liées aux mécanismes de croissance de la couche mince. Par opposition, les contraintes extrinsèques sont liées à des éléments extérieurs tels que la température de dépôt ou l'incorporation d'impuretés. La relaxation de ces contraintes dans les films minces a largement été adressée dans la littérature [21–25]. Notamment, Evans *et al.* ont résumé les effets de la relaxation des contraintes résiduelles en fonction de la ductilité relative des matériaux [25]. Dans le cas d'un matériau ductile sur lequel est déposé un matériau fragile en couche mince – tel que nous considérons le système PDMS/Or au vu de leur allongement à rupture respectif (150% et 1%) – la tension favorise l'apparition de fissures tandis que la compression du film, elle, crée des ondulations sinusoïdales en surface, que nous appelons « vaguelettes » par la suite (Figure II.9). Notons que si l'adhésion est faible, la génération de forces normales à l'interface due à la compression peut contribuer à la délamination du film, et donc à sa rupture. Toutefois, la rupture du film intervient généralement plus rapidement en tension qu'en compression lorsque l'on augmente la contrainte [25]. Ainsi, afin d'éviter la fissuration de la couche d'or, nous avons tenté de minimiser les

<sup>1</sup> PTFE : Polytétrafluoroéthylène.

contraintes en tension, en plus des considérations d'adhésion évoquées précédemment. Précisons que pour une surface structurée, le film n'est pas contraint uniformément et la redistribution des contraintes est aussi fonction des dimensions et formes des structures (cf. section II.2.4.2).

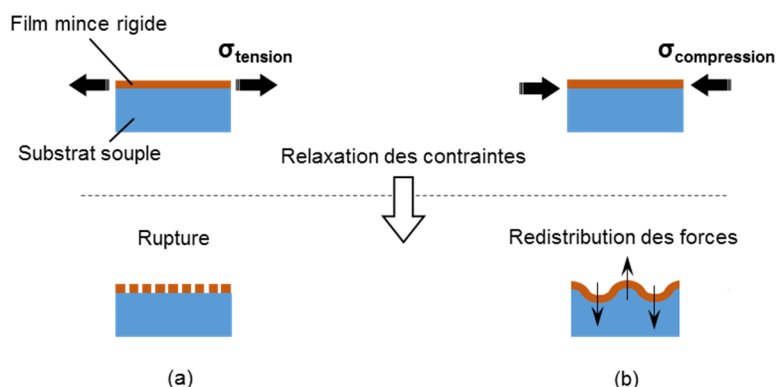


Figure II.9 : Schéma des mécanismes de relaxation de contraintes (a) en tension et (b) en compression au sein d'un film mince supporté par un substrat souple.

## ii. La mise en contact

Un des enjeux de la métallisation du timbre PDMS est de conserver ses atouts connus en  $\mu$ CP classique : contact intime au niveau des structures et conformation du timbre avec le substrat sur de grandes surfaces ( $> \text{cm}^2$ ). Concernant le contact intime entre l'or et le PMMA, nous nous sommes intéressés à la formation de vaguelettes en surface du timbre, fréquemment observée par les équipes ayant travaillé sur l'e- $\mu$ CP, et pouvant altérer la géométrie des motifs ou leur mise en contact. Dans ces cas, la compression est causée par l'importante différence de coefficients d'expansion thermique entre le PDMS et l'or (respectivement  $\sim 300 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  et  $\sim 15 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ ) (Figure II.10) : l'or se dépose sur le PDMS dilaté par la chaleur, qui, à température ambiante  $T$  après le dépôt, se contracte et met en compression la couche d'or [26].

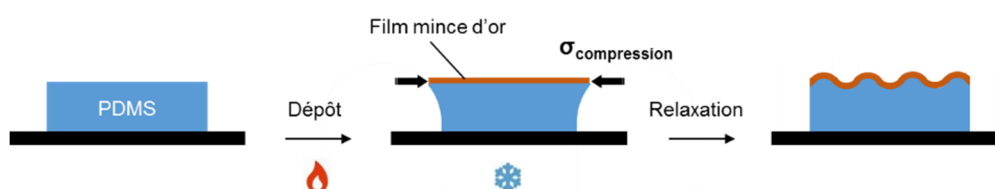


Figure II.10 : Schéma de la formation de vaguelettes dans le cas d'un dépôt entraînant l'échauffement du PDMS.

D'après l'équation (1) [27], la contrainte bi-axiale isotrope d'origine thermique augmente avec la température du substrat pendant le dépôt ( $T_D$ ) et inversement :

$$\sigma_{thermique} = \frac{E_m(\alpha_p - \alpha_m)(T_D - T)}{1 - \nu_m} \quad \text{Équation II-1}$$

Avec  $E$  (Pa) le module d'Young,  $\alpha$  ( $^\circ\text{C}^{-1}$ ) le coefficient d'expansion thermique et  $\nu$  (sans unité) le coefficient de Poisson ; les indices  $m$  et  $p$  font respectivement référence à l'or et au PDMS. À partir d'une valeur dite de « contrainte critique », des vaguelettes se forment [11,28,29]. Nous avons donc veillé à limiter la température du PDMS pendant le dépôt. De même que pour la température, l'augmentation de l'épaisseur d'or intensifie les contraintes résiduelles et il convient donc de limiter cette épaisseur, tout en s'assurant d'une continuité électrique et d'une robustesse satisfaisantes.

### iii. Le coût

Ces travaux de thèse s'inscrivant dans une logique de production industrielle, il est crucial de considérer les coûts de fabrication du timbre. En effet, la métallisation fait partie, avec la fabrication du master, des points de dépense principaux. Bien qu'étant un matériau plutôt coûteux par rapport à d'autres métaux, nous avons souhaité conserver l'or pour rendre les timbres conducteurs puisque son caractère inoxydable empêche une altération dans le temps des propriétés de conduction électrique en surface. Au-delà du coût de l'or, s'ajoutent les coûts d'achat des équipements et de leur utilisation et maintenance ; il convient ainsi de maximiser le nombre d'injections de charges réalisables avec un seul et même timbre pour en amortir le prix de revient, de la même façon qu'un master est amorti par la fabrication de nombreux timbres.

#### **II.2.2.2. Les techniques PVD**

Pour réaliser la métallisation de nos timbres, nous nous sommes tournés vers les techniques dites de « PVD<sup>1</sup> » plutôt que « CVD<sup>2</sup> », tout comme les équipes de recherche ayant travaillé sur l'e- $\mu$ CP. Effectivement, bien que les dépôts par CVD présentent l'avantage d'un excellent *step-coverage* (proche de 1), ils sont généralement effectués à haute température. Dans le cas de l'or, la majorité des précurseurs gazeux est déposée sur un substrat à 200°C ou plus [30], et donc incompatible avec le PDMS (200°C équivaut à ~6% de dilatation). L'appellation PVD regroupe un grand nombre de procédés différents qui, de façon générale, peuvent être décrits comme la succession de trois étapes se déroulant sous vide : création d'une vapeur métallique à partir d'une source ; transport des particules de la source au substrat ; condensation sur le substrat. Parmi ces procédés, on distingue deux grandes familles : l'évaporation et la pulvérisation. Si elles diffèrent par leur manière de créer la vapeur métallique (respectivement thermique et mécanique), les étapes de transport et condensation sont également influencées [20].

- *L'évaporation*

Les techniques d'évaporation sous vide consistent à échauffer le matériau à déposer (ou cible) jusqu'à son évaporation ou sublimation puis condensation sur la surface du substrat. L'échauffement peut être obtenu notamment par effet Joule ou par bombardement électronique de la cible. La pression dans l'enceinte détermine le libre parcours moyen des espèces évaporées. Elle est généralement de l'ordre de  $10^{-5}$  mbar ou inférieure afin de limiter l'incorporation d'impuretés présentes dans la chambre de dépôt lors de la condensation sur le substrat. L'énergie cinétique des particules évaporées, généralement inférieure à 1 eV (électron-volt), est déterminée par la température de la source et la pression dans l'enceinte. Notons également que le flux de vapeur est directionnel, pouvant engendrer des effets d'ombrage ou de mauvais *step-coverage* selon la géométrie des structures métallisées, pouvant cependant être atténués par des rotations du substrat.

- *La pulvérisation*

Le fonctionnement de la pulvérisation repose sur le bombardement d'un matériau par un plasma issu de l'ionisation d'un gaz (typiquement de l'argon). Sous l'effet de ce bombardement, des particules sont éjectées de la cible et viennent se condenser à la surface du substrat. L'énergie cinétique des particules ainsi pulvérisées peut atteindre plusieurs centaines d'eV. Les dépôts obtenus

---

<sup>1</sup> *Physical vapor deposition.*

<sup>2</sup> *Chemical vapor deposition.*

présentent généralement une adhésion avec le substrat et une densité supérieures aux dépôts par évaporation [31]. De plus, la pression dans l'enceinte est souvent dix à cent fois plus élevée que pour l'évaporation, ce qui atténue sensiblement la nature directionnelle du dépôt, pouvant améliorer le *step-coverage*.

### II.2.2.3. Essais de métallisation

Nous avons fait varier les paramètres de différentes techniques PVD dans le but d'établir un protocole de dépôt d'or répondant au mieux à notre cahier des charges. L'ensemble des métallisations a été réalisé sur des timbres fabriqués selon le protocole décrit précédemment. Nous avons fixé la hauteur des motifs à 3  $\mu\text{m}$  (épaisseur minimum des masters en SU8) afin de maximiser le *step-coverage*. Nous avons choisi de recouvrir nos timbres d'une épaisseur de 50 nm d'or, suffisante pour la continuité électrique et conservant la capacité de conformation des timbres PDMS [7]. Au préalable, une couche dite « d'accroche » a été déposée pour favoriser l'adhésion de l'or sur le timbre. Pour remplir cette fonction, nous avons utilisé une couche de 5 nm de chrome. L'utilisation du chrome est largement répandue pour promouvoir l'adhésion de l'or en surface de matériaux constituées d'oxygène (oxydes, polyimides, polymères siliconés, etc.) car l'affinité du chrome avec les atomes d'oxygènes permet la création de liaisons fortes avec la surface du PDMS [32].

Pour caractériser les métallisations, nous avons principalement utilisé la microscopie optique afin d'observer l'état de surface des timbres (fissures, déformations, etc.) en sortie de métallisation ainsi qu'après utilisation. La visualisation des charges électriques injectées dans le PMMA est, elle, réalisable par AM-KFM mais est limitée à une surface de 96  $\mu\text{m}$  de côté (correspondant à la taille maximale de balayage avec notre AFM) et nécessite plusieurs dizaines de minutes. Par conséquent, nous avons préféré réaliser le procédé complet de nanoxérographie, c'est-à-dire jusqu'à l'assemblage des nanoparticules sur les motifs de charges. S'il n'est pas possible, par ce biais, de déterminer la valeur du potentiel électrique injecté, cela permet une visualisation rapide et sur plusieurs  $\text{cm}^2$  des zones d'injection de charges. Nous avons choisi de déposer des nanocristaux de type CdSe/CdS fortement photoluminescents, facilitant leur observation en microscopie en fluorescence, et dont l'assemblage est bien maîtrisé puisqu'il s'agit d'un système de référence dans le cadre de ces travaux de thèse (les caractéristiques de la suspension colloïdale et les conditions d'assemblage sont présentées en section III.4). L'adhésion de la couche d'or avec le PDMS a été qualifiée par une méthode manuelle dite de « *peel test*<sup>1</sup> » consistant à coller un ruban adhésif sur chaque surface à caractériser, puis à l'arracher (en veillant à effectuer le collage et l'arrachement de façons semblables) afin de comparer les résultats. Nous avons utilisé des morceaux de ruban adhésif de 1  $\text{cm}^2$  (modèle : Crystal 600, société : Scotch). Cette technique rapide et simple à mettre en œuvre fournit, toutefois, un résultat uniquement qualitatif.

#### i. Métallisation par évaporation :

Les premiers essais ont été réalisés à l'aide d'un bâti d'évaporation par effet Joule (échauffement résistif d'un creuset en molybdène) pour lequel l'évaporation de chrome n'était pas possible. Nous n'avons donc pas déposé de couche d'accroche pour ces essais mais effectué directement le dépôt d'une couche d'or de 50 nm d'épaisseur, à une vitesse de 3  $\text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$  et sous une

<sup>1</sup> Test de pelage.



pression de  $5.10^{-5}$  mbar. Dans ce cas, aucun défaut n'est observable en surface mais le *peel-test* engendre l'arrachement systématique de la couche d'or, indiquant une adhésion extrêmement faible. Ces timbres sont inutilisables en e- $\mu$ CP puisque que l'injection de charges est inexistante ou limitée à quelques motifs dans le meilleur des cas, et ce pour une ou deux utilisations maximum. La faible adhésion de l'or facilite la formation de fissures et la délamination, qui rompt la continuité électrique de la couche d'or. Nous avons tenté de remplacer la couche d'accroche par différents traitements afin « d'activer » la surface du PDMS : traitement plasma (air, 40 mW, 0,4 mbar, 5 minutes), et greffage chimique de MPTMS (3-mercaptopropyl triméthoxysilane) selon le protocole de l'équipe de Byun [18]. Malheureusement ces essais ont abouti à une adhésion de l'or insuffisante.

Nous avons ensuite testé le dépôt de 5 nm de chrome suivi de 50 nm d'or par évaporation par faisceau d'électrons (équipement EVA300, société : AllianceConcept). La vitesse de dépôt était de  $0,9 \text{ \AA.s}^{-1}$  sous une pression de  $3,5.10^{-5}$  mbar. Contrairement aux résultats rapportés par Kang *et al.* [4], la surface du timbre est exempte de fissures (Figure II.11) et présente une excellente continuité électrique sur l'ensemble du timbre. De plus, l'adhésion est conséquente puisqu'aucun arrachement d'or n'est constaté suite au *peel test*. En revanche, on remarque la formation de vaguelettes en dehors des motifs hexagonaux, de périodicité spatiale et d'amplitude d'environ  $35 \mu\text{m}$  et  $2 \mu\text{m}$ .

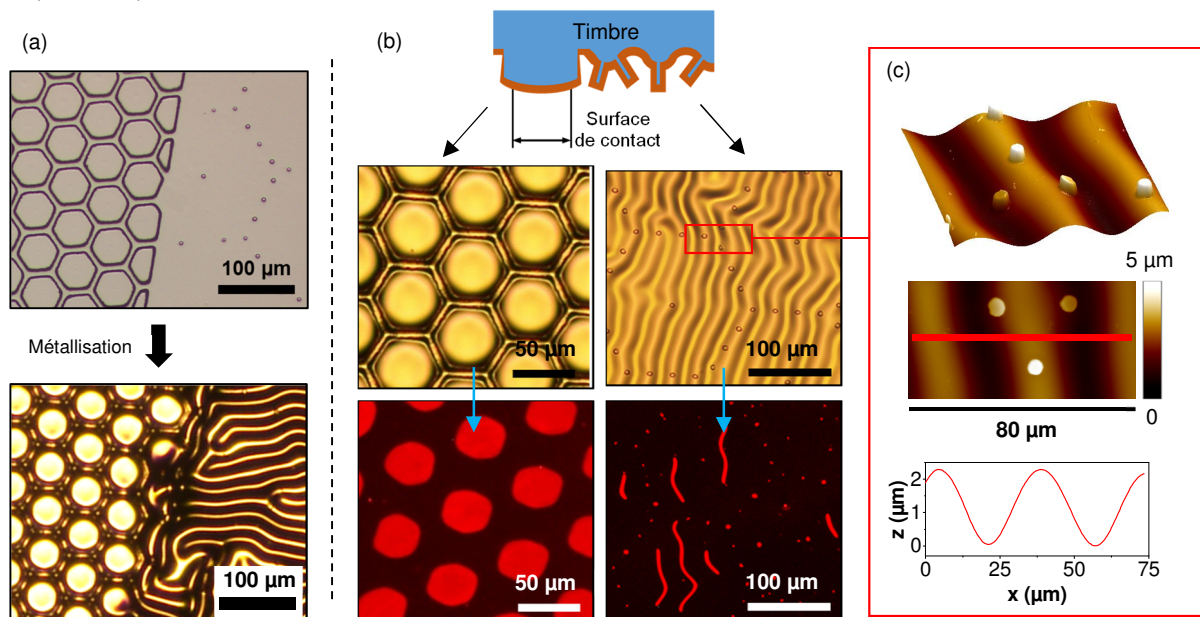


Figure II.11 : (a) Images de microscopie optique en champ clair de la surface d'un timbre PDMS avant et après métallisation. (b) Illustration de l'impact des déformations de surface sur la mise en contact des motifs : images de microscopie optique du timbre et image en fluorescence d'assemblages de nanocristaux CdSe/CdS réalisés avec ce timbre. (c) Topographie par AFM et section associée de vaguelettes de surface.

Comme nous pouvons le voir sur la Figure II.11, ceci altère la mise en contact de certains motifs. Nous remarquons en effet que les vaguelettes provoquent la déformation des motifs de quelques  $\mu\text{m}$  de dimensions. De plus, la surface du sommet des vaguelettes est parfois en contact avec le PMMA puisque l'assemblage de nanocristaux CdSe/CdS révèle une injection de charges effective. Ceci est dû à une amplitude des vaguelettes importante ( $\sim 2 \mu\text{m}$ ) et trop proche de la hauteur des motifs ( $3 \mu\text{m}$ ). Nous notons également que la surface des motifs hexagonaux est

bombée, ce qui se répercute sur les motifs de charges correspondants. Ces déformations sont le signe d'importantes contraintes résiduelles en compression. En plus de la chaleur émise au niveau de la source d'or, le timbre est échauffé par l'exposition à des rayons-X produits par l'énergie incidente du faisceau d'électrons. Afin de réduire l'élévation de température du timbre nous avons réalisé le dépôt de 50 nm d'or en plusieurs étapes successives espacées de quelques dizaines de minutes, comme évoqué dans les travaux de Jacobs *et al.* [33]. Nous avons fractionné le dépôt jusqu'à obtenir une surface d'or quasi-exempte de déformations apparentes en sortie de métallisation (Figure II.12.a). Étonnamment, ce timbre n'a permis l'injection de charges qu'à la première utilisation, de manière très inhomogène et seulement sur quelques motifs. Après utilisation, la surface métallique était couverte de fissures micro- et macroscopiques (Figure II.12.b et c) et aucune injection n'a plus été constatée lors de la seconde utilisation. Il y a donc une perte de continuité électrique de la couche d'or, malgré une adhésion non-négligeable (aucun arrachement d'or lors du *peel test*).

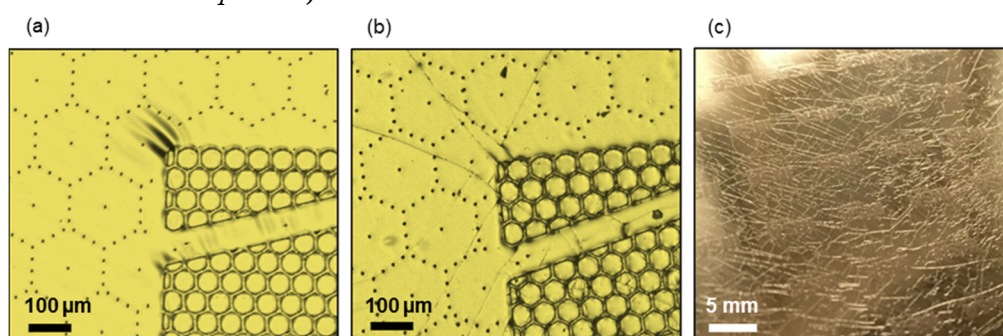


Figure II.12 : Images de microscopie optique de la surface d'un timbre métallisé par cycles d'évaporation successifs (a) en sortie de métallisation et (b) après une première utilisation en e- $\mu$ CP. (c) Photographie de la surface après utilisation.

En réduisant la dilatation thermique pendant le dépôt, nous sommes effectivement parvenus à diminuer la contrainte extrinsèque en compression en dessous de la valeur de contrainte critique mais la couche d'or s'avère alors très fragile. La fissuration du film peut être expliquée par les contraintes résiduelles en tension d'origine intrinsèque [25], qui ne sont plus contrebalancées par les contraintes en compression d'origine thermique. En effet, le modèle de « *Grain Boundary Relaxation* » d'Hoffman [34] prédit que les contraintes résiduelles d'un film mince sont en tension lorsqu'il est déposé par un mode de croissance « Volmer-Weber »<sup>1</sup>. Ce type de croissance se produit lorsque les particules déposées sont plus fortement liées entre elles qu'avec le substrat [35], ce qui est vraisemblablement le cas de particules d'or de faible énergie cinétique évaporées sur du PDMS de faible énergie de surface [11].

La métallisation par évaporation est aujourd'hui une des méthodes PVD parmi les plus répandues et économiques, c'est pourquoi nous avons testé sa compatibilité avec notre cahier des charges. Cependant, l'élévation de température du PDMS engendrée par le dépôt provoque une déformation importante de la surface du timbre incompatible avec notre application. S'il est effectivement possible de réduire les déformations d'origine thermique et d'obtenir en sortie de métallisation une surface sans fissure ni vaguelette, la couche d'or est alors trop fragile pour supporter les contraintes mécaniques d'utilisation. Nous nous sommes donc intéressés aux méthodes de pulvérisation.

<sup>1</sup> Mode de croissance tridimensionnel par formation d'îlots qui coalescent pour former un film.



ii. Métallisation par pulvérisation :

Nous avons effectué le dépôt de 5 nm de chrome suivi de 50 nm d'or par la technique de « pulvérisation D.C. » (équipement : SCM 450, société : Alcatel) sous une pression d'argon de  $5.10^{-2}$  mbar et à une vitesse de  $1,2 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$ . Pour cette technique de pulvérisation, le plasma est créé par une décharge électrique dans le gaz introduit entre deux électrodes. La cible métallique constitue la cathode et le substrat est positionné sur l'anode (Figure II.13.a). Après métallisation, les timbres ne présentent pas de fissure mais des vaguelettes en surface similaires à celles obtenues par évaporation, signes d'un échauffement du timbre. Cet échauffement peut être expliqué par le positionnement du substrat, directement exposé au plasma. Pour nous affranchir de ce phénomène, nous nous sommes orientés vers la technique de pulvérisation par faisceau d'ions : les ions sont générés dans une chambre séparée puis sont accélérés et bombardent la cible (Figure II.13.b).

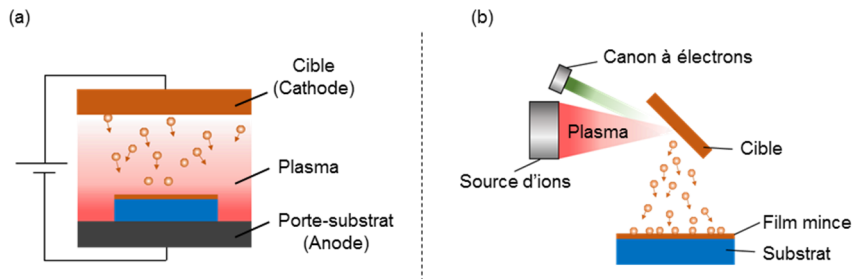


Figure II.13 : Schéma du principe de fonctionnement de la pulvérisation (a) à diode D.C. et (b) par faisceau d'ions.

Nous avons réalisé les dépôts de 5 nm de chrome et 50 nm d'or grâce à un bâti de pulvérisation par faisceau d'ions (équipement : IBS/e, société : South Bay Technology) sous une pression d'argon de  $2.10^{-3}$  mbar et avec une vitesse de dépôt de  $2,9 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$ . A cette pression, les particules pulvérisées conservent la plupart de leur énergie cinétique jusqu'au substrat, améliorant la ductilité du film par rapport à la pulvérisation D.C.

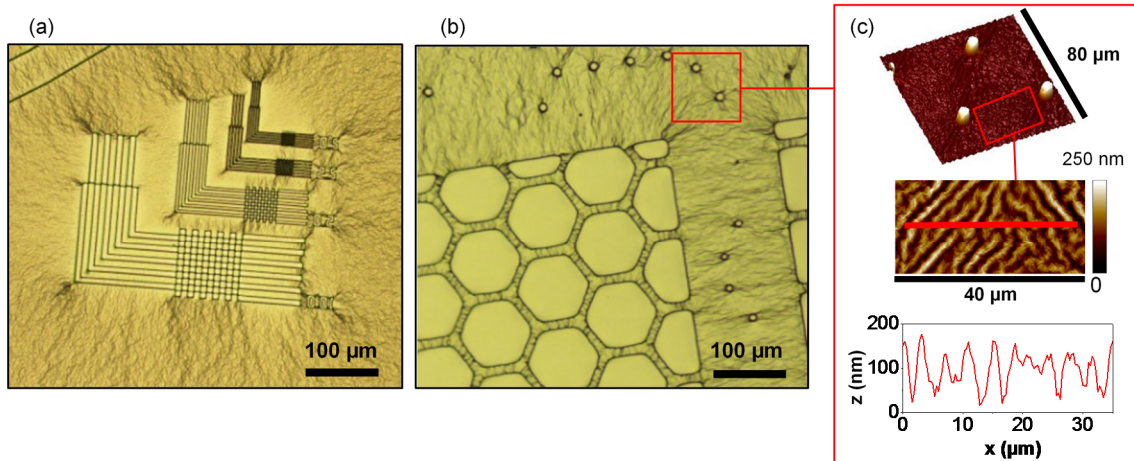


Figure II.14 : (a,b) Images de microscopie optique en champ clair de la surface de timbres métallisés par pulvérisation par faisceau d'ions. (c) Topographie par AFM et section associée de vaguelettes de surface.

Effectivement, les couches d'or ainsi déposées présentent une excellente adhésion avec le PDMS (aucun arrachement au *peel test*) et ne sont pas fissurées (Figure II.14). En revanche, nous remarquons des vaguelettes en surface d'un aspect différent de celles obtenues jusqu'à présent : leur périodicité spatiale est d'environ  $0,7 \text{ \mu m}$  avec une amplitude de l'ordre de la centaine de

nanomètres. Cette amplitude est faible devant la hauteur des structures, ainsi les vaguelettes situées en dehors des motifs ne perturbent pas leur mise en contact. On note également que la surface de certains motifs est parfaitement lisse tandis que des vaguelettes apparaissent sur d'autres. En particulier, les vaguelettes se forment sur les grands motifs (dimensions latérales  $> 100 \mu\text{m}$ ) et préférentiellement au niveau des angles des motifs. Dans ce cas, les mécanismes de relaxation des contraintes semblent fortement dépendants de la taille et forme des motifs. Les contraintes en compression sont, ici, dues à d'autres phénomènes puisque l'échauffement global du timbre est négligeable. Premièrement, un échauffement superficiel est causé par l'impact des particules de haute énergie cinétique. Deuxièmement, l'incorporation d'ions et atomes d'argon dans la couche d'or pendant sa croissance augmente le volume de la couche déposée et crée des contraintes compressives. Dans le but d'atténuer la compression, nous avons diminué la puissance de la source d'ions de 30%, réduisant la vitesse de dépôt à  $0,5 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$ . De cette manière, l'énergie cinétique des particules pulvérisées est réduite, de même que la capacité des ions d'argon à s'implanter dans la couche en croissance. Cependant, si nous constatons effectivement une atténuation des contraintes compressives (moins de vaguelettes), nous observons aussi l'apparition de fissures (Figure II.15). De même que lors des essais d'évaporation, la suppression des contraintes en compression semble provoquer la fragilisation la couche d'or. Notre interprétation est identique : la couche d'or est globalement en tension, un régime où la relaxation des forces favorise la formation de fissures.

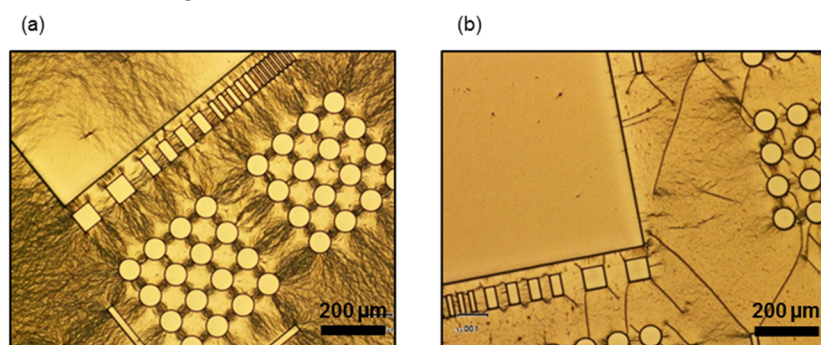


Figure II.15 : Images de microscopie optique en champ clair de la surface de timbres métallisés par pulvérisation par faisceau d'ions (a) à puissance standard et (b) à puissance réduite.

Le dépôt d'or par pulvérisation par faisceau d'ions représente une solution efficace pour rendre le timbre conducteur. C'est cette méthode que nous avons retenue pour la métallisation de nos timbres PDMS. En effet, d'une part, l'adhésion entre la couche Cr/Au et le PDMS est suffisamment importante pour éviter la formation de fissure sur l'ensemble de la surface des timbres, et ce jusqu'à 4" (Figure II.16). D'autre part, les déformations de surface générées sont moins importantes que pour les autres types de métallisation testés.

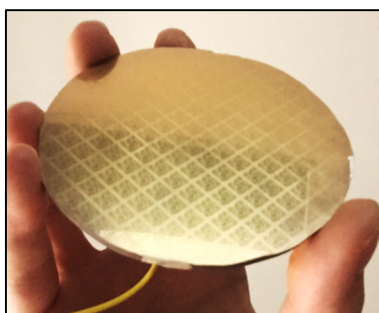


Figure II.16 : Photographie d'un timbre 4" métallisé par pulvérisation par faisceau d'ions.

## II.2.3. Continuité électrique et longévité de la couche d'or

### II.2.3.1. Continuité électrique

Nous avons évalué la continuité électrique de la couche d'or en nous assurant que les injections de charges étaient effectives sur une majeure partie de la surface structurée d'un timbre métallisé. De même que dans la section précédente, nous avons révélé les zones d'injections en réalisant l'intégralité du procédé de nanoxérographie puis observé les assemblages de nanocristaux CdSe/CdS par microscopie en fluorescence. De cette manière nous avons pu caractériser la continuité de l'injection sur des surfaces de plusieurs  $\text{cm}^2$  en quelques minutes en vérifiant la présence ou l'absence d'assemblage, sans considération des valeurs de potentiel de surface (ce point est discuté en section II.3.4). L'assemblage de ces nanocristaux sur des motifs de charges est systématiquement observable en microscopie en fluorescence lorsque les motifs de charges injectés ont des potentiels de surface supérieurs à quelques centaines de mV. La Figure II.17 montre différents résultats d'assemblage de nanocristaux par microscopie en fluorescence sur des surfaces de plusieurs  $\text{mm}^2$  suite à des injections de charges réalisées avec nos timbres en appliquant une pression magnétique au moins supérieure à 2 kPa, nécessaire pour une mise en contact conforme avec le PMMA. La continuité de l'injection est assurée sur ces surfaces et nous avons été en mesure de réaliser des injections effectives sur des surfaces allant jusqu'à 4 pouces de diamètre, ce qui conforte nos choix de métallisation.

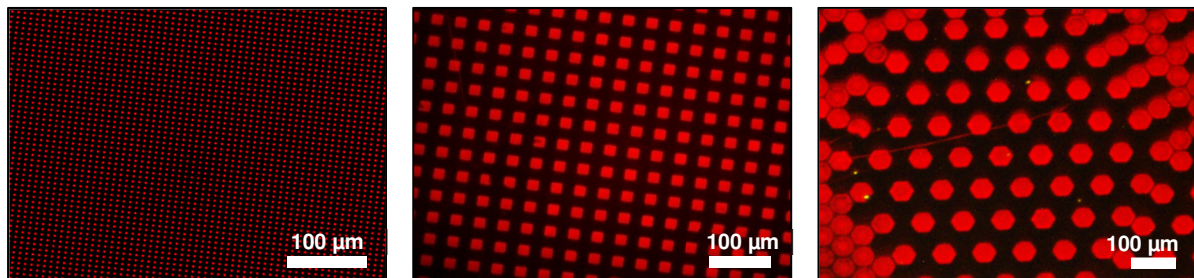


Figure II.17 : Images de microscopie en fluorescence d'assemblage de nanocristaux de CdSe/CdS réalisés par nanoxérographie par e- $\mu$ CP.

### II.2.3.2. Longévité

Au cours de ces travaux de thèse, la longévité des timbres s'est avérée assez variable : des timbres n'ont parfois montré aucun signe de dégradation d'injection après une centaine d'utilisations alors que d'autres n'étaient plus utilisables après une dizaine d'utilisations seulement. En moyenne, les timbres fabriqués ont pu être utilisés une cinquantaine de fois avant de montrer des signes de détérioration. Généralement le vieillissement des timbres se traduit par l'apparition progressive d'un des phénomènes suivants :

- Absence d'injection sur de grandes zones de la surface du timbre ( $> \text{mm}^2$ )
- Absence d'injection au niveau de quelques motifs, dans une zone d'injection effective
- Injection uniquement au niveau des bords de motifs
- Fortes hétérogénéités d'injection



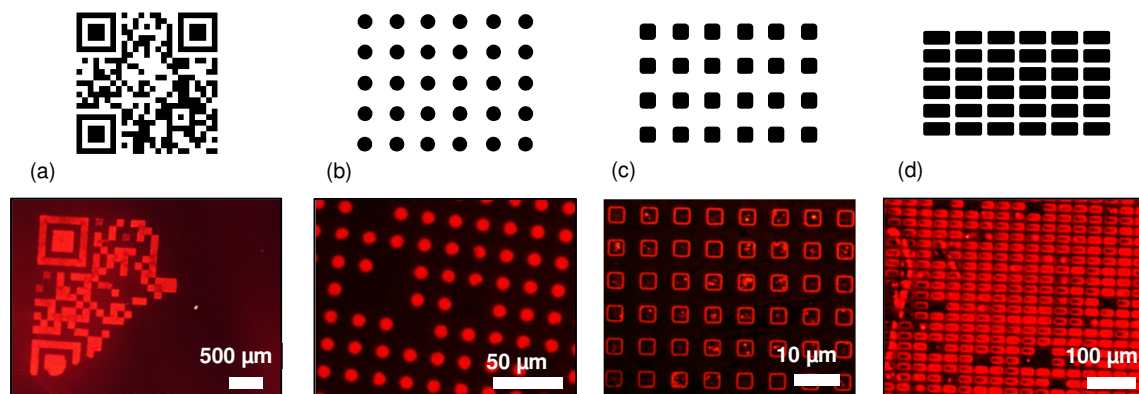


Figure II.18 : Images de microscopie en fluorescence d'assemblages de nanocristaux CdSe/CdS correspondant aux motifs désirés (au dessus) dans le cas : (a) d'absence d'injection sur plusieurs mm<sup>2</sup> ; (b) d'absence d'injection au niveau de quelques motifs ; (c) d'injection uniquement au niveau des bords de motifs ; (d) d'hétérogénéités d'injection.

La Figure II.18 regroupe des images de microscopie en fluorescence montrant les défauts d'assemblages potentiels évoqués ci-dessus. Ces dégradations d'injection peuvent paraître surprenantes puisque contrairement aux observations de travaux précédents [1,5], nous n'observons généralement aucune détérioration significative de la couche d'or par microscopie optique. Effectivement, les images de microscopie optique de la surface des timbres ayant été utilisés pour les injections montrent une surface lisse des motifs et peu ou pas de fissures (Figure II.19). Notons que si les hétérogénéités d'assemblages semblent permanentes, l'absence totale d'injection au niveau d'un motif est parfois réversible d'une injection à une autre (Figure II.19.b).

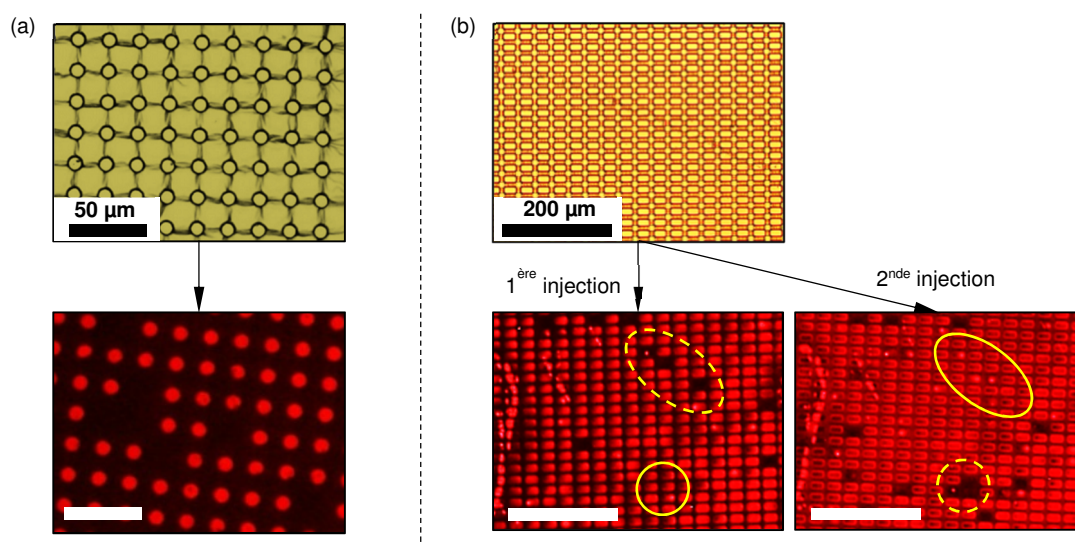


Figure II.19 : (En haut) Images de microscopie optique de la surface de timbres métallisés et (en bas) les images de microscopie en fluorescence d'assemblages de nanocristaux CdSe/CdS réalisés *via* ces timbres illustrant (a) l'absence d'injection au niveau de quelques motifs ponctuels et (b) l'aspect réversible de cette absence d'injection : en ligne pleine (resp. pointillée) des zones d'injection effective (resp. non-effective).

Pour expliquer ces phénomènes, nous avons mis en cause des défauts (fissures, délamination, strictions...) de la couche d'or, provoqués par des déformations des structures, en particulier localisés au niveau des parois verticales des motifs du timbre (incluant angles, et arêtes). En effet, ces parois qui servent de connexion électrique entre la surface en contact des motifs et le reste du timbre, sont particulièrement sensibles à la formation de défauts : l'application d'une pression

normale à la surface des motifs met en compression les parois verticales où la couche d'or est moins épaisse ( $step\text{-}coverage < 1$ ) ; de plus, les angles et arêtes sont autant de zones de concentration des contraintes. A l'inverse, nous avons admis que les défauts électriques des surfaces horizontales étaient négligeables devant ceux des zones/parois verticales. En effet, la microscopie optique nous confirme généralement l'absence de fissures importantes, ce qui s'ajoute au fait que les surfaces horizontales sont normales à la source d'or durant le dépôt, assurant une couche conforme et d'épaisseur visée, mais également normales à la pression appliquée pendant l'e- $\mu$ CP, ce qui minimise les déformations de l'or. Il nous est donc apparu probable que le potentiel électrique de l'or en surface d'un motif,  $V_{Timbre}$ , soit directement lié à la résistance électrique des parois verticales. Ainsi, une détérioration de ces zones verticales peut provoquer une diminution plus ou moins importante de  $V_{Timbre}$  et expliquer les hétérogénéités d'injection avec le vieillissement du timbre. Si la résistance des parois verticales devient infinie, la surface d'or du motif est « déconnectée » électriquement du reste du timbre pouvant expliquer l'absence d'injection totale d'un motif (Figure II.20.a). L'aspect réversible de ces déconnexions peut provenir d'un contact intermittent ( $\sim$  faux contact) entre deux bords métalliques d'une fissure ou délamination, sensible aux légères différences de pression magnétique appliquée d'une injection à une autre.

Nous avons réalisé des images de microscopie électronique à balayage de parois de motifs de timbres PDMS/Or (orientation, ou *tilt*, de  $40^\circ$ ) ayant été utilisés plus d'une cinquantaine de fois. Les images obtenues, présentées en Figure II.20.b, confirment la concentration de défauts au niveau des arêtes et parois verticales des motifs : d'une part, nous constatons que la couche d'or n'est pas lisse et apparaît très irrégulière et, d'autre part, nous pouvons remarquer des cassures au niveau des arêtes entre motifs et bas-reliefs (Figure II.20.b.4).

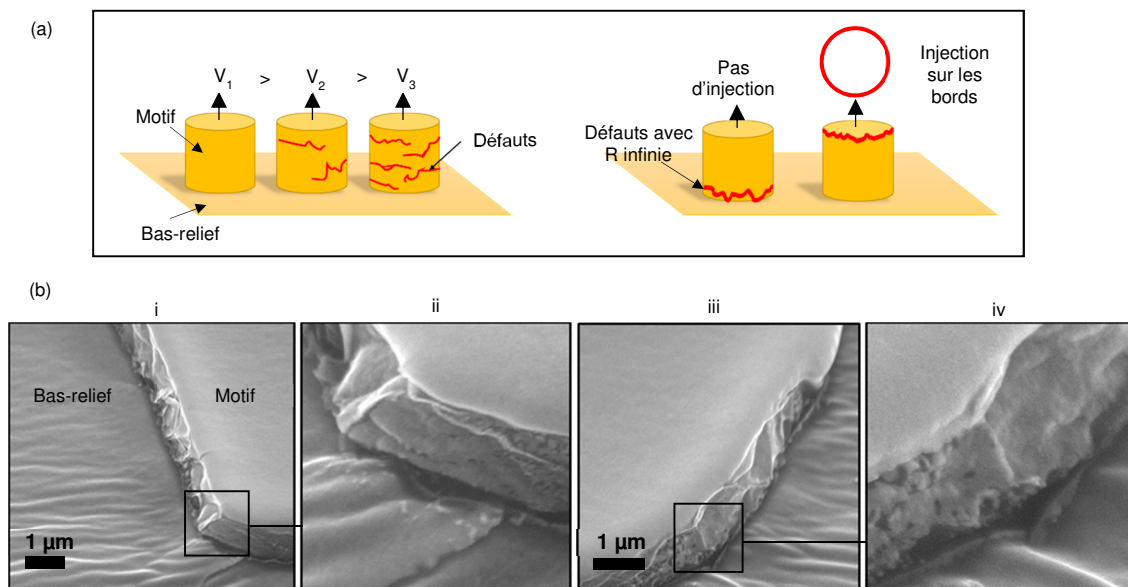


Figure II.20 : (a) Représentations schématiques des défauts de la couche d'or au niveau des arêtes et parois verticales. (b) Images de microscopie électronique à balayage (*tilt* de  $40^\circ$ ) de motifs de timbres PDMS/Or utilisés plus de 50 fois.

L'origine de l'importante dispersion de durée de vie des timbres peut être causée par des différences de résistance mécanique de la couche d'or, par exemple liées à de légères variations dans le protocole de fabrication des timbres ou la géométrie des structures ; mais nous avons surtout mis en cause les manipulations des timbres par l'opérateur (en sortie de métallisation, en utilisation, etc.) qui provoquent des déformations parfois importantes. Pour réduire cette dispersion et

augmenter la durée de vie moyenne, nous avons essayé d'ajouter une surface rigide en face arrière du timbre pour limiter ces déformations pendant les manipulations, cependant, nous avons constaté que cela diminuait l'homogénéité d'injection, certainement par une moins bonne conformation du timbre avec le substrat de PMMA. Nous avons également tenté d'augmenter l'épaisseur d'or déposée sur le PDMS pour minimiser les résistances électriques dues à la formation de défauts. Nous avons alors effectué un dépôt de 100 nm d'or par pulvérisation par faisceau d'ions. Cependant, ceci engendre une amplification significative des contraintes en compression : d'une part à cause de l'augmentation de l'épaisseur rigide sur le PDMS et d'autre part à cause du temps de dépôt plus long et donc d'un échauffement plus important. En effet, l'image de topographie de ce timbre réalisée par AFM (Figure II.21) montre l'apparition de « grosses » vaguelettes (amplitude  $\sim \mu\text{m}$ ), semblables à celles déjà constatées dans le cas de la métallisation par évaporation, en plus des « petites » vaguelettes (amplitude  $\sim \text{nm}$ ) associées à la métallisation par pulvérisation par faisceau d'ions. Nous n'avons ainsi pas pu augmenter significativement l'épaisseur de la couche d'or déposée sur le PDMS sans altérer la surface des motifs.

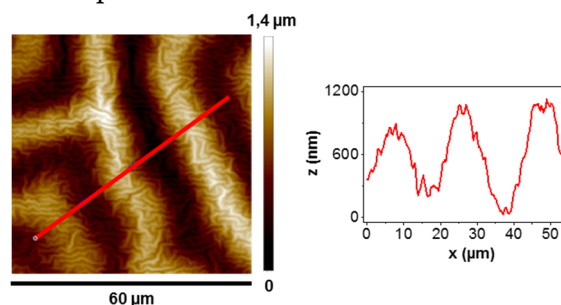


Figure II.21 : Topographie par AFM et section associée de vaguelettes en surface d'un timbre en PDMS recouvert de 100 nm d'or déposé par pulvérisation par faisceau d'ions.

## II.2.4. Design des structures

Dans le cadre du développement industriel de marqueurs pour l'anti-contrefaçon, nous devons être en mesure de réaliser différentes formes de motifs et avec des dimensions allant du micro- au millimètre. Cependant l'utilisation de PDMS, de faible module d'Young ( $\sim 2 \text{ MPa}$ ) [36], impose certaines limitations, notamment de rapport de forme des motifs. De plus, nous avons constaté que la métallisation des timbres par pulvérisation par faisceau d'ions entraînait la formation de vaguelettes en surface qui peuvent s'avérer gênantes lorsqu'elles se situent en surface des motifs. L'objectif de cette partie est de définir des règles géométriques permettant le contrôle de l'état de surface des motifs après métallisation et empêchant l'affaissement du timbre. Nous avons pour cela élaboré un design générique (formes et arrangements des motifs) et vérifié expérimentalement sa pertinence en faisant varier les dimensions. L'ensemble des timbres utilisés comporte des motifs de  $3 \mu\text{m}$  de hauteur et ont été recouverts de 5 nm de chrome puis 50 nm d'or par pulvérisation par faisceau d'ions. De même que pour les essais de métallisation, nous avons réalisé l'assemblage de nanocristaux de CdSe/CdS sur les motifs de charges pour observer les zones de contact des timbres pendant l'injection.

### II.2.4.1. Stabilité mécanique

Afin de créer un contact intime entre les motifs du timbre et le PMMA, l'application d'une pression normale (typiquement de l'ordre de quelques kPa) au plan des motifs est nécessaire, mais

peut provoquer un affaissement du timbre. Cet affaissement est néfaste pour la fabrication des marqueurs puisqu'il engendre l'injection de charges sur des surfaces où l'assemblage de nanoparticules n'est pas souhaité. A titre d'exemple, nous pouvons observer en Figure II.22.b l'assemblage de nanoparticules sur un motif de type QR-code : l'assemblage dans la zone entourant le QR-code gêne la lisibilité du code puisqu'une *quiet zone*<sup>1</sup> est requise.

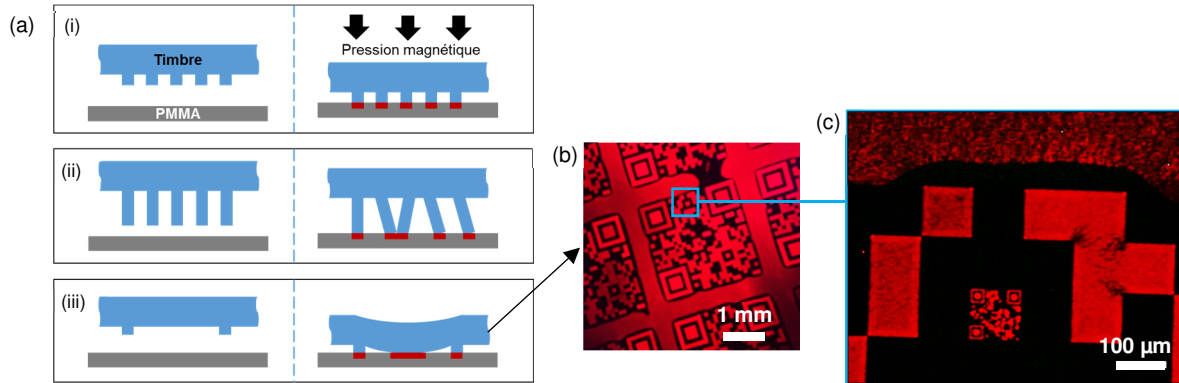


Figure II.22 : (a) Schémas de différentes situations de mise en contact d'un timbre en fonction de l'aspect ratio des motifs : 1. Facteur de forme permettant une reproduction fidèle des motifs ; 2. Facteur de forme trop élevé engendrant une déformation des motifs ; 3. Espacement trop grand provoquant un affaissement des bas-reliefs. (b,c) Exemple d'un affaissement des bas-reliefs : image de microscopie en fluorescence d'un assemblage de nanocristaux CdSe/CdS.

Des travaux menés sur la stabilité de motifs en PDMS [37,38] ont permis de définir des limites de facteur de forme<sup>2</sup> (représentation à 2 dimensions) : pour du PDMS non métallisé, on parle de structures stables quand le facteur de forme des espaces entre les motifs est supérieur à 0,2 et celui des motifs inférieur à 2. En appliquant ces valeurs théoriques simplifiées à nos timbres, et sans tenir compte de la couche de PDMS magnétique et de la métallisation qui rigidifient la structure : la largeur minimale d'un motif serait de 1,5 à 5 μm tandis que l'espacement maximal serait de 15 à 50 μm (pour des motifs de 3 à 10 μm de hauteur). En pratique, certains des timbres fabriqués selon notre protocole et soumis à une pression magnétique de 2 kPa, ont permis de réaliser des injections de charges sans affaissement des bas-reliefs, malgré des espacements allant jusqu'à 100 ou 200 μm. Néanmoins, nombre de prototypes commerciaux de marqueurs réalisés au cours de cette thèse avaient des espacements entre les motifs de l'ordre de plusieurs centaines de micromètres voire même de plusieurs millimètres. C'est pourquoi nous avons introduit la notion de « motifs anti-affaissement » : des motifs supplémentaires ajoutés lors de la fabrication du master dans les zones de vide afin d'empêcher l'affaissement de ces dernières. La surface de ces motifs anti-affaissement étant en contact avec l'électret pendant l'e-μCP, elle participe à l'injection de charges dans des zones où l'injection est idéalement nulle. Nous avons donc veillé à minimiser la surface des motifs anti-affaissement pour ne pas nuire au contraste du marqueur, à l'image de colonnes supportant une construction sans pour autant occuper trop d'espace au sol.

Nous avons choisi d'utiliser des cylindres disposés en réseau hexagonal puisque l'hexagone est, parmi les formes géométriques régulières permettant de paver l'espace, celle qui possède le plus petit périmètre pour une surface donnée. Nous avons fabriqué puis métallisé des motifs cylindriques de 7 μm de diamètre, disposés aux intersections de réseaux hexagonaux de 70 à 100 μm de côté. Nous avons ensuite effectué des injections de charges par e-μCP avec une pression

<sup>1</sup> Zone de vide équivalent à au moins 4 modules autour du QR-code.

<sup>2</sup> Dans notre cas : la hauteur des structures divisée par une de leurs dimensions latérales.



magnétique de 2 kPa. Nous constatons sur la Figure II.23 que le réseau de 70  $\mu\text{m}$  de côté empêche l'affaissement tandis que les réseaux plus grands ne permettent pas de supporter les bas-reliefs. Nous obtenons un taux de remplissage surfacique minimum d'environ 2,4%. Il est possible de diminuer la taille du réseau, par exemple en cas d'application d'une pression magnétique plus importante ou pour éviter d'être à la limite de l'affaissement, mais le taux de remplissage devient plus important : des réseaux hexagonaux de 60, 40 et 20  $\mu\text{m}$  correspondent respectivement à 3,4%, 7,5% et 29,8% de remplissage.

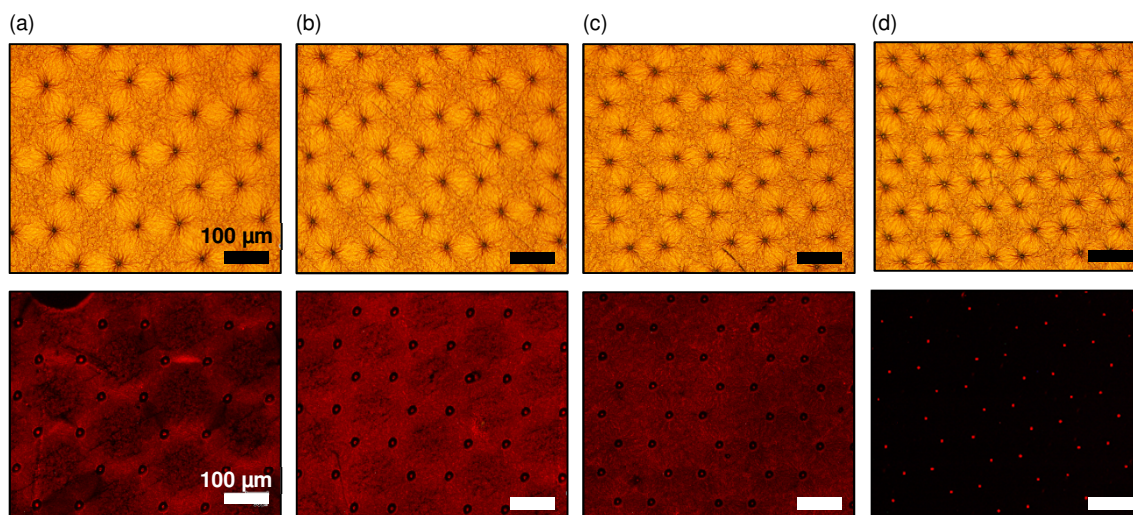


Figure II.23 : (En haut) Images de microscopie optique en champ clair de la surface d'un timbre PDMS métallisé structuré avec des cylindres disposés aux intersections de réseaux hexagonaux de (a) 100 $\mu\text{m}$ , (b) 90 $\mu\text{m}$ , (c) 80 $\mu\text{m}$  et (d) 70 $\mu\text{m}$  de côté. (En bas) Images de microscopie en fluorescence d'assemblages de nanocristaux réalisés avec ces timbres.

#### II.2.4.2. Surface d'injection

Au cours des essais de métallisation, nous avons observé qu'un minimum de contraintes de compression semblait nécessaire pour « protéger » la couche d'or de la formation de fissures. Cette compression globale engendre des déformations de surface qui diffèrent selon la méthode de métallisation. Celles-ci ne sont pas problématiques lorsqu'elles se situent en dehors des motifs car leur amplitude est faible devant la hauteur des structures. En revanche, elles le deviennent lorsqu'elles se forment en surface des motifs puisqu'elles perturbent la mise en contact avec le substrat, malgré la pression magnétique exercée sur le timbre. Ainsi, il n'y a pas d'injection de charges sur l'ensemble du motif entraînant une baisse de la densité surfacique de nanoparticules lors du développement (Figure II.24).

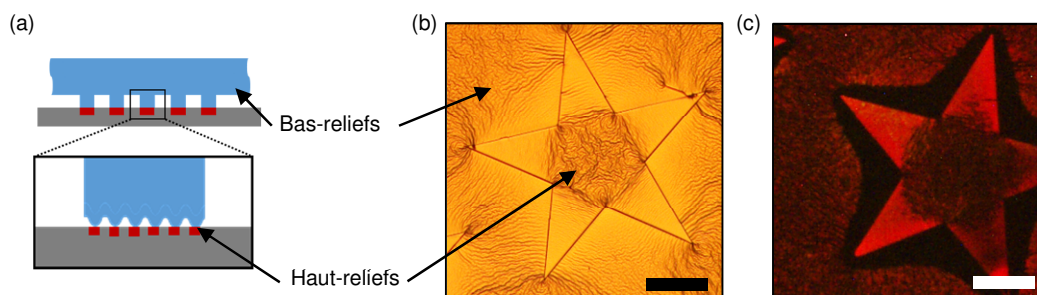


Figure II.24 : (a) Illustration de mise en contact de motifs comportant des vaguelettes en surface ; en rouge sont représentées les zones de contact/injection. (b) Image de microscopie optique en champ clair de la surface d'or d'un motif « étoile » d'un timbre ; (c) Image de microscopie en fluorescence d'un assemblage de nanocristaux de CdSe/CdS montrant la baisse de densité d'assemblage sur le motif correspondant.



Dans le cas de PDMS microstructuré, les contraintes issues de la métallisation ne sont pas uniformes et la redistribution des forces est guidée par la géométrie (dimensions et formes) des structures. Pour comprendre les mécanismes de formation des vaguelettes en surface en fonction de la topologie, nous nous sommes intéressés aux mécanismes de relaxation de contraintes résiduelles en compression, non plus pour le timbre dans son ensemble mais au niveau d'une structure, dans le but final de réaliser une « ingénierie des contraintes », c'est-à-dire prévoir et contrôler la répartition des contraintes au sein du film mince. L'interface entre le film d'or et le PDMS peut être modélisée comme un arrangement de ressorts n'exerçant que des forces tangentielles [12,26]. De cette manière, au niveau de l'arête du sommet d'un motif, le PDMS offre des possibilités de déplacement dans la direction normale au film d'or plus importantes que sur une surface continue, permettant de réduire localement les contraintes qui peuvent devenir quasi-nulles [26,29]. En considérant, en deux dimensions, ce phénomène de déplacement, il découle que la valeur de contrainte augmente progressivement en s'éloignant d'une paroi verticale. L'allure de cette remontée est régie par les dimensions et propriétés du substrat et du film mince. A partir d'une certaine distance, la valeur de contrainte devient trop importante et le film se déforme pour redistribuer les forces et des vaguelettes perpendiculaires à la direction de compression apparaissent. De la même manière que pour des contraintes d'origine thermique (abordé en section II.2.2.1.ii), il existe une valeur de contrainte critique en dessous de laquelle la surface du motif reste lisse (Figure II.25).

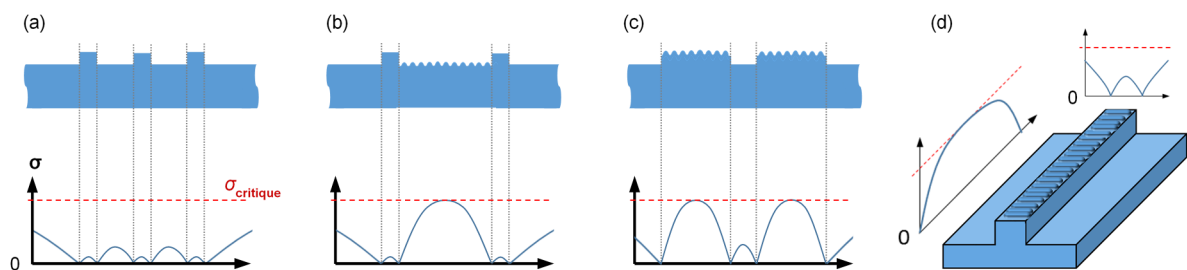


Figure II.25 : (a,b,c) Schémas 2D d'exemple de timbres structurés métallisés et de la répartition des contraintes en compression associées : le cas (a) ne présente pas de défauts de surface ; (b) des vaguelettes se forment entre les motifs ; (c) des vaguelettes se forment en surface des motifs. (d) Exemple 3D d'un motif de type « ligne » : les vaguelettes se forment perpendiculairement à la direction dans laquelle la contrainte critique est atteinte (direction de la ligne).

Parallèlement, nous avons constaté des zones plus sensibles que d'autres à la formation de vaguelettes, pour des motifs de dimensions pourtant équivalentes (Figure II.26). Il apparaît qu'elles se forment préférentiellement du côté convexe d'un motif (à l'extérieur d'une courbe ou d'un angle) tandis que la partie concave est mécaniquement moins contrainte [39].

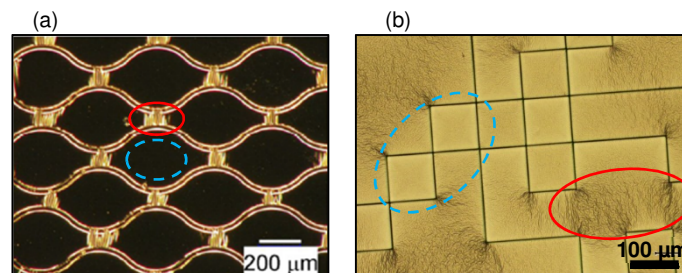


Figure II.26 : Images de microscopie optique : (a) en champ sombre de la surface d'un timbre structuré et métallisé (adapté de [33]) et (b) en champ clair. Les zones en lignes pointillées montrent des motifs exempts de défaut alors que les zones en lignes continues montrent des vaguelettes formées sur les motifs au niveau des angles, coté convexe.

Ceci est, par définition, en adéquation avec le modèle de relaxation en fonction de la distance décrit ci-dessus : un point situé du côté concave d'un motif est entouré par deux parois au moins, tandis qu'un point du côté convexe est en regard d'au maximum une paroi.

Pour la réalisation de motifs avec des formes et dimensions variées tels que les marqueurs anti-contrefaçon, nous avons choisi de les fractionner en sous-motifs identiques, ou « motifs de remplissage », qui respectent les règles géométriques nécessaires à une métallisation sans vaguelettes. Dans ce cas, les zones situées entre les motifs de remplissage ne participent pas à l'injection de charges, diminuant ainsi la densité surfacique d'assemblage de nanoparticules du motif principal, idéalement de 100%. Aussi, la forme hexagonale semble à nouveau la plus adaptée pour les mêmes considérations de pavages, en plus d'être un polygone dont tous les angles sont inférieurs à  $180^\circ$  (*i.e.* polygone convexe). De la même manière que pour les motifs anti-affaissement, nous avons fabriqué puis métallisé des structures hexagonales et fait varier les dimensions afin de définir des conditions s'affranchissant du problème de vaguelettes et maximisant la densité surfacique d'assemblage des motifs principaux.

Nous avons d'abord déterminé l'espacement minimal entre les motifs de remplissage : il apparaît qu'en dessous de  $5\ \mu\text{m}$ , la photolithographie par masquage ne permet pas le respect des dimensions sur l'ensemble d'un wafer 4'', ce qui peut causer le contact de deux, ou plus, motifs de remplissage, ne permettant plus de relaxer les contraintes. Ainsi, l'espacement entre les motifs de remplissage a été fixé à  $6\ \mu\text{m}$ . Concernant la taille des structures, nous pouvons observer sur la Figure II.27 que les hexagones présentent des vaguelettes en surface à partir de  $75\ \mu\text{m}$  de côté, indiquant que la contrainte critique est atteinte. Les hexagones de dimensions inférieures restent lisses et correspondent à des taux de remplissage de 80,1%, 84,9% et 87,7% (30, 40 et  $50\ \mu\text{m}$  de côté, respectivement).

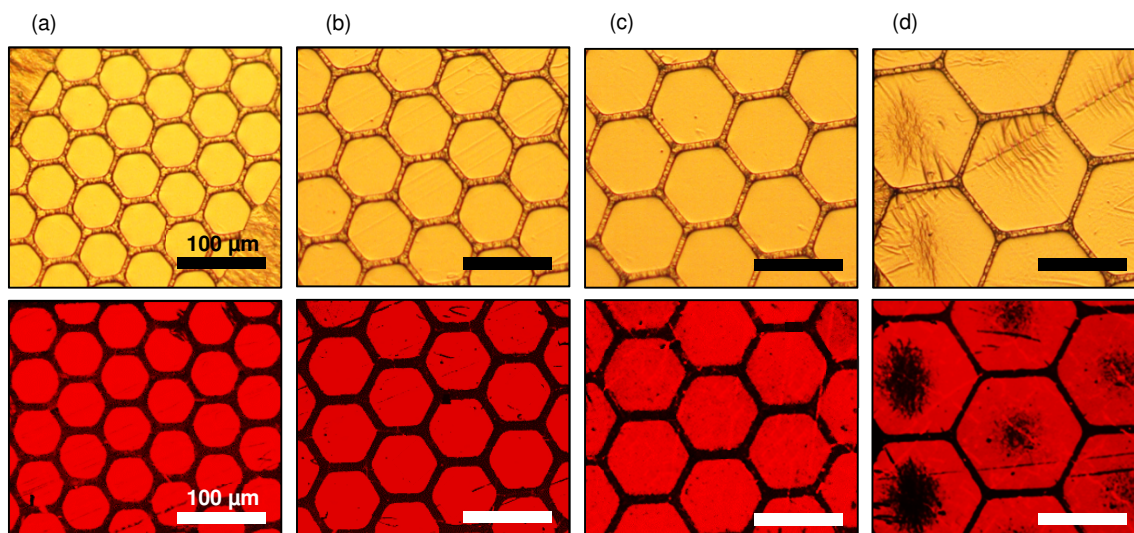


Figure II.27 : (En haut) Images de microscopie optique de motifs hexagonaux de timbres de (a)  $30\ \mu\text{m}$ , (b)  $40\ \mu\text{m}$ , (c)  $50\ \mu\text{m}$  et (d)  $75\ \mu\text{m}$  de côté. (En bas) Images de microscopie en fluorescence d'assemblages de nanocristaux réalisés avec ces mêmes timbres.

## II.3. L'injection de charges

Après une rapide présentation des phénomènes physiques attribués à l'injection de charges puis du protocole d'injection que nous avons mis en place, nous détaillons dans cette section les différentes études menées dans le but de contrôler l'injection de charges par e- $\mu$ CP. En particulier nous nous intéressons à l'augmentation de la quantité de charges piégée dans le PMMA ainsi qu'à la répétabilité du procédé. Ces éléments sont essentiels dans notre cas puisque, d'une part, il a été démontré au sein de notre équipe que l'augmentation du potentiel de surface des motifs de charges constitue un levier pour augmenter la hauteur d'assemblages 3D de nanoparticules réalisés par nanoxérographie [40,41]. D'autre part, la répétabilité de l'injection est importante d'un point de vue industriel pour fiabiliser la production de futurs marqueurs. La littérature scientifique et les travaux réalisés auparavant par notre équipe sur l'injection de charges [41–45] et en particulier sur l'e- $\mu$ CP [1,7,33] ont servi de point de départ à nos travaux et de référentiel de comparaison.

### II.3.1. L'électret

#### II.3.1.1. Matériau utilisé

Le PMMA<sup>1</sup> est un polymère organique dont l'utilisation en tant qu'électret a de nombreuses fois été rapportée dans la littérature scientifique, que ce soit dans le cas d'injections de charges *via* une pointe AFM [43,46–48], par e- $\mu$ CP [4,7,33,49], ou d'autres techniques [50,51]. Il présente effectivement d'excellentes propriétés de rétention de charges en comparaison à d'autres matériaux électrets connus tels que le SiO<sub>2</sub> ou le PET<sup>2</sup> [47,52] : il permet un stockage de charges effectif pendant plusieurs mois à l'air ambiant. Pour ces raisons, c'est le PMMA qui a été choisi par notre équipe depuis plusieurs années pour étudier l'assemblage de nano-objets colloïdaux par nanoxérographie [1,40–42]. Aussi, durant cette thèse, nous avons réalisé les injections de charges dans le système de référence de l'équipe, à savoir, une couche mince de PMMA supportée par un substrat de silicium fortement dopé (dopage P à 10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup>). Le PMMA, de masse molaire en poids de ~996 kg, a été solubilisée dans du MIBK<sup>3</sup> à une concentration de 20 g/L puis déposé par *spin-coating* sur des substrats de silicium de manière à obtenir des couches de 100 nm à 400 nm d'épaisseur.

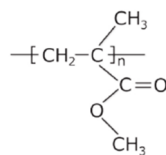


Figure II.28 : Schéma de la structure moléculaire du PMMA.

#### II.3.1.2. Mécanismes de formation de l'électret

Dans notre cas, la formation de l'électret est réalisée par polarisation électrique du PMMA entre deux électrodes. Le champ électrique généré est de l'ordre de 10<sup>7</sup> - 10<sup>9</sup> V/m pour l'application de quelques volts à une centaine de volts dans des couches de 100 nm de PMMA. L'interaction de

<sup>1</sup> PolyMéthylMéthAcrylate.

<sup>2</sup> PolyEthylène Téréphtalate.

<sup>3</sup> Methyl IsoButyl Kétone.

ces champs électriques avec une couche mince de PMMA et les mécanismes d'injection de charges sont, encore aujourd'hui, controversés dans la littérature scientifique [45,53]. Différents phénomènes sont usuellement avancés :

- La polarisation électronique issue d'une déformation du nuage d'électrons des atomes par rapport à leur noyau.
- 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 charges d'espace, découlant d'une introduction dans le PMMA de porteurs de charges réels (électrons, trous, ions), qui sont piégés sur des défauts structurels 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.

Les charges injectées en surface du PMMA lors de l'e- $\mu$ CP ont la même polarité que la surface du timbre en contact pendant l'injection, ce qui semble écarter la possibilité d'une polarisation issue d'un alignement des moments dipolaires et plutôt indiquer une polarisation par charges d'espace due à l'incorporation d'homo-charges [1,7].

### II.3.1.3. Mesures courant-tension du système Silicium-PMMA-Or

Chaque matériau diélectrique possède un champ électrique limite appelé « champ de claquage » ou « rigidité diélectrique », au-delà duquel le matériau se dégrade physiquement et se transforme en parfait conducteur. Le changement soudain des propriétés physiques est généralement irréversible pour les matériaux polymères.

Dans le cas de l'e- $\mu$ CP, les couches minces de PMMA subissent des champs électriques importants lors la polarisation électrique du système (de l'ordre de  $10^7$  -  $10^9$  V/m). Dans le cadre du projet *ElecNanoPrint*, mené en amont de cette thèse et financé par le programme « Emergence » de l'ANR (2010-2012), des mesures de champ de claquage ont été réalisées sur des couches minces de PMMA (du même type que celui sélectionné pour ces travaux) entre deux électrodes d'aluminium. Ces mesures ont été effectuées par Laurent Boudou et Gilbert Teysseire du LAPLACE<sup>1</sup> à Toulouse. Pour des couches de 100 nm, un champ de claquage de  $\sim 350$  MV/m a été déterminé, une valeur supérieure à celles généralement rapportées dans la littérature ( $\sim 20$  MV/m [54,55]). Dans notre cas, le PMMA n'est pas compris entre deux électrodes d'aluminium mais entre un substrat semi-conducteur de silicium fortement dopé et une électrode d'or. Ainsi, nous avons mesuré expérimentalement les tensions provoquant le claquage du PMMA pour cet empilement. Nous avons réalisé des mesures de courant en fonction de la tension appliquée au travers d'une couche de 100 nm de PMMA déposée sur un substrat de silicium (dopage P  $10^{16}$  cm<sup>-3</sup>). Nous avons déposé des motifs d'or (carrés de 100  $\mu$ m de côté et 100 nm d'épaisseur) en surface du PMMA par pulvérisation au travers d'une grille plaquée contre la surface

<sup>1</sup> Laboratoire plasma et conversion d'énergie.

du PMMA. De cette manière, nous disposons d'une centaine d'électrodes indépendantes pour réaliser des courbes I(V) (Figure II.29) *via* une station de test sous pointe (société : Janis Research).

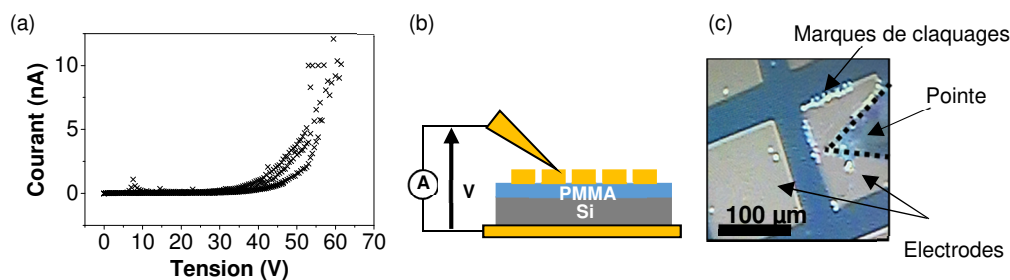


Figure II.29 : (a) Mesures de courant-tension sur (b) le système Silicium dopé-PMMA-Or. (c) Image de microscopie optique du système après polarisation à 60 V.

Nous observons une augmentation significative du courant à partir de  $\sim 40$  V puis, l'apparition progressive de claquages sur les bords de l'électrode d'or à des tensions comprises entre 50 et 60 V, équivalent à un champ de claquage de l'ordre de 500 MV/m. L'écart avec les mesures faites par le LAPLACE est dû à la résistivité plus importante du substrat de silicium par rapport au substrat d'aluminium. Dans la suite du manuscrit, l'appellation « courants de fuite », utilisée dans le domaine des condensateurs, sert à désigner l'augmentation de courant précédant les claquages.

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

Notre protocole d'injection de charges consiste à positionner, à l'aide de l'Innostamp, un timbre PDMS/Or sur un substrat de PMMA/Silicium dopé. Les timbres utilisés sont carrés et mesurent  $\sim 2$  cm de côté tandis que les substrats sont légèrement plus grands de manière à s'assurer que les timbres ne soient en contact qu'avec le PMMA. Ensuite une pression magnétique de  $\sim 2$  kPa est exercée sur le timbre et ce dernier est mis sous tension par rapport au porte-substrat métallique. La pression est maintenue tout au long du temps de polarisation. Les valeurs de tension et de courant dans le système sont mesurées par le générateur et enregistrées par l'interface logicielle de l'Innostamp. En fin d'injection, la polarisation électrique est arrêtée puis le timbre retiré de la surface de PMMA.

Au cours de ces travaux, nous avons uniquement utilisé une polarisation continue et positive. Effectivement, des travaux précédents de notre équipe ont mis en avant que l'injection par e- $\mu$ CP était sensiblement plus efficace pour des charges positives que négatives [1]. De plus, puisque nous visons des assemblages 3D de nanoparticules, les mécanismes d'assemblage impliquent essentiellement des forces diélectrophorétiques, indépendantes de la polarité du champ électrique (cf. section III.2.2).

### II.3.3. Cartographie de potentiel de surface par KFM

Pour mesurer la quantité de charges piégée dans le PMMA après injection, nous avons eu recours à l'imagerie par AM-KFM, et ponctuellement par HV-KFM (*High Voltage KFM*). Ces modes d'imagerie, permettant de réaliser des cartographies de potentiel de surface, requièrent une connaissance rigoureuse du principe de fonctionnement de la mesure afin de pouvoir analyser de manière critique les résultats. Cette connaissance est apportée par l'expertise de notre équipe concernant les techniques de microscopie en champ proche.



### II.3.3.1. Principe de fonctionnement

#### i. AM-KFM

L'AM-KFM est un mode électrique dérivé de l'AFM qui repose sur un principe de double passage de la pointe au-dessus de la surface de PMMA (Figure II.30) :

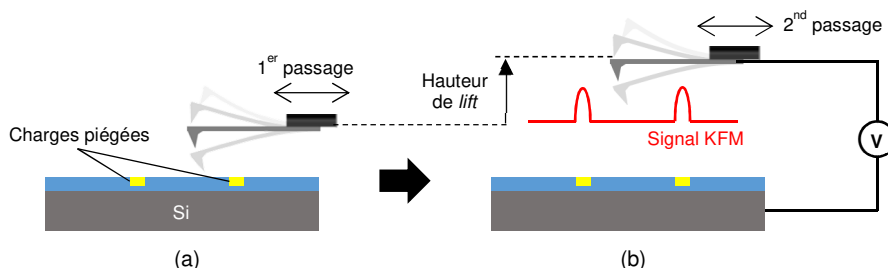


Figure II.30 : Représentation schématique du fonctionnement de la mesure par KFM : (a) la topographie est relevée en mode *Tapping* à une fréquence d'excitation mécanique proche de la fréquence de résonance ; (b) la pointe est relevée et effectuée un second passage sous une excitation électrique permettant d'effectuer une mesure de potentiel de surface.

Lors du premier passage, la topographie est relevée en mode *Tapping*<sup>1</sup> en excitant mécaniquement le bras de levier de la pointe, *via* un bimorphe piézoélectrique<sup>2</sup>, à une pulsation proche de sa fréquence de résonance  $\omega_0$ . Les variations d'amplitude d'oscillation du bras de levier générées par les interactions pointe-surface permettent de retranscrire les variations topographiques de l'échantillon. Un second passage est ensuite réalisé sur la même ligne de balayage pour cartographier le potentiel de surface. Durant ce passage, l'excitation mécanique de la pointe est stoppée et cette dernière est relevée d'une « hauteur de *lift* » de quelques dizaines de nanomètres, puis déplacée en reproduisant les variations topographiques relevées lors du premier passage. Cette augmentation de la distance pointe-échantillon permet de rendre la mesure essentiellement sensible aux forces électriques, en faisant l'approximation que ces forces électriques possèdent une portée suffisante pour interagir avec la pointe, à une hauteur de *lift* où les autres forces peuvent être négligées. Cette approximation est valable dans le cas de faibles variations topographiques, comme c'est le cas pour nos surfaces planes de PMMA. Pour mesurer le potentiel de surface lors de ce second passage, une tension est appliquée à la pointe en déplacement. Cette tension est la somme d'une composante continue  $V_{DC}$  ajustable et d'une composante alternative  $V_{AC}$  de pulsation  $\omega$ , identique à la pulsation mécanique précédemment utilisée telle que :  $V_{exc} = V_{DC} + V_{AC} \cdot \sin(\omega \cdot t)$ . La détermination du potentiel de surface repose sur l'ajustement de la valeur de  $V_{DC}$ , selon le principe théorique expliqué ci-dessous.

En modélisant électriquement le système pointe-air-surface par une capacité  $C$  soumise à une différence de potentiel  $\Delta V$ , nous pouvons exprimer la force s'exerçant sur la pointe en fonction de la distance pointe-surface :

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

et 
$$\Delta V = V_{\text{pointe}} - V_{\text{échantillon}} \quad \text{Équation II-3}$$

<sup>1</sup> Appellation commerciale du mode « contact intermittent ».

<sup>2</sup> Actuateur constitué de deux plaques piézo-électriques.

avec 
$$V_{pointe} = V_{exc} + \frac{\Phi_{pointe}}{e}$$
 Équation II-4

et 
$$V_{échantillon} = V_{charges} + \frac{\Phi_{échantillon}}{e}$$
 Équation II-5

Où  $\Phi_{pointe}$  et  $\Phi_{échantillon}$  sont les travaux de sortie à l'air,  $e$  la charge de l'électron et  $V_{charges}$  le potentiel de surface des motifs de charges, la valeur que nous souhaitons mesurer par AM-KFM. Ainsi :

$$F_{électrique} = -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial Z} \left( (V_{DC} + V_{CPD} - V_{charges}) + V_{AC} \cdot \sin(\omega \cdot t) \right)^2$$
 Équation II-6

avec 
$$V_{CPD} = \frac{\Phi_{pointe} - \Phi_{échantillon}}{e}$$
 Équation II-7

Par développement de l'Équation II-6, la force peut être séparée en trois composantes :

$$F_{DC} = -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial Z} \left( (V_{DC} + V_{CPD} - V_{charges})^2 + \frac{1}{2} V_{AC}^2 \right)$$
 Équation II-8

$$F_{\omega} = \frac{\partial C}{\partial Z} \left( (V_{DC} + V_{CPD} - V_{charges}) \cdot V_{AC} \cdot \sin(\omega \cdot t) \right)$$
 Équation II-9

$$F_{2\omega} = +\frac{1}{4} \frac{\partial C}{\partial Z} (V_{AC}^2 \cdot \cos(2\omega \cdot t))$$
 Équation II-10

La composante  $F_{DC}$  induit une déflexion statique du bras de levier, tandis que les deux autres composantes engendrent des oscillations à la fréquence de travail et à sa seconde harmonique respectivement. La composante  $F_{2\omega}$  est considérée comme négligeable devant la composante  $F_{\omega}$  (la pulsation  $\omega$  de  $F_{\omega}$  étant proche de la fréquence de résonance de la pointe). On remarque que la composante  $F_{\omega}$  peut être annulée dans le cas :

$$V_{DC} = V_{charges} - V_{CPD}$$
 Équation II-11

C'est le principe même de la mesure du potentiel de surface par AM-KFM : le système (oscillant à la fréquence  $\omega$ ) ajuste la tension  $V_{DC}$  à chaque instant afin d'annuler les oscillations générées par la composante alternative de la force électrique  $F_{\omega}$ . Dans le cas de nos surfaces de PMMA, le travail de sortie est considéré comme unique et homogène, ainsi en réalisant une cartographie de  $V_{DC}$  sur une surface localement chargée (Figure II.31), nous obtenons une mesure relative de  $V_{charges}$  par comparaison entre zone chargée et non chargée (disparition du terme  $V_{CPD}$  par différence). Cet ajustement est limité à  $\pm 10$  V, la tension  $V_{DC}$  maximale applicable par le générateur de l'AFM.

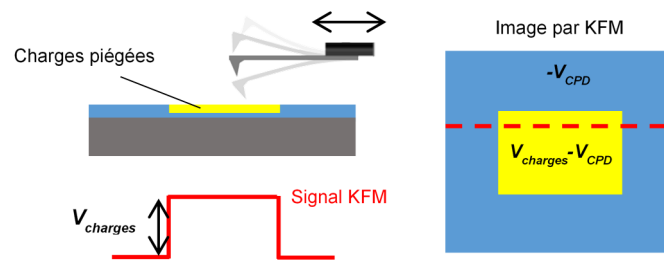


Figure II.31 : Illustration d'une mesure par AM-KFM par comparaison d'une zone chargée avec une référence non chargée.

ii. HV-KFM

Certains essais réalisés durant ces travaux de thèse ont permis l'injection de motifs de charges présentant des potentiels de surface supérieurs à 10 V (cf. section II.3.4.4.), provoquant ainsi la saturation de la mesure par AM-KFM. De tels valeurs de  $V_{charges}$ , supérieures à celles mesurées jusqu'à présent dans l'équipe, pourraient être estimées par AM-KFM en ajoutant une source de tension externe afin de polariser plus fortement la pointe. De cette manière, il serait possible d'ajuster  $V_{DC}$  pour annuler les oscillations générées par la composante alternative de la force électrique  $F_\omega$ , selon le principe précédent. Néanmoins, ce type de montage implique une modification des courants de certains instruments, pouvant les endommager.

Ainsi, notre équipe a récemment fait l'acquisition d'un mode appelé HV-KFM permettant de mesurer des potentiels de surface allant jusqu'à 200 V [56]. Tout comme l'AM-KFM, ce mode repose sur un double passage de la pointe au-dessus de la surface à mesurer mais avec un fonctionnement différent : le premier passage de relevé topographique est réalisé en mode *PeakForce Tapping*, permettant notamment une meilleure résolution que le mode *Tapping*. Il repose sur un principe d'acquisition d'une courbe de force en chaque point imagé, où la force d'interaction entre la pointe et la surface est mesurée par la déflexion du bras de levier. Lors du second passage de la pointe, il n'y a pas de boucle de rétroaction visant à annuler  $F_\omega$ . La mesure de potentiel repose sur le fait que, lorsque  $V_{DC}$  est constant, l'amplitude d'oscillation du bras de levier,  $A_\omega$ , soumis à une tension alternative de pulsation  $\omega$  est proportionnelle à  $F_\omega$  (cf. Équation II-9), tel que :

$$A_\omega \propto \frac{\partial C}{\partial Z} \left( (V_{CPD} - V_{charges}) \cdot V_{AC} \right) \quad \text{Équation II-12}$$

De même, l'amplitude d'oscillation  $A_{2\omega}$  à la pulsation de la seconde harmonique de  $V_{AC}$  est proportionnelle à  $F_{2\omega}$  (cf. Équation II-10) selon l'expression suivante :

$$A_{2\omega} \propto \frac{1}{4} \frac{\partial C}{\partial Z} V_{AC}^2 \quad \text{Équation II-13}$$

Pour une pulsation  $\omega$  très éloignée de la fréquence de résonance du bras de levier, la mesure de potentiel de surface  $V_{charges}$  peut être obtenue à partir du rapport de  $A_\omega$  sur  $A_{2\omega}$  [57], tel que :

$$V_{CPD} - V_{charges} = \frac{1}{4} V_{AC} \frac{A_\omega}{A_{2\omega}} \quad \text{Équation II-14}$$

La mesure par HV-KFM ne repose donc pas sur l'annulation de la composante alternative de la force électrique force  $F_\omega$  comme c'est le cas pour l'AM-KFM, mais sur un calcul de  $V_{charges}$  à partir des amplitudes d'oscillation. Précisons que ce mode d'imagerie n'a été utilisé que pour les essais spécifiques, décrits en section II.3.4.4, impliquant une saturation de la mesure par AM-KFM.

### II.3.3.2. Distance pointe-échantillon

La théorie de la mesure présentée précédemment repose sur une modélisation électrique de l'interaction entre l'apex de la pointe et la surface par une capacité  $C$ . Néanmoins, cette capacité n'est pas la seule à considérer puisque, expérimentalement, d'autres capacités interviennent dans la mesure. Ces capacités « parasites » sont issues de l'interaction de la surface de l'échantillon avec le cône de la pointe et son bras de levier. Ainsi, la capacité réelle associée au KFM (AM-KFM ou HV-KFM) correspond à la somme pondérée des multiples capacités entre le cône, le bras de levier,



l'apex de la pointe et la surface de l'échantillon ; le signal relevé est donc moyenné. Or, l'augmentation de la distance pointe-échantillon, par introduction de la hauteur de *lift*, accroît l'influence des capacités parasites [58] (Figure II.32). Afin de s'affranchir de cette dépendance des capacités parasites avec la hauteur de *lift*, nous avons systématiquement réalisé nos cartographies de potentiel de surface avec une hauteur de *lift* fixée à 50 nm.

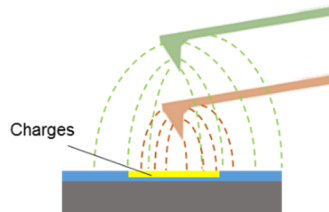


Figure II.32 : Représentation schématique de l'influence de la distance pointe-échantillon sur les capacités parasites.

### II.3.3.3. Dimensions des motifs de charges

Dans notre cas, les motifs de charges que nous cartographions sont localisés et entourés de zones non-chargées dont la surface est conséquente (comparée aux dimensions de la pointe et des motifs de charges). La contribution des capacités parasites issues des zones de PMMA non chargées est donc importante, ce qui génère une sous-estimation de la valeur du potentiel de surface. Ainsi, à une distance de *lift* fixée, cette sous-estimation est d'autant plus marquée que la surface des motifs de charges diminue, comme l'illustre la Figure II.33. Au cours de ses travaux de thèse, Etienne Palleau avait quantifié cette dépendance avec la dimension des motifs par des simulations numériques couplées à des mesures expérimentales [1,59] : pour une hauteur de *lift* de 50 nm et des motifs de charges d'environ 2 V, la mesure par AM-KFM d'un motif de 2  $\mu\text{m}$  est sous-estimée de  $\sim 20\%$  par rapport à celle d'un motif de 10  $\mu\text{m}$ .

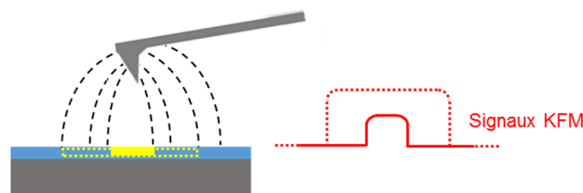


Figure II.33 : Représentation schématique de l'influence de la taille des motifs sur le signal mesuré.

L'étude de l'influence de différents paramètres expérimentaux sur l'injection de charges par e- $\mu$ CP implique de pouvoir comparer les valeurs relevées. Ainsi, nous n'avons utilisé qu'une seule géométrie de motifs au cours de l'étude présentée dans les sections suivantes : les valeurs reportées proviennent de timbres comportant des motifs cylindriques de 2  $\mu\text{m}$  de diamètre, pouvant parfois présenter une géométrie légèrement ellipsoïde du fait de la fabrication du master par photolithographie laser. Ces motifs sont espacés de 6  $\mu\text{m}$ , nécessaires pour éviter les interactions éventuelles entre motifs de charges, et pour assurer le retour à 0 du signal KFM entre les motifs. Cette géométrie de motifs implique une sous-estimation de  $V_{charges}$ , qui n'est cependant pas problématique pour mener une étude comparative. Surtout, ceci nous permet de moyennner les valeurs mesurées sur un nombre important de motifs : des cartographies par AM-KFM sur des surfaces de 40  $\mu\text{m}$  par 40  $\mu\text{m}$  nous permettent de visualiser une trentaine de motifs en une quinzaine de minutes.

## II.3.4. Optimisation de l'injection de charges par e- $\mu$ CP

### II.3.4.1. Influence de la tension continue appliquée

Nous avons réalisé plusieurs injections de charges par e- $\mu$ CP, dans des couches de 100 nm de PMMA, en faisant varier la consigne de tension appliquée au timbre pendant 30 secondes. Les potentiels de surface obtenus par cartographies par AM-KFM sur des zones aléatoirement choisies sont reportés en Figure II.34.

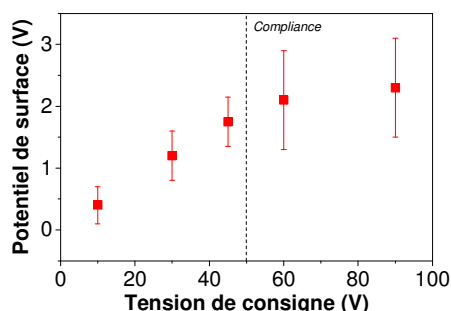


Figure II.34 : Evolution du potentiel de surface mesuré par AM-KFM en fonction de la consigne de tension appliquée pendant 30 secondes dans des couches de 100 nm de PMMA.

Nous observons une augmentation du potentiel des motifs de charges,  $V_{charges}$ , avec la consigne de tension : des potentiels de surface inférieurs à 1 V sont obtenus au niveau de motifs de charges injectés à une consigne de 10 V, tandis que des valeurs comprises entre 1,5 et 3 V peuvent être obtenues pour une consigne de 90 V. Cette augmentation de  $V_{charges}$  avec la tension de consigne est attribuée à l'augmentation du potentiel électrique des motifs du timbre  $V_{Timbre}$  générant un champ électrique plus intense. Ceci est en accord avec les observations faites pour des injections au moyen d'une pointe AFM où l'augmentation de la tension appliquée à la pointe accentue le piégeage de charges au sein du PMMA [1,40,43]. Par exemple, deux injections *via* une pointe AFM polarisée par impulsions de 1 ms à 50 Hz de 30 V et 80 V (et autres conditions égales) aboutissent respectivement à des motifs de charges de  $\sim 2$  V et  $\sim 8$  V. On remarque que l'ordre de grandeur des potentiels de surface dans le cas d'injection par AFM est bien plus élevé que pour l'e- $\mu$ CP, ce qui est très certainement dû aux dimensions nanométriques d'une pointe AFM renforçant localement le champ électrique par « effet de pointe ».

Si nous constatons une tendance globale d'augmentation de  $V_{charges}$  avec la tension de consigne, précisons que les valeurs obtenues peuvent varier d'une injection à une autre, et surtout d'un timbre à un autre, bien que ceux-ci soient fabriqués selon le même protocole. Il est possible que ce phénomène soit causé par des variations de résistance électrique des parois verticales des motifs, influant sur  $V_{Timbre}$  (*i.e.* le potentiel électrique de l'or en surface d'un motif ; cf. section II.2.3.2) et donc sur  $V_{charges}$ . Ces variations de résistance sont particulièrement difficiles à contrôler pour les timbres PDMS/Or (fortes déformations du PDMS, dépendance avec la géométrie des motifs, etc.) ce qui constitue une certaine limitation de ces timbres en matière d'injection. En outre, nous observons une variabilité des valeurs de  $V_{charges}$  sensiblement plus marquée au-delà de 50 V de consigne. Dans ce cas, en plus des considérations liées aux timbres, les propriétés diélectriques du PMMA peuvent être mises en cause : en effet, au-delà de  $\sim 50$  V de

consigne, nous observons une élévation franche du courant, de sorte que la valeur maximale autorisée par le générateur, ou *compliance*, est généralement atteinte (100 mA, contre quelques mA en dessous de 50 V de consigne). En se basant sur les courbes I(V) réalisées, et considérant la résistance du timbre sensiblement supérieure à celle de la pointe d'or en contact avec l'électrode pulvérisée, cette augmentation du courant peut être reliée à l'approche de la tension de claquage du PMMA et donc à l'apparition de courants de fuite. De fait, lorsque les courants atteignent la valeur de *compliance*, la consigne de tension est abaissée automatiquement par le générateur et les valeurs de « tension régulée » peuvent alors être très variables : pour une consigne initiale de 90 V par exemple, nous avons relevé des tensions automatiquement régulées à des valeurs comprises entre 35 V et 70 V, et ce, instantanément ou au bout de plusieurs secondes. Ceci contribue certainement à la dispersion des valeurs de potentiel des motifs de charges dans cette gamme de consigne. Précisons que les mesures de courant réalisées par le générateur fournissent des valeurs « globales » de l'intensité du courant circulant entre les deux bornes du générateur, ne permettant pas d'accéder au courant circulant au travers du PMMA au niveau de chaque motif. Malgré cette baisse de répétabilité au-delà de 50 V de consigne, les valeurs minimales de  $V_{charges}$  restent du même ordre de grandeur ou supérieures à celles obtenues pour des consignes de tension inférieures. De même, l'homogénéité de l'injection s'avère inchangée, comme en témoignent les cartographies de potentiel de surface réalisées par AM-KFM (Figure II.35).

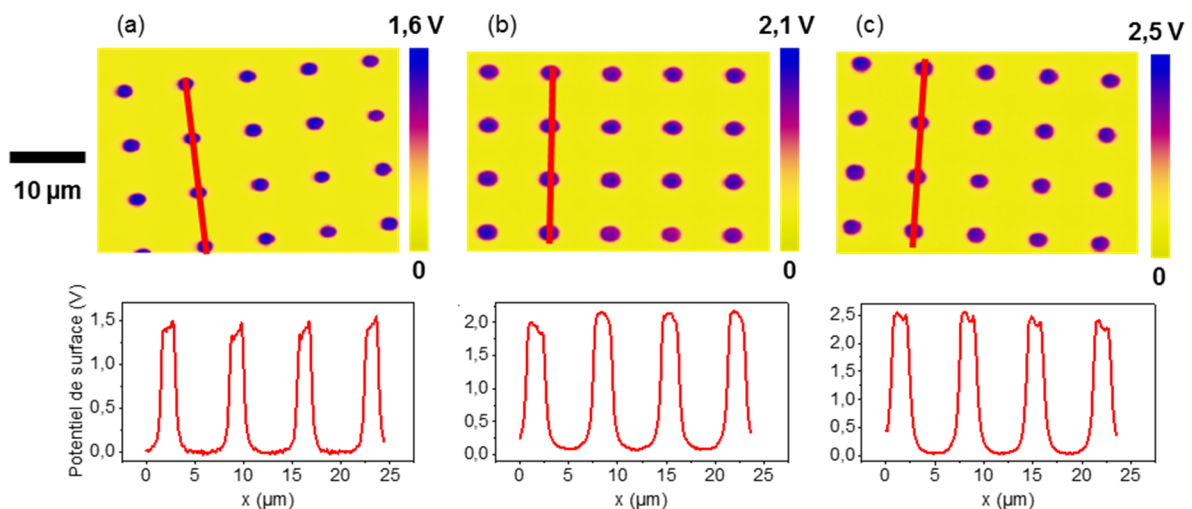


Figure II.35 : Cartographies de potentiel de surface par AM-KFM et sections associées pour des injections réalisées dans 100 nm de PMMA avec des consignes de tension de (a) 30 V, (b) 60 V et (c) 90 V appliquées pendant 30 secondes.

Pourtant, à des valeurs de courant aussi élevées que 100 mA, nous pourrions nous attendre à une détérioration du PMMA et une évacuation des charges injectées, or ni le potentiel, ni l'homogénéité des motifs de charges n'est altéré. Ces résultats surprenants nous ont amené à penser que les courants de fuites, responsables de l'élévation globale du courant, sont uniquement localisés en quelques zones de la surface de contact. De cette manière, la régulation de tension décrite précédemment s'opère et le reste de la surface est « protégée » des claquages et courants de fuite. Pour confirmer ce point, il conviendrait de pouvoir réaliser une mesure de courant non plus globale mais uniquement au niveau d'une zone d'injection de charges, et vérifier l'impact de l'élévation du courant sur le potentiel de surface du motif. Des essais réalisés en ce sens à l'aide d'une électrode ponctuelle plutôt qu'un timbre sont présentés un peu plus loin dans ce chapitre (section II.3.4.4).

Enfin, précisons qu'à des tensions de consigne supérieures à une centaine de volts, nous avons constaté la formation d'arcs électriques au niveau de la surface de contact, ainsi que des surfaces noircies des timbres et substrats utilisés. Généralement, le timbre devient alors inutilisable. Nous avons attribué ces phénomènes à la présence d'irrégularités telles que des strictions, fissures ou délamination de la couche d'or. Ces dernières génèrent des augmentations locales de résistance et des contacts électriques intermittents (ou « faux-contact ») pouvant provoquer des échauffements locaux ainsi que la formation d'arcs électriques par claquage de l'air. Ces phénomènes sont, de plus, auto-amplifiés puisque ces échauffements et arcs électriques créent des irrégularités supplémentaires de la couche d'or. Il est ainsi impossible d'appliquer plus d'une centaine de volts aux timbres PDMS/Or sous peine de sérieusement les endommager.

Les résultats de cette partie suggèrent que l'application de tensions supérieures à celle entraînant des courants de fuites et claquages (*i.e.*  $\sim 50$  V) n'est pas forcément rédhibitoire puisque l'homogénéité est conservée et l'injection effective. En revanche, dans le cadre d'un procédé de fabrication en série, il semble plus fiable de maintenir la consigne de tension en dessous des 50 V pour s'affranchir des variabilités d'injection dues à la régulation par le générateur. S'il reste, dans ce cas, une légère dispersion des valeurs de  $V_{charges}$ , nous verrons au chapitre suivant que l'impact reste modéré sur l'assemblage de nanocristaux de CdSe/CdS (cf. section III.4.1).

### II.3.4.2. Influence du temps de polarisation du timbre

Nous avons effectué des injections de charges à des consignes de 30 V et 40 V, soit en dessous du régime d'apparition de courants de fuite, pendant différents temps allant de 3 à 1800 secondes pour investiguer la possibilité d'augmenter la quantité de charges injectées.

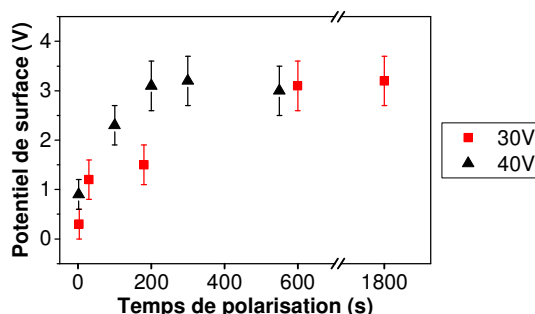


Figure II.36 : Evolution du potentiel de surface mesuré par AM-KFM en fonction du temps d'application d'une consigne de 30 V (symboles rouges) et 40 V (symboles noirs) dans des couches de 100 nm de PMMA.

Nous constatons une augmentation puis une stagnation des valeurs mesurées de potentiel de surface, reportées en Figure II.36. Le régime de stagnation de  $V_{charges}$  semble être atteint plus rapidement pour une consigne de 40 V :  $\sim 200$  secondes de polarisation du timbre permettent d'atteindre jusqu'à  $\sim 3,5$ V de potentiel de surface. Bien que nous n'ayons pas d'explication fondamentale, cette cinétique nous est apparue plutôt « lente » par rapport aux cinétiques caractéristiques d'autres phénomènes électriques. Si ces temps de polarisation peuvent s'avérer longs en matière de cadence, ils permettent une augmentation sensible des valeurs de  $V_{charges}$  tout en conservant une certaine répétabilité (due à une consigne inférieure à 50 V). Ainsi, une polarisation du timbre à 40 V pendant 30 à 200 secondes constitue une zone de fonctionnement intéressante.

### II.3.4.3. Influence de l'épaisseur de PMMA

Nous nous sommes intéressé à l'influence de l'épaisseur de la couche de PMMA puisque des travaux précédents de notre équipe ont mis en évidence une augmentation des valeurs de potentiel de surface  $V_{charges}$  avec l'épaisseur, pour des injections réalisées *via* une pointe AFM [1]. L'hypothèse alors proposée était que la couche de PMMA comporte un nombre, croissant avec l'épaisseur, de sites permettant le piégeage de porteurs de charge réels (électrons, trous, ions), à la manière d'un « réservoir » dont on augmente la contenance. Pour tenter d'augmenter la quantité de charges qu'il est possible d'injecter par e- $\mu$ CP, nous avons fait varier l'épaisseur de la couche de PMMA de 100 nm à 400 nm et avons appliqué des tensions de 30 V et 90 V pendant 30 secondes.

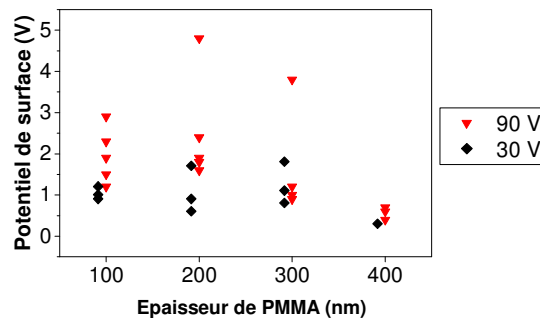


Figure II.37 : Evolution du potentiel de surface mesuré par AM-KFM en fonction de l'épaisseur de la couche mince de PMMA pour des consignes de tension appliquées au timbre de 30 V (symboles noirs) et 90 V (symboles rouges).

Etonnamment, nous n'avons constaté que très ponctuellement cet effet de réservoir de pièges de porteurs de charges, notamment pour une consigne de 90 V et une épaisseur de 200 et 300 nm de PMMA. Mis à part ces valeurs, les résultats reportés en Figure II.37 montrent une influence quasi nulle de l'augmentation de l'épaisseur de PMMA dans le cas d'une consigne de 30 V, et même une tendance à la diminution des valeurs de  $V_{charges}$  pour une consigne de 90 V. Par exemple pour une épaisseur de 400 nm de PMMA, les potentiels de surface mesurés sont tous inférieurs à 1 V. Si les quelques valeurs de  $V_{charges}$  supérieures à 3 V semblent indiquer que l'augmentation de l'épaisseur de PMMA est un moyen potentiel d'élever la limite haute des valeurs de  $V_{charges}$  réalisables par e- $\mu$ CP, il ne s'agit pas, en l'état, d'une solution valable pour notre application. En effet, dans ce cas la répétabilité de l'injection est fortement diminuée, or dans le cadre d'une production en série, nous privilégions cette répétabilité par rapport à la maximisation de la quantité de charges injectée.

Pour autant, il serait intéressant de trouver un moyen d'augmenter la limite de  $V_{charges}$  tout en conservant une répétabilité satisfaisante. Nous avons supposé qu'ici, la diminution globale des valeurs de  $V_{charges}$  était due à l'augmentation de la distance entre la surface des motifs du timbre et la contre-électrode (*i.e.* le substrat de silicium dopé), diminuant l'intensité du champ électrique pendant l'injection. Notons que ceci est également valable dans le cas d'injection AFM mais il est possible que « l'effet de pointe » compense cette diminution, assurant un champ électrique suffisant. Il conviendrait ainsi d'augmenter la tension de consigne pour compenser cette baisse de champ électrique, d'autant que la tension de claquage du PMMA augmente directement avec l'épaisseur de la couche mince. Néanmoins, ceci n'est pas possible avec nos timbres puisque leur polarisation au-delà d'une centaine de volts provoque leur endommagement. Il apparaît alors intéressant de

réduire les défauts de la couche d'or en surface du timbre. Nous avons identifié deux leviers potentiels : augmenter l'épaisseur de la couche d'or et limiter les déformations du timbre. Néanmoins ces solutions ne sont pas applicables à nos timbres PDMS/Or puisque d'une part, la pression appliquée au timbre est déjà minimale et d'autre part, nous avons vu précédemment qu'il n'était pas possible d'augmenter l'épaisseur d'or sans créer d'importantes déformations en surface. Au cours des derniers mois de thèse, nous avons mené des travaux visant à modifier l'architecture des timbres d'e- $\mu$ CP permettant à la fois de réduire les déformations et augmenter l'épaisseur de la couche d'or ; ces travaux sont présentés en section IV.1.

#### II.3.4.4. Électrification séquentielle par contact

Dans le but d'étudier l'impact du courant pendant l'injection, nous avons mis en place un banc expérimental permettant de remplacer le timbre structuré par un simple fil de cuivre en tant qu'électrode positive. De cette manière, nous pouvons relever une valeur de courant correspondant à la zone d'injection observée par la suite par KFM. De plus, ce système devrait nous permettre d'appliquer des tensions de consigne plus importantes sans détérioration de l'électrode d'injection. Le montage est illustré en Figure II.38. Le substrat est fixé sur une plaque de cuivre elle-même fixée à une platine de translation XY motorisée dont la vitesse de déplacement est ajustable entre  $1 \mu\text{m/s}$  et  $200 \mu\text{m/s}$ . Le fil de cuivre ( $\varnothing 50$  ou  $100 \mu\text{m}$ ) est, lui, fixé au-dessus du substrat et sous l'objectif d'un microscope, à une platine de translation Z. Le fil est connecté à la borne positive du générateur et la plaque de cuivre à la borne négative. Le fil est ensuite amené lentement en contact avec le PMMA puis le substrat est mis en mouvement et le système sous tension électrique ; la visualisation au microscope du fil au-dessus de la surface de PMMA permet de déterminer quand le contact est établi et de s'assurer qu'aucune dégradation topologique ne soit causée. Ce point est confirmé par les images par AFM des zones d'injection qui ne montre pas de gravure du PMMA (Figure II.38.b). Nous avons ainsi pu réaliser des lignes d'injection d'une largeur comprise entre  $2$  et  $10 \mu\text{m}$  (selon la force d'appui et le diamètre du fil, ainsi que la tension appliquée).

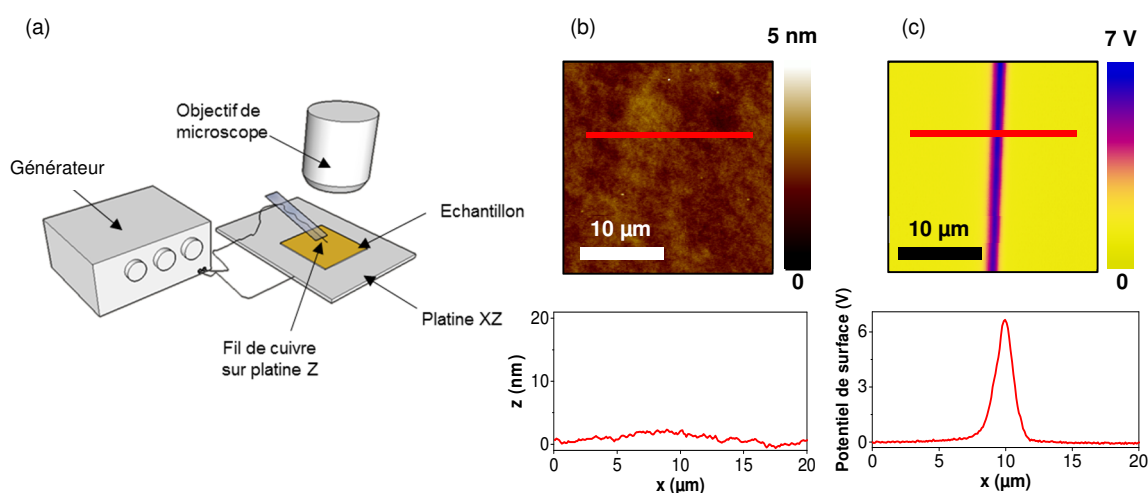


Figure II.38 : (a) Schéma du montage expérimental. (b) Topographie par AFM et cartographie de potentiel par AM-KFM d'une même zone après injection de charges.

La répétabilité d'injection est dans ce cas excellente. De même, nous avons pu constater une parfaite homogénéité des valeurs de potentiel  $V_{charges}$  en réalisant des images KFM à différents endroits d'une même ligne d'injection. La Figure II.39.a présente les valeurs de  $V_{charges}$  et de



courant obtenues en fonction de la consigne de tension du générateur pour des couches de 100 nm de PMMA et une vitesse de déplacement de 20  $\mu\text{m/s}$ .

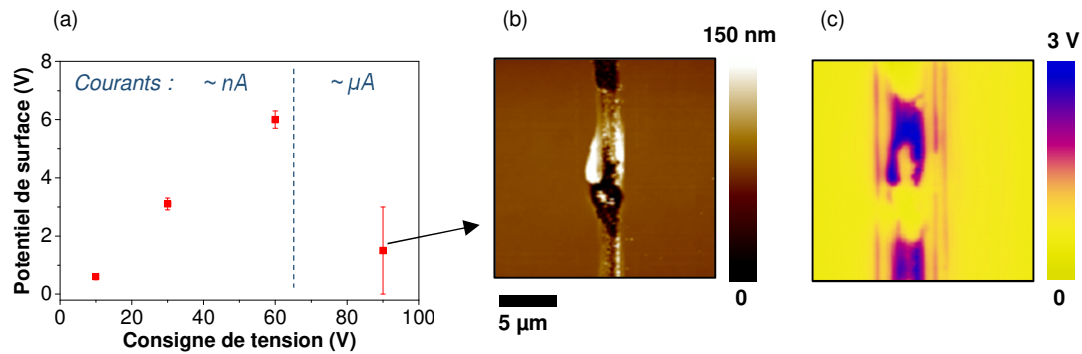


Figure II.39 : (a) Evolution du potentiel de surface en fonction de la tension de consigne appliquée au fil de cuivre dans une couche de 100 nm de PMMA. (b) Topographie par AFM et cartographie de potentiel par KFM d'une même zone après injection de charges à une tension de 90 V entraînant le claquage du PMMA.

En estimant, de façon large, la longueur de la zone d'injection (*i.e.* la zone de contact du fil avec le PMMA) suivant l'axe de déplacement du fil entre 40 et 300  $\mu\text{m}$ , nous pouvons approximer qu'un point de la surface du PMMA situé sur la ligne d'injection est soumis au champ électrique généré par le fil pendant 2 à 15 secondes. On remarque ici que la valeur de potentiel de surface pour une consigne de 30 V est du même ordre de grandeur ( $\sim 3$  V) que celles obtenues par e- $\mu\text{CP}$  à 30 V. En revanche le temps de polarisation est dans ce cas nettement plus court (300 secondes en e- $\mu\text{CP}$ ). Ceci montre que le phénomène d'injection de charges dans le PMMA par électrification par contact peut être plus rapide que ce que nous observons en e- $\mu\text{CP}$  ; il est probable que cette différence de cinétique soit due à un champ électrique généré par le fil plus important que celui généré par les motifs d'un timbre pour une même consigne de tension. De plus, nous relevons des valeurs  $V_{charges}$  de 6 V, jamais atteintes au niveau de motifs injectés par e- $\mu\text{CP}$  dans 100 nm de PMMA. Dans ce cas, le courant est quasi-nul pendant l'injection (inférieur à  $\sim 5$  nA). On constate qu'à 90 V de consigne, le courant augmente ( $\sim \mu\text{A}$ ) et la surface de PMMA se dégrade, tel qu'illustré en Figure II.39. Ces éléments confirment l'impact négatif des courants de fuite sur l'injection de charges.

Par ailleurs nous avons constaté, bien que très ponctuellement, qu'il était possible d'injecter des quantités des charges plus importantes par e- $\mu\text{CP}$  en augmentant l'épaisseur du PMMA. Nous avons réalisé ces essais en injectant *via* le fil de cuivre dans des couches de 100 et 400 nm de PMMA. Dans ce cas, il nous est permis d'appliquer au fil de cuivre des tensions allant jusqu'à 200 V, contrairement aux timbres PDMS/Or limités à  $\sim 100$  V. La Figure II.40 présente les valeurs de  $V_{charges}$  mesurées en fonction de la tension de consigne appliquée au fil de cuivre.

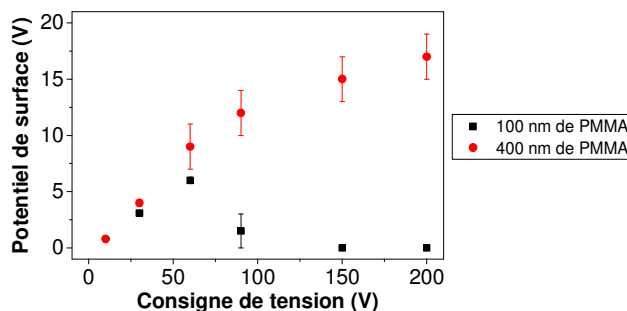


Figure II.40 : Evolution du potentiel de surface en fonction de la tension de consigne appliquée au fil de cuivre dans des couches de 100 et 400 nm de PMMA.

Nous constatons qu'une majorité d'injections provoque une saturation de la mesure par AM-KFM avec des valeurs de  $V_{charges}$  dépassant les 10 V. Leur estimation a ainsi été réalisée par HV-KFM : nous avons mesuré des potentiels de surface s'élevant jusqu'à  $\sim 17$  V, pour des motifs de charge réalisés dans des couches de 400 nm de PMMA et une tension de consigne de + 200 V appliquée au fil de cuivre (Figure II.40). Notons qu'expérimentalement, nous avons constaté une forte incertitude de mesure par la méthode HV-KFM. Par exemple, plusieurs cartographies consécutives effectuées sur une même ligne de charge ont donné lieu à une dispersion de  $\pm 20\%$  des valeurs mesurées (contre moins de 15% d'incertitude de mesure annoncée par le fabricant [56]). Il est possible que cette importante erreur de mesure soit due au fait que nous nous situons dans la limite basse de la gamme de potentiels mesurables.

Cette étude nous conforte donc dans l'idée qu'il est possible d'augmenter la cinétique et l'efficacité de l'injection de charges dans le PMMA par électrifcation par contact, en utilisant une électrode de résistance négligeable. Par ailleurs, les résultats obtenus avec cette méthode d'injection vont nous permettre de déterminer jusqu'à quelle valeur il est utile d'augmenter  $V_{charges}$ , s'il y a une limite, pour augmenter la hauteur d'assemblages 3D de nanocristaux, sujet abordé dans le chapitre suivant.



## II.4. Conclusion

Au cours des travaux présentés dans ce chapitre, nous avons optimisé et adapté la technique d'e- $\mu$ CP de façon à ce qu'elle puisse répondre à notre besoin de production en série de marqueurs pour l'anti-contrefaçon. Pour cela, nous nous sommes intéressés au banc expérimental et au timbre PDMS/Or utilisé en e- $\mu$ CP ainsi qu'au protocole d'injection de charges, en considérant les notions de cadence de production, de coût et de fiabilité.

Grâce au banc expérimental mis en œuvre en collaboration avec la société Innopsys, nous sommes en mesure d'appliquer une pression magnétique normale au timbre et homogène (variations inférieures à 15%) sur des surfaces atteignant celles d'un wafer de 4 pouces. Cette pression, nécessaire pour établir un contact intime entre le timbre et l'électret, peut être ajustée avec une précision de quelques dizaines de pascals seulement. Il est également possible de réaliser un positionnement micrométrique du timbre par rapport au substrat. Le développement de ce banc nous a ainsi permis un contrôle suffisamment fin des principaux paramètres expérimentaux de la technique d'injection de charges par d'e- $\mu$ CP. En outre, face à la problématique de cadence de production, les différentes étapes de l'injection de charges peuvent être effectuées de manière entièrement automatisée.

Concernant le timbre d'e- $\mu$ CP nous avons, d'une part, tenté d'exploiter au mieux les atouts de l'architecture PDMS/Or : la simplicité de micro-structuration du PDMS, l'intimité du contact avec le substrat ou encore la conformation sur de larges surfaces ; et d'autre part, de limiter voire éliminer les inconvénients de ce type de timbres. Pour répondre aux problèmes d'adhésion de l'or sur le PDMS et de déformations de surface constatés par la communauté scientifique dans le domaine de l'e- $\mu$ CP, nous avons mené une étude sur la métallisation de timbres microstructurés en PDMS. Nous avons ainsi proposé un protocole de dépôt d'or par pulvérisation par faisceau d'ions permettant une accroche conséquente de la couche d'or et minimisant les déformations de surface de timbres allant jusqu'à 4 pouces de diamètre. Nous avons constaté qu'un timbre de plusieurs  $\text{cm}^2$ , ainsi métallisé, pouvait être utilisé plus d'une cinquantaine de fois avec une homogénéité d'injection satisfaisante, en réponse aux problématiques de cadence et de coût de production. Par ailleurs, le cahier des charges de nos marqueurs implique la réalisation de motifs de quelques  $\mu\text{m}$  à plusieurs mm et de formes variées. Nous avons ainsi rencontré des problèmes d'affaissement du timbre pour des espacements entre motifs trop importants ainsi que des déformations de surface pour certains types de motifs. Pour pallier ces difficultés, nous avons établi des règles géométriques à appliquer aux structures : d'une part la subdivision des motifs de dimensions supérieures à une centaine de  $\mu\text{m}$  par des « sous-motifs » dont la géométrie permet d'éviter les déformations de surface ; et d'autre part en ajoutant des structures « anti-affaissement » de surface minimale qui, comme leur nom l'indique, permettent d'empêcher l'effondrement du timbre lors de l'injection de charges.

Enfin, en matière d'injection de charges, nous avons évalué les ordres de grandeur des quantités de charges injectables par e- $\mu$ CP ainsi que l'homogénéité et la répétabilité du procédé. Pour cela nous avons investigué l'influence de différents paramètres expérimentaux sur les caractéristiques des motifs de charges, tels que la consigne de tension où le temps de polarisation du timbre. Nous avons également caractérisé électriquement le système « Silicium-PMMA-Or » par des courbes tension-courant pour améliorer l'interprétation des résultats d'injection. Ceci a

permis d'identifier une gamme de tensions de consigne à ne pas dépasser sous peine de provoquer des courants de fuites et claquages, pouvant s'avérer néfastes à l'injection. Si ces travaux ont permis de déterminer des points de fonctionnement pour une utilisation à court terme de la technique d'e- $\mu$ CP, ils ont également souligné certaines limitations des timbres lors de leur polarisation en vue d'une utilisation en conditions industrielles. En particulier, nous avons mis en évidence des résistances électriques causées par la formation de défauts structuraux de la couche d'or en surface du timbre, principalement localisées au niveau des parois verticales, pouvant générer des hétérogénéités d'injection et empêchant la polarisation des timbres au-delà de  $\sim 100$  V. Ces travaux fournissent ainsi des pistes d'optimisations potentielles pour la conception d'une nouvelle architecture de timbres, que nous avons mises à profit au cours de travaux menés durant les derniers mois de thèse et détaillés au chapitre IV.

## II.5. Bibliographie

- 1 Palleau, E. (2011) , Assemblage électrostatique dirigé de nanoparticules colloïdales sur des surfaces par nanoxérographie par microscopie à force atomique. , Toulouse, INSA
- 2 Lagraulet, A. *et al.* (2015) InnoStamp 40 [trade] and InnoScan 1100AL [trade]: a complete automated platform for microstructured cell arrays. *Nat. Methods* 12,
- 3 Cau, J.-C. *et al.* (2013) Magnetic field assisted microcontact printing: A new concept of fully automated and calibrated process. *Microelectron. Eng.* 110, 207–214
- 4 Kang, M. *et al.* (2004) Nanoparticle pattern deposition from gas phase onto charged flat surface. *Microelectron. Eng.* 71, 229–236
- 5 Krinke, T.J. *et al.* (2002) Nanostructured Deposition of Nanoparticles from the Gas Phase. *Part. Part. Syst. Charact.* 19, 321–326
- 6 Wolfe, D.B. *et al.* (2004) Fabrication of planar optical waveguides by electrical microcontact printing. *Appl. Phys. Lett.* 84, 1623–1625
- 7 Jacobs, H.O. and Whitesides, G.M. (2001) Submicrometer patterning of charge in thin-film electrets. *Science* 291, 1763–1766
- 8 Jacobs, H.O. and Whitesides, G.M. (2002) Electric Microcontact Printing Method and Apparatus. , US7771647 B2
- 9 Biebuyck, H.A. *et al.* (1997) Lithography beyond light: Microcontact printing with monolayer resists. *IBM J. Res. Dev.* 41, 159–170
- 10 Madsen, M.H. *et al.* (2014) Accounting for PDMS shrinkage when replicating structures. *J. Micromechanics Microengineering* 24, 127002
- 11 Graudejus, O. *et al.* (2010) Controlling the Morphology of Gold Films on Poly(dimethylsiloxane). *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2, 1927–1933
- 12 Li, T. and Suo, Z. (2007) Ductility of thin metal films on polymer substrates modulated by interfacial adhesion. *Int. J. Solids Struct.* 44, 1696–1705
- 13 Xiang, Y. *et al.* (2005) High ductility of a metal film adherent on a polymer substrate. *Appl. Phys. Lett.* 87, 161910
- 14 Lacour, S.P. *et al.* (2006) Mechanisms of reversible stretchability of thin metal films on elastomeric substrates. *Appl. Phys. Lett.* 88, 204103
- 15 Pashley, D.W. (1960) A Study of the Deformation and Fracture of Single-Crystal Gold Films of High Strength Inside an Electron Microscope. *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* 255, 218–231
- 16 Huang, H. and Spaepen, F. (2000) Tensile testing of free-standing Cu, Ag and Al thin films and Ag/Cu multilayers. *Acta Mater.* 48, 3261–3269
- 17 Loo, Y.-L. *et al.* (2002) Additive, nanoscale patterning of metal films with a stamp and a surface chemistry mediated transfer process: Applications in plastic electronics. *Appl. Phys. Lett.* 81, 562–564
- 18 Byun, I. *et al.* (2013) Transfer of thin Au films to polydimethylsiloxane (PDMS) with reliable bonding using (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane (MPTMS) as a molecular adhesive. *J. Micromechanics Microengineering* 23, 85016
- 19 Béfahy, S. *et al.* (2007) , Metallization process for polydimethylsiloxane (PDMS) rubber. , in *MRS Proceedings*, 1009, pp. 1009–U06
- 20 Tracton, A.A. (2005) *Coatings technology handbook*, CRC press.
- 21 Hutchinson, J.W. and Suo, Z. (1991) Mixed Mode Cracking in Layered Materials. In *Advances in Applied Mechanics* 29pp. 63–191, Elsevier
- 22 Pharr, G.M. and Oliver, W.C. (1992) Measurement of Thin Film Mechanical Properties Using Nanoindentation. *MRS Bull.* 17, 28–33
- 23 Beuth, J.L. (1992) Cracking of thin bonded films in residual tension. *Int. J. Solids Struct.* 29, 1657–1675
- 24 Allen, M.G. *et al.* (1987) Microfabricated structures for the *in situ* measurement of residual stress, Young’s modulus, and ultimate strain of thin films. *Appl. Phys. Lett.* 51, 241–243
- 25 Evans, A.G. *et al.* (1988) The cracking and decohesion of thin films. *J. Mater. Res.* 3, 1043–1049

- 26 Bowden, N. *et al.* (1998) , Spontaneous formation of ordered structures in thin films of metals supported on an elastomeric polymer. , *Nature*, 146–149
- 27 Ohring, M. (1992) *The materials science of thin films*, Academic Press.
- 28 Hutchinson, J.W. *et al.* (1992) Growth and configurational stability of circular, buckling-driven film delaminations. *Acta Metall. Mater.* 40, 295–308
- 29 Manocha, P. *et al.* (2010) , Reduction in buckling of deposited thin film on PDMS elastomer by engineering the substrate topology. , in *Systems in Medicine and Biology (ICSMB), 2010 International Conference on*, pp. 117–120
- 30 Kodas, T.T. and Hampden-Smith, M.J. (2008) *The Chemistry of Metal CVD*, Wiley-VCH.
- 31 Whitaker, J.C., ed. (2005) *The electronics handbook*, 2nd ed. CRC Press.
- 32 Chou, N.J. *et al.* (1984) An XPS and TEM study of intrinsic adhesion between polyimide and Cr films. *J. Electrochem. Soc.* 131, 2335–2340
- 33 Jacobs, H.O. *et al.* (2002) Approaching nanoxerography: The use of electrostatic forces to position nanoparticles with 100 nm scale resolution. *Adv. Mater.* 14, 1553–1557
- 34 Hoffman, R.W. (1976) Stresses in thin films: The relevance of grain boundaries and impurities. *Thin Solid Films* 34, 185–190
- 35 Abermann, R. and Koch, R. (1985) The internal stress in thin silver, copper and gold films. *Thin Solid Films* 129, 71–78
- 36 Johnston, I.D. *et al.* (2014) Mechanical characterization of bulk Sylgard 184 for microfluidics and microengineering. *J. Micromechanics Microengineering* 24, 35017
- 37 Delamarche, E. *et al.* (1997) Stability of molded polydimethylsiloxane microstructures. *Adv. Mater.* 9, 741–746
- 38 Bietsch, A. and Michel, B. (2000) Conformal contact and pattern stability of stamps used for soft lithography. *J. Appl. Phys.* 88, 4310
- 39 Wu, D. *et al.* (2014) Controlling the surface buckling wrinkles by patterning the material system of hard-nano-film/soft-matter-substrate. *Sci. China Phys. Mech. Astron.* 57, 637–643
- 40 Sangeetha, N.M. *et al.* (2013) 3D assembly of upconverting NaYF<sub>4</sub> nanocrystals by AFM nanoxerography: creation of anti-counterfeiting microtags. *Nanoscale* 5, 9587
- 41 Moutet, P. (2014) , Assemblage dirigé de nanoparticules colloïdales par nanoxérogaphie : développement et application à la réalisation de marquages sécurisés. , Toulouse, INSA
- 42 Diaz, R. *et al.* (2014) High-throughput fabrication of anti-counterfeiting colloid-based photoluminescent microtags using electrical nanoimprint lithography. *Nanotechnology* 25, 345302
- 43 Ressler, L. and Le Nader, V. (2008) Electrostatic nanopatterning of PMMA by AFM charge writing for directed nano-assembly. *Nanotechnology* 19, 135301
- 44 Ressler, L. *et al.* (2009) How to Control AFM Nanoxerography for the Templated Monolayered Assembly of 2 nm Colloidal Gold Nanoparticles. *IEEE Trans. Nanotechnol.* 8, 487–491
- 45 McCarty, L.S. and Whitesides, G.M. (2008) Electrostatic Charging Due to Separation of Ions at Interfaces: Contact Electrification of Ionic Electrets. *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, 2188–2207
- 46 Stemmer, A. *et al.* (2008) Electric charges and forces in atomic force microscopy and nanoxerography. *J. Phys. Conf. Ser.* 142, 12048
- 47 Mesquida, P. (2002) , Charge writing with an atomic force microscope tip and electrostatic attachment of colloidal particles to the charge patterns.
- 48 Stern, J.E. *et al.* (1988) Deposition and imaging of localized charge on insulator surfaces using a force microscope. *Appl. Phys. Lett.* 53, 2717–2719
- 49 Barry, C.R. *et al.* (2005) Charging Process and Coulomb-Force-Directed Printing of Nanoparticles with Sub-100-nm Lateral Resolution. *Nano Lett.* 5, 2078–2084
- 50 Cole, J.J. *et al.* (2010) Nanocontact Electrification through Forced Delamination of Dielectric Interfaces. *ACS Nano* 4, 7492–7498
- 51 Ma, X. *et al.* (2010) Selective Discharge of Electrostatic Charges on Electrets Using a Patterned Hydrogel Stamp. *Angew. Chem. Int. Ed.* 49, 5537–5540
- 52 Palaria, A. and Enikov, E.T. (2006) Experimental analysis of the stability of electrostatic bits for assisted nano-assembly. *J. Electrostat.* 64, 1–9

- 53 Liu, C. and Bard, A.J. (2009) Electrons on dielectrics and contact electrification. *Chem. Phys. Lett.* 480, 145–156
- 54 Mark, J.E., ed. (2009) *Polymer data handbook*, 2nd ed. Oxford University Press.
- 55 Lide, D.R. and CRC Press, eds. (2006) *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*, 87. ed., 2006-2007. CRC, Taylor & Francis.
- 56 Bruker Nano Surfaces Division, Application Note #140, Rev. A1, PeakForce Kelvin Probe Force Microscopy
- 57 Kumar, C.S.S.R. (2015) *Surface science tools for nanomaterials characterization*, Springer Berlin Heidelberg.
- 58 Takahashi, T. and Ono, S. (2004) Tip-to-sample distance dependence of an electrostatic force in KFM measurements. *Ultramicroscopy* 100, 287–292
- 59 Palleau, E. *et al.* (2010) Numerical simulations for a quantitative analysis of AFM electrostatic nanopatterning on PMMA by Kelvin force microscopy. *Nanotechnology* 21, 225706

# Chapitre III : Assemblage dirigé de nanocristaux de CdSe/CdS pour la fabrication de marqueurs photoluminescents

---

<b>III.1. Cahier des charges</b> .....	<b>94</b>
III.1.1. Domaine d'utilisation : les titres d'identité .....	94
III.1.2. Une lecture par smartphone .....	96
<b>III.2. Assemblage 3D par nanoxérographie</b> .....	<b>98</b>
III.2.1. Le piégeage électrostatique de nanoparticules .....	98
III.2.1.1. La force électrophorétique .....	98
III.2.1.2. La force diélectrophorétique .....	99
III.2.2. Stratégie d'assemblage 3D .....	100
<b>III.3. Les nanocristaux de CdSe/CdS</b> .....	<b>103</b>
III.3.1. Choix des nanoparticules photoluminescentes .....	103
III.3.1.1. Les nanocristaux semi-conducteurs .....	103
III.3.1.2. La structure « cœur-coquille » .....	104
III.3.2. Synthèse et caractérisations .....	106
<b>III.4. Assemblage de nanocristaux de CdSe/CdS par nanoxérographie par e-<math>\mu</math>CP</b> .	<b>110</b>
III.4.1. Contrôle des caractéristiques d'assemblage .....	110
III.4.1.1. Influence du potentiel de surface .....	111
III.4.1.2. Influence du temps de développement .....	112
III.4.1.3. Influence de la concentration .....	114
III.4.2. Exemples de réalisations .....	115
<b>III.5. Caractérisations de la photoluminescence des assemblages</b> .....	<b>118</b>
III.5.1. Le banc optique .....	118
III.5.2. Cartographie d'intensité de photoluminescence .....	119
III.5.3. Intensité en fonction de la hauteur d'assemblage .....	119
III.5.4. Stabilité du signal .....	121
<b>III.6. Intégration à un document</b> .....	<b>122</b>
III.6.1. Encapsulation des assemblages de nanocristaux .....	122
III.6.2. Transfert de substrat .....	123
III.6.3. Intégrations des marqueurs au sein de cartes plastiques .....	125
<b>III.7. Conclusion</b> .....	<b>126</b>
<b>III.8. Bibliographie</b> .....	<b>127</b>

Les travaux exposés dans ce chapitre sont consacrés à la fabrication de marqueurs photoluminescents pour la lutte anti-contrefaçon par assemblage de nanocristaux de CdSe/CdS sur des motifs de charges réalisés par e- $\mu$ CP.

Dans un premier temps nous décrivons les conditions d'utilisation souhaitées de ces marqueurs et les spécifications techniques qui en découlent, puis nous exposons les mécanismes physiques susceptibles de favoriser un assemblage dense et 3D des nanoparticules sur les motifs de charges. En lien avec les spécifications des marqueurs et les conditions favorables à un assemblage 3D par nanoxérographie, nous discutons du choix des nanoparticules colloïdales photoluminescentes et présentons ensuite leur synthèse par voie chimique et leurs caractérisations en solution. L'optimisation de l'assemblage de ces nanocristaux par nanoxérographie est alors présentée, suivie de caractérisations des propriétés de photoluminescence des assemblages. Enfin, nous abordons l'intégration de ces marqueurs au sein de documents sous la forme de cartes thermoplastiques.

## III.1. Cahier des charges

### III.1.1. Domaine d'utilisation : les titres d'identité

Comme expliqué en section I.3.3.2, nous avons orienté les développements des marqueurs à base de nanoparticules photoluminescentes vers la sécurisation de titres d'identité. Plus précisément, nous nous intéressons aux titres d'identités sous la forme de cartes plastiques (généralement aux dimensions d'une carte bancaire). Nous avons tenté de répondre à des besoins d'anti-contrefaçon exprimés dans ce secteur, qui peuvent être résumés de la façon suivante : permettre une authentification à la fois du support et d'une partie des données contenues dans le document, potentiellement sans accès réseau à une base de données, et à l'aide d'un matériel de contrôle le plus simple possible. Plus précisément, nous avons précédemment établi que l'utilisation d'un système portable basé sur un smartphone représentait, pour ce secteur d'activité, un excellent compromis entre une lecture *via* des outils sophistiqués et coûteux (banc de microscopie, spectromètre, etc.), et une simple vérification du marqueur par une personne ne disposant d'aucun équipement, potentiellement source d'erreurs.

- *Authentification du support*

Afin d'authentifier le support, il est indispensable que le marqueur ne puisse pas être retiré et repositionné sur un autre document. Pour cela, nous avons envisagé une intégration des marqueurs au sein même des cartes plastiques pendant leur fabrication, réalisée dans la majorité des cas, par pressage à chaud d'un empilement de films polymères. Cette intégration implique notamment l'utilisation de nanoparticules photoluminescentes présentant une résistance suffisante face aux fortes températures et pressions occasionnées (cf. section III.6.3).

- *Authentification des données*

Concernant l'authentification des informations portées par le document, l'objectif est « pour la première ligne de contrôle de pouvoir facilement émettre un doute sur l'authenticité d'un document » [1], parfois sans connexion réseau et donc sans accès à une base de données.



Une des particularités principales des marqueurs photoluminescents développés par le LPCNO est qu'ils permettent d'authentifier le support tout en portant des informations graphiques. Il est donc possible de coder ces informations en utilisant différentes technologies de codage présentant des capacités de stockage intéressantes (QR-codes, data-matrix, etc.).

Dans notre cas, la difficulté réside dans le fait de personnaliser les informations codées. En effet, la technique d'e- $\mu$ CP ne permet pas de « sérialiser » les marqueurs (c'est-à-dire de faire en sorte qu'ils contiennent chacun une information différente) puisque, par définition, la technique consiste à utiliser un même timbre de nombreuses fois. Ainsi, étant impossible d'attribuer un marqueur unique à chaque document, nous avons envisagé la production de différents lots de marqueurs, contenant quelques informations communes à plusieurs porteurs de document (que nous appelons « informations génériques »), comme par exemple, une tranche d'âge (correspondant à une plage d'années de naissance), le sexe de la personne, ou encore la couleur des yeux. En considérant par exemple cinq tranches d'âges, trois couleurs d'yeux et deux genres, il faudrait ainsi réaliser 30 lots différents, à partir de 30 designs de timbres différents. En décodant l'information d'un marqueur *via* un algorithme implémenté au sein d'une application mobile, l'agent de contrôle pourrait alors avoir accès à des informations génériques sensées correspondre au porteur de document ; ceci permettant une première vérification de la véracité des informations portées par le document.

Pour renforcer le niveau d'authentification, nous avons exploité la possibilité qu'offre la technique d'e- $\mu$ CP de disposer un grand nombre de motifs (et donc de marqueurs) différents par timbre. Ainsi, nous avons envisagé l'ajout d'un second niveau d'informations codées porté par les marqueurs : chaque marqueur d'un même lot comporterait un identifiant (ou numéro de série) différent, en plus des informations génériques identiques à tous les marqueurs du lot. Considérant qu'il est possible de disposer environ 1000 marqueurs de 3 x 3 mm<sup>2</sup> par timbre 4 pouces, chaque lot disposerait de 1000 identifiants différents. Ces identifiants pourraient être couplés à une clé inscrite sur le document lors de l'étape de personnalisation (inscription des données personnelles sur le document généralement réalisée par gravure laser ou technique d'impression) qui, elle, serait unique à chaque document.

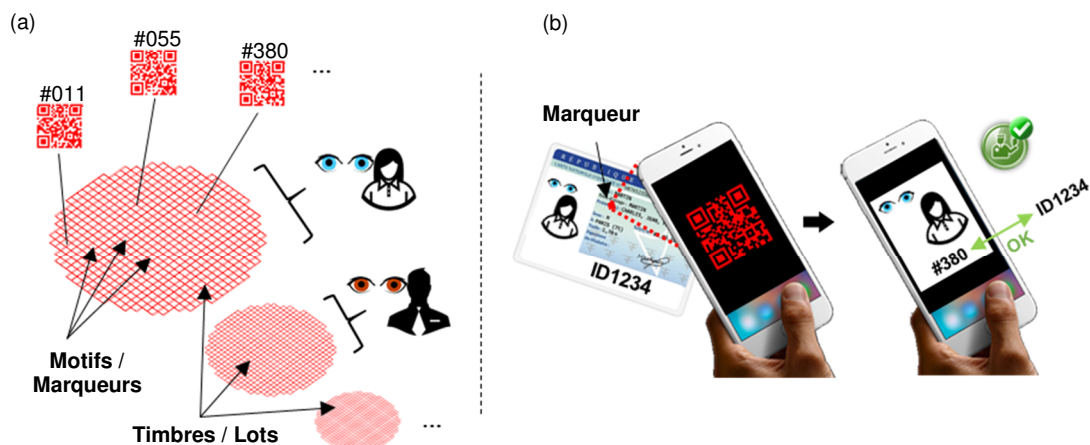


Figure III.1 : (a) Représentation schématique de la fabrication de plusieurs timbres correspondants aux différents lots d'informations génériques (pour cet exemple : le sexe et la couleur des yeux du porteur de document). Chaque motif correspondant à un marqueur (pour cet exemple : un QR-code) porte ces informations génériques ainsi qu'un numéro identifiant. (b) Illustration de la lecture du marqueur par un smartphone, l'agent de contrôle peut vérifier les informations génériques et la correspondance de l'identifiant avec la clé sérialisée inscrite sur le document.

De la même façon que pour les informations génériques, un même identifiant correspondrait à plusieurs porteurs de documents. L'agent de contrôle pourrait vérifier cette correspondance à l'aide de l'application mobile et la vérification combinée des deux niveaux d'information renforcerait le niveau d'authentification des données du document. La Figure III.1 illustre ce principe de fabrication de marqueurs par lots, permettant une authentification à 2 niveaux. Un exemple de code susceptible de remplir cette fonction et dont la géométrie est spécifiquement adaptée à notre procédé de fabrication est proposé en Annexe A.

### III.1.2. Une lecture par smartphone

Les marqueurs photoluminescents développés pour l'anti-contrefaçon de documents d'identité doivent pouvoir être contrôlés à l'aide d'un système de lecture basé sur un smartphone. Ce dernier, qui n'est aujourd'hui pas vraiment considéré comme un équipement spécifique tant il est répandu, dispose en effet de nombreuses fonctionnalités qu'il est possible de mettre à profit pour contrôler une solution d'anti-contrefaçon : dans notre cas, nous souhaitons exploiter le capteur photographique constituant la caméra pour assurer la visualisation du signal de photoluminescence des marqueurs, la source lumineuse procurée par le flash pour réaliser l'excitation optique, ainsi que la possibilité de développer des applications logicielles pour permettre la lecture d'informations codées, par le biais d'algorithme(s) intégré(s) au sein d'une application mobile (cf. section précédente).

Pour rendre possible l'excitation optique par le smartphone, nous souhaitons tirer avantage du fait que la majorité des smartphones est aujourd'hui équipée d'un flash, constitué d'une LED blanche à base de nitrure de gallium présentant un pic d'émission intense dans le bleu, autour de 450 nm (Figure III.2.b). Notons que ce pic correspond à des longueurs d'onde moins énergétiques que celle d'une lampe UV par exemple, émettant à 400 nm ou moins. Concernant la visualisation du signal de photoluminescence des marqueurs, elle doit être assurée par la caméra du smartphone, constituée d'un capteur de type CMOS<sup>1</sup> impliquant une émission intense des marqueurs dans la gamme du visible. Plus précisément, nous visons une émission supérieure à 550 nm afin d'être suffisamment éloigné de la longueur d'onde de la source d'excitation ( $\lambda_{excitation} = 450$  nm). Néanmoins, les caméras des smartphones les plus récents sont désormais équipées de filtres « passe-bas », bloquant les longueurs d'onde supérieures à 750 nm. Il convient donc de maintenir une émission des marqueurs en dessous de 700 nm.

En ce qui concerne les dimensions des marqueurs, la taille globale du marqueur doit être suffisamment importante pour que sa présence soit facilement détectable à l'œil sous excitation optique, tout en étant constitué de motifs de dimensions plus faibles, suffisamment pour être difficile à contrefaire. Ainsi des éléments de dimensions micrométriques sont nécessaires, c'est pourquoi nous nous sommes orientés vers des lentilles grossissantes adaptables à la caméra de différents types de smartphones. Cependant, les marqueurs doivent également être contrôlés « facilement ». Ceci implique l'utilisation de lentille ne nécessitant aucun réglage jugé complexe, tel qu'un positionnement minutieux ou une étape de focalisation sur la surface. Nous avons ainsi sélectionné des lentilles de grossissement x20. Ces dernières permettent de discerner des motifs de

---

<sup>1</sup> Complementary Metal Oxide Semiconductor.

plusieurs dizaines de  $\mu\text{m}$  sur une surface de plusieurs  $\text{mm}^2$ , et ce, sans étape manuelle de focalisation. La solution retenue est donc une taille globale des marqueurs de l'ordre du  $\text{mm}$  – pour une détection à l'œil, sous excitation optique – et comportant des éléments de plusieurs dizaines et/ou centaines de  $\mu\text{m}$  pour assurer une contrefaçon difficile. Pour comparaison, les dimensions de « micro-textes », présents par exemple sur les billets de banque, sont d'environ  $400 \mu\text{m}$  par caractère.

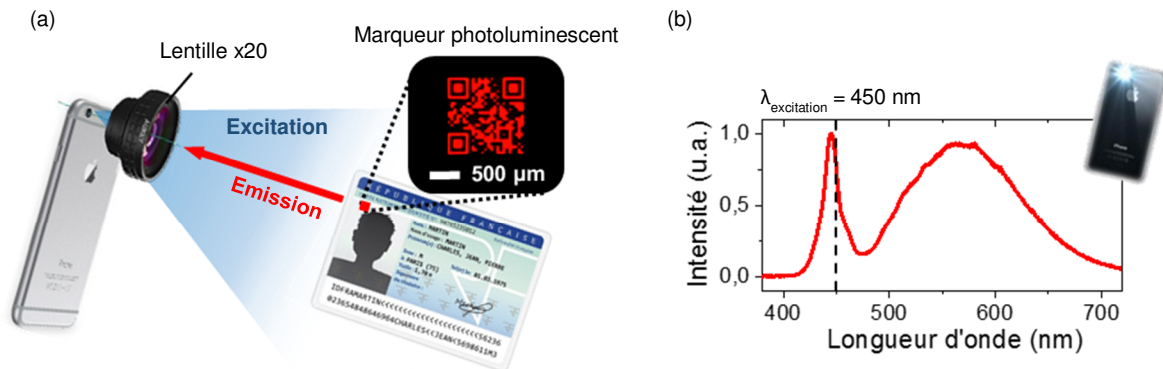


Figure III.2 : (a) Représentation schématique du principe de lecture des marqueurs par un smartphone : l'excitation est réalisée par le biais de la LED blanche servant de flash et la visualisation est assurée par la caméra équipée d'une lentille grossissante. (b) Spectre d'émission d'une LED blanche de type GaN équipant les smartphones ; mesuré à l'aide d'un spectromètre (modèle : Maya 2000 Pro, société : Ocean Optics).

## III.2. Assemblage 3D par nanoxérographie

Afin de pouvoir fabriquer les marqueurs, il est essentiel que les nanoparticules photoluminescentes les constituant soient compatibles avec l'assemblage par nanoxérographie. Ceci induit un certain nombre de conditions quant aux caractéristiques de la suspension colloïdale, liées aux mécanismes de piégeage électrostatique, que nous détaillons dans cette partie.

### III.2.1. Le piégeage électrostatique de nanoparticules

Lors de l'étape de développement du procédé de nanoxérographie (*i.e.* mise en contact de l'électret chargé localement avec une suspension colloïdale), des forces électriques sont exercées sur les nanoparticules en suspension dues au champ électrique  $E$  généré par les motifs de charges (cf. section I.3.1). La force électrique globale s'exerçant sur une nanoparticule colloïdale chargée et/ou polarisable peut être exprimée comme la somme des contributions électrophorétique  $\vec{F}_{EP}$  et diélectrophorétique  $\vec{F}_{DEP}$  telle que [2]:

$$\vec{F}_{\text{électrique}} = \vec{F}_{EP} + \vec{F}_{DEP} = Q\vec{E} + (m \cdot \nabla)\vec{E} \quad \text{Équation III.1}$$

Avec  $Q$  la charge effective de la nanoparticule considérée et  $m$  son moment dipolaire effectif.

Ces forces viennent s'ajouter à celles s'exerçant sur des nanoparticules dispersées dans un milieu liquide telles que les forces de frottement visqueux, les forces de Van der Waals, les forces de répulsion inter-particulaires, etc. Dans certains cas expliqués ci-dessous, les forces électriques sont dirigées vers les motifs de charges (*i.e.* vers les zones de fort champ électrique). Si ces forces attractives sont suffisamment intenses pour dominer les autres forces en présence, dites « diffusives », qui, elles, s'exercent naturellement dans des directions aléatoires, l'assemblage dirigé des nanoparticules s'opère sur les motifs de charges.

#### III.2.1.1. La force électrophorétique

Lorsqu'une particule de charge  $Q$  est soumise à un champ électrique  $E$ , celle-ci subit une force électrophorétique, ou force de Coulomb, telle que :

$$\vec{F}_{EP} = Q\vec{E} \quad \text{Équation III.2}$$

Pour un champ électrique de signe opposé à la charge effective de la particule, la force sera attractive et inversement. La charge effective  $Q$  d'une nanoparticule en suspension est générée par la présence d'ions en surface de la nanoparticule (due à l'ionisation des ligands, l'adsorption d'espèces ioniques dispersées dans le solvant, etc.). Selon le modèle théorique proposé par Stern en 1924 [3], ces ions forment une double couche électrique composée de la couche de Stern et de la couche diffuse. Lors du mouvement d'une nanoparticule chargée dans un solvant, le déplacement de la double couche électrique ne s'effectue pas en parfaite synchronisation et génère l'apparition d'un plan de cisaillement. Le potentiel électrique au niveau de ce plan est appelé potentiel zêta  $\xi$ , dont l'expression en fonction de la charge effective  $Q$  de la nanoparticule vérifie l'Équation III.3 :

$$\xi = \frac{Q}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_{sol} \cdot R_{NP}} \quad \text{Équation III.3}$$

Où  $\epsilon_0$  et  $\epsilon_{sol}$  désignent la permittivité du vide et du solvant et  $R_{NP}$  le rayon de la nanoparticule. En pratique, la mesure du potentiel zêta est indirecte, et provient généralement d'une interprétation de la mobilité électrophorétique par des modèles électrocinétiques, tels que ceux de Hückel et de Smoluchowski [4].

### III.2.1.2. La force diélectrophorétique

Sous l'effet d'un champ électrique, et en fonction de la permittivité diélectrique du matériau, une nanoparticule peut se polariser et former un dipôle induit (nous négligeons ici la formation de quadripôles ou autres multi-pôles d'ordres supérieurs). Une force diélectrophorétique apparaît lorsque le champ électrique est non homogène, tel que dans notre cas, où des variations spatiales de champ électrique sont dues aux limites géométriques des motifs de charges et à la décroissance du champ électrique avec l'éloignement des motifs. L'origine de cette force peut être appréhendée schématiquement, à partir d'une représentation dipolaire d'une particule dans un milieu : si on plonge dans un champ électrique non homogène un dipôle de longueur  $d$  et de charge  $+q$  et  $-q$  (charge totale nulle), on obtient des forces de Coulomb différentes d'une extrémité à l'autre du dipôle et une résultante totale non nulle (Figure III.3.a). En prenant en considération l'effet de polarisation « Maxwell-Wagner », soit l'accumulation de charges opposées à l'interface de deux matériaux de polarisabilité différente et soumis à un champ électrique, les charges  $+q$  et  $-q$  du dipôle induit sont les résultantes des charges de chaque côté de l'interface particule-milieu (Figure III.3.b). Ainsi, l'orientation du dipôle « global » peut être dans un sens ou dans l'autre en fonction de la polarisabilité des deux matériaux et provoquer une attraction vers les minima ou maxima de champ électrique : dans le cas d'une polarisabilité du milieu inférieure (resp. supérieure) à celle de la particule, la force diélectrophorétique est dirigée vers les maxima (resp. minima) de champ et on parle de diélectrophorèse positive (resp. négative) tel qu'illustré sur la Figure III.3.a.

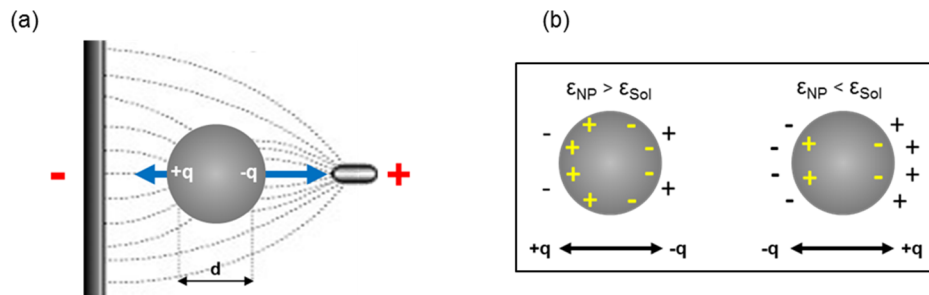


Figure III.3 : Représentations schématiques (a) de la force diélectrophorétique appliquée à un dipôle et (b) de l'orientation du dipôle induit en fonction des polarisabilités du milieu et de la particule.

En considérant une nanoparticule sphérique de rayon  $R_{NP}$  et de permittivité complexe  $\epsilon_{NP}^*$  immergée dans un solvant de permittivité  $\epsilon_{sol}^*$ , une expression approchée de la force diélectrophorétique est donnée par :

$$\vec{F}_{DEP} = (m \cdot \nabla) \vec{E} \quad \text{Équation III.4}$$

avec 
$$m = 4\pi \cdot Re(K) \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_{sol} \cdot R_{NP}^3 \cdot \vec{E} \quad \text{Équation III.5}$$

Où  $\epsilon_0$  désigne la permittivité du vide et  $Re(K)$  la partie réelle du facteur  $K$  de Clausius-Mossotti:

$$K = \left( \frac{\varepsilon_{NP}^* - \varepsilon_{Sol}^*}{\varepsilon_{NP}^* + 2\varepsilon_{Sol}^*} \right) \quad \text{Équation III.6}$$

Ainsi on obtient :

$$F_{DEP} = 2\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{Sol} \cdot Re \left( \frac{\varepsilon_{NP}^* - \varepsilon_{Sol}^*}{\varepsilon_{NP}^* + 2\varepsilon_{Sol}^*} \right) \cdot R_{NP}^3 \cdot \nabla \vec{E}^2 \quad \text{Équation III.7}$$

Cette force est donc indépendante du signe des motifs de charges puisqu'elle dépend du carré du gradient de champ électrique.

### III.2.2. Stratégie d'assemblage 3D

Au cours des travaux de thèse de Pierre Moutet, ancien doctorant de notre équipe, des assemblages 3D de nanoparticules ont été réalisés pour la première fois par nanoxérographie [5,6]. En effet, grâce à une optimisation complexe des paramètres de nanoxérographie et des caractéristiques de la suspension colloïdale, des nanocristaux photoluminescents de NaYF<sub>4</sub> ont été assemblés de façon dense et multicouche (jusqu'à une vingtaine de couches compactes) sur des motifs de charges réalisés *via* une pointe AFM. Ces travaux ont également mis en évidence une augmentation linéaire de l'intensité de photoluminescence avec le nombre de couches assemblées. Partant de ce constat, nous avons cherché à reproduire ce type d'assemblage 3D avec le système colloïdal choisi pour les marqueurs (détaillé en section III.3) : l'idée directrice étant de maximiser la quantité de nanoparticules photoluminescents assemblées sur les motifs de charges pour accroître l'intensité de photoluminescence des marqueurs et rendre possible une lecture par smartphone.

Nous discutons ici des différents leviers expérimentaux et conditions identifiés, dans le cas des nanocristaux de NaYF<sub>4</sub>, qu'il convient de prendre en compte dès la synthèse de la suspension colloïdale, pour favoriser un assemblage dense et 3D.

- *La charge effective des nanoparticules colloïdales*

Les premiers assemblages 3D de nanoparticules par nanoxérographie ont été rendus possibles en exploitant un mécanisme d'assemblage par diélectrophorèse positive (*i.e.* assemblage dominé par des forces diélectrophorétiques dirigées vers les motifs de charges) de nanocristaux de NaYF<sub>4</sub> non chargés. L'expression de la force diélectrophorétique (Équation III.7) ne faisant pas intervenir la charge  $Q$  de la nanoparticule, il est possible de piéger des nanoparticules non chargées, minimisant de cette manière la répulsion coulombienne s'exerçant entre les particules. En effet, notre équipe a observé expérimentalement que l'assemblage de nanoparticules chargées ne pouvait pas mener à des assemblages denses et 3D car les répulsions coulombiennes imposent une distance inter-particulaire limitant la densité surfacique de particules assemblées et empêchant leur empilement multicouche. Ainsi, il convient de minimiser la charge effective des nanoparticules colloïdales pour limiter la répulsion coulombienne et autoriser un assemblage dense et 3D si les forces diélectrophorétiques sont suffisantes.

- *La permittivité diélectrique du solvant*

Comme expliqué précédemment, il est nécessaire d'utiliser des nanoparticules plus polarisables que le solvant de dispersion afin d'assurer une diélectrophorèse positive. En outre, selon l'expression du facteur de Clausius-Mossotti dont dépend directement l'intensité de la force

diélectrophorétique, il convient de maximiser la différence de permittivité diélectrique entre particule et solvant (correspondant au numérateur) tout en minimisant les valeurs totales (correspondant au dénominateur). La permittivité diélectrique des nanoparticules est difficilement mesurable et aucune expérience n'a été menée en ce sens. En revanche, nous avons pu minimiser la permittivité diélectrique du milieu de dispersion en choisissant un solvant, chimiquement compatible avec le PMMA, parmi les plus apolaires. Nous avons sélectionné l'hexane, dont la constante diélectrique  $\epsilon_{\text{hexane}}$  vaut  $\sim 1,89$ .

- *Le diamètre des nanoparticules*

Selon l'Équation III.7, la force diélectrophorétique subie par une nanoparticule sphérique augmente proportionnellement au cube du rayon de la particule. Les précédents travaux d'assemblage 3D de nanocristaux de  $\text{NaYF}_4$  ont confirmé cette dépendance : par exemple, les assemblages dans les mêmes conditions, de nanocristaux de 22 nm sont en moyenne 4 fois plus haut que les assemblages de nanocristaux de 15 nm de diamètre [6]. C'est pourquoi nous avons cherché à augmenter, dans la mesure du possible, le diamètre des nanoparticules photoluminescentes choisies pour ces travaux (section suivante).

- *La concentration de la suspension colloïdale*

Pour favoriser l'assemblage 3D, il est nécessaire d'effectuer l'étape de développement dans une suspension fortement concentrée en nanoparticules, afin d'obtenir une quantité suffisante de nanoparticules arrivant dans le champ d'action des forces électriques attractives. C'est pourquoi, à l'étape de synthèse, nous avons cherché à maximiser les concentrations en nanoparticules des suspensions colloïdales. Au cours de travaux précédents, les suspensions utilisées pour réaliser les assemblages 3D présentaient des concentrations en nanocristaux (NCx) pouvant s'élever à  $10^{14}$  NCx/mL. Des dilutions peuvent par la suite permettre d'ajuster les paramètres d'assemblage, par exemple pour limiter l'assemblage non-sélectif par accroche non-spécifique des NCx avec la surface de PMMA (affinité des ligands des NCx avec le PMMA, liaisons hydrogène, forces de Van der Waals, etc.).

- *La quantité de ligands libres en suspension*

La synthèse de nanoparticules en suspension colloïdale concentrée requiert l'utilisation d'importantes quantités de molécules stabilisatrices, ou ligands. Certaines de ces molécules se retrouvent libres en solution (dissociation de ligands d'une particule ou quantités en excès). Ces ligands sont alors susceptibles de s'assembler sur les motifs de charges, selon les mécanismes décrits plus haut, provoquant un écrantage indésirable des motifs de charges lors de l'étape de développement, néfaste pour la réalisation d'assemblage 3D. Pour atténuer ce phénomène, nous avons donc veillé à minimiser la quantité de ligands libres en introduisant des étapes de « lavage » en fin des synthèses. Notons toutefois qu'une élimination excessive de ligands peut engendrer une déstabilisation de la suspension colloïdale, et il convient donc de trouver un compromis entre stabilité colloïdale et faible quantité de ligands libres.

- *Le temps de développement*

En s'appuyant sur les résultats expérimentaux d'assemblages 3D de nanocristaux de  $\text{NaYF}_4$ , des simulations numériques avaient été réalisées [6,7] afin de proposer une dynamique d'assemblage 3D avec le temps de développement, illustrées en Figure III.4. Selon le modèle établi,



cette dynamique se déroule en deux phases : au cours de la première phase, la hauteur des assemblages de nanocristaux augmente avec le temps de développement sous l'influence des forces diélectrophorétiques jusqu'à atteindre une valeur maximale. Dans une seconde phase, les nanocristaux assemblés commencent à se re-disperser dans le solvant, diminuant progressivement la hauteur d'assemblage jusqu'à ne plus former qu'une monocouche sur les motifs de charges. Selon ce modèle théorique, il existe donc un temps de développement optimal pour maximiser la hauteur d'assemblage 3D.

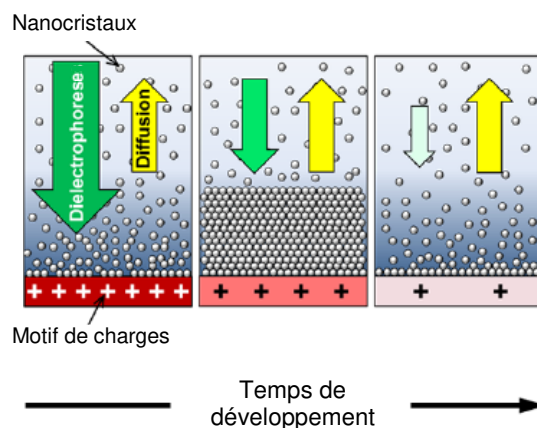


Figure III.4 : Représentation schématique de la dynamique d'assemblage 3D de nano-objets en suspension colloïdale par les forces diélectrophorétiques engendrées par des charges électrostatiques. Adapté de [7].

La désorption progressive des nanocristaux est attribuée à la diminution dans le temps des forces diélectrophorétiques qui deviennent alors insuffisantes pour s'opposer aux forces diffusives s'exerçant sur les nanocristaux en suspension (mouvement Brownien, frottement visqueux, répulsion inter-particulaires, etc.). Cette diminution des forces diélectrophorétiques est due à une décroissance exponentielle du champ électrique ressenti par les nanocristaux, liée principalement à trois phénomènes [8,9] : l'écrantage du potentiel de surface du motif de charges par les premières couches de nanocristaux déposés, la diffusion de charges dans la couche de PMMA dues aux répulsions coulombiennes inter-charges et la recombinaison de charges avec des espèces dipolaires présentes dans le milieu. Notons que ce dernier phénomène est minimisé par l'utilisation de l'hexane en tant que solvant de dispersion. Effectivement, sa nature fortement apolaire ( $\epsilon_{hexane} \sim 1,89$ ) en fait un milieu liquide parmi les plus favorables pour la rétention des charges des motifs. A titre d'exemple, des motifs de charges d'un potentiel de surface initial de +4 V voient leur potentiel de surface diminuer de 50 % en une trentaine de minutes d'immersion dans l'hexane [6]. En comparaison, une décroissance de près de 90 % de la valeur de potentiel de surface est observée après seulement 30 secondes d'immersion dans un milieu aqueux et fortement polaire tel que l'eau ( $\epsilon_{eau} \sim 80,4$ ) [10].

- *Le potentiel de surface des motifs de charges*

Enfin, la force diélectrophorétique étant dépendante du carré du gradient de champ électrique, elle est d'autant plus importante que le potentiel de surface des motifs de charges est élevé.

## III.3. Les nanocristaux de CdSe/CdS

### III.3.1. Choix des nanoparticules photoluminescentes

Au-delà des spécifications visant à favoriser un assemblage 3D, détaillées dans la section précédente, les nanoparticules utilisées pour la fabrication des marqueurs doivent également remplir des critères essentiels concernant les propriétés de photoluminescence. En effet, en vue de leur utilisation dans le domaine des titres d'identité, celles-ci doivent présenter une émission dans une gamme de longueurs d'onde comprises entre 550 et 700 nm, pour une excitation optique à 450 nm. Cette excitation étant réalisée grâce au faisceau diffus (*i.e.* non focalisé sur la surface) émis par le flash, il est essentiel que les nanoparticules utilisées présentent un fort rendement de photoluminescence. De plus, les documents d'identité ayant une durée de validité de plusieurs années, la photoluminescence de ces nanoparticules doit être stable dans le temps et sous excitation. Enfin, puisque nous envisageons l'intégration des marqueurs au sein des couches polymères constituant la carte thermoplastique, il est important de sélectionner des nanoparticules photoluminescentes présentant une résistance en température et pression suffisante pour faire face aux conditions de fabrication industrielles (pouvant s'élever jusqu'à 180°C et 2000 kPa).

#### III.3.1.1. Les nanocristaux semi-conducteurs

Afin de répondre au mieux au cahier des charges établi pour le développement de nos marqueurs, nous nous sommes orientés vers les boîtes quantiques colloïdales semi-conductrices, ou *quantum dots*, qui présentent des rendements de photoluminescence pouvant aller jusqu'à plus de 95% dans certains cas [11]. Ces nanostructures sont souvent considérées comme des « quasi-atomes » du fait de la discrétisation des niveaux d'énergie par effet de confinement de leurs porteurs de charge (Figure III.5.a). Ce confinement quantique s'opère lorsque les dimensions du matériau sont inférieures au rayon d'un exciton du matériau massif.

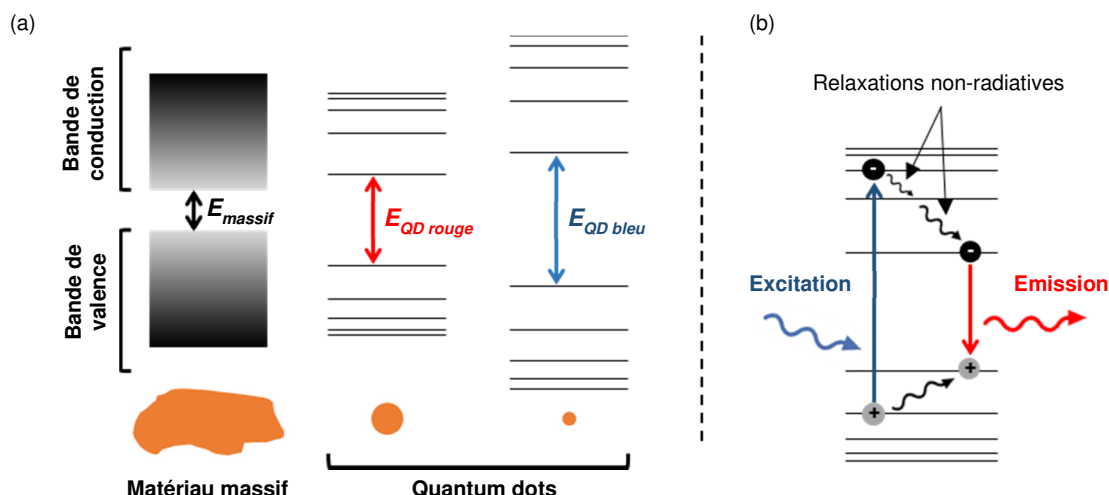


Figure III.5 : Représentations schématiques (a) de la discrétisation des niveaux d'énergie des porteurs de charges par confinement quantique et (b) du principe de photoluminescence.

Cette structure électronique discrète confère aux *quantum dots* des propriétés de photoluminescence remarquables qui dépendent essentiellement de leur taille : la réduction des

dimensions du matériau engendre l'augmentation de l'espacement entre la bande de conduction et la bande de valence. Par interaction avec un photon incident, un exciton, ou paire « électron-trou » liée par des forces de Coulomb, se forme au sein de la structure semi-conductrice. La désexcitation de cet exciton peut s'opérer par émission d'un photon (Figure III.5.b), on parle dans ce cas de recombinaison radiative de l'exciton (par opposition, toute désexcitation n'entraînant pas d'émission de photon correspond à une recombinaison non-radiative). La longueur d'onde du photon émis correspond à l'énergie de recombinaison entre les niveaux du trou et de l'électron, directement liée aux dimensions de la nanostructure.

Parmi les *quantum dots* les plus étudiés et utilisés, on trouve les nanocristaux de sélénure de cadmium (CdSe). Comparés aux chromophores organiques les plus couramment utilisés, par exemple dans le domaine de la biologie, ils présentent, à température ambiante, un spectre d'absorption plus large (Figure III.6.a) et une émission intense, positionnable sur une large fraction du spectre visible [12–16]. En outre, ils sont généralement plus résistants en température [17–19] et plus stable sous excitation lumineuse que les chromophores organiques qui, eux, sont fortement sujets au phénomène de photo-blanchiment [20]. Leur utilisation en tant que briques élémentaires des marqueurs développés semble ainsi particulièrement appropriée, d'autant plus que la littérature scientifique regroupe de nombreux travaux traitant de leur synthèse par voie chimique, de leur caractérisation ou de leur optimisation [21–24].

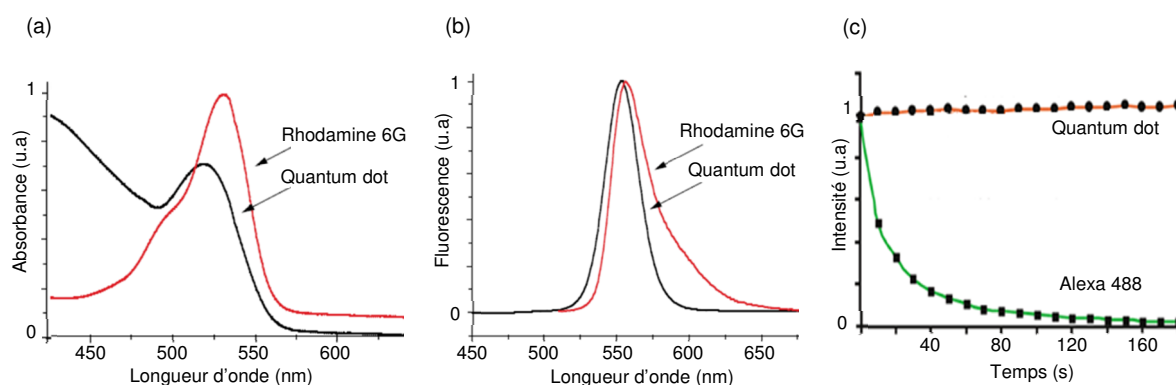


Figure III.6 : Comparaison des spectres normalisés (a) d'absorption et (b) d'émission entre la rhodamine 6G et des *quantum dots* de type CdSe. Adapté de [14]. (c) Comparaison de l'évolution de l'intensité d'émission dans le temps sous excitation à  $\lambda = 485$  nm entre le chromophore Alexa 488 et des *quantum dots* de type CdSe. Adapté de [20].

### III.3.1.2. La structure « cœur-coquille »

Si les nanocristaux de CdSe répondent à plusieurs éléments de notre cahier des charges, ils souffrent néanmoins de quelques limitations : leurs dimensions nanométriques impliquent un rapport surface/volume très important et une forte population d'atomes de surface partiellement coordonnés par les ligands. Ceci rend ces structures extrêmement sensibles à leur environnement, notamment à la présence d'eau ou d'oxygène pouvant altérer les propriétés de luminescence. De plus, il existe ainsi un nombre conséquent de pièges électroniques liés à la surface qui peuvent agir comme des canaux de désexcitation non-radiative des excitons photo-générés, réduisant de cette manière le rendement quantique de fluorescence [25]. La stratégie majeure développée par la communauté scientifique afin d'améliorer la passivation de surface de ces nanocristaux a été l'adjonction d'une coquille inorganique pour isoler les porteurs de charges excités de

l'environnement. Les premières structures de ce type, permettant d'accroître le rendement et la stabilité de fluorescence, sont apparues vers 1996 avec le système cœur-coquille CdSe/ZnS et ont depuis été largement utilisées [26–28].

Malgré ces avancées, les nanocristaux de CdSe/ZnS restent sujets à un phénomène dit de « scintillement » : leur fluorescence sous excitation continue présente des périodes d'extinction qui peuvent durer plusieurs minutes de manière non-prévisible [29–33]. Ce phénomène, dont l'origine est encore discutée dans la littérature, a été majoritairement attribué à l'ionisation du cristal due à une coquille de ZnS trop fine (< 1 nm) qui n'empêcherait pas systématiquement les porteurs de charges de la traverser. Cette ionisation favoriserait les recombinaisons non-radiatives des paires électron-trou créés par effet Auger [34], c'est-à-dire une désexcitation par transfert d'énergie au porteur de charge issu de l'ionisation, impliquant une extinction de la fluorescence. Ce phénomène est d'autant plus néfaste dans notre cas puisque, pour un ensemble de nanocristaux, il induit généralement un vieillissement statistique de la fluorescence [35,36]. Des groupes de recherche ont tenté de synthétiser des coquilles plus épaisses, afin d'éviter l'éjection d'un porteur de charge et donc limiter le phénomène de scintillement. Du point de vue de la nanoxérographie, l'augmentation de la taille des nanoparticules par ajout d'une coquille est entièrement favorable à un assemblage dense et 3D puisque, comme expliqué précédemment, la force diélectrophorétique est proportionnelle au cube du rayon de la particule soumise à un gradient de champ électrique.

En 2008, la synthèse de nanocristaux de CdSe avec une coquille épaisse de plusieurs nm de CdS a été rapportée, réduisant significativement l'impact du scintillement [11,37–40]. D'une part, l'augmentation de l'épaisseur de la coquille, permise grâce à une faible différence des paramètres de maille du CdS et du CdSe (~4%), limite le phénomène d'ionisation décrit précédemment et réduit les temps d'extinction de fluorescence à seulement quelques secondes ou millisecondes. En dehors de ces courts temps d'extinction, un rendement quantique mesuré supérieur à 70% est rapporté. D'autre part, ces travaux ont montré que l'émission pendant les courtes périodes d'extinction n'est pas nulle mais seulement atténuée, on parle d'état « gris » (Figure III.7). Ce phénomène a été attribué à une réduction de l'efficacité des recombinaisons par effet Auger, grâce à la délocalisation dans la coquille des électrons des paires électron-trou [11,37,41,42].

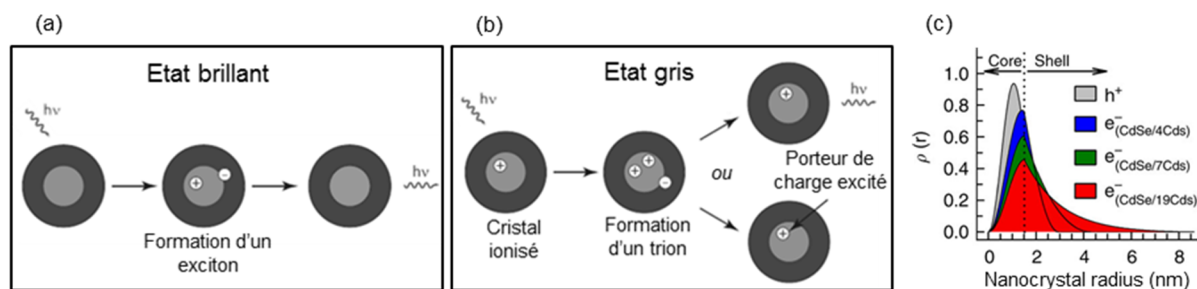


Figure III.7 : Illustrations (a) de l'état brillant où la désexcitation de l'exciton, formé par absorption d'un photon, s'effectue par émission d'un autre photon et (b) de l'état « gris » où la désexcitation du trion, formé par absorption d'un photon par le cristal ionisé, s'effectue par effet Auger ou par émission d'un photon. Adapté de [11]. (c) Distributions spatiales de probabilité de présence des trous ( $h^+$ ) et des électrons ( $e^-$ ) pour un cœur CdSe de 3 nm de diamètre et des coquilles CdS de 1,6 nm (aire bleue), 2,8 nm (aire verte) et 7,6 nm (aire rouge) d'épaisseur. Adapté de [43].

Avant de détailler le protocole mis en place pour la synthèse des NCx de CdSe/CdS, nous abordons ici l'aspect toxicologique de l'utilisation de cadmium qui implique des précautions : il

s'agit d'un métal lourd, de toxicité proche de celle du plomb ou du mercure dont les principaux risques d'intoxication résultent d'une absorption par voies respiratoires ou digestives [44]. Des directives européenne « RoHS<sup>1</sup> » [45,46], visant à limiter l'utilisation du cadmium, stipulent que les concentrations doivent être maintenues inférieures à 0,01 % par unité de poids de matériau (combinaison de matériaux qui ne peut être divisé ou séparé par des méthodes conventionnelles).

Afin de nous situer par rapport à cette tolérance de concentration massique, nous avons réalisé une estimation assez largement surévaluée de la masse de cadmium par marqueur. En considérant un marqueur de 3 mm x 3 mm, dont la moitié de la surface (correspondant aux motifs) est couverte de NCx et en modélisant l'assemblage de NCx sphériques par une couche pleine d'une hauteur de 100 nm, nous calculons un volume de CdSe/CdS de  $4,5 \cdot 10^5 \mu\text{m}^3$ . En négligeant l'impact du rapport de poids entre atomes de cadmium, sélénium, et soufre, et en ne considérant que la masse volumique la plus élevée, celle du CdSe,  $\rho_{\text{CdSe}} \sim 5,8 \text{ g/cm}^3$ , nous estimons une masse de 2,6  $\mu\text{g}$  par marqueur. Pour respecter la directive citée ci-dessus, nous ne devons intégrer nos marqueurs qu'à des produits ou documents de masse supérieure à 26 mg, ce qui ne s'avère pas vraiment limitant dans notre cas. Néanmoins, en vue de s'affranchir totalement du cadmium, les travaux menés au cours de cette thèse pourront par la suite servir de base pour le développement de nouveaux types de marqueurs composés de matériaux moins nocifs et plus répandus tels que l'indium, le cuivre, l'argent, le soufre, le phosphore, etc.

### III.3.2. Synthèse et caractérisations

En prenant en compte l'ensemble des considérations des sections précédentes, les nanoparticules photoluminescentes visées pour la réalisation des marqueurs sont des nanocristaux cœur-coquille de CdSe/CdS avec une morphologie sphérique. Une excitation efficace à 450 nm est souhaitée ainsi qu'une émission dans le visible comprise entre 550 et 700 nm. Ces nanocristaux, de charge effective idéalement nulle, doivent être dispersés dans l'hexane. Par ailleurs, une attention particulière est apportée au diamètre final des nanoparticules et à la concentration en nanocristaux, que nous avons tenté de maximiser.

Au cours de ces travaux, nous avons choisi de réaliser les synthèses chimiques des nanoparticules au sein même de l'équipe *Nanotech* afin de faciliter et accélérer les interactions entre les personnes. De cette manière, nous avons bénéficié d'une adaptation efficace et réactive des protocoles de synthèse (taille des nano-objets et état de surface, solvants utilisés, longueurs d'onde d'émission-absorption, etc.). L'intégralité des travaux de synthèse des nanoparticules colloïdales et de leurs caractérisations en solution ont été réalisées par Thomas Alnasser, post-doctorant de l'équipe, en collaboration avec Céline Nayral et Fabien Delpéch, respectivement maître de conférences et professeur à l'Université Paul Sabatier de Toulouse et chercheurs au sein de l'équipe NCO<sup>2</sup> du LPCNO. Les nanocristaux de CdSe/CdS ont été synthétisés par voie chimique selon un protocole en deux étapes inspirés de publications issues de la littérature :

1. La première étape est la synthèse des cœurs de CdSe par décomposition à haute température (210 °C) de stéarate de cadmium et de sélénium Se(0) en présence

---

<sup>1</sup> *Restriction of Hazardous Substances.*

<sup>2</sup> Nanostructures et Chimie Organométallique.

d'acide stéarique dans l'octadécène [28]. Les cœurs obtenus en fin de synthèse mesurent  $\sim 4,3 \pm 0,5$  nm et la concentration de la suspension est de  $\sim 5 \cdot 10^{16}$  NCx/mL.

- La seconde étape est l'encapsulation des cœurs de CdSe par croissances séquentielles de couches de CdS. Elle est effectuée par décomposition à haute température ( $310^\circ\text{C}$ ) d'oléate de cadmium [47] et d'octanethiol dans l'octadécène [35]. Les NCx obtenus ont une morphologie quasi-sphérique, mesurent  $\sim 25 \pm 5$  nm et sont stabilisés par des molécules d'acide oléique et d'oleylamine adsorbées en surface. En fin de synthèse, des « lavages » successifs sont effectués pour éliminer l'excès de ligands ; ces protocoles de lavage consistent à déstabiliser la suspension colloïdale par ajout de solvants (chloroforme) et d'anti-solvant (éthanol). La suspension ainsi déstabilisée est centrifugée puis le surnageant éliminé pour enfin re-disperser les nanocristaux dans le solvant désiré : ici l'hexane. Les mesures par DLS (*Dynamic Light Scattering*) indiquent un rayon hydrodynamique proche du rayon des NCx estimé *via* les clichés MET, signe de l'absence d'agrégation des NCx en suspension. La suspension, de concentration  $\sim 4 \cdot 10^{15}$  NCx/mL, est suffisamment stable pour être conservée pendant plusieurs mois au réfrigérateur.

Les diamètres de particules indiqués correspondent au diamètre moyen  $\pm$  l'écart-type déterminés à partir d'images de microscopie électronique en transmission : en moyenne, les diamètres de 150 à 200 NCx ont été mesurés.

Les concentrations de suspensions en nanocristaux sont estimées en admettant un rendement total de réaction puis en reliant la quantité de précurseur au volume moyen des particules. Une confirmation de ces estimations est effectuée par une méthode dite « d'extrait sec », consistant à prélever un volume connu de la suspension, évaporer totalement le solvant puis peser la masse restante. Dans la suite du manuscrit, les valeurs de concentration de suspensions colloïdales diluées sont exprimées en fonction de la concentration initiale estimée.

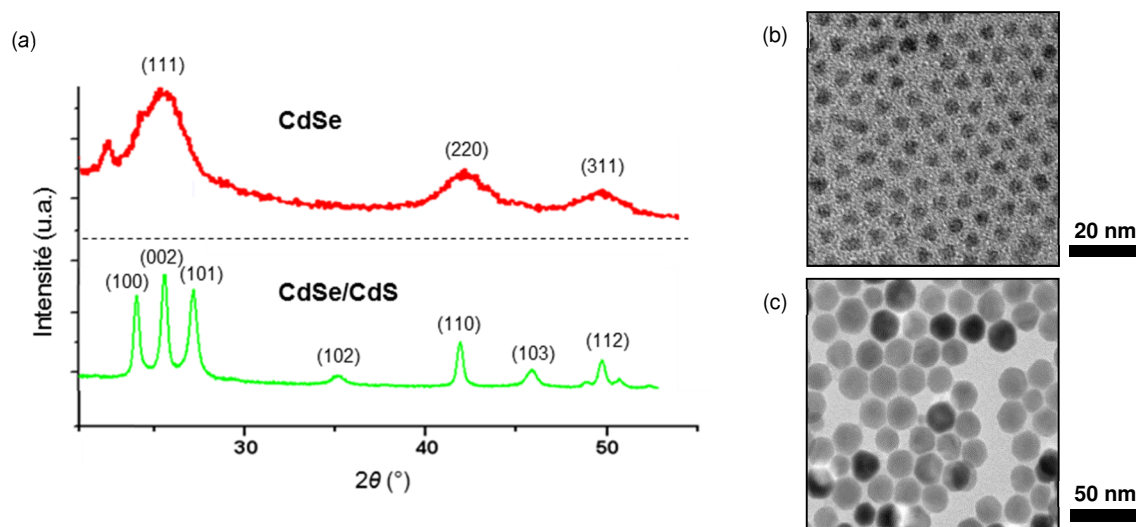


Figure III.8 : (a) Diffractogrammes de rayons-X et images de microscopie électronique en transmission des NCx (b) de CdSe et (c) de CdSe/CdS.



L'analyse du diffractogramme de rayons-X des cœurs CdSe (Figure III.8, courbe rouge) a permis de confirmer une structure cristalline de type « zinc-blende » comme le prévoit le protocole de synthèse [28]. Le diffractogramme de rayons-X des NCx cœur-coquille de CdSe/CdS (Figure III.8, courbe verte) présente des pics d'intensité caractéristiques d'une structure cristalline hexagonale de type « wurtzite », sans impureté.

Afin d'évaluer la charge effective des NCx de CdSe/CdS, nous avons effectué des mesures de mobilité électrophorétique. Bien que délicates dans le cas de suspensions colloïdales en solvant apolaire, ces mesures peuvent apporter un premier renseignement quant au caractère non chargé des NCx. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un analyseur de particules (modèle : DelsaNano, société : Beckman Coulter) dans une cuve spécifique en utilisant une méthode de vélocimétrie laser : la suspension colloïdale est placée dans une cuve contenant deux électrodes et est traversée par un faisceau laser, engendrant une diffusion de lumière dont la fréquence est décalée par rapport à la fréquence initiale du laser. Ce décalage de fréquence, induit par effet Doppler, peut être relié à la vitesse de déplacement des nanoparticules causé par l'application d'un champ électrique, permettant la mesure de mobilité électrophorétique. Nous avons mesuré une valeur moyenne de  $-3.10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Pour estimer une valeur du potentiel zêta, nous avons appliqué le modèle de Hückel, bien que celui-ci soit principalement adapté à des solutions polaires. Les valeurs de mobilité électrophorétique mesurées conduisent ainsi à une estimation du potentiel zêta inférieure à -3 mV. Dans le cadre de la nanoxérographie, nous considérons qu'une telle valeur est suffisamment faible pour correspondre à une suspension de NCx non chargés. Ce point est confirmé dans la suite du manuscrit par la caractérisation d'assemblages de ces NCx sur des motifs de charges de polarité positive et négative (cf. section III.4.1.1).

Concernant les propriétés de photoluminescence des nanocristaux en suspension dans l'hexane, nous avons mesuré, à l'aide d'un spectromètre de fluorescence, leurs spectres d'absorption et d'émission ainsi que leur rendement quantique apparent<sup>1</sup>  $\eta$ , défini comme la probabilité d'émission d'un photon lors de la relaxation d'un exciton, soit la quantité de photons émis divisée par la quantité de photons absorbés. La mesure du rendement quantique apparent s'effectue en deux étapes : premièrement une cuve spécifique en quartz est remplie d'hexane et placée devant le faisceau incident (dans notre cas, fixé à une longueur d'onde de 450 nm) au sein d'une sphère d'intégration<sup>2</sup> permettant de mesurer la quantité de photons absorbés par le solvant. Dans un second temps, l'hexane est remplacé par la suspension colloïdale de NCx et la mesure d'absorption est répétée. La quantité de photons absorbés par l'hexane seul est alors soustraite à celle de la suspension colloïdale pour en déduire la quantité de photons absorbés par les NCx. Une mesure de la quantité de photons émis est ensuite effectuée *via* ce même principe de sphère d'intégration. La mesure du rendement quantique apparent des NCx est ainsi obtenue en divisant la quantité de photons émis par la quantité de photons absorbés.

Les rendements quantiques apparents et les spectres d'absorption et d'émission des nanocristaux de CdSe et de CdSe/CdS en suspension dans l'hexane sont présentés en Figure III.9.

---

<sup>1</sup> On parle de rendement « apparent » en opposition au rendement « intrinsèque » d'un émetteur dans le vide.

<sup>2</sup> Cavité sphérique dont la surface intérieure est revêtue d'un matériau (généralement à base sulfate de baryum) présentant un fort facteur de réflexion diffuse (> 98%) répartissant l'éclairement uniformément en tout point de sa surface.



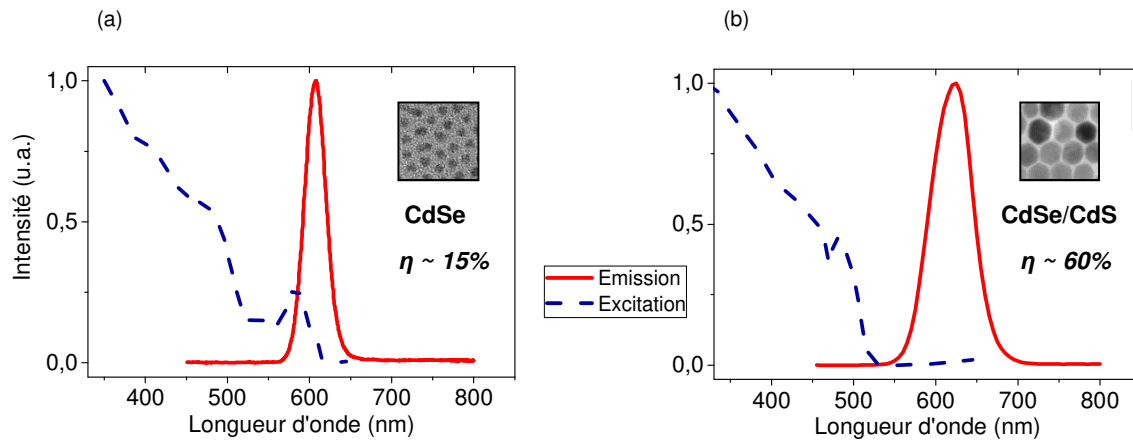


Figure III.9 : Spectres d'excitation et d'émission des NCx de (a) CdSe et (b) CdSe/CdS.

Les cœurs présentent un pic d'émission symétrique autour de 605 nm avec une largeur à mi-hauteur de  $\sim 30$  nm. Leur rendement quantique apparent est estimé à  $\sim 15\% \pm 4\%$ . Après croissance de CdS sur les cœurs CdSe, le pic d'émission se déplace vers le rouge et le rendement quantique apparent augmente considérablement : les NCx cœur-coquille de 25 nm de diamètre présentent un pic d'émission centré autour de  $620 \pm 10$  nm avec une largeur à mi-hauteur de  $\sim 50$  nm et un rendement quantique apparent de  $60 \pm 10\%$ .

Les suspensions colloïdales de nanocristaux décrites dans cette partie sont celles qui ont été utilisées pour la suite des travaux présentés dans ce chapitre.

### III.4. Assemblage de nanocristaux de CdSe/CdS par nanoxérogaphie par e- $\mu$ CP

Le protocole expérimental de nanoxérogaphie se décompose en deux étapes : la réalisation de motifs électriquement chargés (étape d'injection) suivie de l'assemblage, en surface de l'échantillon, de nano-objets chargés et/ou polarisables sur ces motifs de charges par piégeage électrostatique (étape de développement). Dans notre cas, les motifs de charges sont réalisés par e- $\mu$ CP dans des couches minces de PMMA (cf. chapitre II). L'assemblage de NCx sur les motifs de charges (ou étape de développement) est effectué par immersion dans une suspension colloïdale de NCx de CdSe/CdS. Après développement, l'échantillon retiré de la suspension colloïdale et incliné pour laisser s'écouler la suspension ; le séchage de l'hexane résiduel s'opère par évaporation naturelle à température ambiante. Ce protocole est schématisé en Figure III.10.

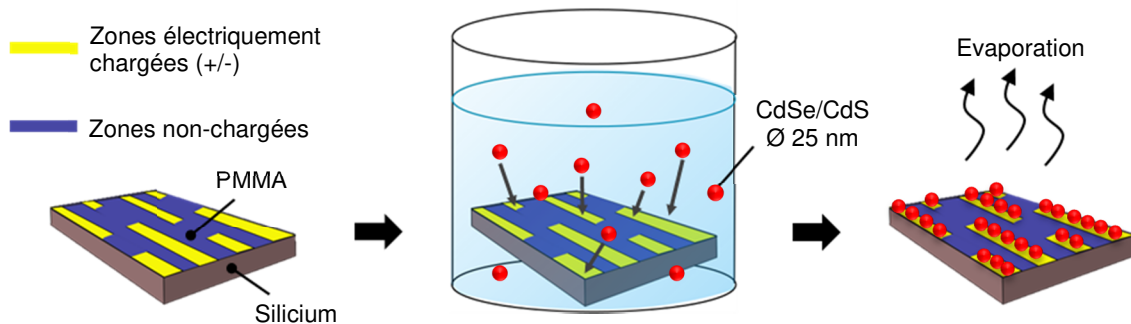


Figure III.10 : Représentation schématique du protocole d'assemblage par nanoxérogaphie de NCx de CdSe/CdS.

#### III.4.1. Contrôle des caractéristiques d'assemblage

L'objectif de cette partie est de déterminer le comportement en assemblage des nanocristaux de CdSe/CdS synthétisés afin d'établir des conditions optimales pour la réalisation d'assemblages 3D les plus denses, épais et sélectifs possibles. Nous avons investigué l'influence de différents paramètres expérimentaux sur les caractéristiques des assemblages en s'appuyant sur les éléments soulevés précédemment vis-à-vis de l'assemblage 3D (section III.2.2) et sur les résultats du chapitre II. En particulier, nous nous sommes intéressés aux influences de l'intensité du potentiel de surface, de la concentration en nanocristaux des suspensions colloïdales, et du temps de développement.

Bien que l'objectif final soit la réalisation d'assemblages par e- $\mu$ CP, nous avons aussi eu recours à la nanoxérogaphie par AFM pour faciliter et affiner l'étude d'assemblage : d'une part la quantité de charges injectée est mieux contrôlée et d'autre part, il est possible d'injecter différentes quantités de charges sur un même échantillon. Nous nous sommes assurés au préalable que les assemblages de NCx sur des motifs de charges injectés par AFM et e- $\mu$ CP étaient équivalents pour des valeurs de potentiel de surface,  $V_{charges}$ , égales. Les assemblages par nanoxérogaphie AFM ont tous été réalisés et caractérisés par Lauryanne Teulon, doctorante de l'équipe.

### III.4.1.1. Influence du potentiel de surface

En premier lieu, nous avons souhaité vérifier le caractère non-chargé des nanocristaux, essentiel pour permettre un assemblage dense et 3D tel qu'expliqué précédemment (section III.2.2). Pour cela, nous avons réalisé le développement des NCx sur des motifs de charges positifs et négatifs afin de confirmer ou non un assemblage symétrique. Les motifs de charges, des lignes de  $\sim 6 \mu\text{m}$  de long et  $\sim 1 \mu\text{m}$  de large, avec un potentiel de surface de  $-4 \text{ V}$  à  $4 \text{ V}$  ont été injectés *via* une pointe AFM. L'étape de développement des nanocristaux a été effectuée dans des suspensions colloïdales de concentration  $\sim 3 \cdot 10^{13} \text{ NCx/mL}$ , pendant  $\sim 10 \text{ s}$ . Les hauteurs d'assemblage, relevées par topographies par AFM sont présentées en Figure III.11.

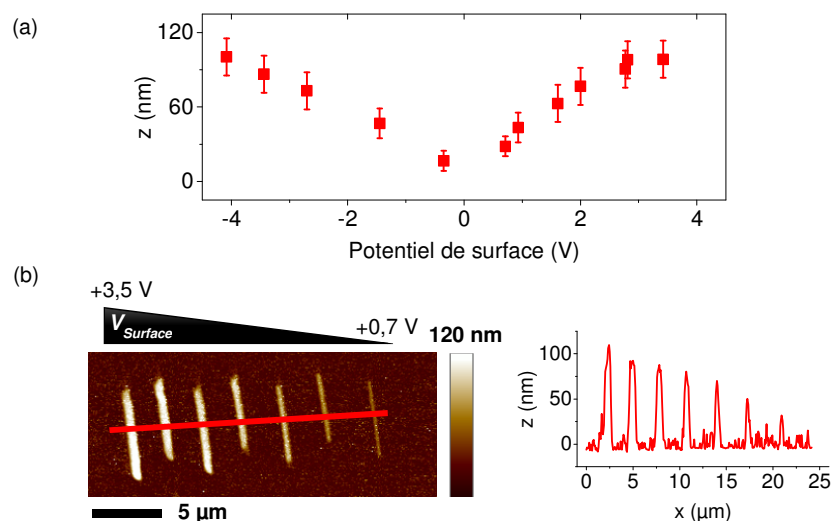


Figure III.11 : (a) Evolution de la hauteur d'assemblage en fonction du potentiel de surface, variant de  $-4$  à  $+4 \text{ V}$ . (b) Topographie par AFM et section associée d'assemblages de NCx de CdSe/CdS sur des potentiels de surfaces positifs, décroissants de gauche à droite.

Les résultats de ces essais montrent l'obtention d'assemblages denses et 3D de NCx de CdSe/CdS, sur les motifs de charges positifs et négatifs, et de façon symétrique. Ainsi, nous confirmons la charge effective quasi-nulle des NCx de CdSe/CdS synthétisés et validons un mécanisme d'assemblage dominé par les forces diélectrophorétiques. Le choix des nanocristaux et les spécifications de synthèse établies en amont nous ont donc permis de reproduire les résultats d'assemblages 3D par nanoxérographie obtenus pour la première fois dans l'équipe dans le cas de nanocristaux de  $\text{NaYF}_4$ .

En outre, nous observons une augmentation de la hauteur d'assemblage avec le potentiel de surface des motifs, conformément à l'expression de la force diélectrophorétique qui dépend du gradient du carré du champ électrique (Équation III.7) : des hauteurs d'assemblage de  $\sim 40 \pm 12 \text{ nm}$  et de  $\sim 95 \pm 20 \text{ nm}$  sont obtenues pour des potentiels de surface respectifs de  $1$  et  $3 \text{ V}$ . Pour rappel, ces ordres de grandeurs de  $V_{charges}$  sont accessibles par injection de charges *via* e- $\mu\text{CP}$ . Dans la suite des travaux présentés, nous nous sommes cantonnés à des injections de charges positives, dans la mesure où celles-ci sont plus efficaces, par e- $\mu\text{CP}$ , que des injections de charges négatives [10] (cf. chapitre II.3.2).

### III.4.1.2. Influence du temps de développement

En se basant sur la dynamique d'assemblage 3D de nanocristaux de  $\text{NaYF}_4$ , en fonction du temps de développement, constatée précédemment dans l'équipe [7] il semble nécessaire de déterminer un temps de développement optimal. La Figure III.12 présente les variations de hauteur d'assemblage en fonction du temps de développement dans une suspension colloïdale de NCx de CdSe/CdS de 25 nm de diamètre dispersés dans l'hexane avec une concentration de  $\sim 6 \cdot 10^{12}$  NCx/mL. Les motifs de charges ont été réalisés par injection *via* une pointe AFM et présentent un potentiel de surface de +2,5 V.

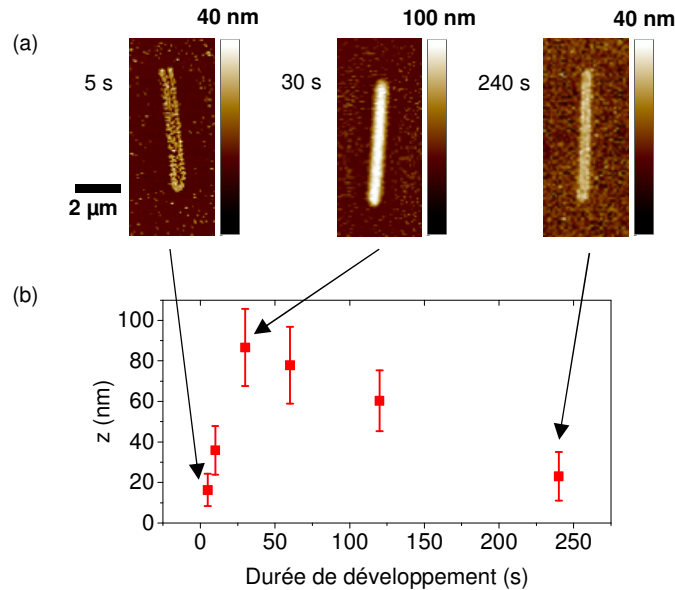


Figure III.12 : (a) Topographies par AFM d'assemblages de NCx de CdSe/CdS de 25 nm de diamètre après 5, 30 et 240 secondes de développement dans une suspension de concentration de  $6 \cdot 10^{12}$  NCx/mL. (b) Evolution de la hauteur d'assemblage en fonction de la durée de développement dans la suspension colloïdale.

Nous constatons une rapide augmentation de la hauteur d'assemblage sur les motifs de charges (assemblage sélectif) lors des 30 premières secondes de développement, depuis une monocouche non compacte à 5 secondes, jusqu'à un assemblage dense et 3D de près de 90 nm de hauteur à 30 secondes. Cette première phase est suivie d'une diminution progressive de la hauteur de NCx assemblés jusqu'à ce qu'il ne reste qu'une monocouche de forte densité après ~240 secondes. Ces résultats d'assemblage de NCx de CdSe/CdS sont en adéquation avec le modèle théorique préalablement établi par notre équipe dans le cas des NCx de  $\text{NaYF}_4$ , soulignant le caractère générique de ce modèle.

Par ailleurs, afin d'optimiser la sélectivité d'assemblage, il convient également de considérer la densité d'absorption de NCx hors des motifs de charges (assemblage non-sélectif), que nous avons quantifiée par topographie par AFM. Le résultat de cette étude, illustré en Figure III.13, montre une augmentation de la densité d'assemblage non-sélectif avec le temps de développement dans la suspension colloïdale. Ce constat est cohérent avec la charge effective des nanocristaux que nous avons estimée à une valeur inférieure à -3 mV, soit une charge quasi-nulle. En effet, en l'absence de répulsion coulombienne inter-particulaire, la densité d'assemblage non-sélectif augmente avec le temps de développement : sous l'influence du mouvement Brownien et autres flux présents au sein de la suspension colloïdale, les nanocristaux heurtent aléatoirement la surface

de PMMA et peuvent y rester piégés sous l'effet des forces d'interaction entre la surface et les nanocristaux (affinité des ligands avec le PMMA, liaisons hydrogène, forces de Van der Waals, etc.). En s'appuyant sur les résultats de cette section, nous avons fixé le temps de développement à 30 secondes, optimal en ce qui concerne la hauteur des motifs, et pour lequel la densité d'assemblage non-sélectif n'est que de  $23 \pm 3$  NCx/ $\mu\text{m}^2$ .

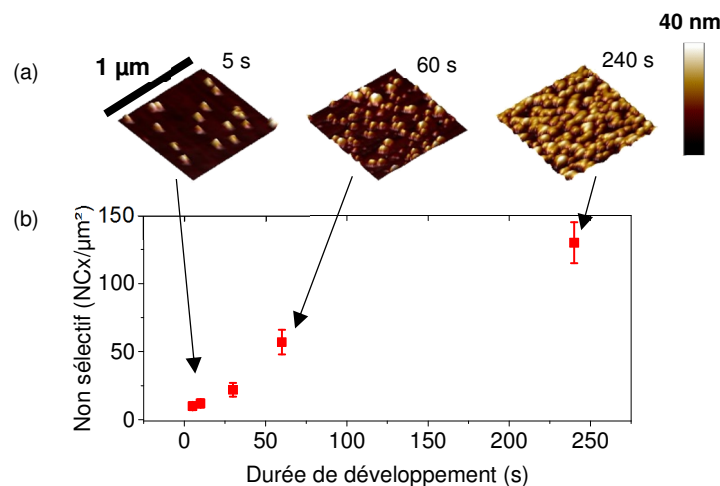


Figure III.13 : (a) Topographies par AFM d'assemblage non-sélectif de NCx de CdSe/CdS après développement dans une suspension de concentration de  $6.10^{12}$  NCx/mL pendant 5, 60 et 240 secondes. (b) Evolution de la densité d'assemblage non-sélectif avec le temps de développement.

Afin d'observer l'influence du temps de développement sur la sélectivité du signal de photoluminescence, nous avons visualisé, par microscopie en fluorescence, des assemblages de NCx issus de développements dans une même suspension colloïdale, de concentration  $\sim 6.10^{12}$  NCx/mL, mais avec différentes durées (30 et 120 s). Dans les deux cas, les NCx ont été assemblés sur des motifs de charges identiques réalisés par e- $\mu$ CP. Les images de microscopie en fluorescence et de microscopie électronique à balayage de ces assemblages sont présentées en Figure III.14.

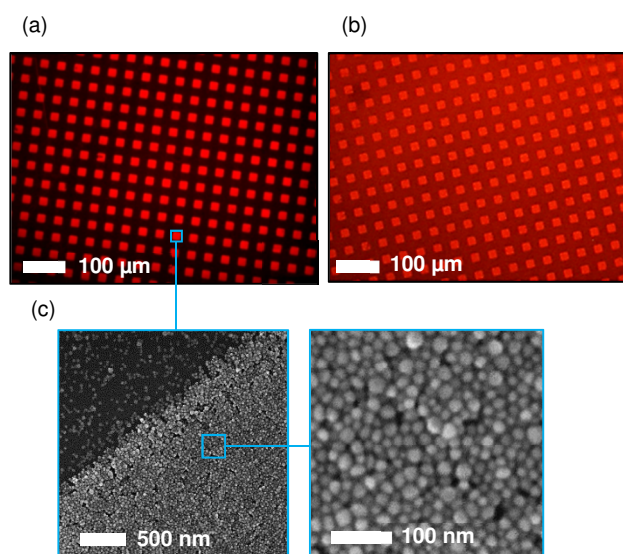


Figure III.14 : Images de microscopie en fluorescence d'assemblages de NCx après (a) 30 et (b) 120 s de développement dans une même suspension colloïdale. (c) Images de microscopie électronique à balayage d'un assemblage de NCx.

L'excitation optique, dans le cas de la microscopie en fluorescence, est réalisée par une lampe à vapeur de mercure équipée d'un filtre « passe-bande » permettant d'isoler un pic d'émission à  $\sim 435$  nm. La séparation du signal d'excitation et d'émission des NCx est assurée par un filtre « passe-haut » et un miroir dichroïque bloquant les longueurs d'onde inférieures à 500 nm sur le trajet du signal collecté par la caméra. Les images de microscopie en fluorescence des deux assemblages ont été obtenues dans les mêmes conditions d'excitation et avec les mêmes paramètres d'acquisition. Ces images témoignent d'une meilleure sélectivité du signal de photoluminescence dans le cas d'un développement de 30 secondes par rapport à un développement de 120 s.

Notons que les images de microscopie électronique à balayage révèlent un assemblage multicouche recouvrant les motifs, compact et sans arrangement régulier.

### III.4.1.3. Influence de la concentration

De même que le temps de développement, la concentration en nanocristaux des suspensions influe sur la hauteur des assemblages 3D ainsi que sur la densité d'assemblage non-sélectif. Pour déterminer une concentration optimale, nous avons assemblé des NCx de CdSe/CdS sur des motifs de charges réalisés *via* une pointe AFM, de potentiels de surface d'environ +3 V, par développement pendant 30 secondes dans des suspensions colloïdales de concentrations allant de  $3 \cdot 10^{12}$  à  $6 \cdot 10^{13}$  NCx/mL.

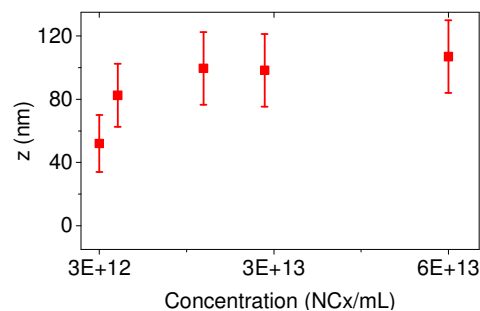


Figure III.15 : Evolution de la hauteur de NCx assemblés en fonction de la concentration de la suspension colloïdale.

La Figure III.15 montre l'évolution de la hauteur d'assemblage de NCx de CdSe/CdS mesurée par AFM en fonction de la concentration de la suspension colloïdale. Nous constatons que la hauteur de NCx assemblés augmente avec la concentration de la suspension puis atteint un palier pour une concentration de  $\sim 2 \cdot 10^{13}$  NCx/mL. En dessous de cette valeur, la concentration est donc un des paramètres limitant pour ces conditions d'assemblage. Il est possible d'attribuer cette limitation à une quantité insuffisante de nanocristaux se trouvant « à portée » des forces diélectrophorétiques pendant le développement. Ainsi, en augmentant la concentration de la suspension, nous augmentons la probabilité de présence d'une nanoparticule dans le champ d'action des forces attractives jusqu'à un palier où la quantité de NCx n'est plus limitante car la suspension est assimilée à un réservoir infini.

Néanmoins, l'utilisation de suspensions fortement concentrées pendant l'étape de développement sur les motifs de charges ne constitue pas nécessairement une approche optimale. D'une part, pour des concentrations supérieures à  $3 \cdot 10^{13}$  NCx/mL, nous observons fréquemment l'apparition de traces de séchage lors de l'évaporation de l'hexane, synonymes de dépôt d'agrégats de NCx altérant la sélectivité et la lisibilité des marqueurs. De plus, l'augmentation de la



concentration conduit à une augmentation de l'adsorption non-sélective, comme le montre la Figure III.16 rapportant les valeurs de densité surfacique de NCx hors-motifs relevées par topographie par AFM pour 30 secondes de temps de développement dans des suspensions de différentes concentrations.

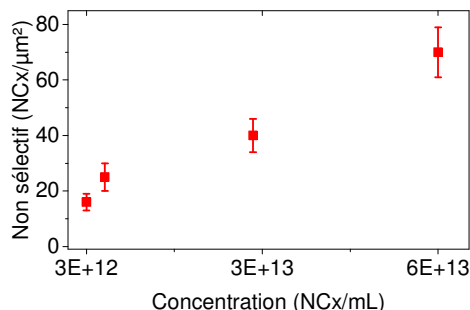


Figure III.16 : Evolution de la densité d'assemblage non-sélectif en fonction de la concentration de la suspension colloïdale pour un temps de développement de 30 secondes.

Une concentration de  $\sim 6 \cdot 10^{12}$  NCx/mL semble ainsi optimale pour favoriser l'assemblage 3D tout en limitant le dépôt non-sélectif de NCx. Les images de microscopie en fluorescence d'assemblages de NCx sur des motifs de charges réalisés par e- $\mu$ CP (toutes conditions identiques), montrent la baisse de sélectivité (moins bon contraste) dans le cas d'un développement dans une suspension 10 fois plus concentrée que la concentration optimale identifiée de  $\sim 6 \cdot 10^{12}$  NCx/mL.

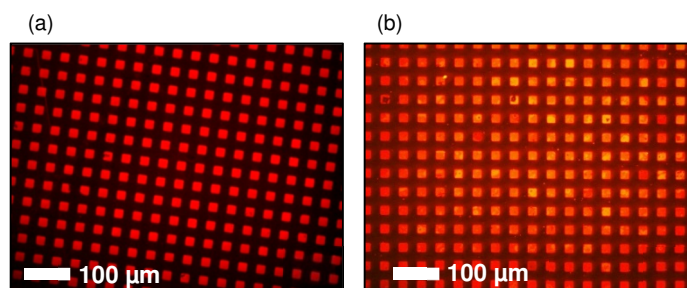


Figure III.17 : Images de microscopie en fluorescence d'assemblages de NCx de CdSe/CdS sur des motifs de charges, après 30 s de développement dans une suspension colloïdale de concentration (a)  $6 \cdot 10^{12}$  NCx/mL et (b)  $6 \cdot 10^{13}$  NCx/mL.

### III.4.2. Exemples de réalisations

Nous présentons ici quelques exemples de marqueurs photoluminescents réalisés dans des conditions optimales, précédemment identifiées, d'injection de charges et d'assemblage de NCx de CdSe/CdS. Les motifs de charges ont été réalisés par e- $\mu$ CP en appliquant une consigne de tension de 40 V pendant 200 secondes à un timbre PDMS/Or en contact avec une couche de 100 nm de PMMA. Le temps de développement des NCx sur les motifs de charges a été fixé à 30 secondes dans une suspension colloïdale de référence : des nanocristaux de CdSe/CdS de 25 nm de diamètre, stabilisés dans l'hexane avec une concentration d'environ  $6 \cdot 10^{12}$  NCx/ml. La hauteur typique des assemblages sur les motifs est comprise en 60 et 100 nm et la densité d'assemblage non-sélectif de  $\sim 23 \pm 3$  NCx/ $\mu\text{m}^2$ .

La Figure III.18 présente des images par microscopie en fluorescence de ces marqueurs ainsi que des photographies réalisées *via* la caméra d'un smartphone, avec et sans l'ajout d'une lentille



grossissante (x20). Rappelons que dans le cas de la microscopie en fluorescence (Figure III.18.d), l'excitation est assurée par une lampe à vapeur de mercure équipée d'un filtre « passe-bande » ( $\lambda_{excitation} \sim 435 \text{ nm}$ ).

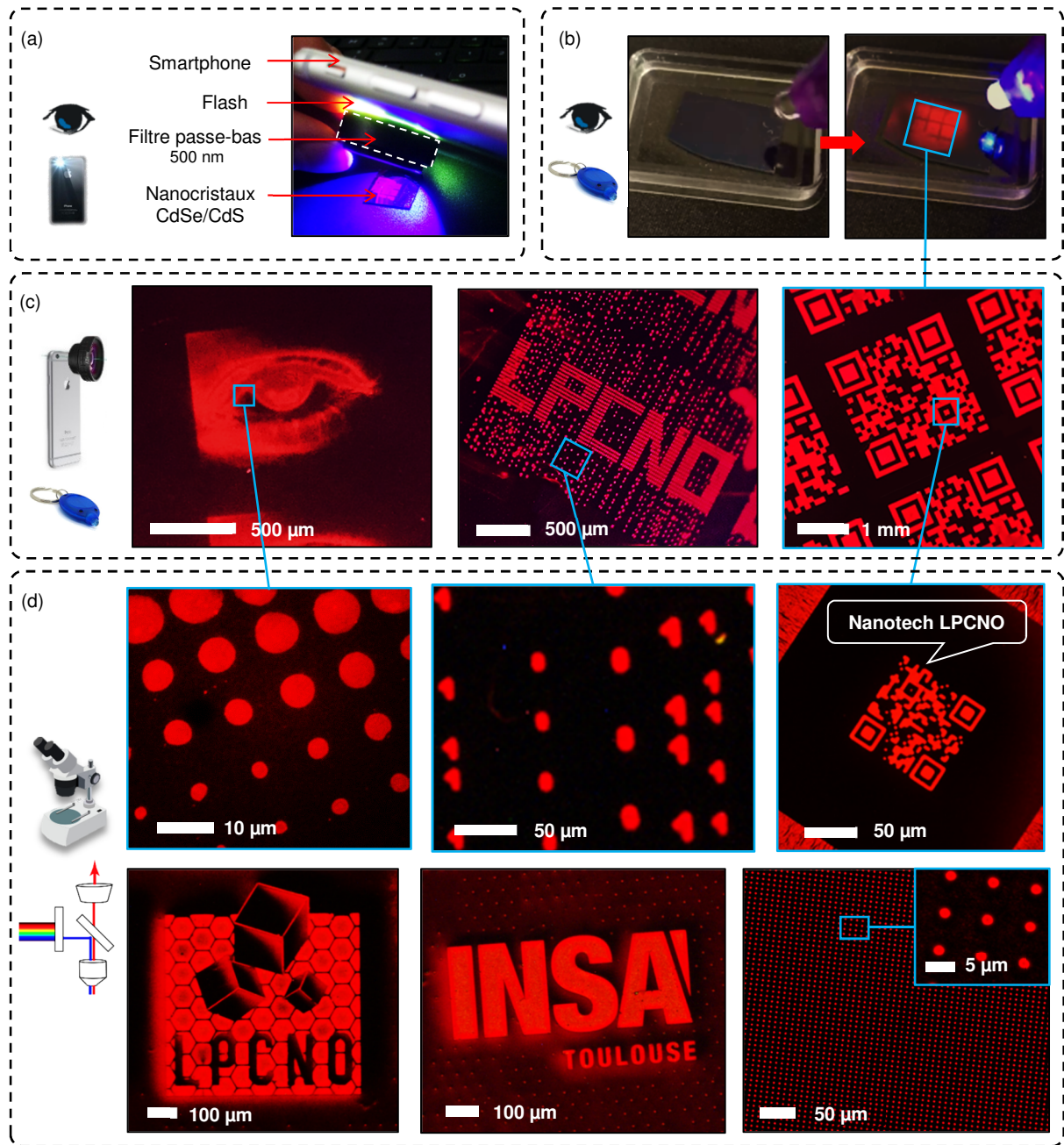


Figure III.18 : Exemples de marqueurs photoluminescents réalisés par assemblage de nanocristaux de CdSe/CdS sur des motifs de charges injectés par e- $\mu$ CP : (a) Photographies montrant l'émission de photoluminescence de marqueurs sous l'excitation optique d'une LED blanche de smartphone équipée d'un filtre « passe-bas » (longueur d'onde de coupure 500 nm). (b) Photographies de marqueurs avant et pendant excitation optique par une LED portable. (c) Photographies réalisées *via* un smartphone équipé d'une lentille grossissante (x20) de marqueurs excités par une LED portable. (d) Images de microscopie en fluorescence de marqueurs excités par une lampe à vapeur de mercure.

Concernant la visualisation des marqueurs *via* la caméra d'un smartphone (Figure III.18.c), nous avons utilisé une source externe de type LED portable pour assurer l'excitation optique. Bien que la photoluminescence des marqueurs soit suffisamment intense pour être observée à l'œil ou par une caméra, comme le montre la Figure III.18.a, en pratique l'excitation des marqueurs par le

flash du smartphone servant à la visualisation nécessite la conception d'un module de lecture dédié. En effet, l'utilisation du flash comme source d'excitation implique de bloquer les longueurs d'onde supérieures à 500 nm de la LED blanche, afin d'éviter que l'émission des marqueurs ne se confonde avec l'émission de la LED blanche à 620 nm (empêchant alors la discrimination des signaux). De plus, l'ajout d'une lentille grossissante « classique » (*i.e.* disponible dans le commerce) sur la caméra du smartphone a tendance à partiellement obstruer le flash. Ainsi, le module de lecture restant à développer devra comporter une lentille grossissante dont l'architecture ne masque pas la LED blanche du smartphone (ou, idéalement, redirige l'éclairement vers la zone visualisée) ainsi qu'un filtre optique placé devant la LED. Il est également envisageable de placer un second filtre optique devant la caméra. Notons que l'excitation optique des marqueurs par la LED portable est sensiblement plus efficace que celle assurée par une LED blanche filtrée de smartphone : le LED portable présente deux pics d'émission à 405 et 450 nm, et délivre une puissance lumineuse surfacique, mesurée à l'aide d'un puissance-mètre, de  $\sim 50 \text{ W/m}^2$  à  $\sim 1 \text{ cm}$  d'une surface. Dans le cas de la LED filtrée d'un smartphone, la puissance lumineuse surfacique à une même distance de la surface est d'environ  $15 \text{ W/m}^2$ .

La Figure III.18 met en évidence une reproduction fidèle des motifs assurée par la sélectivité et l'homogénéité du signal de photoluminescence sur des zones de quelques  $\mu\text{m}^2$  à plusieurs  $\text{mm}^2$ . Malgré une certaine dispersion des hauteurs d'assemblage de nanocristaux – liée aux incertitudes engendrées lors de l'étape de développement ainsi qu'à la variabilité des valeurs de potentiel de surface des motifs de charges d'une injection à une autre (cf. section II.3.4) – l'impact sur le visuel des marqueurs reste modéré puisque la majorité des assemblages réalisés dans les conditions optimales définies ci-dessus permet une visualisation par un smartphone, avec un aspect sensiblement similaire. Selon le modèle de smartphone et le grossissement numérique, il est possible de visualiser distinctement, *via* la lentille grossissante, des motifs de dimensions proches d'une centaine de  $\mu\text{m}$  : l'épaisseur des caractères « LPCNO » (photographie du milieu de la Figure III.18.c) est de  $\sim 90 \mu\text{m}$ . En dessous de ces dimensions, il n'est pas possible de discerner précisément la géométrie des motifs, mais leur présence pour tout de même être détectée, comme c'est le cas pour les motifs entourant les caractères LPCNO dont les dimensions sont comprises entre 6 et  $10 \mu\text{m}$  (cf. zoom en Figure III.18.d). En revanche, il n'est pas possible de différencier deux motifs lorsque la distance les séparant est inférieure à une dizaine de  $\mu\text{m}$ , définissant les limites de pouvoir séparateur<sup>1</sup>. De cette façon, nous pouvons envisager l'introduction de motifs dont la géométrie n'est pas accessible par la lentille pour fournir un niveau de vérification plus poussé, nécessitant l'utilisation d'un microscope optique de laboratoire : par exemple, certains modules du QR-code millimétrique (photographie de droite de la Figure III.18.c) sont en réalité de plus petits QR-codes dont chaque module mesure  $4 \mu\text{m}$  de côté (cf. zoom en Figure III.18.d). Notons qu'il est également possible de réaliser des motifs en « demi-teintes<sup>2</sup> », comme le montre la photographie de gauche de la Figure III.18.c. Les différents niveaux de gris (ou de rouge dans notre cas) de ce motif représentant un œil sont obtenus par modulation de la taille et de l'espacement des points.

<sup>1</sup> Caractérisé par l'angle ou la distance minimal(e) qui doit séparer deux points contigus pour qu'ils soient correctement discernés par un système optique.

<sup>2</sup> Technique de reprographie permettant d'obtenir l'illusion de niveaux de gris à partir d'une impression discrète de points noirs. Les différents niveaux sont obtenus en modulant la taille, l'espacement ou la forme des points.

## III.5. Caractérisations de la photoluminescence des assemblages

Cette partie détaille les caractérisations de photoluminescence effectuées sur les assemblages de NCx de CdSe/CdS. En particulier, nous abordons l'intensité du signal d'émission en fonction de la hauteur d'assemblage ainsi que la photo-stabilité des assemblages de NCx.

### III.5.1. Le banc optique

Dans le cadre de ces travaux, un banc optique dédié à la caractérisation de la photoluminescence des assemblages de NCx de CdSe/CdS a été mis en place. Le choix des éléments optiques, leur montage ainsi que leurs réglages ont été effectués par Delphine Lagarde, ingénieure de recherche CNRS au sein de l'équipe Optoélectronique Quantique de notre laboratoire. Le schéma du montage expérimental est illustré en Figure III.19.

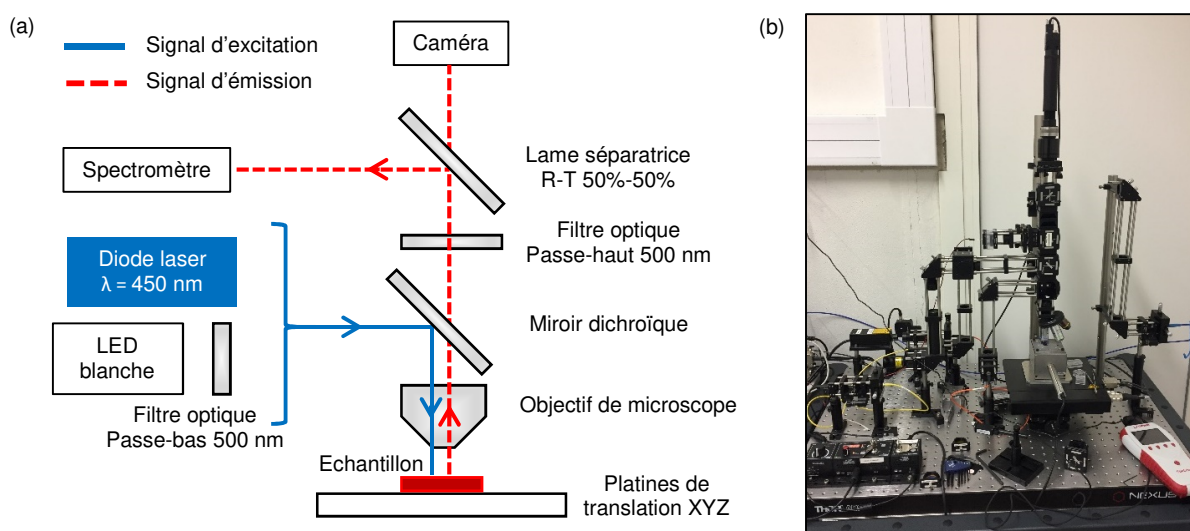


Figure III.19 : (a) Schéma et (b) photographie du banc optique dédié à la caractérisation des assemblages de nanocristaux de CdSe/CdS.

Ce banc expérimental est composé de deux sources d'excitations : la première, une diode laser continue de 40 mW couplée à une fibre optique et émettant à 450 nm, permet de réaliser des mesures avec un contrôle fin de la puissance lumineuse et de la taille du spot d'excitation. La seconde source d'excitation est, elle, utilisée pour reproduire les conditions d'utilisations réelles des marqueurs (*i.e.* excitation par le flash d'un smartphone). Elle est composée d'un ensemble de LEDs blanches – dont le spectre d'émission est proche de celui des LEDs équipant les smartphones – et est équipée d'un filtre dichroïque « passe-bas » d'une longueur d'onde de coupure de 500 nm. Différents atténuateurs, d'un facteur 10 à 1000, peuvent être montés sur le trajet optique de la source excitatrice pour contrôler la puissance lumineuse reçue par l'échantillon. Le signal émis par les assemblages de NCx est collecté par un spectromètre (modèle : Maya 2000 Pro, société : Ocean Optics) au travers d'un objectif de microscope optique à champ clair de grandissement x10, x20 ou x50. Un filtre dichroïque « passe-haut » d'une longueur d'onde de coupure de 500 nm est positionné sur le trajet optique du signal d'émission des NCx pour couper la réflexion du laser à 450 nm. Une

troisième source lumineuse, une LED rouge défocalisée, permet de visualiser *via* une caméra CCD<sup>1</sup>, la surface des assemblages par microscopie optique pour se positionner avant les caractérisations. La taille du spot laser focalisé en surface de l'échantillon, au travers de l'objectif x50, mesure  $\sim 2 \mu\text{m}$ . Un programme dédié (créé sous LabView) assure le pilotage du banc : collection de données de la caméra et du spectromètre et contrôle de la platine XYZ motorisée sur laquelle est positionné l'échantillon.

### III.5.2. Cartographie d'intensité de photoluminescence

Nous avons réalisé la cartographie de l'intensité de photoluminescence d'assemblages 3D de NCx de CdSe/CdS d'environ 70 nm de hauteur. L'excitation optique était assurée par la diode laser ( $\lambda = 450 \text{ nm}$ ) focalisée sur la surface de l'échantillon (spot de  $2 \mu\text{m}$  de diamètre). Pour ces mesures, présentées en Figure III.20, l'intégrale du pic d'émission à 620 nm était calculée et enregistrée toutes les secondes pendant que l'échantillon se déplaçait à vitesse constante ( $0,5 \mu\text{m/s}$ ) sous l'objectif du microscope. Les intensités de photoluminescence mesurées révèlent un signal émis par les motifs  $\sim 40$  fois supérieur à l'intensité émise hors-motifs, garantissant la sélectivité du signal de photoluminescence. De même, la définition du motif est assurée par la corrélation des sections de l'intensité de photoluminescence et du profil topographique de l'assemblage de NCx.

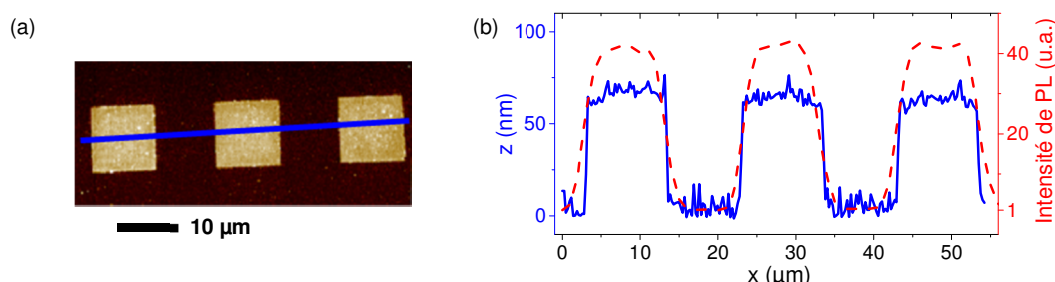


Figure III.20 : (a) Image de topographie par AFM d'assemblages de NCx de CdSe/CdS. (b) Comparaison des sections, effectuées le long d'un axe identique, de topographie par AFM (ligne pleine) et d'intensité de photoluminescence normalisée par la valeur en dehors des motifs (ligne en pointillés).

### III.5.3. Intensité en fonction de la hauteur d'assemblage

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'évolution de l'intensité de l'émission de photoluminescence en fonction de la hauteur d'assemblage de nanocristaux de CdSe/CdS. Dans le but d'orienter les développements futurs des marqueurs, nous avons souhaité vérifier si l'augmentation de la hauteur d'assemblage de NCx, au-delà des hauteurs actuellement accessibles par e- $\mu$ CP, présente un intérêt en termes d'intensité de photoluminescence ou s'il existe une limite/saturation. Pour des hauteurs inférieures à 100 nm, les assemblages ont été réalisés par nanoxérographie par AFM et e- $\mu$ CP, en revanche, pour atteindre des hauteurs plus importantes, nous avons utilisé le montage décrit en section II.3.4.4 permettant d'injecter des charges *via* un fil de cuivre dans des couches plus épaisses de PMMA. Nous avons réalisé différentes lignes de charges de plusieurs centaines de  $\mu\text{m}$  de long pour des largeurs de  $5 \pm 1,5 \mu\text{m}$  dans des couches de 400 nm de PMMA permettant d'obtenir des valeurs de potentiel de surface comprises entre +5 et

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

+17 V. Rappelons que pour des potentiels de surface supérieurs à 10 V (valeur de saturation de la mesure par KFM), nous avons réalisé les mesures à l'aide du mode HV-KFM (*High-Voltage KFM*), impliquant une incertitude de mesure sensiblement plus importante que la mesure par KFM classique (cf. section II.3.3). L'étape de développement des nanocristaux a été effectuée dans des suspensions colloïdales de concentration  $\sim 3 \cdot 10^{13}$  NCx/mL, pendant 30 s. La hauteur des assemblages a été mesurée par topographie par AFM. Les résultats sont présentés en Figure III.21. Pour des valeurs  $V_{charges}$  de  $\sim 17$  V, nous avons mesuré une hauteur d'assemblage de NCx de  $280 \pm 30$  nm, soit près de 3 fois plus que la hauteur maximale accessible par e- $\mu$ CP.

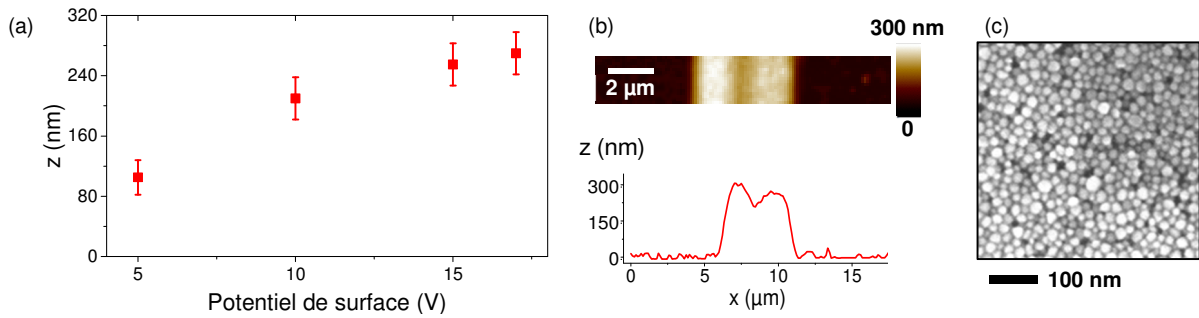


Figure III.21 : (a) Evolution de la hauteur d'assemblage de NCx de CdSe/CdS avec le potentiel de surface des motifs de charges. (b) Topographie par AFM d'une ligne d'assemblage sur un potentiel de surface de  $\sim 15$  V et (c) image de microscopie électronique à balayage des NCx assemblés.

Nous avons ainsi pu effectuer des caractérisations du signal de photoluminescence en fonction de la hauteur d'assemblage pour des hauteurs allant jusqu'à 400 nm. Ce travail a été réalisé avec l'aide de Mathias Charconnet, stagiaire de Master (2<sup>ème</sup> année). Pour ces mesures, nous avons utilisé la diode laser comme source d'excitation. Afin d'obtenir des résultats comparatifs, nous avons systématiquement réalisé des motifs d'assemblage de NCx dont les dimensions étaient supérieures aux dimensions du spot laser et fixé les paramètres expérimentaux : le temps d'intégration du spectromètre, la puissance d'alimentation du laser et la taille de spot sont restés inchangés. Les résultats sont illustrés sur la Figure III.22.

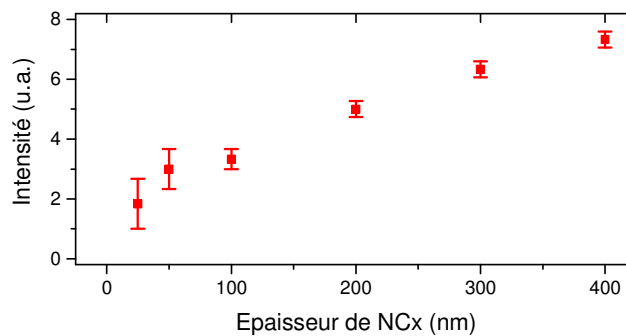


Figure III.22 : Evolution de l'intensité normalisée de photoluminescence émise par des assemblages 3D de NCx de CdSe/CdS en fonction de la hauteur assemblée.

Les intensités rapportées sont calculées par intégration du pic d'émission à 620 nm et normalisées par la valeur la plus basse obtenue dans le cas d'un assemblage monocouche. Notons que dans ce cas, la densité surfacique d'assemblage de NCx peut être variable, générant une certaine dispersion des valeurs mesurées d'intensité de photoluminescence. Nous pouvons observer une dépendance quasi-linéaire de l'intensité de photoluminescence émise avec la hauteur des



assemblages. Ainsi, dans cette gamme de hauteurs, nous ne constatons pas de phénomènes conséquents d'écrantage des couches inférieures de nanocristaux par les couches supérieures. Ce résultat confirme la possibilité d'augmenter l'intensité de photoluminescence de nos marqueurs en réalisant des assemblages plus épais, typiquement de plusieurs centaines de nm de hauteur. Ceci est notamment possible grâce à une forte injection de charges conduisant à des potentiels de surface supérieurs à 10 V. Si de telles valeurs ne sont pas encore accessibles par le protocole d'e- $\mu$ CP que nous avons élaboré, les différents leviers identifiés aux cours des chapitres précédents nous permettent d'orienter les développements futurs du protocole. En particulier, des travaux (présentés au chapitre IV) ont été menés en fin de thèse visant à optimiser les timbres pour permettre de telles injections de charges.

### III.5.4. Stabilité du signal

Le montage et le réglage du banc optique étant intervenu en fin de ces travaux de thèse, nous avons pu vérifier la stabilité du signal émis par les assemblages de nanocristaux sur une période de seulement deux mois au cours de laquelle aucune diminution de l'intensité n'a été constatée. En outre, bien que non-quantifiée, la luminescence d'assemblages de NCx, réalisés il y a plus d'un an et stockés à l'air ambiant, est toujours conséquente.

D'autre part, en vue d'une utilisation de ces assemblées de NCx en tant que marqueurs anti-contrefaçon, il est indispensable que le signal émis par ces assemblées soit stable sous excitation lumineuse. Pour caractériser cette photo-stabilité, nous avons utilisé la source d'excitation composée de LEDs blanches filtrées (passe-bas 500 nm) d'intensité modulable. Nous avons ajusté la puissance lumineuse du faisceau collimaté de la source, avant sa focalisation par l'objectif de microscope, de façon à reproduire une puissance surfacique d'éclairage à 450 nm de 100 W/m<sup>2</sup> (soit 5 à 10 fois supérieure à celle d'une LED de smartphone filtrée). Pour cela, le diamètre du spot lumineux sur la surface de l'échantillon a été fixé à 50  $\mu$ m (soit une surface de  $\sim$ 1960  $\mu$ m<sup>2</sup>) et la puissance surfacique du faisceau collimaté maintenue à 200 nW pendant les mesures. Les résultats des essais de photo-stabilité, sur une durée de 25 heures, sont présentés en Figure III.23.

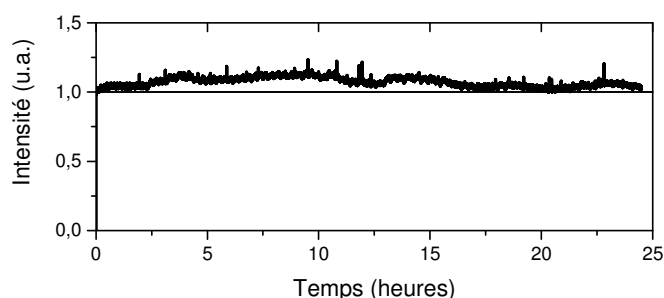


Figure III.23 : Evolution de l'intensité normalisée de photoluminescence émise par des assemblages 3D de NCx de CdSe/CdS en fonction du temps sous une excitation continue de  $\sim$ 100 W/m<sup>2</sup>.

Aucune diminution significative de l'intensité émise n'est constatée après plus de 25 heures d'excitation continue, soit l'équivalent d'environ 15000 cycles de lecture en considérant une durée d'excitation de 6 secondes. De plus, la position du pic d'émission reste inchangée. Ces résultats nous confortent dans notre choix des nanocristaux de CdSe/CdS comme briques élémentaires photoluminescentes. Conformément aux observations rapportées dans la littérature, l'épaisseur de

plusieurs nm de la coquille de CdS semble assurer une isolation suffisante des porteurs de charges responsables de la photoluminescence par rapport à leur environnement. Dans nos conditions d'excitation, nous n'observons ainsi aucun phénomène d'extinction de photoluminescence.

## III.6. Intégration à un document

Pour l'intégration des marqueurs à des documents, la stratégie adoptée consiste à placer les marqueurs au sein même de cartes thermoplastiques, un support de plus en plus utilisé pour les documents d'identité. La fabrication de ces cartes est généralement réalisée par pressage à chaud d'empilements de films polymères. L'idée directrice est alors de positionner le marqueur sur un de ces films<sup>1</sup> de sorte qu'après le pressage à chaud, le marqueur soit incorporé à la carte thermoplastique. De cette manière, nous limitons à la fois les risques toxicologiques liés au cadmium pour l'utilisateur, mais également les risques de retrait puis repositionnement du marqueur par un contrefacteur/faussaire. Ce type d'intégration se déroule en trois étapes : d'abord, les assemblées de nanocristaux sont encapsulées afin d'assurer le maintien géométrique des motifs durant la deuxième étape de transfert depuis leur substrat de fabrication vers un substrat de destination (*i.e.* un film polymère). La dernière étape consiste à utiliser ces substrats « marqués » pour la fabrication de documents sous la forme de cartes thermoplastiques.

### III.6.1. Encapsulation des assemblages de nanocristaux

Nous avons décidé d'emprisonner les nanocristaux de CdSe/CdS, juste après leur assemblage sur les motifs de charges, au sein d'une couche mince polymère déposée par *spin-coating* (Figure III.24). Nous avons sélectionné le polycarbonate (PC), dont la résistance chimique face aux solvants usuels est meilleure que celle du PMMA, et présentant une excellente transmission optique à 450 nm et à 620 nm (>90% pour un film de 300 μm d'épaisseur ; type Makrolon, société : Bayer).

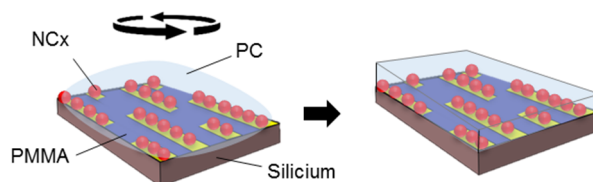


Figure III.24 : (a) Schéma de l'encapsulation des marqueurs par une couche de polycarbonate déposée par *spin-coating*.

Pour que le dépôt d'un tel polymère soit faisable par *spin-coating*, il est nécessaire de dissoudre les granules de PC (Sigma-Aldrich) dans un solvant ne dégradant pas la couche mince de PMMA supportant les assemblages de NCx. Néanmoins, le PC ayant été choisi notamment pour une résistance chimique plus importante que celle du PMMA, nous n'avons pas trouvé de solvant totalement « sélectif » permettant de solvater le PC mais pas le PMMA. Nous avons donc réalisé des essais dynamiques de solvation d'une couche mince de PMMA et finalement opté pour un mélange de solvants THF<sup>2</sup>-toluène (en rapport 1:3), qui peut être déposé en surface de la couche de PMMA sans la dissoudre pendant une trentaine de secondes. Une couche de PC d'une épaisseur

<sup>1</sup> Le marqueur est positionné sur la face intérieure du film supérieur de l'empilement ou sur la face supérieure du second film.

<sup>2</sup> Tétrahydrofurane.



typique de 100 nm est donc déposée par *spin-coating* d'une solution de PC à 25 g/L, en prenant soin de minimiser le temps entre le dépôt de la solution sur l'échantillon et le démarrage de la rotation du *spin-coater* (typiquement de l'ordre de la dizaine de secondes) sous peine d'altérer irrémédiablement les marqueurs. Nous avons évalué l'impact de l'adjonction d'une telle couche d'encapsulation sur la stabilité du signal de photoluminescence des NCx. La Figure III.25 montre l'évolution de l'intensité de photoluminescence des marqueurs après dépôt de la couche de PC, sous excitation optique d'une puissance de 100 W/m<sup>2</sup> assurée par des LED blanches filtrées (« passe-bas » 500 nm), enregistrée sur une période de 25 heures. Dans ces conditions d'excitation, l'intensité d'émission varie dans le temps de  $\pm 20\%$  autour de l'intensité initiale d'émission et nous n'avons observé aucun déplacement spectral du pic d'émission. Ces variations sont légèrement plus importantes qu'en l'absence de couche de polycarbonate, en partie attribuable à une intensité absolue plus faible (due aux taux cumulés d'absorption du PC à 450 nm et 620 nm) dans le cas des NCx encapsulés. Toutefois ces variations restent acceptables pour l'application visée.

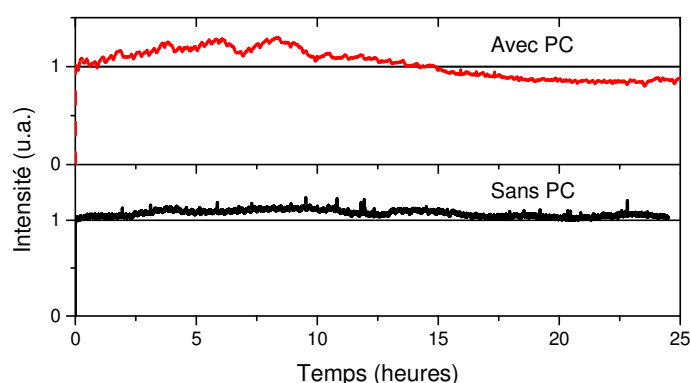


Figure III.25 : Evolution de l'intensité de photoluminescence des marqueurs avant et après dépôt d'une couche mince de polycarbonate, sous excitation optique d'une puissance de 100 W/m<sup>2</sup>.

### III.6.2. Transfert de substrat

Pour intégrer les marqueurs développés à des documents, ou autre produit, il est nécessaire de les transférer depuis leur substrat de fabrication vers le substrat de destination. De plus, les marqueurs étant fabriqués par centaines ou milliers par substrat de silicium, il convient de les séparer les uns des autres par une étape de découpe. Pour cela, il est nécessaire de les transférer vers un substrat « provisoire » qui pourra ensuite être découpé puisqu'il n'est pas envisageable économiquement de découper les wafers de silicium ; ces derniers peuvent ainsi être nettoyés et réutilisés. L'objectif est donc de permettre le décollement des couches minces polymères (PMMA et PC) qui emprisonnent de part et d'autre les nanocristaux de CdSe/CdS, sans altérer la définition des motifs. Cette problématique est abordée dans la littérature scientifique, en particulier pour le transfert de feuilles de graphène depuis leur substrat de fabrication vers un substrat plus adapté aux caractérisations optiques et/ou électriques. Une des stratégies les plus répandues dans ce domaine est l'encapsulation des feuilles de graphène dans une couche polymère puis le décollement de cette couche par attaque basique de l'oxyde en surface du substrat de silicium [48,49]. En nous inspirant de ces techniques, nous avons développé un protocole de transfert, schématisé en Figure III.26, utilisant une couche mince sacrificielle d'un polymère hydrosoluble, le PVA<sup>1</sup>. Pendant l'étape de

<sup>1</sup> Poly(alcool vinylique).

préparation des échantillons, une couche de 10 nm de PVA est déposée par *spin-coating* entre le PMMA et le substrat de silicium. La résistance du PVA aux solvants organiques lui permet de ne pas être dissoute lors des dépôts de PMMA et de PC. Notons que, concernant l'injection de charges, aucune différence de potentiel de surface n'a été constatée après e- $\mu$ CP entre un échantillon constitué d'une couche de 100 nm de PMMA et un autre constitué d'un empilement PVA/PMMA (d'épaisseurs respectives de 10 et 100 nm). Ceci est très certainement attribuable à la faible épaisseur de PVA déposée devant celle du PMMA.

Après assemblage des NCx sur les motifs de charges et encapsulation dans le polycarbonate, un film de PDMS (épaisseur de  $\sim 200 \mu\text{m}$ ) est collé à la surface de PC par l'intermédiaire d'une couche adhésive. Nous avons sélectionné un adhésif acrylique (Optically Clear 8211, 3M) de 25  $\mu\text{m}$  d'épaisseur de type « transfert », c'est-à-dire une couche d'adhésif comprise entre deux films amovibles, présentant d'excellentes propriétés de transparence dans la gamme du visible (transmissions supérieures à 99% pour des longueurs d'onde de 450 et 620 nm) ainsi qu'une forte adhésion avec le PC et le PMMA. Le substrat de silicium est ensuite séparé du PMMA par dissolution de la couche de PVA dans un bain d'eau chauffé à 75°C et soumis aux ultra-sons. L'étape de décollement dure une dizaine de secondes pour un échantillon de  $\sim 5 \text{ cm}^2$ . Ce protocole s'est avéré fonctionnel pour des wafers de dimensions allant jusqu'à 4 pouces de diamètre ; dans ce cas, le temps d'immersion nécessaire est compris entre 30 et 45 secondes.

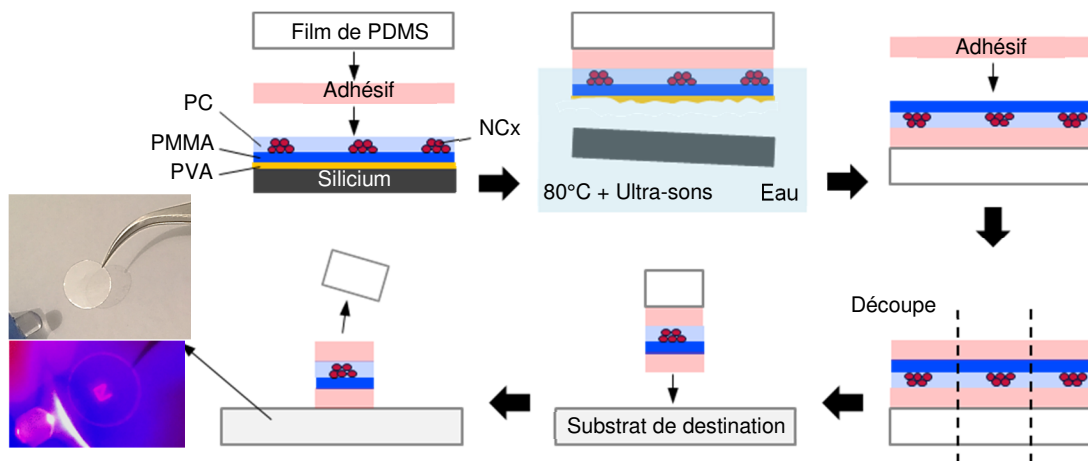


Figure III.26 : Représentation schématique du protocole de transfert de substrat.

Une fois les marqueurs séparés de leur substrat de silicium et transférés sur le film de PDMS, une seconde couche d'adhésif de 25  $\mu\text{m}$  d'épaisseur est déposée en surface du PMMA, puis l'ensemble est découpé en marqueurs unitaires. Nous avons réalisé des essais sur un équipement de découpe laser CO<sub>2</sub> (équipement : Epilog Helix,  $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$ , 35 W, société : Epilog Laser). L'optimisation des paramètres a permis une vitesse de découpe de 150 mm/s : soit 22 secondes pour découper 576 marqueurs de 3 x 3 mm répartis sur zone carrée de 7 cm de côté. Après découpe, le côté adhésif de l'empilement est positionné sur le substrat de destination (le film polymère constituant le futur document) et le film de PDMS retiré. Ceci est rendu possible par la faible accroche du PDMS avec la couche d'adhésif *Optically Clear*, suffisante pour supporter les marqueurs pendant l'étape de transfert mais assez faible pour permettre le retrait du film de PDMS sans détérioration des marqueurs. Il convient de préciser que la faible épaisseur de l'adhésif et

l'absence de film de support le rend extrêmement fragile à la manipulation, assurant la quasi-impossibilité de retirer le marqueur une fois collé sur un substrat de forte affinité d'adhésion.

### III.6.3. Intégrations des marqueurs au sein de cartes plastiques

Une fois le marqueur transféré sur un film polymère, ce dernier peut ensuite être utilisé pour la fabrication d'un document sous forme de carte thermoplastique. Nous avons pu réaliser des essais d'intégration de marqueurs au sein de cartes en PC, PVC et PET<sup>1</sup> fabriquées par les entreprises ISRA, fabricant français de cartes plastiques, ainsi que SELP et Arjowiggins Security, deux acteurs industriels du domaine de la fabrication de documents sécurisés. Si les procédés de fabrication des cartes ne nous ont pas tous été communiqués précisément, nous savons que dans le cas du PC, les films sont pressés à 2000 kPa sous une température de 180°C pendant une vingtaine de minutes. Pour autant, les assemblages de NCx de CdSe/CdS sont restés photoluminescents et la définition des motifs des marqueurs est restée intacte après intégration. Bien que nous ne l'ayons pas quantifié, nous n'avons généralement constaté qu'une légère diminution de l'intensité lumineuse émise par les marqueurs après les étapes de fabrication des cartes. Cette diminution de l'intensité du signal est notamment attribuable à l'absorption et à la diffusion du (des) film(s) polymère(s) recouvrant le marqueur (type et épaisseur de polymère, état de surface, utilisation de colles, etc.). La Figure III.27 présente un exemple d'intégration de marqueur photoluminescent au sein d'un certificat d'obtention de diplôme (carte PVC) fabriqué dans le cadre d'une commande de l'INSA de Toulouse.

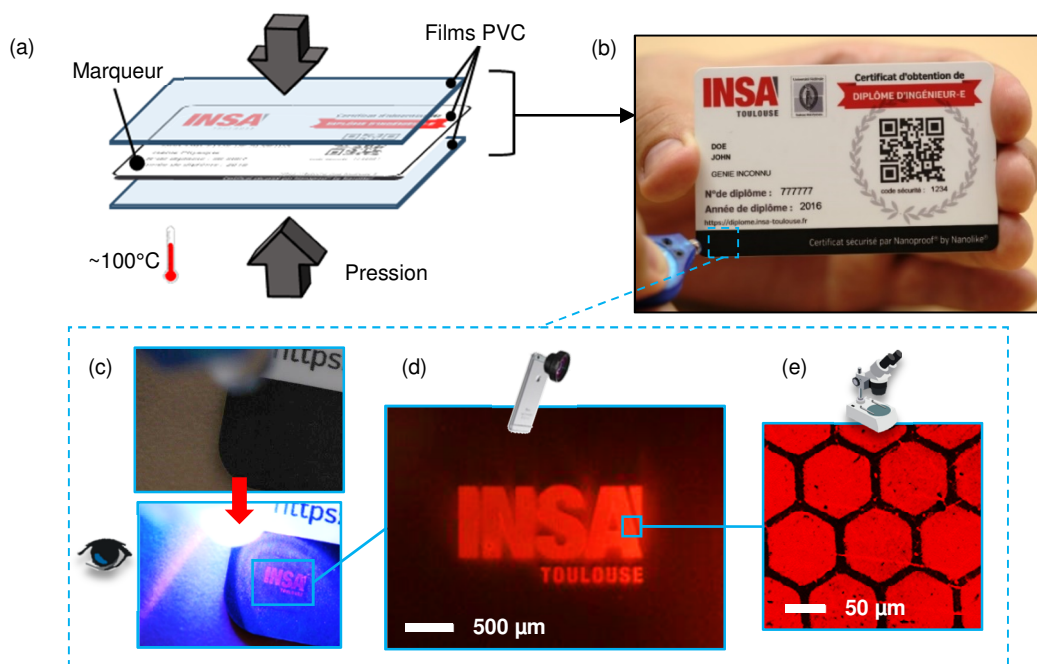


Figure III.27 : (a) Représentation schématique de l'intégration d'un marqueur à base de NCx de CdSe/CdS au cours du procédé de fabrication d'une carte en PVC ; et (b) photographie d'une carte en PVC intégrant un marqueur.

(Encadré) Illustration de différents niveaux de visualisation des marqueurs : (c) photographies avant et pendant excitation optique *via* une LED portable ; (d) photographie réalisée à l'aide d'un smartphone équipé d'une lentille grossissante x20 ; (e) image de microscopie optique en fluorescence d'une zone de motifs.

<sup>1</sup> Polyéthylène téréphtalate.

## III.7. Conclusion

Au cours de ces travaux, nous avons démontré la possibilité de fabriquer des marqueurs photoluminescents dont l'excitation optique et la visualisation sont réalisables à l'aide d'un système de lecture basé sur un smartphone. Ces marqueurs, aux dimensions globales de l'ordre du mm et comportant des motifs micrométriques, ont été réalisés par assemblage 3D de nanocristaux de CdSe/CdS par nanoxérogaphie. Les nanocristaux photoluminescents, émettant à 620 nm avec un rendement quantique mesuré (dans l'hexane) de ~60%, ont été synthétisés de façon à favoriser un mécanisme d'assemblage 3D gouverné par les forces diélectrophorétiques, notamment en limitant la quantité de ligands libres et en maximisant le diamètre des nanocristaux ( $\varnothing \sim 25\text{nm}$ ). En ajustant certains leviers expérimentaux, comme le temps de développement dans la suspension colloïdale ou sa concentration en NCx, nous avons été en mesure de réaliser des assemblages de 60 à 100 nm de hauteur, denses et sélectifs de NCx de CdSe/CdS sur des motifs de charges réalisés par e- $\mu$ CP de dimensions et géométries variées. Ces assemblages 3D de NCx produisent une émission de photoluminescence intense et stable pendant plus de 15000 cycles de lecture sous une excitation optique équivalant à 10 fois celle d'un flash de smartphone à 450 nm.

En outre, nous avons développé un protocole de transfert des marqueurs vers un substrat de destination, consistant à utiliser une couche sacrificielle hydrosoluble pour permettre la séparation du substrat de fabrication en silicium. Ce protocole a permis de transférer des marqueurs sur des films polymères qui ont ensuite été utilisés pour la production de cartes thermoplastiques par des fabricants industriels. Nous avons ainsi validé l'intégration non-destructive des marqueurs photoluminescents au sein de documents en PET, PC ou encore PVC, sans aucune modification des procédés industriels de fabrication.

L'ensemble de ces travaux a permis de lever certains verrous et de fiabiliser le procédé de fabrication des marqueurs. La technologie a ainsi atteint un niveau de maturité, estimé entre 6 et 7 sur l'échelle TRL (*Technology readiness level*), suffisant pour que l'entreprise Nanolike initie des investissements techniques et commerciaux. Une première ligne de production, dite ligne « pilote », a ainsi été mise en place, et a permis d'honorer des premières commandes en petites série, telles que la fabrication de certificats sécurisés d'obtention de diplôme pour l'INSA de Toulouse.

Il reste, néanmoins, des développements à apporter. En particulier, le module de lecture dédié restant à développer devra comprendre des filtres optiques, très certainement à bas coût, risquant de diminuer la puissance d'excitation et donc la photoluminescence émise par les marqueurs. Il conviendrait alors de travailler sur l'augmentation du signal de photoluminescence, par exemple en augmentant la hauteur d'assemblage de NCx sur les motifs de charge. Par ailleurs, il serait intéressant de s'affranchir totalement du cadmium dans les marqueurs en travaillant avec d'autres types de nanoparticules photoluminescentes composées de matériaux moins nocifs et plus répandus tels que l'indium, le cuivre, l'argent, le soufre ou encore le phosphore.

## III.8. Bibliographie

- 1 Rapport Annuel 2012, Police judiciaire fédérale, Direction criminalité économique et financière, p. 55, Belgique.
- 2 Wang, X. *et al.* (1997) General expressions for dielectrophoretic force and electrorotational torque derived using the Maxwell stress tensor method. *J. Electrostat.* 39, 277–295
- 3 Stern, O. (1924) Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht. *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.* 30, 508–516
- 4 Kirby, B.J. and Hasselbrink, E.F. (2004) Zeta potential of microfluidic substrates: 1. Theory, experimental techniques, and effects on separations. *Electrophoresis* 25, 187–202
- 5 Sangeetha, N.M. *et al.* (2013) 3D assembly of upconverting NaYF<sub>4</sub> nanocrystals by AFM nanoxerography: creation of anti-counterfeiting microtags. *Nanoscale* 5, 9587
- 6 Moutet, P. (2014) , Assemblage dirigé de nanoparticules colloïdales par nanoxérographie : développement et application à la réalisation de marquages sécurisés. , Toulouse, INSA
- 7 Moutet, P. *et al.* (2014) Dynamics of Dielectrophoretic-Force-Directed Assembly of NaYF<sub>4</sub> Colloidal Nanocrystals into Tunable Multilayered Micropatterns. *J. Phys. Chem. Lett.* 5, 2988–2993
- 8 Knorr, N. *et al.* (2010) Surface-potential decay of biased-probe contact-charged amorphous polymer films. *J. Appl. Phys.* 107, 54106
- 9 Ressler, L. and Le Nader, V. (2008) Electrostatic nanopatterning of PMMA by AFM charge writing for directed nano-assembly. *Nanotechnology* 19, 135301
- 10 Palleau, E. (2011) , Assemblage électrostatique dirigé de nanoparticules colloïdales sur des surfaces par nanoxérographie par microscopie à force atomique. , Toulouse, INSA
- 11 Spinicelli, P. *et al.* (2009) Bright and Grey States in CdSe-CdS Nanocrystals Exhibiting Strongly Reduced Blinking. *Phys. Rev. Lett.* 102,
- 12 Resch-Genger, U. *et al.* (2008) Quantum dots versus organic dyes as fluorescent labels. *Nat. Methods* 5, 763–775
- 13 Fontes, A. *et al.* (2012) Quantum Dots in Biomedical Research. In *Biomedical Engineering - Technical Applications in Medicine* (Hudak, R., ed), InTech
- 14 Chan, W.C. *et al.* (2002) Luminescent quantum dots for multiplexed biological detection and imaging. *Curr. Opin. Biotechnol.* 13, 40–46
- 15 Alivisatos, A.P. *et al.* (2005) Quantum Dots as Cellular Probes. *Annu. Rev. Biomed. Eng.* 7, 55–76
- 16 Jaiswal, J.K. and Simon, S.M. (2004) Potentials and pitfalls of fluorescent quantum dots for biological imaging. *Trends Cell Biol.* 14, 497–504
- 17 Kapoor, V. *et al.* (2009) Quantum dots thermal stability improves simultaneous phenotype-specific telomere length measurement by FISH-flow cytometry. *J. Immunol. Methods* 344, 6–14
- 18 Schmid, I. *et al.* (2002) Simultaneous flow cytometric analysis of two cell surface markers, telomere length, and DNA content. *Cytometry* 49, 96–105
- 19 Hu, M.Z. and Zhu, T. (2015) Semiconductor Nanocrystal Quantum Dot Synthesis Approaches Towards Large-Scale Industrial Production for Energy Applications. *Nanoscale Res. Lett.* 10,
- 20 Wu, X. *et al.* (2002) Immunofluorescent labeling of cancer marker Her2 and other cellular targets with semiconductor quantum dots. *Nat. Biotechnol.* 21, 41–46
- 21 Manna, L. *et al.* (2000) Synthesis of soluble and processable rod-, arrow-, teardrop-, and tetrapod-shaped CdSe nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* 122, 12700–12706
- 22 Peng, X. *et al.* (2000) Shape control of CdSe nanocrystals. *Nature* 404, 59
- 23 Murray, C.B. *et al.* (1993) Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. *J. Am. Chem. Soc.* 115, 8706–8715
- 24 Kuno, M. *et al.* (1997) The band edge luminescence of surface modified CdSe nanocrystallites: Probing the luminescing state. *J. Chem. Phys.* 106, 9869–9882
- 25 Reiss, P. *et al.* (2009) Core/shell semiconductor nanocrystals. *small* 5, 154–168

- 26 Hines, M.A. and Guyot-Sionnest, P. (1996) Synthesis and characterization of strongly luminescing ZnS-capped CdSe nanocrystals. *J. Phys. Chem.* 100, 468–471
- 27 Ebenstein, Y. *et al.* (2002) Fluorescence quantum yield of CdSe/ZnS nanocrystals investigated by correlated atomic-force and single-particle fluorescence microscopy. *Appl. Phys. Lett.* 80, 4033–4035
- 28 Duan, H. *et al.* (2013) High quantum-yield CdSe(x)S(1-x)/ZnS core/shell quantum dots for warm white light-emitting diodes with good color rendering. *Nanotechnology* 24, 285201
- 29 Tang, J. and Marcus, R.A. (2005) Mechanisms of fluorescence blinking in semiconductor nanocrystal quantum dots. *J. Chem. Phys.* 123, 54704
- 30 Verberk, R. *et al.* (2002) Simple model for the power-law blinking of single semiconductor nanocrystals. *Phys. Rev. B* 66,
- 31 Kuno, M. *et al.* (2001) “On”/“off” fluorescence intermittency of single semiconductor quantum dots. *J. Chem. Phys.* 115, 1028–1040
- 32 Nirmal, M. *et al.* (1996) Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals. *Nature* 383, 802–804
- 33 Brokmann, X. *et al.* (2004) Colloidal CdSe/ZnS quantum dots as single-photon sources. *New J. Phys.* 6, 99–99
- 34 Klimov, V.I. (2000) Quantization of Multiparticle Auger Rates in Semiconductor Quantum Dots. *Science* 287, 1011–1013
- 35 Chen, O. *et al.* (2013) Compact high-quality CdSe–CdS core–shell nanocrystals with narrow emission linewidths and suppressed blinking. *Nat. Mater.* 12, 445–451
- 36 Brokmann, X. *et al.* (2003) Statistical Aging and Nonergodicity in the Fluorescence of Single Nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.* 90,
- 37 Mahler, B. *et al.* (2008) Towards non-blinking colloidal quantum dots. *Nat. Mater.* 7, 659–664
- 38 Chen, Y. *et al.* (2008) “Giant” Multishell CdSe Nanocrystal Quantum Dots with Suppressed Blinking. *J. Am. Chem. Soc.* 130, 5026–5027
- 39 Ghosh, Y. *et al.* (2012) New Insights into the Complexities of Shell Growth and the Strong Influence of Particle Volume in Nonblinking “Giant” Core/Shell Nanocrystal Quantum Dots. *J. Am. Chem. Soc.* 134, 9634–9643
- 40 Vela, J. *et al.* (2010) Effect of shell thickness and composition on blinking suppression and the blinking mechanism in “giant” CdSe/CdS nanocrystal quantum dots. *J. Biophotonics* 3, 706–717
- 41 García-Santamaría, F. *et al.* (2009) Suppressed Auger Recombination in “Giant” Nanocrystals Boosts Optical Gain Performance. *Nano Lett.* 9, 3482–3488
- 42 Piryatinski, A. *et al.* (2007) Effect of Quantum and Dielectric Confinement on the Exciton–Exciton Interaction Energy in Type II Core/Shell Semiconductor Nanocrystals. *Nano Lett.* 7, 108–115
- 43 Brovelli, S. *et al.* (2011) Nano-engineered electron–hole exchange interaction controls exciton dynamics in core–shell semiconductor nanocrystals. *Nat. Commun.* 2, 280
- 44 Lauwerys, R.R. (2000) *Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles*, Masson.
- 45 Directive 2011/65/UE du Parlement européen et du Conseil du 8 juin 2011 relative à la limitation de l’utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques, J.O.U.E du 1 juillet 2011, L174/88
- 46 Directive 2008/98/CE du Parlement européen et du Conseil du 19 novembre 2008 relative aux déchets, J.O.U.E du 22 novembre 2008, L312/3
- 47 Cassette, E. *et al.* (2012) Colloidal CdSe/CdS Dot-in-Plate Nanocrystals with 2D-Polarized Emission. *ACS Nano* 6, 6741–6750
- 48 Reina, A. *et al.* (2008) Transferring and Identification of Single- and Few-Layer Graphene on Arbitrary Substrates. *J. Phys. Chem. C* 112, 17741–17744
- 49 Jiao, L. *et al.* (2008) Creation of Nanostructures with Poly(methyl methacrylate)-Mediated Nanotransfer Printing. *J. Am. Chem. Soc.* 130, 12612–12613

# Chapitre IV : Perspectives

---

<b>IV.1. Vers un nouveau type de timbres pour l'e-<math>\mu</math>CP .....</b>	<b>131</b>
IV.1.1. Quelle architecture ? .....	131
IV.1.1.1. Un timbre sans métallisation .....	131
IV.1.1.2. Un timbre sans PDMS .....	133
IV.1.2. Fabrication .....	134
IV.1.2.1. Structuration .....	134
IV.1.2.2. Métallisation .....	136
IV.1.3. Mise en œuvre du timbre à l'e- $\mu$ CP .....	137
IV.1.4. Résultats .....	138
IV.1.4.1. Polyvalence géométrique .....	138
IV.1.4.2. Longévité du timbre .....	139
IV.1.4.3. Performances d'injection de charges .....	141
IV.1.5. Bilan .....	142
<b>IV.2. Vers des nano-objets plus luminescents .....</b>	<b>144</b>
IV.2.1. Principe de couplage entre émetteur photoluminescent et résonance plasmon .....	144
IV.2.1.1. Résonance plasmon de surface localisée .....	144
IV.2.1.2. Photoluminescence d'un émetteur dans un milieu homogène .....	145
IV.2.1.1. Interactions plasmon-exciton .....	146
IV.2.2. Choix des matériaux et dimensions du système .....	148
IV.2.2.1. Stratégie d'exaltation .....	148
IV.2.2.2. Les outils de calcul utilisés .....	148
IV.2.2.3. Le cœur métallique .....	150
IV.2.2.4. La coquille diélectrique .....	151
IV.2.3. Exaltation théorique de la photoluminescence .....	151
IV.2.3.1. Paramètres de simulation FDTD .....	152
IV.2.3.2. Modification du taux d'excitation optique .....	153
IV.2.3.3. Modification du rendement quantique apparent .....	154
IV.2.3.4. Modification du taux de photoluminescence .....	155
IV.2.4. Synthèse chimique .....	157
IV.2.4.1. Synthèse des nanoparticules cœur-coquille Ag/SiO <sub>2</sub> .....	158
IV.2.4.2. Greffage des nanocristaux de CdSe/CdS .....	159
IV.2.5. Assemblage par nanoxérographie .....	161
IV.2.6. Bilan .....	162
<b>IV.3. Conclusion .....</b>	<b>163</b>
<b>IV.4. Bibliographie .....</b>	<b>165</b>



Grâce aux travaux présentés dans les chapitres précédents, nous sommes désormais capables de fabriquer en petites séries, des marqueurs photoluminescents destinés à la lutte anti-contrefaçon et dont la lecture, conformément à nos objectifs initiaux, peut être assurée par un système basé sur un smartphone. Forts des résultats obtenus, nous avons souhaité pousser un peu plus loin certains axes de développement au cours des derniers mois de thèse. En particulier, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et la fabrication d'une nouvelle architecture de timbres conducteurs pour l'e- $\mu$ CP plus adaptée à notre application. L'objectif de ce travail est d'augmenter la capacité de production, et d'en réduire les coûts, en concevant des timbres plus simples à fabriquer mais aussi plus résistants et performants.

Nous avons également consacré des travaux plus prospectifs à la conception de nouvelles briques élémentaires photoluminescentes. L'idée est, ici, d'obtenir un signal de photoluminescence des marqueurs suffisamment intense pour une lecture par smartphone, non plus en travaillant sur l'assemblage de nano-objets dont la synthèse est adaptée de la littérature, comme c'est le cas des nanocristaux de CdSe/CdS, mais en travaillant sur le développement de nouveaux nano-objets. Plus particulièrement, nous avons étudié le phénomène de couplage entre un émetteur photoluminescent et une structure à résonance plasmon, pouvant permettre une exaltation du signal de photoluminescence. Ainsi, pour initier ces travaux, nous avons réalisé des simulations électromagnétiques permettant d'établir un design adapté de nano-objets photoluminescents puis nous avons amorcé les travaux de synthèse et d'assemblage de tels nano-objets.

## IV.1. Vers un nouveau type de timbres pour l'e- $\mu$ CP

Au cours de cette thèse, nous avons optimisé les timbres PDMS/Or afin d'en exploiter au mieux les atouts en e- $\mu$ CP. Nous avons, en effet, montré que ce type de timbres était en mesure de satisfaire les besoins de production à court terme, par exemple au travers de la réalisation de centaines de marqueurs pour la sécurisation de certificats d'obtention de diplôme pour l'INSA de Toulouse. Cependant, nous avons également mis en évidence quelques limitations dont nous n'avons pas pu nous affranchir totalement. Parmi elles, citons le coût important qu'implique la métallisation par pulvérisation par faisceau d'ions, par rapport à une évaporation thermique par exemple, ainsi que la relative fragilité du timbre qui n'est généralement plus fonctionnel après une cinquantaine d'utilisations. A ceci s'ajoute des restrictions en matière de géométrie des motifs, nécessitant une étape chronophage de design spécifique (subdivision des motifs et ajout de plots anti-affaissement) qui, de plus, ne contourne que partiellement ces restrictions.

Ces limitations nous ont amené à considérer que le timbre PDMS/Or devait, à terme, être remplacé afin d'être en mesure d'assumer des cadences de production industrielle tout en minimisant les coûts. C'est pourquoi, nous avons proposé une nouvelle architecture de timbre afin de le rendre plus résistant et plus performant. Cette partie porte, dans un premier temps, sur la sélection d'une architecture adéquate et du protocole de fabrication associé que nous avons mis en place. Dans un second temps, nous avons utilisé ces nouveaux timbres en e- $\mu$ CP et mis en avant les améliorations qu'ils apportent par rapport aux timbres PDMS/Or.

### IV.1.1. Quelle architecture ?

L'architecture PDMS/Or repose sur un concept de la « *soft-lithography* », c'est-à-dire l'emploi d'un timbre, moule ou masque suffisamment souple pour faciliter la mise en contact intime et conforme avec un substrat ; parmi ces matériaux « souples », le PDMS est un des plus utilisés. Néanmoins nous avons pu constater que sa métallisation n'est pas triviale et il est nécessaire d'apporter une certaine énergie pour compenser la faible adhésion de l'or sur le PDMS, induisant d'importantes contraintes mécaniques (cf. section II.2.2). D'autre part, les déformations provoquées par la métallisation et l'utilisation du timbre détériorent la couche d'or impactant directement la qualité de l'injection de charges. Nous avons ainsi cherché à modifier cette architecture, soit en s'affranchissant complètement de l'étape de métallisation, soit en effectuant la métallisation sur un autre matériau que le PDMS.

#### IV.1.1.1. Un timbre sans métallisation

Nous avons envisagé de supprimer totalement la couche mince d'or, ce qui signifie structurer un matériau déjà conducteur. Deux pistes potentielles ont émergé : la réalisation d'un timbre en PDMS composite, rendu conducteur par l'adjonction de particules métalliques ou carbonées, et la réalisation d'un timbre intégralement métallique.

L'élaboration d'un timbre en PDMS composite se heurte à quelques verrous pour être adaptée à la technique d'e- $\mu$ CP. Puisque nous réalisons des injections sur des zones pouvant mesurer seulement quelques micromètres, il est nécessaire que les particules conductrices présentent des dimensions inférieures pour permettre une réplique fidèle des motifs du timbre.

Ainsi, les candidats potentiels sont les nano-objets métalliques ou carbonés. Leur ajout à une matrice polymère élastomère telle que le PDMS altère l'état de surface et complexifie la mise en forme du timbre : cela engendre une augmentation significative de la viscosité du mélange non-réticulé et de l'accroche avec le master après réticulation. Ces problèmes sont d'autant plus importants que la concentration en nano-objets conducteurs au sein de la matrice est élevée. Larmagnac *et al.* ont récemment réalisé des structures d'un composite « PDMS/nanoparticules d'argent » présentant une conductivité tolérable pour notre application (de l'ordre de la centaine de siemens par mètre) mais n'ont été en mesure de produire que des structures de dimensions supérieures à une centaine de micromètres, notamment à cause de la forte concentration en nanoparticules d'argent, d'environ 20 % volumique [1], soit ~72 % massique. Dans ce domaine, l'utilisation de nanotubes de carbones (NTCs) permet de réduire cette fraction massique grâce à leur facteur de forme élevé. Baumann *et al.* ont fabriqué un composite « PDMS/NTCs » [2] avec une fraction massique en NTCs de 1,3 % et une conductivité mesurée d'environ 100 S/m mais n'ont pas proposé de méthode de structuration. En effet, même pour les composites à base de NTCs, la viscosité du mélange thermodurcissable avant réticulation augmente drastiquement avec la concentration : l'équipe de Bauhofer *et al.* a montré que la viscosité d'un polymère époxyde, initialement autour de 20 Pa.s (celle du PDMS est de ~3,5 Pa.s), passe à plus de 1000 Pa.s lorsque des NTCs sont ajoutés à hauteur de 1% massique [3]. De plus, des étapes complexes, telles que la fonctionnalisation des NTCs, et des équipements spécifiques sont nécessaires pour les disperser uniformément au sein de la matrice polymère [4,5] ; d'autant que les NTCs distribués commercialement sont généralement sous la forme d'agglomérats. Enfin, outre les difficultés de structuration, les propriétés mécaniques du composite sont également impactées et ce dernier devient plus rigide et fragile [2,5,6] : Sahoo *et al.* ont montré que la contrainte à rupture et le module d'Young d'un composite « Polyuréthane/NTCs (10 % massique) » augmentent respectivement de 150 % et 500 % par rapport au polyuréthane initial [6]. Nous avons ainsi écarté la possibilité d'un timbre composite à base de nano-objets conducteurs, que nous avons jugée trop complexe pour le temps imparti et avec un risque d'échec important.

Concernant la fabrication d'un timbre intégralement métallique, il existe des méthodes dans la littérature pour structurer un métal comme la micro-impression d'aluminium [7] mais limitées en résolution avec des structures minimales de plusieurs centaines de micromètres. Par ailleurs, elles demandent un équipement conséquent – pour appliquer des forces de plusieurs milliers de newtons sous une température de plusieurs centaines de degrés Celsius – ainsi que des traitements spécifiques du master (dépôt de couches céramiques par exemple) et n'ont donc pas été expérimentées.

Afin de faciliter la structuration, il est possible d'utiliser un alliage métallique à bas point de fusion. Par exemple, une équipe de recherche a liquéfié un alliage constitué de plomb, bismuth, étain et cadmium (référence : *CerroBend*, fabricant : CS Alloy) – dont le point de fusion est de 73°C et la conductivité électrique de  $\sim 2 \cdot 10^6$  S/m – puis l'a moulé sur un master en PDMS [8]. La mise en forme d'un tel alliage ne nécessite qu'une étuve sous vide et un master en PDMS, et nous avons donc été en mesure de tester cette solution. Toutefois en pratique, il s'avère que la raideur des timbres obtenus est trop importante pour permettre une mise en contact conforme avec le substrat, et d'autant plus sur des surfaces de plusieurs cm<sup>2</sup>. Il en résulte des points de pression élevée lors de

la mise en contact et une détérioration de la couche mince de PMMA, rédhibitoires dans notre cas puisqu'aucune injection de charges n'a pu être effectuée.

#### IV.1.1.2. Un timbre sans PDMS

Nous avons donc conservé l'étape de métallisation mais nous nous sommes orientés vers d'autres matériaux que le PDMS, avec l'objectif de limiter les déformations du timbre, accroître l'adhésion de l'or et minimiser les contraintes d'origine thermique occasionnées par la métallisation. Nous avons donc sélectionné des matériaux présentant un plus grand module d'Young, une meilleure affinité avec l'or et un coefficient d'expansion thermique plus faible. Nous avons présumé que la combinaison de ces éléments permettrait d'accroître la durée d'utilisation du timbre, d'éviter son affaissement et autres limitations de géométrie, et de réaliser la métallisation par évaporation thermique. Nous avons opté pour des matériaux polymères, en films de plusieurs dizaines de micromètres d'épaisseur afin de conserver une faible raideur nécessaire à la conformation du timbre sur de grandes surfaces.

##### i. Timbres thermodurcissables métallisés

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux mélanges thermodurcissables, comme le PDMS, afin de conserver la méthode de mise en forme. Lim *et al.* ont par exemple rapporté l'utilisation de timbres en polyuréthane acrylate métallisés pour l'e- $\mu$ CP, bien qu'aucun détail supplémentaire ne soit fourni sur la fabrication du timbre [9]. En dehors de l'e- $\mu$ CP, un groupe de recherche a proposé une formulation, dite de « *hard-PDMS* » [10], pour répondre aux problèmes d'instabilités mécaniques dans le cadre de techniques de *soft-lithography* et ainsi permettre d'améliorer la résolution des structures. S'il présente bien un module d'Young plus élevé ( $\sim 9$  MPa contre  $\sim 2$  MPa pour le PDMS standard<sup>1</sup>), son coefficient d'expansion thermique ( $\sim 450$  ppm/ $^{\circ}$ C) est en revanche encore plus important que celui du PDMS standard ( $\sim 300$  ppm/ $^{\circ}$ C), de même que sa complexité et son coût de préparation. Nous nous sommes alors plutôt tournés vers des mélanges thermodurcissables disponibles commercialement, principalement les polyuréthanes et polymères époxydes ; nous avons écarté les formulations à base de monomères fluorés en raison de leur coût élevé. Pour les quelques thermodurcissables testés, nous avons rencontré des difficultés de retrait des timbres après réticulation (arrachements au niveau du timbre et/ou du master ; visibles sur l'image de microscopie de la surface d'un timbre polyuréthane : Figure IV.1.b).

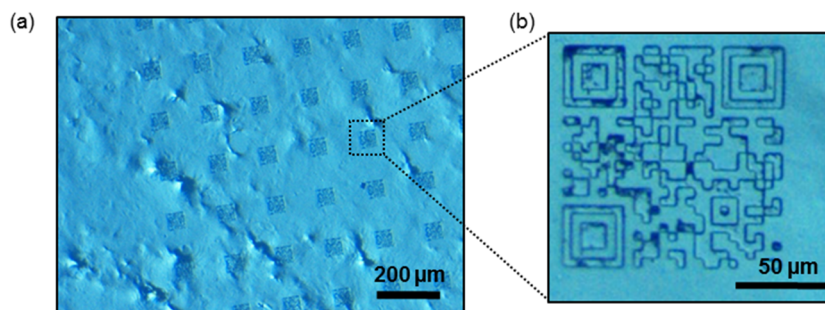


Figure IV.1 : Images de microscopie optique en champ clair de la surface d'un polyuréthane microstructuré à partir d'un master en PDMS.

<sup>1</sup> Référence : Sylgard 184, fabricant : Dow Corning.

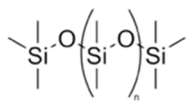
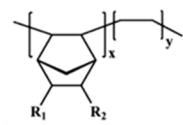
Il n'a ainsi pas été possible d'utiliser un master en silicium et SU-8. Nous avons alors employé un master en PDMS, mais malgré cela, l'accroche est souvent restée trop importante. Ceci est notamment causé par les propriétés d'adhésion de ce type de polymères, couramment utilisés pour la confection de colles. De plus, il est fréquent que ces formulations commerciales présentent un mauvais état de surface comme on peut le voir sur la Figure IV.1.a : l'image de microscopie optique de la surface structurée d'un thermodurcissable polyuréthane (référence : Bi-composants EL116, fabricant : Robnor).

## ii. Timbres thermoplastiques métallisés

Nous nous sommes finalement focalisés sur l'utilisation de films thermoplastiques pour la fabrication des timbres, présentant l'avantage d'un large panel de matériaux disponibles. S'il n'est alors plus possible de couler un mélange sur un master puis de le réticuler, il existe plusieurs techniques de nano- micro structuration, dont celles issues de la *soft-lithography*, permettant une structuration à bas coût et sur des surfaces de plusieurs centimètres carrés. Citons par exemple les travaux de Cavallini *et al.* qui ont utilisé un DVD commercial, comportant des motifs micro-nanométriques en polycarbonate, qu'ils ont métallisé pour faire office de timbre d'e- $\mu$ CP [11].

Nous avons sélectionné le COC (référence : TOPAS 8007, fabricant : Advanced Polymers) un Copolymère Cyclo-Oléfine, issu de la copolymérisation du norbornène et de l'éthylène. Ce matériau possède notamment un module d'Young de 2600 MPa, une énergie de surface de  $\sim 30$  mJ/m<sup>2</sup> à 20°C et un coefficient d'expansion thermique de  $\sim 60$  ppm/°C.

Tableau IV.1 : Comparaison de différentes caractéristiques du PDMS et du COC

	PDMS (Sylgard 184)	COC (Topas 8007)
Structure moléculaire		
Catégorie	Elastomère thermodurcissable	Copolymère thermoplastique
T <sub>g</sub> (°C)	- 125	+ 78
Coefficient d'expansion thermique (ppm/°C)	300	60
Module d'Young (MPa)	2	2600
Elongation à rupture (%)	150	4,5
Energie de surface à 20°C (mJ/m <sup>2</sup> )	20	30

Nous avons choisi ce matériau, en guise de preuve de concept mais d'autres thermoplastiques dont les propriétés correspondent à notre cahier des charges pourraient être utilisés, avec des ajustements du protocole de fabrication décrit ci-dessous.

## IV.1.2. Fabrication

### IV.1.2.1. Structuration

Pour réaliser la structuration du COC, nous avons sélectionné une technique de *soft-lithography* dite de Lithographie à Forces Capillaires, ou CFL [12]. Cette technique permet la nano- micro-structuration de films thermoplastiques sur de larges surfaces et présente l'avantage

d'une mise en œuvre très simple, nécessitant peu de matériel. La technique consiste à utiliser un thermoplastique à l'état visqueux pour remplir, par capillarité, des nano- microcavités d'un moule en PDMS : ce moule – dont la méthode de fabrication est identique à celle des timbres en PDMS illustrée en section II.2.1 – est positionné sur le film à structurer, puis le tout est chauffé à plusieurs dizaines de degrés au-dessus de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du thermoplastique pour le faire passer d'un état vitreux à un état visqueux. A mesure que la température augmente au-delà de ce changement d'état, la viscosité du polymère diminue et ce dernier va fluer le long des parois de PDMS par les forces de capillarité pour finalement remplir les cavités du moule (Figure IV.2). La conformité du contact est assurée par les propriétés du PDMS qui, de plus, présente une bonne perméabilité à l'air permettant l'évacuation de celui piégé dans les cavités.

Le COC s'avère être un bon candidat à la CFL puisque sa température de transition vitreuse est relativement basse ( $78^\circ\text{C}$ ) et que sa structure amorphe facilite la baisse de viscosité.

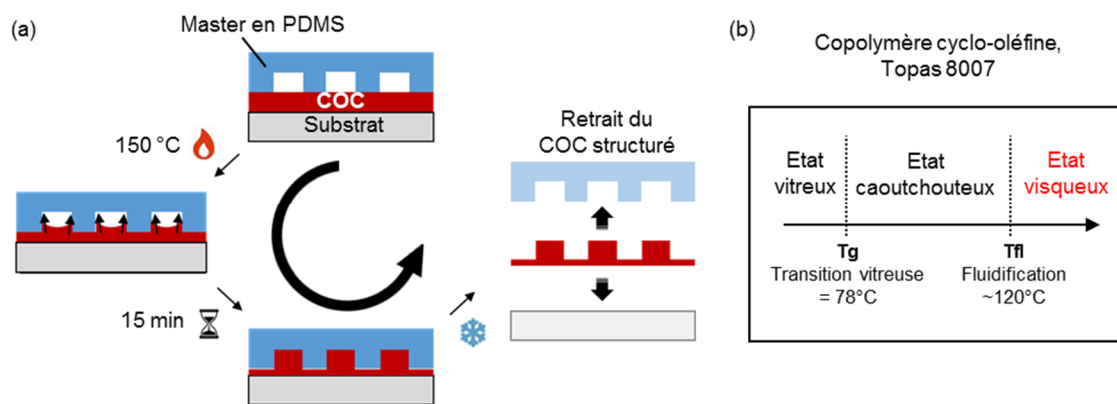


Figure IV.2 : (a) Principe de la lithographie par forces capillaires. (b) Diagramme d'état du COC Topas 8007 en fonction de la température.

Nous avons réalisé la structuration de films d'une épaisseur de  $100\ \mu\text{m}$ , à une température de  $150^\circ\text{C}$  pendant  $15\text{ min}$  sous une légère pression ( $2\text{ kPa}$  assurant le maintien en position du moule). Ceci a été effectué au moyen d'un bâti de nano-impression (équipement : CNI, société : NIL Technology ApS) permettant de chauffer une plaque céramique et d'appliquer une pression pneumatique au travers d'une membrane en Téflon. Le timbre en COC est ensuite retiré du moule à température ambiante. L'emploi d'un moule en PDMS facilite le démoulage et évite les risques d'arrachement. Nous avons réalisé des structures de  $3,5\ \mu\text{m}$  de hauteur, soit dans la même gamme que la hauteur des motifs des timbres PDMS (cf. section II.2.1). Dans ce cas, nous avons été en mesure de fabriquer des motifs de formes variées et de dimensions allant de quelques micromètres à plusieurs centaines. Néanmoins, pour des motifs présentant des dimensions de plusieurs centaines de micromètres dans toutes les directions du plan, nous avons rencontré des irrégularités de structuration, *i.e.* des cavités du moule non remplies. Ceci est dû à une masse trop importante de COC à déplacer par rapport à la longueur du périmètre du ménisque où s'exercent les forces de capillarités, de la même façon qu'il existe une hauteur maximale d'ascension capillaire d'un liquide mouillant dans un tube en fonction du diamètre du tube (hauteur exprimée par la loi de Jurin) [13]. En réduisant la hauteur des structures à  $500\text{ nm}$ , nous avons pu réaliser des structures de plusieurs centaines de micromètres de dimensions latérales, sans limitations apparentes de géométrie (cf. Figure IV.3). Dans ce cas, la fabrication des moules en PDMS est obtenue à partir de masters eux-

mêmes fabriqués par photolithographie d'une résine photosensible « positive<sup>1</sup> » (référence : S1805, fabricant : Shipley).

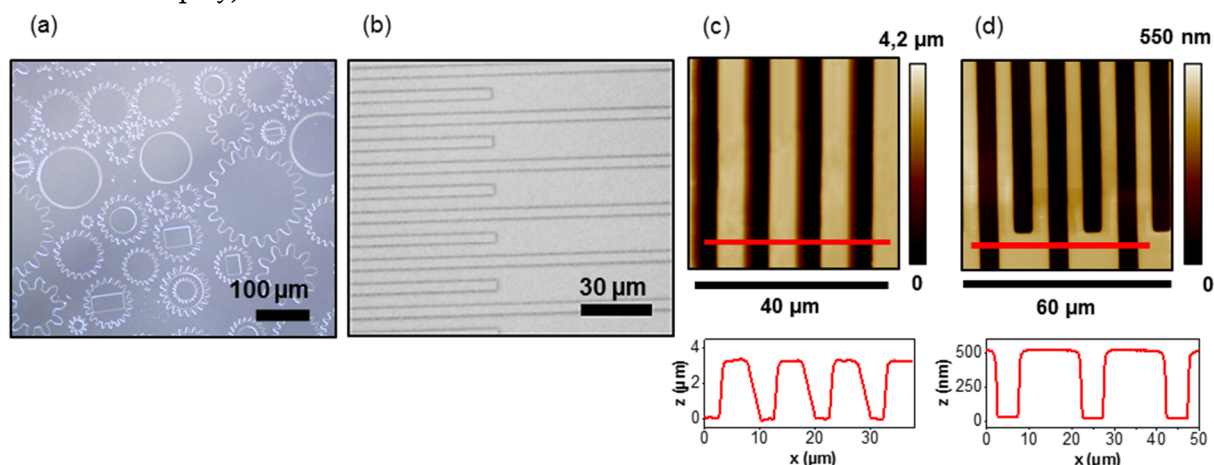


Figure IV.3 : Images de microscopie optique (a) en champ sombre et (b) en champ clair de la surface d'un film de COC après structuration par CFL (hauteur des motifs 500 nm). Topographies par AFM et sections associées de motifs en COC de (c) 3,5 μm et (d) 500 nm de hauteur.

#### IV.1.2.2. Métallisation

Le cahier des charges de la métallisation est identique à celui présenté en section II.2.2.1 : une accroche satisfaisante de la couche d'or, sans déformation des motifs et pour un coût minimal. Dans le cas de notre protocole de métallisation du PDMS, l'utilisation de la pulvérisation par faisceau d'ions permet une accroche satisfaisante de la couche d'or, cependant ce procédé est, par rapport à d'autres comme l'évaporation par effet Joule, coûteux en utilisation/maintenance et limité en cadence. De plus, les déformations en sortie de métallisation impliquent une étape supplémentaire de design pour conserver un aspect lisse en surface des motifs.

Le COC ayant été sélectionné pour ses propriétés adaptées à la métallisation, nous espérons ici réduire le coût et l'effort de fabrication par rapport à la métallisation du PDMS, tout en conservant une bonne accroche de l'or et des motifs non déformés. Dans cette optique, nous avons effectué des essais de métallisation *via* un bâti d'évaporation par effet Joule. Nous avons effectué le dépôt d'une couche d'or de 50 nm d'épaisseur à une vitesse de 3 Å.s<sup>-1</sup> sous une pression de 5.10<sup>-5</sup> mbar, sans couche d'accroche préalable ou autre traitement « d'activation ». Pour autant l'adhésion de l'or sur le COC est satisfaisante puisque aucun arrachement n'est constaté suite au *peel test* (même protocole qu'en section II.2.2.3). De plus après métallisation, la surface des motifs ainsi que les parois verticales sont exemptes de fissure ou déformation de surface, et ce pour diverses formes et dimensions, comme nous le confirment les images de microscopie optique et électronique à balayage en Figure IV.4. Ce constat est extrêmement encourageant puisque ce protocole de métallisation remplit toutes les conditions de notre cahier des charges. La prochaine étape est alors de vérifier si ce nouveau type de timbres est adaptable à la technique d'e-μCP et à la production de nos marqueurs.

<sup>1</sup> Les zones insolées deviennent solubles au développeur et inversement.



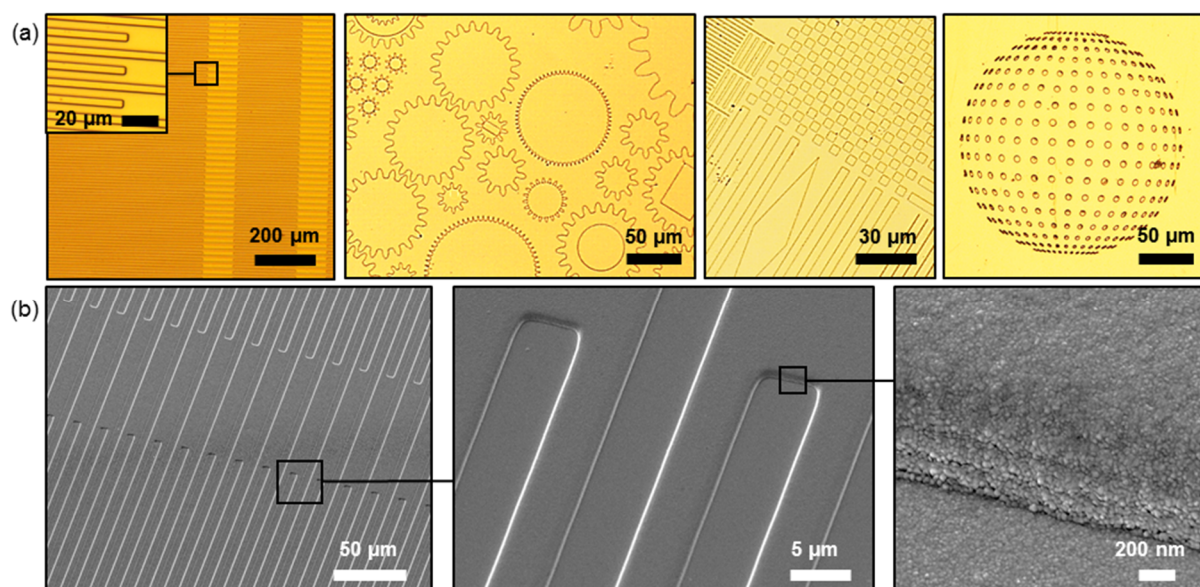


Figure IV.4 : Surface de structures en COC après évaporation par effet Joule de 50 nm d'or : (a) Images de microscopie optique en champ clair et (b) images de microscopie électronique à balayage de motifs de 500 nm de hauteur.

### IV.1.3. Mise en œuvre du timbre à l'e- $\mu$ CP

Les timbres étant plus rigides, la pression nécessaire pour amener un contact intime entre le PMMA et la surface des motifs n'est pas atteignable avec notre banc d'e- $\mu$ CP (cf. section II.1.2). En effet, malgré l'ajout d'une semelle magnétique fortement chargée en poudre de fer (75% massique) en face arrière du timbre, la pression maximale atteinte (de l'ordre de dizaines de kPa) reste insuffisante. Ainsi, nous avons modifié le bâti de nano-impression CNI pour qu'il puisse être utilisé en e- $\mu$ CP en ajoutant des reports de contacts électriques (pour le timbre et le substrat) et des sorties vers un générateur de tension. Ce bâti permet l'application d'une pression pneumatique allant jusqu'à 400 kPa. Afin d'investiguer la conformité du contact nous avons effectué des injections de charges à différentes pressions et réalisé l'assemblage de nanocristaux de CdSe/CdS sur les motifs de charges pour observer rapidement et sur des grandes surfaces les zones d'injection effective.

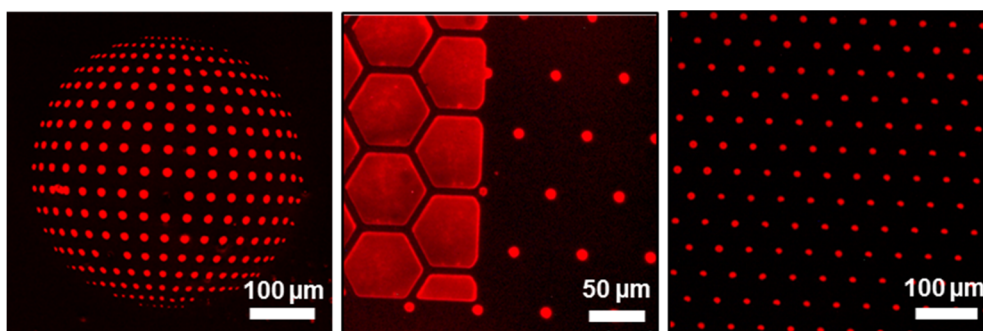


Figure IV.5 : Images de microscopie en fluorescence d'assemblages de NCx de CdSe/CdS après injection de charges *via* des timbres COC/Or.

Pour une pression de 400 kPa, l'injection de charges est assurée sur environ 80 à 90% de la surface pour les timbres utilisés de quelques centimètres carrés. L'application d'une pression plus élevée pourrait certainement améliorer la conformité du contact mais nous n'en n'avons pas eu la

possibilité puisque nous avons travaillé à la pression maximum disponible sur le réseau du bâtiment dans lequel est installé l'équipement. Nous avons donc fixé la pression pneumatique 400 kPa pour la suite des essais réalisés avec ce nouveau type de timbres. A cette pression, le timbre ne génère aucune dégradation significative de la surface du PMMA comme le révèle la cartographie par AFM effectuée suite à la mise en contact et l'injection de charges (Figure IV.6).

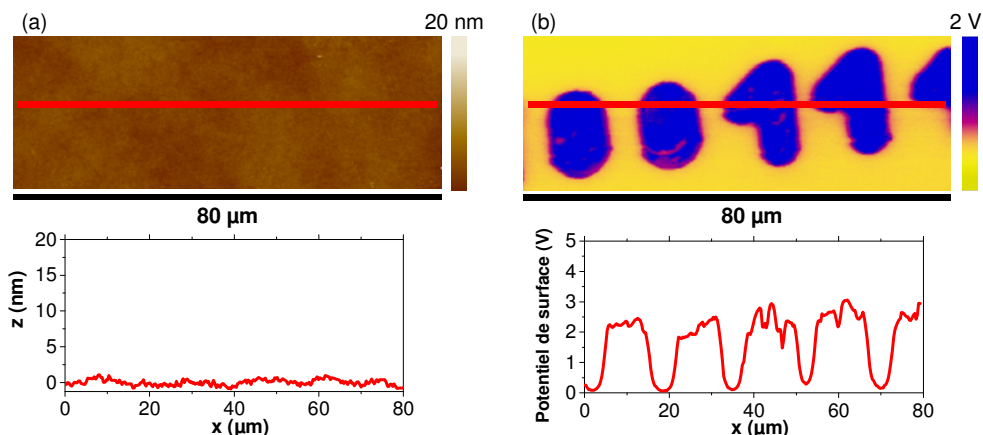


Figure IV.6 : (a) Topographie par AFM et section associée de la surface du PMMA après e- $\mu$ CP. (b) Cartographie par AM-KFM et section associée du potentiel électrique de surface de la même zone.

## IV.1.4. Résultats

### IV.1.4.1. Polyvalence géométrique

L'absence de déformations en surface en sortie de métallisation (Figure IV.4) permet d'ores et déjà de confirmer que l'on se libère des limitations de géométrie des motifs observées dans le cas du PDMS. Il n'est effectivement plus nécessaire de subdiviser les « grands » motifs pour empêcher la formation de vaguelettes à leur surface (typiquement, distance entre 2 bords de motifs  $> \sim 100 \mu\text{m}$ ). De plus, il est désormais possible de réaliser des formes géométriques irréalisables avec des timbres PDMS/Or : polygones concaves et dimensions continues sur plusieurs centaines de micromètres (Figure IV.7).

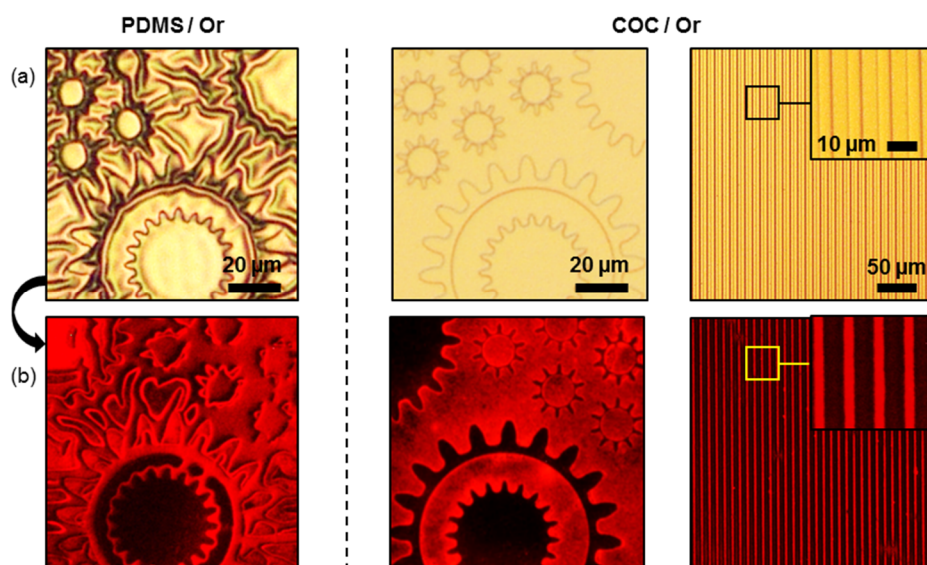


Figure IV.7 : (a) Images de microscopie optique de la surface de timbres (à gauche) PDMS/Or et (à droite) COC/Or. (b) Images de microscopie en fluorescence des assemblages correspondants de NCx de CdSe/CdS.

En outre, l'utilisation d'un timbre en COC permet également de s'affranchir du problème d'affaissement de la base, aussi bien dans le cas des timbres de  $3,5\ \mu\text{m}$  de hauteurs de motif que ceux de  $500\ \text{nm}$ . En effet, l'utilisation d'un matériau avec un plus grand module d'Young assure la stabilité mécanique des structures, malgré l'application d'une pression de  $400\ \text{kPa}$ , soit 200 fois celle minimum à appliquer aux timbres PDMS/Or.

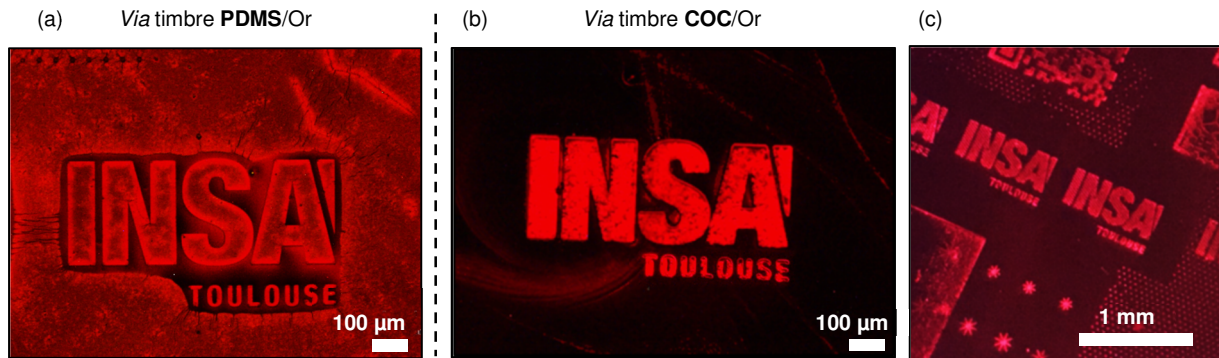


Figure IV.8 : Images de microscopie en fluorescence de l'assemblage de NCx après injection de charges (a) *via* un timbre PDMS/Or, (b) *via* un timbre COC/Or. (c) Photographie d'un assemblage de NCx après injection de charges via un timbre COC/Or réalisée à l'aide d'un smartphone équipé d'une lentille grossissante (l'excitation optique est assurée par une LED bleue portative).

Aucun affaissement n'est observé sur les images de microscopie en fluorescence (Figure IV.8) d'assemblages de NCx, pour des dimensions semblables à celles où l'on observait un affaissement des timbres PDMS/Or, mais également pour des dimensions plus importantes, de l'ordre du millimètre (Figure IV.8.c). Il n'est donc plus nécessaire d'ajouter des motifs « anti-affaissement » tels que ceux décrits en section II.2.4.1.

#### IV.1.4.2. Longévité du timbre

Un autre intérêt potentiel d'utiliser un timbre plus rigide est le fait de minimiser les déformations de celui-ci, et donc les dégradations qu'elles engendrent. Néanmoins, un timbre plus rigide implique une pression plus élevée appliquée au timbre pendant l'injection, ainsi nous avons évalué expérimentalement la durée d'utilisation d'un timbre COC/Or : nous lui avons fait subir 1000 « cycles d'utilisation » consistant en l'application d'une pression de  $400\ \text{kPa}$  pendant une dizaine de secondes, puis le retour à pression atmosphérique. Nous avons effectué l'injection de charges puis l'assemblage de NCx de CdSe/CdS sur les motifs de charges pour la première utilisation et la millième. Les conditions d'e- $\mu\text{CP}$  ont été les suivantes : pression pneumatique de  $400\ \text{kPa}$  et polarisation du timbre pendant 20 s à un potentiel de  $+30\ \text{V}$ .

Les images de microscopie optique en champ clair de la surface du timbre (Figure IV.9 a et b) ne montrent que des signes mineurs de dégradation au terme des 1000 cycles d'utilisation. Surtout, les images de microscopie optique en fluorescence de la surface de PMMA, après assemblage de NCx de CdSe/CdS (Figure IV.9 c et d) indiquent une injection de charges toujours effective, soit une longévité au moins 20 fois supérieure à celle des timbres PDMS/Or. Ces résultats s'expliquent notamment par des déformations bien plus faibles des structures lors de la mise en contact, minimisant ainsi la formation de défauts et cassures au sein de la couche d'or, permettant de conserver une continuité électrique.



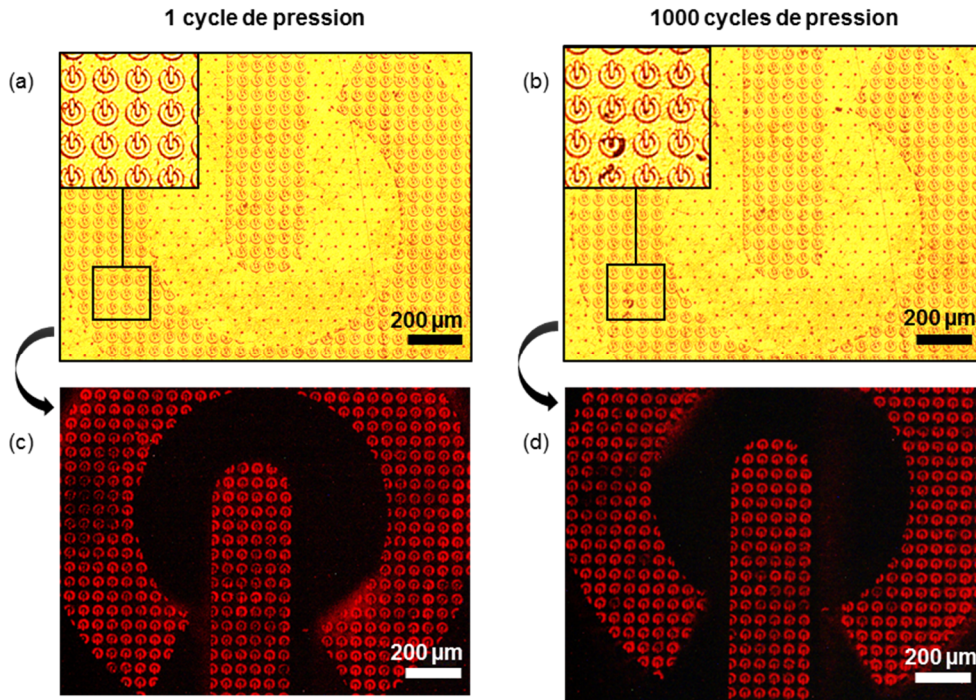


Figure IV.9 : Images de microscopie optique en champ clair de la surface d'un timbre COC/Or après (a) 1 et (b) 1000 utilisations et (c,d) les images de microscopie en fluorescence des assemblages correspondants de NCx de CdSe/CdS.

Pour estimer l'ordre de grandeur des déformations subies par les structures en COC lors de l'application d'une pression normale à la surface des motifs, il est possible d'utiliser la loi de Hooke (Équation IV.1) sous sa forme simplifiée, qui stipule que la déformation élastique d'un matériau est une fonction linéaire des contraintes appliquées. Cette forme simplifiée n'est applicable que pour des petites déformations comprises dans la phase élastique du matériau, considérée comme linéaire et réversible. Notons que nous avons considéré seulement les propriétés mécaniques du COC.

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad \text{Équation IV.1}$$

Avec  $\sigma$  la contrainte (Pa),  $E$  le module d'Young (Pa) et  $\varepsilon$  l'allongement relatif (sans unité). Afin d'estimer la valeur de la contrainte exercée sur les motifs  $\sigma_{\text{Motifs}}$ , nous avons divisé la pression appliquée en face arrière du timbre, égale à 400 kPa, par le taux de remplissage surfacique moyen des motifs. La plupart des timbres réalisés au cours de ces travaux présente un taux de remplissage surfacique autour de 40 %, ainsi la pression exercée sur les motifs est d'environ 1 MPa. Le module d'Young du COC étant de 2600 MPa, nous obtenons une compression verticale des motifs en COC aux alentours de 0,038 %. Pour comparaison, nous avons effectué ce même calcul pour nos timbres PDMS/Or (en ne considérant que les propriétés mécaniques du PDMS) soumis à une pression globale de 2 kPa et, dans ce cas, la déformation est estimée à 0,25 %. Pour atteindre une telle déformation avec des structures en COC, il serait nécessaire d'appliquer une pression de 2500 kPa en face arrière du timbre. Les probabilités de fissuration de la couche d'or supportée par le COC sont donc moindres que dans le cas du PDMS : d'une part, les déformations du COC s'éloignent des valeurs d'élongation à rupture de l'or seul ( $\sim 1$  % pour une couche d'or auto-suspendue de 100 nm [14]). D'autre part, il convient de tenir compte de la fatigue subie par la couche d'or sous l'effet des contraintes mécaniques répétées. En effet, lorsqu'un matériau est soumis à des contraintes cycliques, il rompt très souvent à des sollicitations inférieures à la contrainte de rupture, voire

inférieures à la limite élastique. Plus la contrainte appliquée est importante, plus le nombre de cycles avant rupture est réduit, et réciproquement : ceci contribue à l'allongement de la durée d'utilisation des timbres en COC/Or par rapport aux timbres PDMS/Or.

#### IV.1.4.3. Performances d'injection de charges

Au cours de l'étude de l'injection de charges présentée en section II.3.4, il est également apparu intéressant de minimiser les irrégularités (fissures, délaminations, contacts intermittents...) de la couche d'or, et donc les résistances électriques, pour améliorer la cinétique et l'efficacité de l'injection de charges dans le PMMA. En particulier, nous étions parvenus à réaliser des motifs de charges avec un potentiel de surface supérieur à 10 V, en quelques secondes, dans des couches plus épaisses (400 nm) de PMMA, *via* la polarisation d'un fil de cuivre à des tensions supérieures à 100 V. S'il est possible d'appliquer de telles tensions à ce fil dont la résistance électrique est négligeable, il n'est pas possible de faire de même avec les timbres de PDMS/Or, qui eux, s'endommagent sérieusement au travers d'échauffements locaux et d'arcs électriques.

Pour pallier cet obstacle, nous avons identifié deux leviers susceptibles de réduire les défauts électriques en surface des timbres. Le premier était de limiter les déformations du timbre et le second d'augmenter l'épaisseur de la couche d'or. Concernant les déformations du timbre, nous avons montré précédemment qu'elles étaient grandement réduites par l'emploi d'un timbre en COC, plus rigide que le PDMS. Quant à l'épaisseur de la couche d'or, nous n'avons pas été en mesure de l'augmenter sur le PDMS sans altérer la surface des motifs. Or cette augmentation d'épaisseur pourrait rendre la couche d'or globalement moins résistive électriquement, minimisant ainsi l'influence de défauts éventuels (de la même manière qu'augmenter la section d'un câble électrique permet d'y faire circuler un courant plus important sans risque d'échauffement ou de pertes de tension). Dans le cas du COC en revanche, nous avons été en mesure de déposer jusqu'à 150 nm d'or en surface des structures sans provoquer de déformation significative (Figure IV.10).

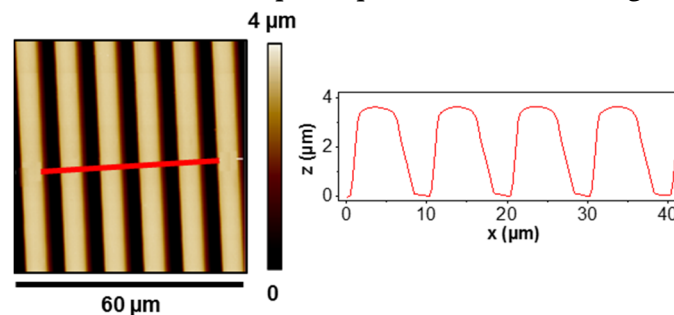


Figure IV.10 : Topographie par AFM et section associée de la surface de structure en COC recouvertes de 150 nm d'or déposé par évaporation par effet Joule.

Nous avons ainsi pu réaliser *via* ces timbres, des premiers essais d'injection à des consignes de tension supérieures à 100 V, sans constater aucun endommagement. En appliquant une tension de +150 V pendant 30 s à un timbre COC/Or en contact avec une couche de 400 nm de PMMA, nous obtenons des motifs de charges dont les valeurs de potentiel de surface provoquent la saturation de la mesure par AM-KFM : la Figure IV.11 en présente deux exemples.

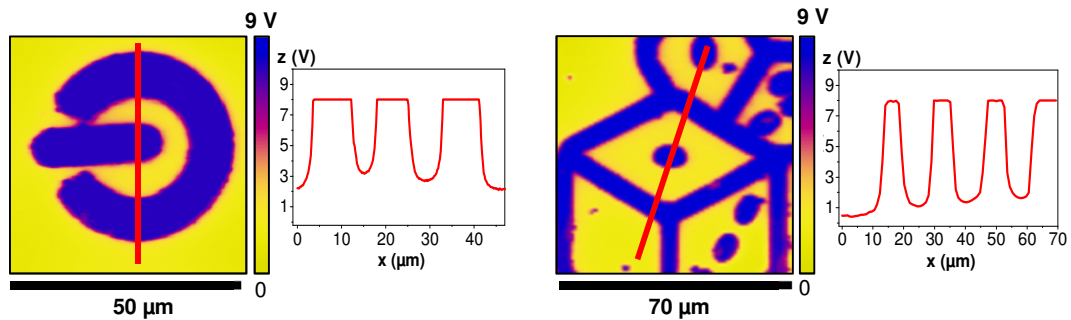


Figure IV.11 : Cartographies par AM-KFM et sections associées du potentiel électrique en surface d'une couche de 400 nm de PMMA après injection de charges *via* des timbres COC/Or.

Ces résultats ouvrent la voie à la réalisation par e- $\mu$ CP d'assemblages de NCx de plusieurs centaines de nanomètres de hauteur, tels que ceux obtenus en section III.5.3 (injection de charges *via* un fil de cuivre). Ceci est extrêmement bénéfique pour notre application puisque nous avons montré que la photoluminescence de nos marqueurs était directement corrélée à l'épaisseur de NCx. Il conviendrait alors de poursuivre ces essais et de réaliser l'étude du comportement de l'injection – en termes de répétabilité et homogénéité notamment – *via* des timbres COC/Or et dans des couches de PMMA épaisses (>100 nm). Précisons que dans ce cas, les mesures de potentiel de surface devront être effectuées par une autre technique que l'AM-KFM, tel que le *High Voltage* KFM (ou HV-KFM) abordé en section II.3.3, qui permet de mesurer des potentiels de surface allant jusqu'à 200 V.

#### IV.1.5. Bilan

Afin de dépasser les différentes limitations techniques des timbres PDMS/Or, nous avons proposé une nouvelle architecture de timbres basée sur la métallisation de films thermoplastiques microstructurés. Plus précisément, ces films en copolymère cyclo-oléfine (COC), sont mis en forme par lithographie à force capillaire, permettant une structuration simple et rapide de motifs de quelques micromètres à plusieurs centaines, sur des surfaces de plusieurs  $\text{cm}^2$ , à partir d'un moule microstructuré en PDMS. La métallisation de ces films par une simple évaporation d'or par effet Joule permet d'obtenir une couche conductrice continue en surface des timbres ayant une accroche conséquente.

Cette accroche de l'or combinée à la rigidité du COC par rapport au PDMS (modules d'Young respectifs de 2600 MPa et 2 MPa) rendent ces timbres plus robustes pour des utilisations répétées en e- $\mu$ CP : bien qu'une pression de 400 kPa soit nécessaire pour assurer la conformité du contact entre le timbre et le PMMA sur plusieurs  $\text{cm}^2$ , nous avons montré que les timbres COC/Or étaient toujours fonctionnels après plus de 1000 cycles d'utilisation. Cette longévité accrue, au moins 20 fois supérieure à celle des timbres PDMS/Or, est synonyme de diminution du coût de revient d'un timbre, d'autant que la métallisation est réalisée par évaporation par effet Joule qui peut couvrir des surfaces plus importantes et nécessite moins de maintenance que la pulvérisation par faisceau d'ions (utilisée pour les timbres PDMS/Or).

De plus, aucune déformation de surface n'est constatée en sortie de métallisation, de même qu'aucun phénomène d'affaissement pendant la mise en contact et l'injection. Ces points simplifient grandement la fabrication du timbre puisqu'il n'est plus nécessaire de redessiner les

motifs, comme c'est le cas pour les timbres PDMS/Or qui requièrent des plots anti-affaissement et de subdiviser les « trop grands » motifs (de quelques centaines de  $\mu\text{m}$ ).

En outre, il est également possible de déposer une couche d'or plus épaisse (jusqu'à 150 nm) sur ces timbres, sans générer de déformations de surface, diminuant l'influence et la quantité des défauts de la couche d'or (résistances électriques, contacts intermittents...). Ainsi des tensions de consignes supérieures à 100 V peuvent être appliquées aux timbres sans les endommager (contrairement aux timbres PDMS/Or qui se dégradent par formation d'arcs électriques), autorisant l'injection de plus grandes quantités de charges dans des couches de PMMA allant jusqu'à 400 nm d'épaisseur.

Les timbres développés dans cette partie représentent donc une excellente alternative à l'architecture initiale PDMS/Or pour répondre aux besoins fonctionnels de l'e- $\mu\text{CP}$  en vue d'une production en série de marqueurs pour l'anti-contrefaçon.



## IV.2. Vers des nano-objets plus luminescents

Durant cette thèse, nous avons démontré la possibilité de fabriquer des marqueurs dont l'intensité de photoluminescence est suffisante pour permettre une excitation et une lecture *via* un smartphone. Pour cela, nous avons sélectionné dans la littérature scientifique, des nano-objets présentant une photoluminescence intense et stable (*i.e.* des nanocristaux de CdSe/CdS) dont nous avons adapté la synthèse chimique pour remplir les conditions d'un assemblage 3D par nanoxérographie ; en ajustant différents leviers expérimentaux de la nanoxérographie, nous avons ainsi maximisé la quantité de ces nanocristaux par motifs des marqueurs. Pour aller plus loin, nous avons souhaité travailler sur le développement de nouvelles briques élémentaires photoluminescentes. En nous appuyant sur des travaux relativement récents de la littérature scientifique, nous avons identifié un moyen potentiel d'exalter la photoluminescence des marqueurs : le phénomène de couplage entre un émetteur photoluminescent et une structure à résonance plasmon. Ce couplage « plasmon-PL » consiste à utiliser des nanostructures métalliques qui, lorsqu'elles sont illuminées à certaines longueurs d'onde, présentent des champs électriques localisés et exaltés capables d'influencer négativement ou positivement les propriétés de photoluminescence d'un émetteur. De nombreux travaux ont ainsi démontré expérimentalement la possibilité d'exalter la photoluminescence d'un émetteur (molécule, *quantum dot*, ion, etc.) [15–27]. Plus particulièrement, nous nous sommes intéressés à des nano-objets colloïdaux composés d'une nanoparticule métallique entourée de nanocristaux semi-conducteurs, que nous appelons « nano-hybrides » dans la suite de chapitre.

Au cours de cette section, nous détaillons d'abord les différents principes physiques permettant d'appréhender les mécanismes du couplage plasmon-PL. Nous avons ensuite réalisé des simulations numériques basées sur ces mécanismes dans le but de prédire l'influence d'une nanoparticule métallique placée à proximité d'un émetteur sur les propriétés de photoluminescence. En s'appuyant sur les résultats de ces simulations, et en regard des besoins du projet, nous avons alors proposé un premier design de nano-hybrides. Enfin, nous présentons les différentes étapes de synthèse chimique, actuellement en cours de développement, de tels nano-hybrides ainsi que des résultats préliminaires d'assemblage par nanoxérographie.

### IV.2.1. Principe de couplage entre émetteur photoluminescent et résonance plasmon

#### IV.2.1.1. Résonance plasmon de surface localisée

Dans un métal, les électrons de la bande de conduction sont quasi-libres, et sont considérés comme un « gaz d'électrons » selon le modèle de Drude [28]. Lorsque le métal est exposé à une onde électromagnétique, le champ électrique incident peut provoquer des oscillations spatiales du gaz d'électrons, on parle alors de plasmons. Dans le cas de particules dont toutes les dimensions sont inférieures à la longueur d'onde, l'ensemble des électrons oscille avec l'onde incidente. Lorsque le gaz d'électrons oscille de façon résonante, le champ électrique est significativement exalté à l'interface entre la particule métallique et le milieu diélectrique environnant, et décroît exponentiellement avec l'éloignement de la surface métallique [29]. Ce phénomène est appelé

Résonance Plasmon de Surface Localisée ; dans la suite du manuscrit nous utilisons l'acronyme anglais LSPR. De façon générale, il existe différents modes de résonance qui dépendent notamment de la nature et de la géométrie des nanostructures métalliques ainsi que de la fréquence de l'onde incidente ; une même particule peut présenter plusieurs modes de résonance, chacun associé à une fréquence propre.

Dans le cas de sphères de diamètre suffisamment inférieur à la longueur d'onde incidente (typiquement  $\varnothing < 20$  nm pour des longueurs d'onde dans le visible), on peut faire l'approximation que le champ électrique est uniforme au sein de la particule. Ainsi à la fréquence de résonance, ces particules présentent d'abord des oscillations de type dipolaire. Pour des particules de diamètre plus important, les oscillations de champ électrique causées par l'onde incidente sont plus complexes et des résonances multipolaires peuvent apparaître (Figure IV.12). En matière de réponse optique, ces LSPR engendrent l'absorption et/ou la diffusion d'une partie de l'énergie électromagnétique fournie par l'onde incidente, à l'origine, par exemple, du changement de couleur de suspensions colloïdales d'or en fonction de la taille des nanoparticules.

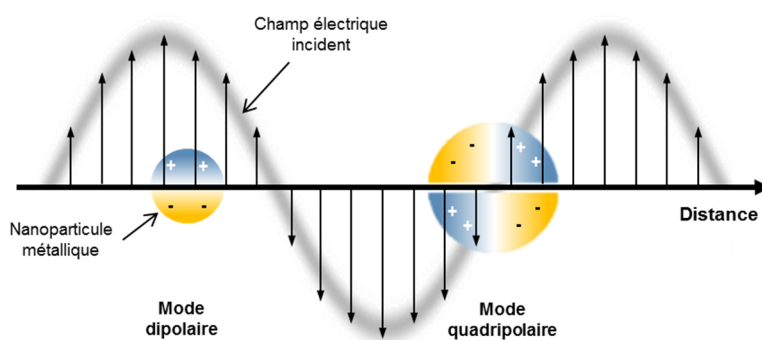


Figure IV.12 : Illustration de la résonance plasmon au sein de nanoparticules métalliques : à gauche, le diamètre de la particule est très inférieur à la longueur d'onde incidente et le mode de résonance est dipolaire ; à droite, les dimensions plus élevées de la particule engendrent un mode de résonance quadripolaire.

#### IV.2.1.2. Photoluminescence d'un émetteur dans un milieu homogène

Le phénomène de photoluminescence est défini comme l'émission lumineuse d'un matériau initiée par photo-excitation. Comme nous l'avons abordé en section III.3.1.1, l'absorption de photons par un nanocrystal semi-conducteur conduit à l'excitation d'un électron de la bande de valence qui passe alors dans la bande de conduction, formant de cette manière un exciton. Lors du retour de l'électron à son état fondamental, l'énergie de l'exciton peut être dissipée par émission d'un photon. En considérant cette transition quantique comme un processus en deux étapes décorréelées et en se limitant à un régime de faible excitation, c'est-à-dire sans phénomène de saturation, le taux de photoluminescence  $\Psi$  – on parle également de « brillance » – de l'émetteur peut être exprimé par la relation suivante [21,30–33] :

$$\Psi^0 = \gamma_{abs}(\lambda = \lambda_{exc}) \cdot \eta^0(\lambda) \quad \text{Équation IV.2}$$

Le symbole «  $^0$  » fait référence au cas d'un émetteur isolé dans un milieu homogène. Le taux d'absorption,  $\gamma_{abs}$ , traduit la capacité de l'émetteur à former un exciton par absorption d'un photon à la longueur d'onde d'excitation  $\lambda_{exc}$ . Le terme  $\eta^0(\lambda)$  correspond, lui, au rendement quantique apparent de l'émetteur en fonction de la longueur d'onde, soit la probabilité d'émission d'un photon

de longueur d'onde  $\lambda$  lors de la relaxation de l'exciton. Il équivaut au rapport du taux de désexcitation radiative  $\Gamma^0_r(\lambda)$  sur le taux de désexcitation totale, comprenant également les processus non radiatifs  $\Gamma^0_{nr}(\lambda)$  tels que la dissipation sous forme de phonons. Notons que le taux de désexcitation correspond à l'inverse du temps (ou durée de vie) de désexcitation.

$$\eta^0(\lambda) = \frac{\Gamma^0_r(\lambda)}{\Gamma^0_r(\lambda) + \Gamma^0_{nr}(\lambda)} \quad \text{Équation IV.3}$$

### IV.2.1.1. Interactions plasmon-exciton

Le processus de photoluminescence ne dépend pas seulement du type d'émetteur, mais également de l'environnement proche. Dans le cas de la présence d'une nanoparticule métallique à proximité de l'émetteur, les propriétés de photoluminescence de ce dernier sont influencées par les phénomènes d'absorption, de diffusion et d'exaltation du champ électrique engendrés par les résonances plasmons (cf. section IV.2.1.1). En effet, chacun des deux paramètres  $\gamma^0_{abs}$  et  $\eta^0(\lambda)$  peut être modifié de façons distinctes. Ce phénomène est illustré en Figure IV.13 : ici, une exaltation d'un facteur 3 du taux de photoluminescence d'un émetteur est schématisée, due à la présence d'une résonance plasmon de surface localisée qui double le taux d'absorption (noté  $\gamma^P_{abs}$ ) et augmente le rendement quantique de l'émetteur (noté  $\eta^P$ ) de 50 à 75 %.

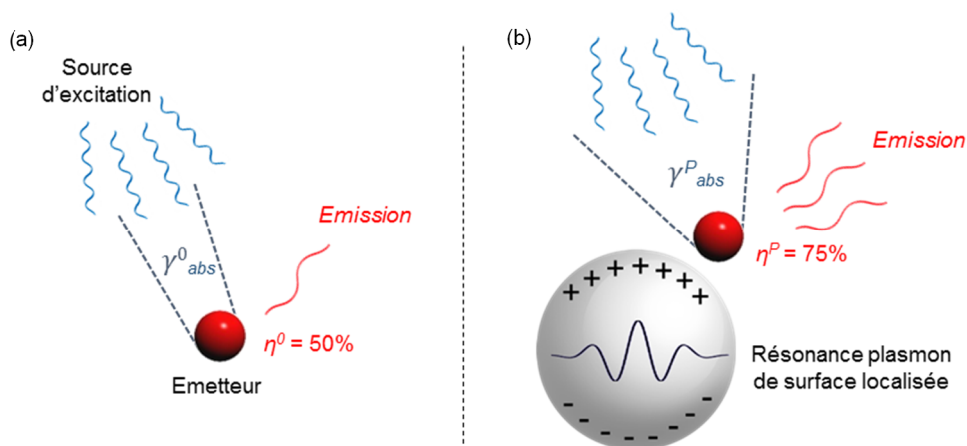


Figure IV.13 : Illustration (a) de la photoluminescence d'un émetteur isolé et (b) en présence d'une LSPR. Pour cet exemple, le taux d'absorption est doublé et le rendement quantique à une longueur d'onde donnée passe de 50 à 75 % en présence de la LSPR ; le taux de photoluminescence global est lui multiplié par 3.

#### i. Modification du taux d'absorption

Tout d'abord, le taux d'absorption de l'émetteur  $\gamma_{abs}$ , hors saturation, est proportionnel au carré de la composante électrique du champ électromagnétique local [21,34–36] :  $\gamma_{abs} \propto |E|^2$ . Ainsi, l'augmentation du champ électrique local provoquée par la résonance plasmon au voisinage de l'émetteur permet d'accroître  $\gamma_{abs}$  et il est possible de définir un facteur  $F_a$  de modification du taux d'absorption de l'émetteur tel que :

$$F_a = \frac{\gamma^P_{abs}}{\gamma^0_{abs}} = \frac{|E^P|^2}{|E^0|^2} \quad \text{Équation IV.4}$$

Cet effet d'exaltation est favorisé lorsque la résonance plasmon est située dans une gamme de longueurs d'onde correspondant à l'absorption de l'émetteur. De plus, précisons que  $F_a$  est

directement dépendant de la distance entre la surface de la nanoparticule métallique et l'émetteur puisque ce dernier est soumis à un champ électrique (exalté par la résonance plasmon) dont l'intensité décroît avec l'éloignement de la surface métallique.

ii. Modification du rendement quantique apparent

Plusieurs travaux de la littérature ont rapporté qu'une nanoparticule métallique placée dans le champ proche d'un émetteur pouvait également affecter le rendement quantique apparent de ce dernier [30–34,37]. Dans ce cas, deux phénomènes principaux interviennent :

Premièrement, la nanoparticule métallique influe sur la densité locale d'états électroniques, ou *LDOS* pour *Local Density Of States*, dont dépendent directement les temps de désexcitation radiative. Ainsi aux fréquences proches de la résonance, le taux de désexcitation radiative de l'émetteur est fortement modifié [17,38,39], on parle de facteur de Purcell [40], noté  $F_p(\lambda)$  :

$$F_p(\lambda) = \frac{\Gamma_r^P(\lambda)}{\Gamma_r^0(\lambda)} \quad \text{Équation IV.5}$$

Deuxièmement, la nanoparticule métallique absorbe et diffuse une partie du rayonnement de l'émetteur situé à proximité. L'absorption introduit une voie de désexcitation non-radiative supplémentaire,  $\Gamma_{nr\text{-métal}}^P(\lambda)$ , permise par un transfert d'énergie depuis l'émetteur vers le métal [41,42] tandis qu'une partie du rayonnement de l'émetteur est diffusée dans le champ lointain par la nanoparticule métallique, à la manière d'une antenne optique [30,33,43,44]. On peut définir une efficacité de l'antenne,  $\eta_a$ , tel que [30] :

$$\eta_a(\lambda) = \frac{\Gamma_r^P(\lambda)}{\Gamma_r^P(\lambda) + \Gamma_{nr\text{-métal}}^P(\lambda)} \quad \text{Équation IV.6}$$

En négligeant l'influence de la nanoparticule métallique sur les processus non radiatifs intrinsèques de l'émetteur, *i.e.*  $\Gamma_{nr}^0(\lambda) = \Gamma_{nr}^P(\lambda)$ , il est possible de calculer un facteur  $F_e(\lambda)$  de modification du rendement quantique apparent de l'émetteur en présence de LSPR, par la relation suivante [30] :

$$F_e(\lambda) = \frac{\eta^P(\lambda)}{\eta^0(\lambda)} = \frac{1}{\frac{(1 - \eta^0(\lambda)) \cdot \Gamma_r^0(\lambda)}{\Gamma_r^P(\lambda)} + \frac{\eta^0(\lambda)}{\eta_a(\lambda)}} \quad \text{Équation IV.7}$$

Notons que, tout comme le facteur de modification du taux d'absorption, la modification du rendement quantique apparent dépend de la distance entre la particule métallique et l'émetteur.

iii. Modification de la photoluminescence

En considérant les différents effets détaillés ci-dessus, un facteur global,  $F_{PL}$ , de modification de la photoluminescence d'un émetteur en présence d'une nanostructure métallique peut être exprimé par la relation suivante :

$$F_{PL}(\lambda) = \frac{\Psi^P}{\Psi^0} = \frac{\gamma_{abs}^P}{\gamma_{abs}^0} \times \frac{\eta^P(\lambda)}{\eta^0(\lambda)} = F_a \times F_e(\lambda) \quad \text{Équation IV.8}$$

$F_{PL}(\lambda)$  dépend ainsi de nombreux paramètres tels que les longueurs d'onde de résonance plasmon, d'excitation et d'émission, les matériaux et géométries de la structure métallique, etc.

## IV.2.2. Choix des matériaux et dimensions du système

### IV.2.2.1. Stratégie d'exaltation

Dans le cadre de notre application, l'excitation optique des marqueurs est réalisée par la LED blanche (servant de flash) filtrée d'un smartphone : la longueur d'onde d'excitation est donc fixée à 450 nm. En ce qui concerne les émetteurs, les NCx de CdSe/CdS synthétisés pour la réalisation des marqueurs au cours de ces travaux de thèse présentent une excellente stabilité dans le temps et sous excitation optique (cf. section III.5.4) ; c'est pourquoi nous avons souhaité les conserver pour la fabrication des nano-hybrides. Leur pic d'émission dans le rouge, est situé à des longueurs d'onde comprises entre 600 et 650 nm (Figure IV.14.a). Rappelons également qu'une étape d'encapsulation dans le polycarbonate (PC) est effectuée pour l'intégration des marqueurs (cf. section III.6.1). Concernant la géométrie, nous avons décidé de démarrer les travaux de couplage plasmon-PL par un système isotrope simple afin d'alléger les temps de calcul et de traitement des données des simulations, et également d'améliorer la reproductibilité de la synthèse des nano-hybrides. Nous avons opté pour une géométrie sphérique des nanoparticules métalliques sur lesquelles sont greffés les nanocristaux de CdSe/CdS. Afin de moduler la distance entre la surface métallique et les NCx, une coquille diélectrique d'épaisseur ajustable recouvre la particule métallique. La Figure IV.14.b illustre l'architecture retenue.

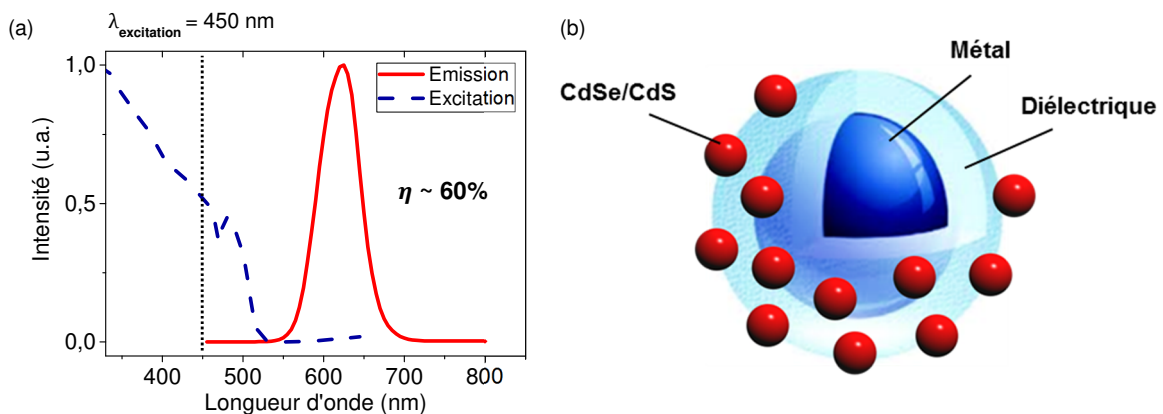


Figure IV.14 : (a) Spectres d'excitation et d'émission des NCx de CdSe/CdS. (b) Architecture visée des nano-hybrides.

En considérant l'écart entre la longueur d'onde d'émission des NCx et la longueur d'onde d'excitation ( $> 150$  nm), il apparaît difficile avec une géométrie sphérique de superposer le pic de résonance plasmon dipolaire avec à la fois l'excitation et l'émission. Nous avons décidé d'orienter nos travaux vers l'exaltation de l'absorption ( $F_a$ ) dans la mesure où le rendement quantique apparent des NCx de CdSe/CdS est déjà important sans LSPR ( $60 \pm 10\%$  dans l'hexane). Par conséquent, la longueur d'onde de résonance plasmon dipolaire visée est de 450 nm pour maximiser l'exaltation du champ électrique local lors de l'excitation par la LED du smartphone.

### IV.2.2.2. Les outils de calcul utilisés

Afin de choisir les matériaux adéquats et de dimensionner les nano-hybrides, nous nous sommes servis d'outils de calcul permettant une modélisation théorique des interactions entre matière et ondes électromagnétiques.

i. La théorie de Mie

La théorie de Mie [45] (tirant son nom du physicien Gustav Mie) traite de la diffusion du rayonnement électromagnétique par une particule sphérique et permet une résolution analytique des équations de Maxwell. Grâce à de nombreux développements et extensions de cette théorie établie en 1908, il est, entre autres, possible de l'appliquer à des sphères métalliques nanométriques et de tenir compte d'une écorce d'un second matériau. Au cours de ces travaux, nous avons utilisé un outil de calcul s'appuyant sur cette théorie de Mie [46], que nous appelons par la suite « calculateur de théorie de Mie » pour déterminer les sections efficaces et spectres normalisés d'absorption et de diffusion de nanosphères métalliques, avec ou sans écorce diélectrique, et en fonction de l'indice de réfraction du milieu environnant. Précisons que les sections efficaces sont définies respectivement comme le rapport de la puissance absorbée ou diffusée par la particule par la puissance surfacique de l'éclairement incident ; une section efficace a donc les dimensions d'une surface. La somme des composantes d'absorption et de diffusion constitue le spectre d'extinction.

ii. La méthode FDTD

La résolution des équations de Maxwell par une méthode analytique est limitée au traitement de cas fortement simplifiés, comme la théorie de Mie par exemple, restreinte à une géométrie sphérique. Pour modéliser la propagation d'ondes électromagnétiques au sein de systèmes plus complexes, il convient généralement d'utiliser une méthode de discrétisation qui consiste à résoudre numériquement les équations de Maxwell dans un espace de dimension finie. Parmi la diversité des méthodes développées à ce jour [47,48], nous avons sélectionné une méthode de calcul de différences finies dans le domaine temporel, ou FDTD<sup>1</sup>. Il s'agit d'une méthode polyvalente qui ne cesse d'être implémentée par de nombreuses équipes de recherche [49,50]. Un de ses principaux avantages est que la réponse optique du système peut être obtenue sur une large gamme de longueurs d'onde en une seule simulation, par transformée de Fourier, puisque les calculs sont effectués dans le domaine temporel.

La méthode FDTD est basée sur l'algorithme de Yee [51] qui peut être résumé comme une discrétisation temporelle et spatiale des équations de Maxwell, dont des solutions approchées sont obtenues numériquement en remplaçant les équations aux dérivées partielles par des équations aux différences finies centrées. Plus précisément, l'espace 3D est divisé en cellules élémentaires définies au moyen d'une maille orthogonale, et le domaine temporel est discrétisé par un incrément de temps constant. Les équations aux différences centrées sont utilisées pour établir un schéma numérique, appelé schéma « saute-mouton », pour lequel les valeurs des composantes magnétique et électrique du champ à une position  $x$  et un temps  $t$  sont liées aux valeurs de champ à une position  $x + \Delta x$  et un temps  $t + \Delta t$ . Le champ électromagnétique est ainsi déterminé à chaque cellule élémentaire de manière itérative dans le temps pour « mettre à jour » les équations jusqu'à ce que les champs soient obtenus sur la durée de calcul souhaitée. Des détails supplémentaires sur le principe de cette méthode sont apportés en annexe (Annexe B). Au cours de ces travaux, les simulations par FDTD ont été réalisées à l'aide de la suite logicielle « Lumerical » (Société Lumerical Solutions, Canada) [52].

---

<sup>1</sup> *Finite-difference time-domain.*

### IV.2.2.3. Le cœur métallique

Dans cette partie, nous avons cherché à déterminer le type de métal et le diamètre adéquat de la nanosphère métallique permettant d'assurer une résonance plasmon dipolaire centrée autour de 450 nm. Pour cela, nous avons calculé les spectres normalisés d'extinction de nanosphères d'argent de différents diamètres à l'aide du calculateur de théorie de Mie, qui est dans ce cas, bien plus rapide que la méthode FDTD. Précisons que les spectres calculés *via* les deux méthodes sont en adéquation. Il convient ici de tenir compte de l'indice de réfraction optique du polycarbonate ( $n_{PC} \sim 1,59$ ), supérieur à celui de l'air ( $n_{air} = 1$ ). Effectivement, le spectre d'extinction d'une structure plasmonique est affecté par l'indice de réfraction  $n$  du milieu environnant [53] : une augmentation de  $n$  engendre un décalage vers les hautes longueurs d'onde et inversement (on parle respectivement de décalage vers le rouge ou le bleu). Ce phénomène est illustré par la Figure IV.15 qui montre la comparaison entre les spectres d'extinction d'une nanosphère d'argent de 80 nm de diamètre à l'air et dans le PC, calculés à partir du calculateur de théorie de Mie.

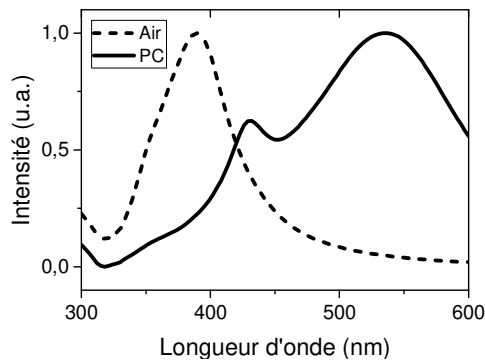


Figure IV.15 : Spectres normalisés d'extinction de nanosphères d'argent de 80 nm de diamètre dans un environnement air (ligne en pointillés) et PC (ligne pleine).

Les métaux les plus communément utilisés pour la réalisation de structures plasmoniques dans le domaine UV-visible sont l'or et l'argent. En s'appuyant sur des données de la littérature scientifique, nous pouvons constater que le pic de résonance plasmon de nanosphères d'or, à l'air, commence à partir de 510 nm et augmente avec le diamètre des sphères. L'or n'est donc pas compatible avec nos besoins. En revanche, les nanosphères d'argent, à l'air, présentent une résonance plasmon à partir de 350 nm qui augmente avec le diamètre. Considérant le décalage vers le rouge lors de l'encapsulation dans le PC, l'argent semble être adapté à notre cahier des charges.

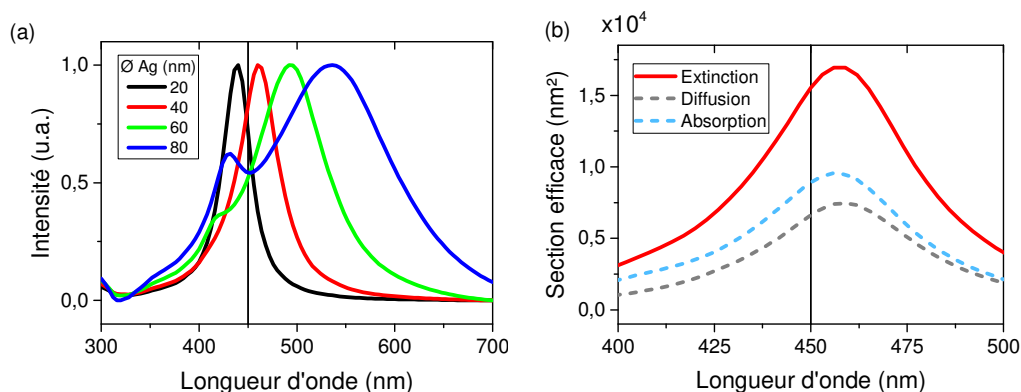


Figure IV.16 : (a) Spectres normalisés d'extinction de nanosphères d'argent, dans le PC, pour des diamètres de 20 à 80 nm. (b) Sections efficaces d'absorption, diffusion et extinction d'une nanosphère d'argent (diamètre 40 nm) dans le PC.



En calculant les spectres normalisés d'extinction, dans le polycarbonate, de nanoparticules d'argent de diamètres compris entre 20 nm et 80 nm (Figure IV.16.a.), nous avons déterminé un diamètre adéquat de  $\sim 40$  nm, permettant un maximum d'extinction autour de 460 nm de longueur d'onde. Notons que cette longueur d'onde est légèrement supérieure aux 450 nm visés pour anticiper le décalage vers le bleu de la résonance plasmon induit par la coquille diélectrique (cf. section suivante). La Figure IV.16.b présente les sections efficaces d'absorption, de diffusion et d'extinction d'une nanoparticule d'argent de 40 nm de diamètre dans le PC.

#### IV.2.2.4. La coquille diélectrique

Pour être en mesure de faire varier expérimentalement la distance entre la surface d'argent et les NCx de CdSe/CdS, nous avons choisi de faire croître une coquille de silice autour de la nanoparticule d'argent. L'utilisation de la silice en tant que coquille diélectrique présente l'avantage d'une excellente transmission optique dans le domaine du visible (généralement  $> 95\%$ ) et d'un indice de réfraction ( $n_{\text{Silice}} \sim 1,48$ ) relativement proche de celui du PC ( $n_{\text{PC}} \sim 1,59$ ). Ce dernier point suggère un décalage modéré du pic plasmon vers le bleu avec l'augmentation de la couche de silice, permettant de faire varier la distance métal-émetteur sans modifier significativement la résonance plasmon. Pour le vérifier, nous avons calculé les spectres normalisés d'extinction optique de nanoparticules d'argent de 40 nm de diamètre, dans un milieu PC, avec une coquille de silice d'épaisseur allant jusqu'à 25 nm. Les spectres obtenus, présentés en Figure IV.17, montrent que l'ajout de 5 nm de silice autour de la NP d'argent décale légèrement le maximum d'extinction vers le bleu, qui passe de 460 à 448 nm, puis que l'augmentation de l'épaisseur au-delà de 5 nm n'engendre que peu de déplacement spectral : le maximum d'extinction est de 438 nm pour une épaisseur de silice de 25 nm.

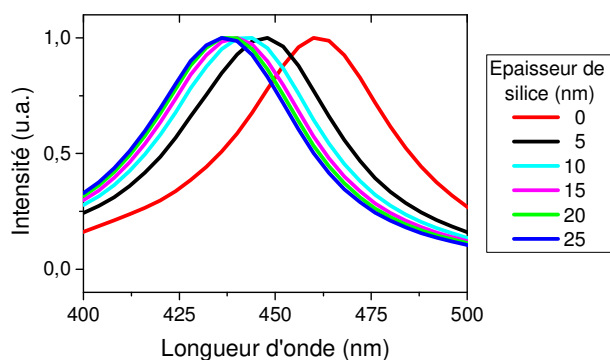


Figure IV.17 : Spectres d'extinction normalisés de nanoparticules Ag/SiO<sub>2</sub> dans le PC en fonction de l'épaisseur de silice.

### IV.2.3. Exaltation théorique de la photoluminescence

Nous avons donc sélectionné un cœur d'argent de 40 nm de diamètre pour assurer la résonance plasmon, et une coquille de silice pour moduler la distance avec les NCx de CdSe/CdS. Afin d'optimiser cette distance, de façon à maximiser l'exaltation de la photoluminescence des NCx, nous avons eu recours à des simulations numériques par la méthode FDTD. Grâce à la formation et aux enseignements dispensés par Renaud Vallée, directeur de recherche au sein de

l'équipe MaFIC<sup>1</sup> du CRPP<sup>2</sup>, nous avons été en mesure de calculer les facteurs de modification des taux d'absorption et des rendements quantiques, définis précédemment, pour différents systèmes.

#### IV.2.3.1. Paramètres de simulation FDTD

L'espace de calcul est un cube de 160 nm de côté entouré de couches absorbantes artificielles, appelées PML<sup>3</sup>. Ces PML sont des conditions aux limites utilisées pour tronquer le domaine de calcul : elles permettent d'absorber les ondes sortant de l'espace de calcul, idéalement sans réflexions, et sont indispensables pour la convergence des calculs. Nous avons utilisé une formulation de PML récente, dite CFS<sup>4</sup>-PML, proposée par Gedney *et al.* [54].

La nanoparticule d'argent est modélisée par une sphère de 40 nm de diamètre placée au centre de l'espace de calcul dont les propriétés optiques sont établies par des données expérimentales extraites du manuel « Constantes optiques des solides » de E. Palik [55], des valeurs largement utilisées par la communauté scientifique dans le cadre de simulations numériques. L'environnement polycarbonate est simulé en considérant une constante diélectrique relative de 1,59 dans l'espace de calcul. Pour modéliser la lumière incidente d'excitation et l'émission de photoluminescence des nanocristaux, nous avons utilisé deux types de sources : pour la source d'excitation, nous avons utilisé une impulsion gaussienne centrée autour de 450 nm (largeur à mi-hauteur  $\sim 10$  nm) injectée, au niveau d'une des faces de l'espace de calcul, sous la forme d'une onde plane avec un vecteur d'onde perpendiculaire au plan d'injection. Pour modéliser l'émission par une source ponctuelle comme les NCx photoluminescents, nous avons utilisé une impulsion gaussienne « large-bande » – permettant de couvrir une plage importante de longueur d'onde d'émission – injectée dans l'espace de calcul par un dipôle oscillant. La validité d'une modélisation d'un émetteur quantique par un dipôle oscillant est discutée un peu plus loin, en section IV.2.3.3.

Pour assurer la convergence des calculs par la méthode FDTD, il est impératif de respecter quelques conditions quant au nombre d'itérations et au maillage spatial. En s'appuyant sur les travaux de Lesina *et al.* traitant de la convergence et de la précision de calculs FDTD effectués sur des systèmes plasmoniques [56], nous avons fixé un nombre d'itérations correspondant à un temps au moins deux fois supérieur à la durée de l'onde injectée par une source (onde plane ou dipôle) dans l'espace de calcul. Par ailleurs, il est possible de réaliser des « vidéos » de la propagation du champ électromagnétique en fonction du temps (les calculs étant effectués dans le domaine temporel), utiles notamment pour s'assurer que le champ s'est totalement dissipé (*via* les PML). Concernant le maillage spatial, des instabilités de simulations peuvent survenir pour des cellules élémentaires trop espacées. Nous nous sommes donc assurés d'utiliser un maillage suffisamment fin pour modéliser avec précision le système, sans pour autant être prohibitif vis-à-vis des ressources informatiques. Pour cela, nous avons réalisé plusieurs simulations d'un même système mais avec différentes tailles de maille et déterminé à partir de quelle valeur les résultats commencent à diverger. En outre, nous avons utilisé un maillage non uniforme permettant d'affiner le maillage uniquement dans les zones d'intérêt. Nous avons ainsi maintenu la taille des cellules élémentaires

---

<sup>1</sup> Matériaux Fonctionnels par Ingénierie Colloïdale.

<sup>2</sup> Centre de Recherche Paul Pascal (33, Pessac).

<sup>3</sup> *Perfectly matched layer.*

<sup>4</sup> *Complex-frequency shifted.*

inférieure à 1 nm au niveau des structures (particule d'argent et émetteur dipolaire), et inférieure à 3 nm dans le reste de l'espace de calcul.

### IV.2.3.2. Modification du taux d'excitation optique

Pour estimer le facteur de modification du taux d'absorption de l'émetteur (cf. Équation IV.4), nous avons calculé l'exaltation locale du champ électrique,  $|E/E^0|^2$ , induite par la nanosphère d'argent sous lumière incidente. Comme illustré en Figure IV.18, l'onde plane, faisant office de source d'excitation, se propage le long de l'axe  $z$  et est polarisée suivant l'axe  $x$ . Nous avons fixé l'intensité du champ électrique incident,  $|E^0|^2$  à une valeur de 1. De cette manière, nous avons pu calculer le facteur de modification de l'absorption optique  $F_a$ , dans le plan  $xz$ , directement en relevant les valeurs d'intensité du champ électrique,  $|E|^2$ .

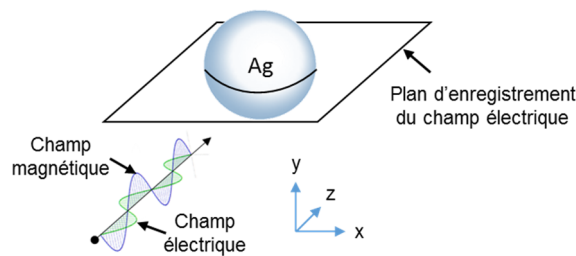


Figure IV.18 : Schéma de la configuration du système simulé par FDTD.

Nous présentons en Figure IV.19 l'exaltation du champ électrique, dans le plan  $xz$ , autour d'une nanosphère d'argent de 40 nm recouverte de 5 nm de silice ; les résultats sont sensiblement similaires pour des épaisseurs de silice supérieures, jusqu'à 20 nm. Nous pouvons observer une forte exaltation du champ local dans la direction de polarisation de l'onde incidente, formant ainsi deux « lobes » caractéristiques d'un mode de résonance dipolaire. Dans la direction de propagation, le champ est également exalté mais de façon nettement moins importante. Globalement,  $F_a$  est maximal au contact de la nanoparticule d'argent et décroît rapidement en s'éloignant de cette dernière.

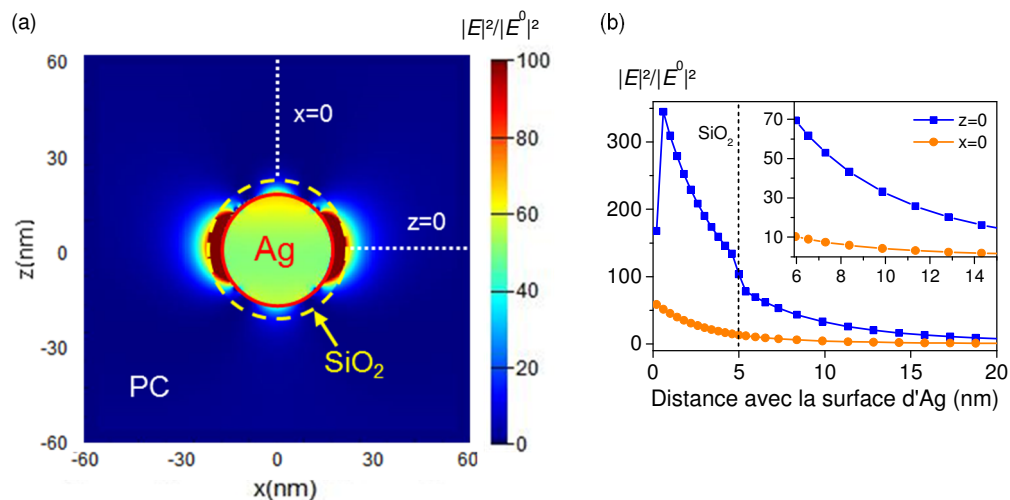


Figure IV.19 : (a) Cartographie par simulation FDTD de l'exaltation de l'intensité du champ électrique, dans le plan  $xz$ , dans le champ proche d'une nanoparticule d'argent de 40 nm de diamètre, entourée d'une coquille de silice de 5 nm et dans un milieu environnant polycarbonate. (b) Valeurs d'exaltation de l'intensité du champ électrique en fonction de la distance avec la surface d'argent le long de l'axe  $x$  ( $z=0$  ; courbe bleue) et de l'axe  $z$  ( $x=0$  ; courbe orange).

### IV.2.3.3. Modification du rendement quantique apparent

Dans cette partie, nous avons calculé les facteurs  $F_e(\lambda)$  de modification du rendement quantique apparent d'un émetteur situé à une distance  $d$  d'une nanoparticule d'argent de 40 nm. Pour cela, nous avons simulé l'émission lumineuse d'un émetteur quantique par un dipôle oscillant en calculant les puissances  $P$  cédées par ce dipôle à son environnement. En effet, il a été démontré qu'une correspondance entre les modélisations par les théories classique et quantique est valide lorsque des quantités normalisées sont utilisées [30,57–60], donnant ainsi :

$$\frac{\Gamma}{\Gamma^0} = \frac{P}{P^0} \quad \text{Équation IV.9}$$

De cette manière, il nous est possible de déterminer le facteur de Purcell,  $F_p(\lambda)$ , et l'efficacité de l'antenne,  $\eta_a(\lambda)$ , tel que :

$$F_p(\lambda) = \frac{P^P_r(\lambda)}{P^0_r(\lambda)} \quad \text{Équation IV.10}$$

Et, 
$$\eta_a(\lambda) = \frac{P^P_r(\lambda)}{P^P_{tot}(\lambda)} \quad \text{Équation IV.11}$$

Avec  $P^P_{tot}(\lambda) = P^P_r(\lambda) + P^P_{nr-métal}(\lambda)$ . Le facteur de modification du rendement quantique apparent peut ainsi être calculé en remplaçant les valeurs de  $F_p(\lambda)$  et  $\eta_a(\lambda)$ , dans l'Équation IV.7. En considérant un rendement quantique apparent dans un milieu homogène,  $\eta^0(\lambda)$ , de 60 % (comme c'est le cas de nos NCx de CdSe/CdS émettant autour de 620 nm) et constant sur toute la gamme de longueurs d'onde simulée, nous obtenons :

$$\begin{aligned} F_e(\lambda) &= \frac{1}{\frac{(1 - \eta^0(\lambda)) \cdot \Gamma^0_r(\lambda)}{\Gamma^P_r(\lambda)} + \frac{\eta^0(\lambda)}{\eta_a(\lambda)}} \\ &= \frac{1}{\frac{(1 - \eta^0(\lambda))}{F_p(\lambda)} + \frac{\eta^0(\lambda)}{\eta_a(\lambda)}} \\ &= \frac{1}{0,4 \times P^0_r(\lambda) + 0,6 \times P^P_{tot}(\lambda)} \\ &\quad \frac{P^P_r(\lambda)}{P^P_r(\lambda)} \end{aligned} \quad \text{Équation IV.12}$$

Notons que  $F_e(\lambda)$  dépend de l'orientation radiale ou tangentielle du dipôle par rapport à la surface métallique [61,62] c'est pourquoi nous avons calculé  $F_e(\lambda)$  pour les deux orientations.

Le facteur de Purcell est obtenu en divisant la puissance quittant l'espace de calcul dans le cas du dipôle en présence de la nanosphère d'argent,  $P^P_r(\lambda)$ , par celle dans le cas du dipôle seul,  $P^0_r(\lambda)$ , selon l'Équation IV.10. La mesure des puissances est réalisée par une boîte 3D (de 150 nm de côté) entourant le système dont chaque face mesure la puissance rayonnée par intégration de la partie réelle du vecteur de Poynting [30,59,61]. Pour le calcul de l'efficacité de l'antenne, une seconde boîte (de 8 nm de côté) est placée dans le champ proche du dipôle, permettant de mesurer la puissance totale injectée dans l'espace de calcul par le dipôle en présence de la nanoparticule d'argent,  $P^P_{tot}(\lambda)$ . Nous obtenons  $\eta_a(\lambda)$  en divisant la puissance mesurée *via* la boîte de 150 nm de côté par celle mesurée *via* la boîte de 8 nm, selon l'Équation IV.11. Nous avons répété les

simulations pour les orientations radiales et tangentielles à des distances  $d$  métal-émetteur comprises entre 6 et 35 nm. L'orientation du dipôle n'ayant pas d'influence dans le cas de la simulation sans nanosphère d'argent, trois simulations FDTD sont nécessaires par distance  $d$ . La Figure IV.20 expose les résultats obtenus : le facteur  $F_e(\lambda)$  est tracé en fonction de la distance  $d$  et de la longueur d'onde d'émission, pour les orientations radiales et tangentielles.

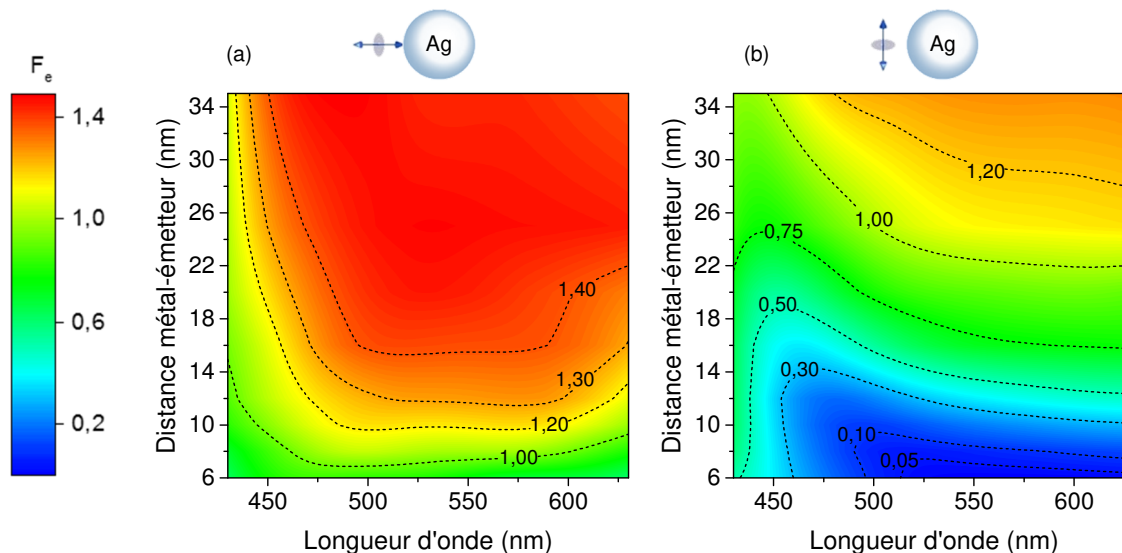


Figure IV.20 : Facteurs calculés par FDTD de la modification du rendement quantique apparent d'un émetteur dipolaire, en fonction de la longueur d'onde et de la distance métal-émetteur dans le cas d'un dipôle orienté de façon (a) radiale et (b) tangentielle.

Nous pouvons effectivement constater des effets drastiquement différents pour les deux types d'orientation. Pour l'orientation radiale, et dans le cas d'une émission autour de 620 nm, le rendement quantique apparent n'est que peu affecté puisque  $F_e(620 \text{ nm})$  est proche de 1 : il passe de  $\sim 0,93$  pour  $d = 8 \text{ nm}$ , à  $\sim 1,35$  pour  $d = 20 \text{ nm}$ . En revanche, l'orientation tangentielle implique une forte extinction du rendement quantique pour de faibles distances  $d$  : une valeur de  $F_e(620 \text{ nm})$  de  $\sim 0,03$  est calculée pour une distance  $d = 6 \text{ nm}$ . En s'éloignant de la surface de la nanosphère d'argent à une distance  $d = 20 \text{ nm}$ ,  $F_e(620 \text{ nm})$  remonte à  $\sim 0,9$ , et dépasse même 1 au-delà de 22 nm. Etant impossible de déterminer l'orientation du moment dipolaire des excitons dans des nanocristaux photoluminescents, il n'est pas possible de prédire lequel de ces deux effets domine. Toutefois, d'un point de vue strictement géométrique, le cas tangential dans un espace 3D est deux fois plus fréquent que le cas radial. Globalement, nous constatons que contrairement à  $F_a$ , il semble intéressant d'éloigner l'émetteur de la surface métallique pour éviter un phénomène d'extinction.

#### IV.2.3.4. Modification du taux de photoluminescence

Les résultats des simulations FDTD nous ont permis de déterminer un facteur  $F_{PL}(\lambda)$  de modification du taux de photoluminescence, en multipliant les facteurs de modification du rendement quantique apparent et de modification de l'absorption, selon l'Équation IV.8. Puisque nous ne pouvons ni prédire la répartition des NCx autour du cœur d'argent, ni l'orientation dipolaire, nous avons évalué  $F_{PL}(\lambda)$  pour différents cas : nous avons multiplié les valeurs de  $F_e(\lambda)$ , pour des orientations radiales et tangentielles, aux valeurs de  $F_a$  correspondant à un dipôle situé à différentes distances de la surface du cœur d'argent, le long de l'axe x ( $z=0$ ) et le long de l'axe z ( $x=0$ ). Les résultats sont présentés en Figure IV.21.

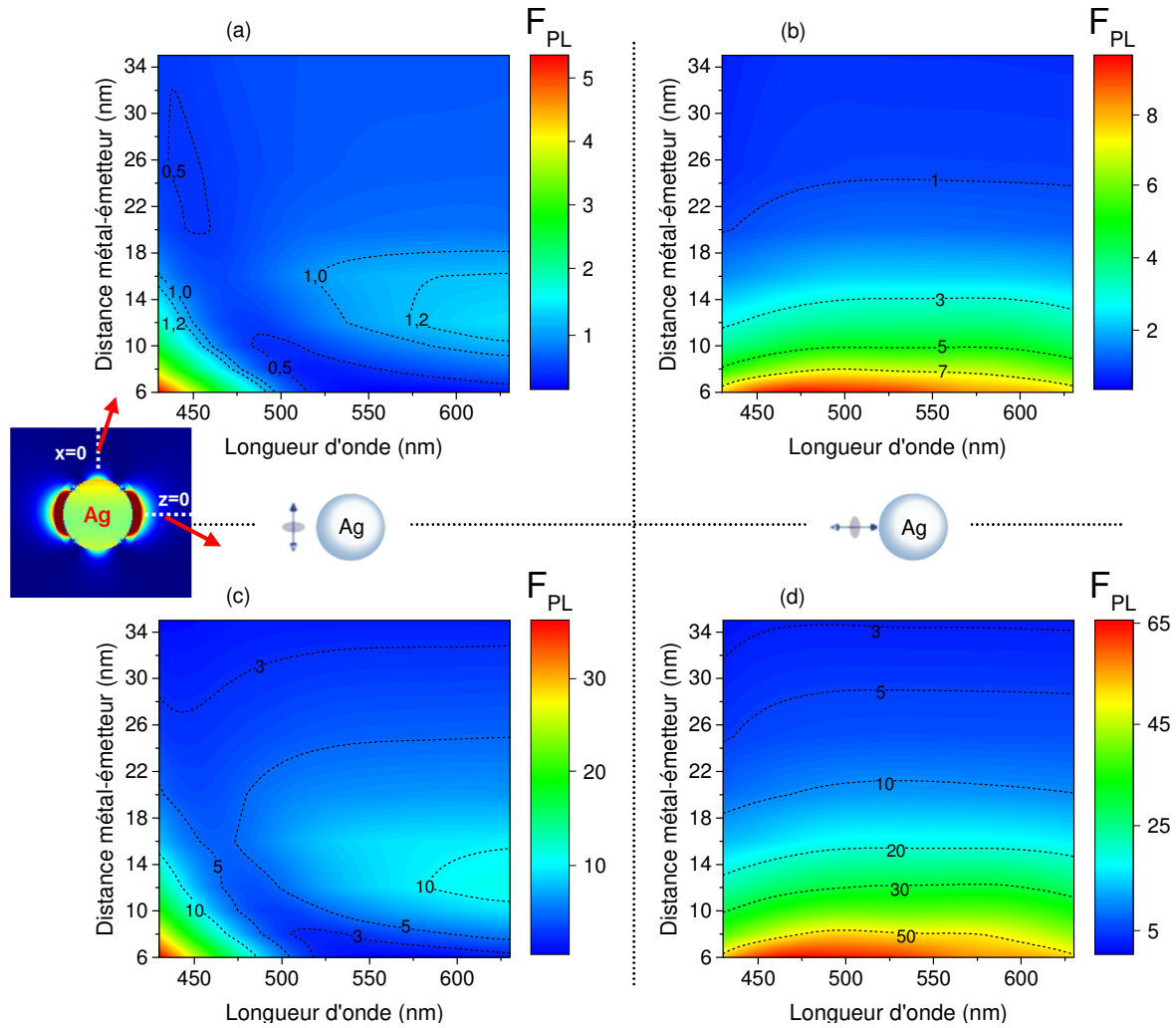


Figure IV.21 : Facteur de modification du taux de PL en fonction de la longueur d'onde d'émission et de la distance métal-émetteur (a,b) le long de l'axe z et de l'axe x (c,d), pour les orientations tangentielles (a,c) et radiales (b,d).

Globalement, les résultats prédisent une exaltation de photoluminescence à 620 nm dans tous les cas, excepté pour un émetteur dipolaire orienté tangentiellement et situé sur l'axe (z) de propagation de l'onde incidente (Figure IV.21.a) : dans ce cas, une distance métal-émetteur comprise entre 8 et 18 nm semble nécessaire pour éviter une extinction de photoluminescence (*i.e.*  $F_{PL}(\lambda = 620 \text{ nm}) < 1$ ). Dans cet intervalle de distance, il apparaît intéressant de se rapprocher au maximum de la surface métallique pour bénéficier de la forte exaltation théoriquement induite dans le cas d'un émetteur dipolaire orienté radialement (Figure IV.21.b et c.) : pour une distance de 8 nm entre la surface métallique et un émetteur situé sur l'axe (x) de polarisation de l'onde incidente, nous calculons une exaltation d'un facteur 44. Ainsi, pour favoriser l'exaltation de la photoluminescence, en évitant les risques d'extinction, il convient de viser expérimentalement une distance métal-émetteur la plus faible possible dans une gamme comprise entre 8 et 18 nm.

Les ordres de grandeur des valeurs d'exaltation obtenues sont en adéquation avec les différents travaux de la littérature scientifique rapportant le calcul théorique de modification de photoluminescence d'un émetteur par une nanosphère d'argent [33,37,61]. S'il ne s'agit ici que de calculs théoriques, ces résultats fournissent toutefois des informations précieuses quant à la géométrie visée des nano-objets, permettant d'orienter les synthèses chimiques et ainsi réduire le

nombre d'essais expérimentaux. D'un point de vue expérimental justement, les nanocristaux de CdSe/CdS ne sont pas ponctuels, comme c'est le cas des émetteurs dipolaires considérés pour ces simulations. Aussi, il convient de définir la localisation des recombinaisons excitoniques au sein des nanocristaux de CdSe/CdS : nous admettons que la recombinaison des excitons s'opère à l'interface entre le cœur CdSe et la coquille CdS puisque, si les électrons peuvent être délocalisés dans la coquille, les trous, eux, restent confinés au niveau du cœur de CdSe [63–65]. De cette manière, la distance métal-émetteur définie dans le cadre des simulations correspond expérimentalement aux épaisseurs cumulées de SiO<sub>2</sub> et de CdS.

#### IV.2.4. Synthèse chimique

En se basant sur les résultats des simulations numériques précédentes, nous avons démarré le développement de la synthèse chimique de nano-hybrides correspondants. La structure recherchée correspond à des nano-objets hybrides constitués d'un cœur d'argent de morphologie sphérique et de 40 nm de diamètre, entouré d'une coquille de silice d'épaisseur variable, sur laquelle sont greffés des nanocristaux de CdSe/CdS. Dans le cadre du développement des marqueurs photoluminescents, nous avons utilisé des nanocristaux avec un diamètre global de  $25 \pm 5$  nm, soit une épaisseur de CdS d'environ  $10 \pm 2$  nm (cf. chapitre III). En utilisant ce type de nanocristaux, la distance de 8 nm identifiée précédemment serait déjà dépassée, même en l'absence de silice, et il conviendrait de faire croître des épaisseurs de silice inférieures à 8 nm pour tester expérimentalement la gamme de distance métal-émetteur théoriquement optimale. L'épaisseur de la coquille de CdS est toutefois ajustable en modifiant le nombre d'étapes de croissance (cf. section III.3.2), ce que nous avons mis à profit et détaillé un peu plus loin dans cette partie.

L'ensemble des travaux de synthèse a été réalisé par Thomas Alnasser, post-doctorant de notre équipe, et Miguel Comesana, post-doctorant au CINBIO<sup>1</sup>. Nous avons également bénéficié de nombreux conseils prodigués par Serge Ravaine, professeur à l'Université de Bordeaux et directeur de recherche au sein de l'équipe MaFIC du CRPP, ainsi que par Céline Nayral et Fabien Delpéch, respectivement maître de conférences et professeur à l'Université Paul Sabatier de Toulouse et chercheurs au sein de l'équipe « Nanostructures et Chimie Organométallique » du LPCNO. Les principales étapes du protocole de synthèse établi (Figure IV.22), actuellement en cours de développement, sont résumées et détaillées dans cette section.

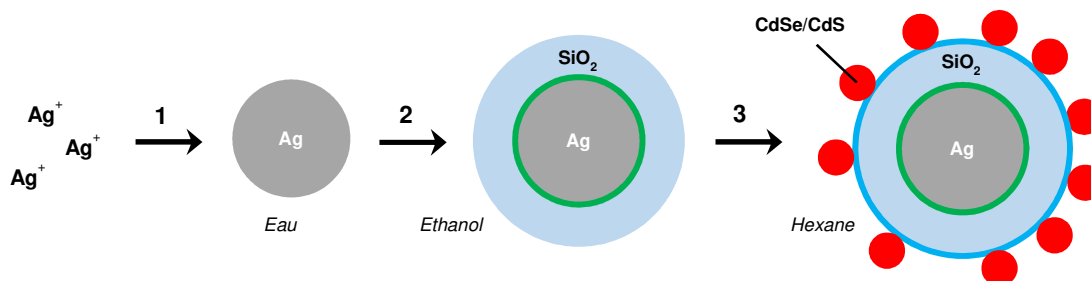


Figure IV.22 : Représentation schématique des principales étapes de synthèse des nano-hybrides : 1. Synthèse des nanoparticules d'argent. 2. Fonctionnalisation de la surface d'argent puis croissance de la silice. 3. Fonctionnalisation de la silice puis greffage des NCx de CdSe/CdS. Les milieux de dispersion sont indiqués en italique.

<sup>1</sup> Centro de Investigacions Biomédicas (Vigo, Espagne).



#### IV.2.4.1. Synthèse des nanoparticules cœur-coquille Ag/SiO<sub>2</sub>

La synthèse chimique des nanoparticules d'argent a été réalisée sur la base de protocoles proposés par Mir-Simon *et al.* [66,67], consistant à dissoudre un sel de nitrate d'argent (AgNO<sub>3</sub>) à 110°C en milieu aqueux (eau déionisée), puis à réduire les ions Ag<sup>+</sup> en présence d'acide ascorbique (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>) et de citrate trisodique dihydrate (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>7</sub>.2H<sub>2</sub>O). Les nanosphères obtenues dans l'eau sont stabilisées par les ligands citrate et présentent des morphologies majoritairement sphériques de 43 ± 5 nm de diamètre. La croissance de la coquille de silice en surface du cœur d'argent a ensuite été effectuée par adaptation du protocole de synthèse de Fernández-López *et al.* [68], initialement dédié à la croissance de coquille de silice sur des nanoparticules d'or. Dans un premier temps, les ligands citrates sont remplacés par des ligands de type mPEG-SH<sup>1</sup> (M<sub>w</sub> = 5000 g/mol) puis les nanoparticules d'argent sont re-dispersées dans l'éthanol. La croissance de silice est ensuite réalisée à température ambiante selon la méthode Stöber [69] par ajouts successifs de TEOS<sup>2</sup> en présence d'eau et d'ammoniac (NH<sub>3</sub>), avec des concentrations ajustées, jusqu'à obtention de l'épaisseur souhaitée. À la fin des étapes de synthèse des nanoparticules d'argent, d'échange de ligands et de croissance de la coquille de silice, des lavages sont effectués pour éliminer l'excès de ligands et de réactifs non-consommés. Pour cela, la suspension colloïdale est déstabilisée par centrifugation, le surnageant est éliminé puis les nano-objets sont re-dispersés dans le solvant désiré. Ces étapes peuvent être répétées plusieurs fois pour optimiser l'élimination des espèces libres en solution mais un nombre de lavages trop important entraîne la déstabilisation de la suspension colloïdale. Un compromis a systématiquement été établi en ajustant ces étapes de lavage en fonction des systèmes colloïdaux.

Si nous avons été en mesure de faire croître des coquilles de silice d'épaisseur supérieure à 6 nm sans difficultés majeures, la croissance d'une coquille plus fine de silice est plus délicate. Nous avons ponctuellement réussi à synthétiser des coquilles d'épaisseur inférieure à 6 nm, cependant les synthèses s'avèrent difficilement reproductibles, et les suspensions colloïdales obtenues manquent parfois de stabilité dans le temps. Or, à la vue des résultats des simulations, ces épaisseurs présentent un intérêt dans notre cas. Aussi, des travaux sont actuellement menés par le LPCNO pour optimiser cette synthèse de coquilles fines de silice.

La Figure IV.23 présente les images de microscopie électronique en transmission de nanoparticules cœur-coquille Ag/SiO<sub>2</sub> synthétisées. Notons que la coquille de ~3 nm d'épaisseur est incomplète et irrégulière. Les spectres expérimentaux d'extinction optique, réalisés par spectrométrie UV-visible, ainsi que les histogrammes d'estimation de dispersion en taille sont également fournis dans le cas de nanoparticules Ag/SiO<sub>2</sub> avec une épaisseur de coquille autour de 6 nm. Nous remarquons que le pic d'extinction est situé aux alentours de 435 nm de longueur d'onde, au lieu des 450 nm visés. Ceci est dû à l'indice de réfraction de l'éthanol ( $n_{\text{EtOH}} \sim 1,36$ ), dans lequel sont dispersées les nano-objets, inférieur à celui du polycarbonate.

Par ailleurs, la concentration en nanoparticules des suspensions colloïdales est estimée à 1.10<sup>11</sup> NPs/mL, une valeur 60 fois inférieure à la concentration optimale d'assemblage des NCx de CdSe/CdS par nanoxérographie (*i.e.* 6.10<sup>12</sup> NCx/mL ; cf. section III.4.1.3). Des essais sont actuellement en cours pour augmenter la concentration en nano-objets ; la stratégie adoptée

---

<sup>1</sup> Methoxypolyethylene glycol thiol.

<sup>2</sup> Orthosilicate de tétraéthyle.

consiste à augmenter la quantité d'objets synthétisés en augmentant le volume du mélange réactionnel, tout en conservant les concentrations respectives en réactifs, puis à concentrer la suspension en fin de synthèse.

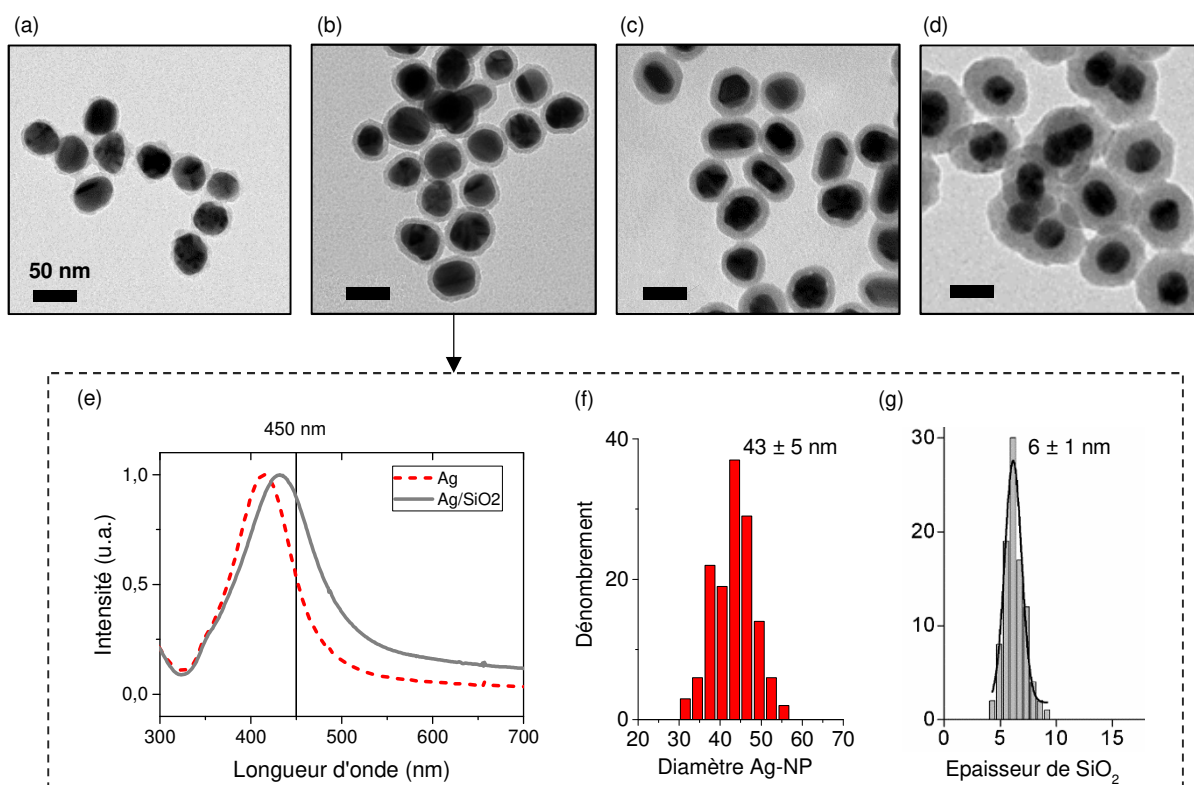


Figure IV.23 : Images de microscopie électronique en transmission de nanoparticules cœur/coquille d'argent/silice pour différentes épaisseurs de silice : (a) 3 nm ; (b) 6 nm ; (c) 9 nm ; (d) 23 nm. (e) Spectres d'extinction, dans l'éthanol, de nanoparticules d'argent de  $43 \pm 5$  nm de diamètre (ligne continue) et avec une coquille de silice de  $6 \pm 1$  nm d'épaisseur (ligne en pointillés). (f) Histogrammes de dispersion en taille des cœurs d'argent et (g) d'épaisseur de silice.

#### IV.2.4.2. Greffage des nanocristaux de CdSe/CdS

L'étape suivante est donc le greffage des nanocristaux de CdSe/CdS sur les nanoparticules Ag/SiO<sub>2</sub>. Ce greffage est effectué selon le protocole de Lu *et al.* [70]. Dans un premier temps, la surface de la silice est fonctionnalisée par des molécules de MPS<sup>1</sup>. Cette molécule porte des fonctions silanes à une extrémité permettant de se lier à la surface de silice et une fonction thiol à l'autre extrémité pour se lier aux NCx. Les nanoparticules Ag/SiO<sub>2</sub> dispersées dans l'éthanol sont mises en présence de MPS, d'eau et d'ammoniac puis le mélange réactionnel est chauffé 2 h à 80°C. Après fonctionnalisation, les nanoparticules sont lavées plusieurs fois. Il convient de préciser que cette étape requiert un dosage précis de la quantité de MPS : un nombre minimum de molécules par nm<sup>2</sup> de silice est nécessaire pour permettre une accroche suffisamment forte des NCx mais une quantité trop importante de MPS peut provoquer une dissolution partielle voire totale des cœurs d'argent. En effet, la couche de silice est poreuse à l'échelle moléculaire et peut donc laisser traverser les molécules de MPS dont la fonction thiol présente une forte affinité avec l'argent. Typiquement, une quantité de MPS comprise entre 5 et 20 molécules par nm<sup>2</sup> est utilisée. Une fois les nanoparticules Ag/SiO<sub>2</sub> fonctionnalisées, elles sont lavées plusieurs fois par centrifugation

<sup>1</sup> Mercaptopropyl triméthoxysilane.

puis sont finalement re-dispersées dans le THF<sup>1</sup>. Les nanoparticules Ag/SiO<sub>2</sub> fonctionnalisées sont ensuite ajoutées au goutte-à-goutte à une suspension colloïdale de NCx de CdSe/CdS (également dans le THF) pour le greffage, puis le mélange est laissé sous agitation pendant 24 heures à température ambiante. Enfin, la suspension est lavée pour éliminer l'excédent de NCx non liés aux nanoparticules Ag/SiO<sub>2</sub>.

Cette étape de greffage est actuellement un des points de blocage de la synthèse des nano-hybrides. En effet, ce protocole ne nous a pas permis de réaliser le greffage des NCx de CdS/CdS de 25 nm de diamètre sur les nanoparticules Ag/SiO<sub>2</sub>. Nous avons mis en cause le fait que les NCx greffés en surface aient un diamètre trop proche de celui des nanoparticules Ag/SiO<sub>2</sub>. D'ailleurs, dans les travaux de la littérature rapportant la synthèse de nano-objets avec ce type de morphologie, on constate généralement une importante différence de diamètre entre la nanoparticule « centrale » et celles greffées en surface [15,22,27,71,72]. Pour confirmer cette supposition, nous avons réalisé ce même protocole de greffage mais en utilisant des NCx de CdSe/CdS de plus faible diamètre,  $\sim 11 \pm 1,5$  nm, synthétisés *via* le même protocole que celui décrit en section III.3.2, mais en réduisant le nombre d'étapes de croissance de CdS. La coquille de CdS mesure alors  $\sim 3,5 \pm 1$  nm d'épaisseur.

Dans ce cas, nous avons été en mesure de réaliser le greffage des NCx sur des nanoparticules Ag/SiO<sub>2</sub> mais uniquement en augmentant l'épaisseur de silice à  $22 \pm 3$  nm, ce qui semble confirmer l'importance du rapport de tailles entre les nanoparticules Ag/SiO<sub>2</sub> et les NCx greffés en surface. Notons qu'il est possible de faire varier les quantités de NCx greffés en surface en jouant sur la quantité de molécules de MPS servant à la fonctionnalisation. Les images de microscopie électriques en transmission de tels nano-objets sont présentées en Figure IV.24.

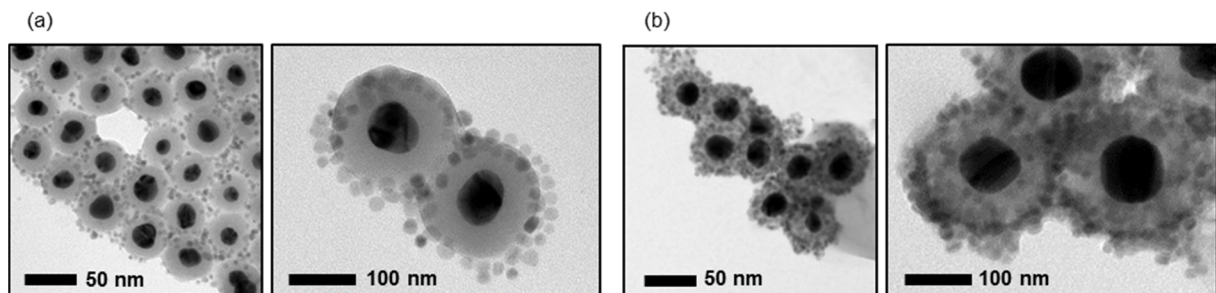


Figure IV.24 : Images de microscopie électronique en transmission de nano-hybrides Ag/SiO<sub>2</sub>@CdSe/CdS pour deux ratios différents de NCx de CdSe/CdS par nanoparticule Ag/SiO<sub>2</sub>.

S'il ne s'agit pas du système optimal visé, il s'en approche suffisamment pour envisager des premiers essais d'assemblages par nanoxérographie par e- $\mu$ CP, dont les résultats sont présentés dans la section suivante. Pour cela, il est préférable de transférer les nano-hybrides depuis leur solvant THF vers l'hexane, dans la mesure où le PMMA (le matériau électret utilisé pour les injections de charges) est soluble dans le THF. Ce transfert s'opère par déstabilisation de la suspension colloïdale par centrifugation, élimination du solvant puis re-dispersion dans le nouveau solvant. Cependant ce point s'avère également bloquant puisque, lors des essais menés jusqu'alors, il nous a été impossible de re-disperser les nano-hybrides dans l'hexane après précipitation. Les développements sur cette thématique sont poursuivis par Louis Vaure, chimiste post-doctorant, qui

<sup>1</sup> Tétrahydrofurane.

a récemment rejoint l'équipe et qui va donc, entre autre, tenter d'apporter des solutions aux difficultés de greffage des NCx de CdSe/CdS et de transfert dans l'hexane.

### IV.2.5. Assemblage par nanoxérographie

Afin de faire un premier pas vers l'assemblage de nano-hybrides Ag/SiO<sub>2</sub>@CdS/CdS par nanoxérographie par e- $\mu$ CP, nous avons utilisé le système décrit ci-dessus : des nanoparticules Ag/SiO<sub>2</sub> avec une épaisseur de silice de  $22 \pm 3$  nm sur lesquelles sont greffés des NCx de CdSe/CdS de  $11 \pm 1,5$  nm, le tout en suspension dans le THF, et avec une concentration de  $\sim 1.10^{11}$  NPs/mL. Le THF étant incompatible avec le PMMA (dissolution de la couche mince en une dizaine de secondes), nous avons réalisé une dilution d'un facteur 10 dans l'hexane donnant lieu à une concentration finale de  $\sim 1.10^{10}$  NPs/mL. Si aucune précipitation de la suspension n'a été observée dans l'heure suivant la dilution, nous avons constaté la sédimentation de la suspension après une journée au réfrigérateur, signe d'une faible stabilité colloïdale. La suspension ainsi obtenue a été utilisée pour le développement de motifs carrés (100  $\mu$ m de côté) de charges positives et négatives de  $\sim |2$  V|, réalisés par e- $\mu$ CP. Le temps de développement (*i.e.* le temps d'immersion dans la suspension colloïdale) était de 180 secondes.

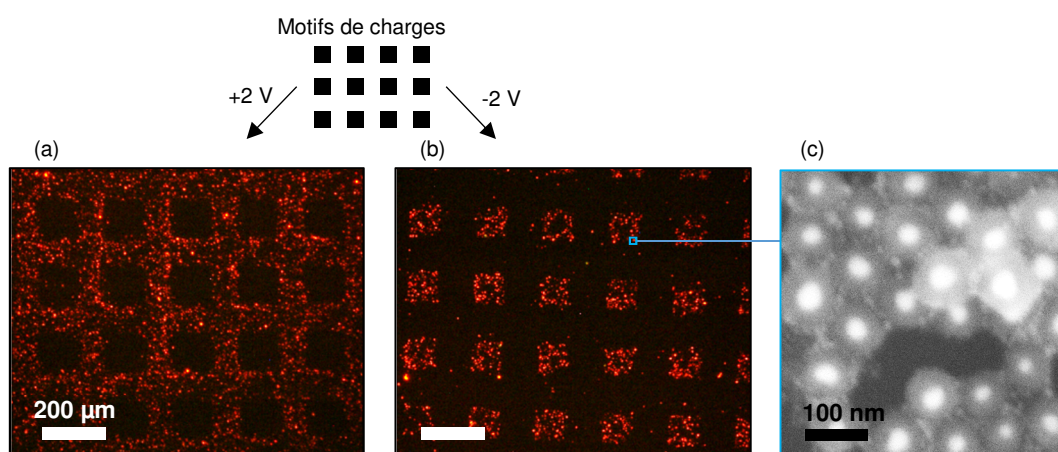


Figure IV.25 : Images de microscopie en fluorescence d'assemblages de nano-hybrides en fonction de la polarité des motifs de charges : (a) positif et (b) négatif. (c) Image de microscopie électronique à balayage au niveau d'un motif.

Les images de microscopie optique en fluorescence et de microscopie électronique à balayage, présentées en Figure IV.25, mettent en évidence un assemblage effectif sur les motifs de charges négatifs et une répulsion par les motifs positifs. Précisons que le temps d'exposition était fixé automatiquement par la caméra du microscope pour les deux images (Figure IV.25 a et b), n'autorisant pas la comparaison visuelle des intensités d'émission. Nous avons obtenu des assemblages de type monocouche et de faible densité surfacique, indiquant un mécanisme d'assemblage dirigé par les forces électrophorétiques (cf. section III.2), certainement engendré par une charge effective non négligeable des nano-hybrides. Bien que ces résultats soient encore éloignés de notre cahier des charges idéal, ils nous permettent de lever un premier doute quant à la possibilité d'assembler par nanoxérographie de tels nano-objets. Ces résultats préliminaires, avec des conditions d'assemblages non optimisées (faible concentration, solvant incompatible avec le PMMA, etc.), sont donc fortement encourageants.

## IV.2.6. Bilan

Dans le cadre du développement de marqueurs photoluminescents pour la lutte anti-contrefaçon, nous avons souhaité travailler sur l'élaboration de nano-objets colloïdaux photoluminescents exploitant le phénomène de couplage entre plasmon et exciton. L'idée directrice était d'ajouter des nanostructures métalliques dans le voisinage des nanocristaux de CdSe/CdS, puis de les assembler par nanoxérographie pour exalter la photoluminescence des marqueurs. Pour cela, nous avons sélectionné des nanoparticules sphériques d'argent de 40 nm, présentant une résonance plasmon de surface localisée lorsqu'elles sont exposées à des ondes lumineuses de 450 nm de longueur d'onde, correspondant à l'excitation par un flash filtré de smartphone. A l'aide de simulations par FDTD, nous avons calculé la modification théorique de l'absorption optique des nanocristaux de CdSe/CdS ainsi que de leur rendement quantique apparent : nous avons mis en évidence une exaltation de l'émission de photoluminescence pouvant s'élever jusqu'à un facteur 65 pour un émetteur excité à 450 nm et émettant à 620 nm situé à 6 nm de la surface métallique. Outre ces valeurs maximales, ces travaux s'inscrivant dans un cadre expérimental et applicatif, nous avons tenté de considérer la globalité des effets impliqués : afin d'éviter d'éventuels phénomènes d'extinction de photoluminescence, nous avons déterminé une distance métal-émetteur optimale comprise entre 8 nm et 18 nm. Dans cette gamme de distance, l'exaltation maximale prédite s'élève à 44 fois la photoluminescence initiale des nanocristaux de CdSe/CdS. Nous avons ensuite amorcé l'élaboration d'un protocole de synthèse de nano-objets en se basant sur les résultats des simulations numériques et sur les besoins intrinsèques de la nanoxérographie. Différentes étapes majeures ont été validées comme la synthèse de nanoparticules colloïdales cœur/coquille Ag/SiO<sub>2</sub> avec les dimensions adéquates ainsi que le greffage de nanocristaux en surface. Nous avons été en mesure de synthétiser des nano-hybrides composés de nanoparticules Ag/SiO<sub>2</sub> avec une épaisseur de silice de  $22 \pm 3$  nm sur lesquelles sont greffés des NCx de CdSe/CdS de  $11 \pm 1,5$  nm, le tout en suspension dans le THF, et avec une concentration de  $\sim 1.10^{11}$  NPs/mL.

Si les nano-hybrides réalisés ne répondent pas encore à l'intégralité de notre cahier des charges (coquille de silice trop épaisse et faible concentration de nano-hybrides en suspension notamment), nous avons d'ores et déjà validé un assemblage effectif de nano-hybrides par nanoxérographie par e- $\mu$ CP. Les premiers essais indiquent un mécanisme d'assemblage qui semble régi par les forces électrophorétiques. Il reste encore des étapes pour mener ce projet à terme, en particulier il convient de perfectionner la synthèse des nano-hybrides et d'étudier leur comportement d'assemblage par nanoxérographie, pour finalement être en mesure de caractériser la photoluminescence de tels assemblages. Dans cette optique, nous avons amorcé la synthèse de nano-objets de référence (*i.e.* sans cœur métallique) afin de réaliser des caractérisations comparatives de photoluminescence sur les systèmes assemblés par nanoxérographie. Ces références sont des nanosphère de silice sur lesquelles sont greffés des NCx de CdSe/CdS en quantité équivalente à celle des nano-hybrides correspondants.

Notons par ailleurs que les nano-objets développés pourraient également fournir un niveau de sécurité supplémentaire des marqueurs, par exemple par greffage de différents types de NCx en quantités contrôlées fournissant une signature spectrale modulable dans le visible [73] ou par ajout de molécules présentant une signature spécifique en SERS [74,75].

### IV.3. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons amorcé deux perspectives de développement quant à la fabrication en série de marqueurs micrométriques à base de nanoparticules photoluminescentes : nous avons travaillé sur l'élaboration d'un timbre pour l'e- $\mu$ CP plus adapté à une production industrielle que le timbre PDMS/Or, et avons développé de nouveaux nano-objets photoluminescents en vue d'exalter l'émission des marqueurs.

Effectivement, bien que nous ayons élaboré un protocole d'e- $\mu$ CP fonctionnel et compatible avec la fabrication de petites séries de marqueurs, il convient d'aller plus loin encore pour assumer des volumes de productions associés au secteur des titres d'identité (plusieurs millions de marqueurs par an). Pour cela, nous avons mis en place un protocole de fabrication de timbres thermoplastiques métallisés plus résistants et plus performants. Ceux-ci sont obtenus en répliquant des motifs micrométriques en surface de films commerciaux de copolymère cyclo-oléfine (COC) par lithographie à force capillaire à partir de moules en PDMS. Une reproduction fidèle de motifs aux dimensions latérales allant de quelques micromètres à plusieurs centaines peut être accomplie en une vingtaine de minutes sur des surfaces de plusieurs  $\text{cm}^2$ . Le dépôt de 50 à 150 nm d'or en surface de ces films par évaporation par effet Joule permet d'obtenir une couche conductrice continue et sans déformations de la surface microstructurée. Si la rigidité du COC implique une pression d'au moins 400 kPa pour assurer la conformité du contact entre les motifs du timbre et le PMMA, nous avons toutefois validé une accroche suffisante de la couche d'or et n'avons constaté aucun phénomène d'affaissement.

Par rapport aux timbres PDMS/Or issus de la littérature et optimisés au cours de ces travaux de thèse, la mise en œuvre des timbres COC/Or à la technique d'e- $\mu$ CP apporte de nombreux avantages : tout d'abord, l'évaporation d'or par effet Joule représente un intérêt certain en matière de coûts par rapport à la technique de pulvérisation par faisceau d'ions utilisée pour les timbres PDMS/Or, qui nécessite une maintenance plus fréquente et dont la surface de dépôt est limitée à quelques dizaines de  $\text{cm}^2$ . Ensuite, les absences combinées de déformations de surface et d'affaissement du timbre permettent de s'affranchir des étapes de subdivision des « grands » motifs (supérieurs à quelques centaines de  $\mu\text{m}$ ) et d'ajout de plots anti-affaissement, indispensables dans le cas des timbres PDMS/Or. De plus, les timbres COC/Or restent fonctionnels après plus de 1000 cycles d'utilisations en e- $\mu$ CP, soit une longévité au moins 20 fois supérieure à celle des timbres PDMS/Or, bien qu'une pression de 400 kPa soit nécessaire ( $\sim 200$  fois celle appliquée aux timbres PDMS/Or) pour assurer la conformité du contact entre le timbre et le PMMA sur plusieurs  $\text{cm}^2$ . Soulignons également que ces timbres supportent l'application de tensions de consignes supérieures à 100 V, sans formation d'arcs électriques, contrairement au cas des timbres PDMS/Or. Des premiers essais d'e- $\mu$ CP à de telles tensions ont confirmé un phénomène que nous avons précédemment observé (cf. section II.3.4.4), à savoir la possibilité d'une injection de charges plus efficace et plus rapide en augmentant la tension de consigne et l'épaisseur des couches de PMMA : des motifs de charges présentant des potentiels de surface plus importants ( $> 8$  V) que ceux obtenus jusqu'à présent en e- $\mu$ CP ont été injectés dans une couche de 400 nm de PMMA en seulement 30 secondes. Précisons toutefois que la mise en œuvre de ce type de timbres, en vue d'une production industrielle, requiert encore un travail conséquent : il est, par exemple, nécessaire de concevoir un



nouveau banc expérimental automatisé et d'étudier l'homogénéité et la répétabilité des valeurs de potentiels de surface des motifs de charges.

Au-delà des contraintes liées aux volumes de production, le domaine d'utilisation des marqueurs visé impose leur lecture simple à l'aide d'un smartphone, ce qui nécessite une émission intense de photoluminescence pour une excitation optique « modérée » à 450 nm *via* le flash. Bien que nous ayons apporté une première réponse à ce besoin en réalisant des assemblages denses et 3D de nano-objets dont la synthèse est adaptée de la littérature (NCx de CdSe/CdS), et montré qu'il était possible d'aller plus loin en travaillant sur l'injection pour augmenter la quantité de NCx, nous avons souhaité ouvrir une nouvelle voie potentielle d'augmentation de l'émission des marqueurs. Nous avons ainsi travaillé sur le phénomène de couplage entre un émetteur photoluminescent et une structure à résonance plasmon : nous avons établi une première architecture de nano-objets constitués d'une nanoparticule sphérique d'argent de 40 nm de diamètre, entourée d'une coquille de silice d'épaisseur variable sur laquelle sont greffés des NCx de CdSe/CdS. Le cœur d'argent assure une résonance plasmon à 450 nm qui, selon nos résultats de simulations numériques par FDTD, permet d'accroître l'émission de photoluminescence des NCx de CdSe/CdS. Nous avons mis en évidence une exaltation théorique de photoluminescence pouvant s'élever jusqu'à un facteur 65 pour une distance de 6 nm entre la surface métallique et l'émetteur. Outre les maxima d'exaltation, nous avons considéré les cas favorables et défavorables en simulant différentes positions et orientations de l'émetteur autour du cœur d'argent ; nous avons ainsi identifié une distance métal-émetteur théoriquement optimale de 8 nm, et plus largement, une gamme intéressante de 8 à 18 nm. Des premiers essais de synthèse chimique de tels nano-objets ont été menés sur la base de ces résultats et ont permis de valider différentes étapes majeures, telles que la synthèse des cœurs d'argent et de la coquille de silice ainsi que le greffage des NCx. Nous avons également identifié les difficultés à surmonter comme la re-dispersion des nano-objets dans l'hexane ou l'augmentation de la concentration des suspensions colloïdales pour optimiser un assemblage par nanoxérographie. Le système le plus abouti à l'heure actuelle correspond à des nanoparticules Ag/SiO<sub>2</sub> avec une épaisseur de silice de 22 nm sur lesquelles sont greffés des NCx de CdSe/CdS de 11 nm, en suspension dans le THF, et avec une concentration de  $\sim 1.10^{11}$  NPs/mL. Bien qu'ils ne remplissent pas encore tous les critères idéalement définis, des premières tentatives d'assemblage par nanoxérographie par e- $\mu$ CP ont mis en évidence un assemblage effectif dominé par les forces électrophorétiques.

Ces résultats sont fortement prometteurs, et démontrent la possibilité d'assembler des nano-objets hybrides par nanoxérographie par e- $\mu$ CP. Néanmoins, dans le cadre de notre application, il reste encore de nombreuses étapes à franchir : en particulier, il est essentiel de vérifier si l'exaltation théorique prédite est au rendez-vous. Pour cela, il convient de lever les derniers verrous concernant la synthèse chimique puis de mettre en place un protocole de caractérisation comparative de la photoluminescence des nano-hybrides une fois assemblés et encapsulés, notamment en assemblant des nano-objets équivalents aux nano-hybrides mais sans cœur d'argent. Dans le cas d'une exaltation effective, des travaux portant sur leur assemblage par nanoxérographie pourraient permettre, en favorisant les forces diélectrophorétiques, la réalisation d'éventuels assemblages 3D.



## IV.4. Bibliographie

- 1 Larmagnac, A. *et al.* (2015) Stretchable electronics based on Ag-PDMS composites. *Sci. Rep.* 4,
- 2 Satcher Jr, J.H. and others (2009) Stiff and electrically conductive composites of carbon nanotube aerogels and polymers. *J. Mater. Chem.* 19, 3370–3372
- 3 Bauhofer, W. and Kovacs, J.Z. (2009) A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. *Compos. Sci. Technol.* 69, 1486–1498
- 4 Spitalsky, Z. *et al.* (2010) Carbon nanotube–polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. *Prog. Polym. Sci.* 35, 357–401
- 5 Ma, P.-C. *et al.* (2010) Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 41, 1345–1367
- 6 Sahoo, N.G. *et al.* (2006) Effect of Functionalized Carbon Nanotubes on Molecular Interaction and Properties of Polyurethane Composites. *Macromol. Chem. Phys.* 207, 1773–1780
- 7 Lu, B. and Meng, W.J. (2014) Roll molding of microchannel arrays on Al and Cu sheet metals: a method for high-throughput manufacturing. *J. Micro Nano-Manuf.* 2, 11007
- 8 Cannon, A.H. and King, W.P. (2009) Casting metal microstructures from a flexible and reusable mold. *J. Micromechanics Microengineering* 19, 95016
- 9 Lim, K. *et al.* (2012) Nanoxerography utilizing bipolar charge patterns. *Appl. Phys. Lett.* 101, 203106
- 10 Schmid, H. and Michel, B. (2000) Siloxane Polymers for High-Resolution, High-Accuracy Soft Lithography. *Macromolecules* 33, 3042–3049
- 11 Cavallini, M. *et al.* (2003) Parallel writing by local oxidation nanolithography with submicrometer resolution. *Appl. Phys. Lett.* 83, 5286–5288
- 12 Suh, K.Y. and Lee, H.H. (2002) Capillary force lithography: large-area patterning, self-organization, and anisotropic dewetting. *Adv. Funct. Mater.* 12, 405–413
- 13 Adamson, A.W. and Gast, A.P. (1997) *Physical chemistry of surfaces*, 6th ed. Wiley.
- 14 Pashley, D.W. (1960) A Study of the Deformation and Fracture of Single-Crystal Gold Films of High Strength Inside an Electron Microscope. *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* 255, 218–231
- 15 Focsan, M. *et al.* (2014) Controlling the Luminescence of Carboxyl-Functionalized CdSe/ZnS Core–Shell Quantum Dots in Solution by Binding with Gold Nanorods. *J. Phys. Chem. C* 118, 25190–25199
- 16 Tang, Y. *et al.* (2014) Fluorescence Enhancement of Cadmium Selenide Quantum Dots Assembled on Silver Nanoparticles and Its Application to Glucose Detection. *Langmuir* 30, 6324–6330
- 17 Okamoto, K. *et al.* (2004) Surface-plasmon-enhanced light emitters based on InGaN quantum wells. *Nat. Mater.* 3, 601–605
- 18 Okamoto, K. (2010) Surface Plasmon Enhanced Solid-State Light-Emitting Devices. In *Nanoscale Photonics and Optoelectronics* (Wang, Z. M. and Neogi, A., eds), pp. 27–46, Springer New York
- 19 Hwang, E. *et al.* (2010) Surface Plasmon Polariton Enhanced Fluorescence from Quantum Dots on Nanostructured Metal Surfaces. *Nano Lett.* 10, 813–820
- 20 Kulakovich, O. *et al.* (2002) Enhanced Luminescence of CdSe Quantum Dots on Gold Colloids. *Nano Lett.* 2, 1449–1452
- 21 Khatua, S. *et al.* (2014) Resonant Plasmonic Enhancement of Single-Molecule Fluorescence by Individual Gold Nanorods. *ACS Nano* 8, 4440–4449
- 22 Chen, H. and Xia, Y. (2014) Compact Hybrid (Gold Nanodendrite-Quantum Dots) Assembly: Plasmon Enhanced Fluorescence-Based Platform for Small Molecule Sensing in Solution. *Anal. Chem.* 86, 11062–11069
- 23 Chen, J. *et al.* (2014) Localized surface plasmon resonance enhanced quantum dot light-emitting diodes via quantum dot-capped gold nanoparticles. *RSC Adv* 4, 57574–57579

- 24 Chen, X.W. *et al.* (2015) Enhancing the radiative emission rate of single molecules by a plasmonic nanoantenna weakly coupled with a dielectric substrate. *Opt. Express* 23, 32986
- 25 Nan, F. *et al.* (2015) Manipulating Nonlinear Emission and Cooperative Effect of CdSe/ZnS Quantum Dots by Coupling to a Silver Nanorod Complex Cavity. *Sci. Rep.* 4,
- 26 Shanthil, M. *et al.* (2012) Ag@SiO<sub>2</sub> Core–Shell Nanostructures: Distance-Dependent Plasmon Coupling and SERS Investigation. *J. Phys. Chem. Lett.* 3, 1459–1464
- 27 Kochuveedu, S.T. *et al.* (2015) Revolutionizing the FRET-Based Light Emission in Core-Shell Nanostructures via Comprehensive Activity of Surface Plasmons. *Sci. Rep.* 4,
- 28 Drude, P. (1959) *The theory of optics*, Dover.
- 29 Barnes, W.L. *et al.* (2003) Surface plasmon subwavelength optics. *Nature* 424, 824–830
- 30 Agio, M. (2012) Optical antennas as nanoscale resonators. *Nanoscale* 4, 692–706
- 31 Anger, P. *et al.* (2006) Enhancement and Quenching of Single-Molecule Fluorescence. *Phys. Rev. Lett.* 96,
- 32 Govorov, A.O. *et al.* (2006) Exciton–Plasmon Interaction and Hybrid Excitons in Semiconductor–Metal Nanoparticle Assemblies. *Nano Lett.* 6, 984–994
- 33 Bharadwaj, P. and Novotny, L. (2007) Spectral dependence of single molecule fluorescence enhancement. *Opt. Express* 15, 14266–14274
- 34 Novotny, L. and Hecht, B. (2012) *Principles of nano-optics*, Cambridge university press.
- 35 Sun, G. *et al.* (2011) Coupled-mode theory of field enhancement in complex metal nanostructures. *Phys. Rev. B* 84,
- 36 Sun, G. and Khurgin, J.B. (2012) Origin of giant difference between fluorescence, resonance, and nonresonance Raman scattering enhancement by surface plasmons. *Phys. Rev. A* 85,
- 37 Khurgin, J.B. and Sun, G. (2009) Enhancement of optical properties of nanoscaled objects by metal nanoparticles. *J. Opt. Soc. Am. B* 26, B83
- 38 Ferrié, M. *et al.* (2011) Wavelength-dependent emission enhancement through the design of active plasmonic nanoantennas. *Opt. Express* 19, 17697–17712
- 39 Lee, B. *et al.* (2015) Fano Resonance and Spectrally Modified Photoluminescence Enhancement in Monolayer MoS<sub>2</sub> Integrated with Plasmonic Nanoantenna Array. *Nano Lett.* 15, 3646–3653
- 40 Purcell, E.M. (1946) Spontaneous emission probabilities at radio frequencies. *Phys. Rev.* 69, 681
- 41 Yun, C.S. *et al.* (2005) Nanometal Surface Energy Transfer in Optical Rulers, Breaking the FRET Barrier. *J. Am. Chem. Soc.* 127, 3115–3119
- 42 Förster, T. (1959) 10th Spiers Memorial Lecture. Transfer mechanisms of electronic excitation. *Discuss Faraday Soc* 27, 7–17
- 43 Balanis, C.A. (1992) Antenna theory: a review. *Proc. IEEE* 80, 7–23
- 44 Lakowicz, J.R. (2005) Radiative decay engineering 5: metal-enhanced fluorescence and plasmon emission. *Anal. Biochem.* 337, 171–194
- 45 Mie, G. (1908) Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Ann. Phys.* 330, 377–445
- 46 <https://nanocomposix.eu/pages/tools>
- 47 Kahnert, F.M. (2003) Numerical methods in electromagnetic scattering theory. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 79–80, 775–824
- 48 Parsons, J. *et al.* (2010) A comparison of techniques used to simulate the scattering of electromagnetic radiation by metallic nanostructures. *J. Mod. Opt.* 57, 356–365
- 49 Sullivan, D.M. (2013) *Electromagnetic simulation using the FDTD method*, Wiley.
- 50 Zygiridis, T.T. (2017) A Short Review of FDTD-Based Methods for Uncertainty Quantification in Computational Electromagnetics. *Math. Probl. Eng.* 2017, 1–8
- 51 Kane Yee (1966) Numerical solution of initial boundary value problems involving maxwell's equations in isotropic media. *IEEE Trans. Antennas Propag.* 14, 302–307
- 52 <http://lumerical.com/fdtd.php>
- 53 Kelly, K.L. *et al.* (2003) The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *J. Phys. Chem. B* 107, 668–677

- 54 Gedney, S.D. and Zhao, B. (2010) An Auxiliary Differential Equation Formulation for the Complex-Frequency Shifted PML. *IEEE Trans. Antennas Propag.* 58, 838–847
- 55 Palik, E.D. and Ghosh, G., eds. (1998) *Handbook of optical constants of solids*, Academic Press.
- 56 Lesina, A.C. *et al.* (2015) On the convergence and accuracy of the FDTD method for nanoplasmonics. *Opt. Express* 23, 10481
- 57 Chance, R.R. *et al.* (1978) Molecular Fluorescence and Energy Transfer Near Interfaces. In *Advances in Chemical Physics* 37 (Prigogine, I. and Rice, S. A., eds), pp. 1–65, John Wiley & Sons, Inc.
- 58 Xu, Y. *et al.* (2000) Finite-difference time-domain analysis of spontaneous emission in a microdisk cavity. *Phys. Rev. A* 61, 33808
- 59 Kaminski, F. *et al.* (2007) Finite-Difference Time-Domain Modeling of Decay Rates in the Near Field of Metal Nanostructures. *J. Comput. Theor. Nanosci.* 4, 635–643
- 60 Barnett, S.M. *et al.* (1996) Decay of excited atoms in absorbing dielectrics. *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* 29, 3763–3781
- 61 Chowdhury, M.H. *et al.* (2008) Systematic Computational Study of the Effect of Silver Nanoparticle Dimers on the Coupled Emission from Nearby Fluorophores. *J. Phys. Chem. C* 112, 11236–11249
- 62 Mertens, H. *et al.* (2007) Plasmon-enhanced luminescence near noble-metal nanospheres: Comparison of exact theory and an improved Gersten and Nitzan model. *Phys. Rev. B* 76,
- 63 García-Santamaría, F. *et al.* (2009) Suppressed Auger Recombination in “Giant” Nanocrystals Boosts Optical Gain Performance. *Nano Lett.* 9, 3482–3488
- 64 Piryatinski, A. *et al.* (2007) Effect of Quantum and Dielectric Confinement on the Exciton–Exciton Interaction Energy in Type II Core/Shell Semiconductor Nanocrystals. *Nano Lett.* 7, 108–115
- 65 Brovelli, S. *et al.* (2011) Nano-engineered electron–hole exchange interaction controls exciton dynamics in core–shell semiconductor nanocrystals. *Nat. Commun.* 2, 280
- 66 Mir-Simon, B. *et al.* (2015) SERS efficiencies of micrometric polystyrene beads coated with gold and silver nanoparticles: the effect of nanoparticle size. *J. Opt.* 17, 114012
- 67 Mir-Simon, B. *et al.* (2015) Universal One-Pot and Scalable Synthesis of SERS Encoded Nanoparticles. *Chem. Mater.* 27, 950–958
- 68 Fernández-López, C. *et al.* (2009) Highly Controlled Silica Coating of PEG-Capped Metal Nanoparticles and Preparation of SERS-Encoded Particles<sup>†</sup>. *Langmuir* 25, 13894–13899
- 69 Stöber, W. *et al.* (1968) Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *J. Colloid Interface Sci.* 26, 62–69
- 70 Lu, Z. *et al.* (2011) Direct Assembly of Hydrophobic Nanoparticles to Multifunctional Structures. *Nano Lett.* 11, 3404–3412
- 71 Li, J. *et al.* (2011) Silver/carbon-quantum-dot plasmonic luminescent nanoparticles. *New J. Chem.* 35, 554
- 72 Liu, J. *et al.* (2017) Gold nanoparticles/glycine derivatives/graphene quantum dots composite with tunable fluorescence and surface enhanced Raman scattering signals for cellular imaging. *Mater. Des.* 123, 32–38
- 73 Han, M. *et al.* (2001) Quantum-dot-tagged microbeads for multiplexed optical coding of biomolecules. *Nat. Biotechnol.* 19, 631
- 74 Li, D. *et al.* (2016) Multidimensional SERS Barcodes on Flexible Patterned Plasmonic Metafilm for Anticounterfeiting Applications. *Adv. Opt. Mater.* 4, 1475–1480
- 75 Zheng, Y. *et al.* (2016) Unclonable Plasmonic Security Labels Achieved by Shadow-Mask-Lithography-Assisted Self-Assembly. *Adv. Mater.* 28, 2330–2336



## Conclusion

---

Ces travaux de thèse, encadrés par l'équipe de recherche *Nanotech* du LPCNO et la start-up toulousaine Nanolike, avaient pour vocation d'accompagner le transfert d'une technologie de marquage anti-contrefaçon, développée au sein du laboratoire, vers l'industrie des titres d'identité. En s'appuyant sur la preuve de concept préalable de marqueurs micrométriques à base de nanocristaux photoluminescents NaYF<sub>4</sub> dopés aux ions lanthanides, destinés à une sécurisation de type *forensic*<sup>1</sup>, ces travaux ont été motivés par un double objectif : d'une part, conformer la technique de fabrication aux exigences industrielles propres au secteur des titres d'identité en termes de coût, de fiabilité et de volumes de production ; et d'autre part, renforcer les capacités de contrôle embarqué des marqueurs développés en permettant une lecture de type *covert*<sup>2</sup> à l'aide d'un système simple basé sur un smartphone.

La première génération de marqueurs à base de nanocristaux NaYF<sub>4</sub> dopés aux ions lanthanides, antérieure à ces travaux de thèse, était réalisée *via* nanoxérographie par AFM, *i.e* un assemblage électrostatique dirigé des nanocristaux sur des motifs de charges (dont la géométrie définit celle du marqueur final) injectés dans un matériau électret au moyen d'une pointe AFM polarisée électriquement. La méthode d'injection par AFM n'étant aucunement adaptée aux contraintes industrielles, nous avons développé un procédé de fabrication des marqueurs s'appuyant sur une technique d'injection parallèle de charges appelée *microcontact printing* électrique (ou e- $\mu$ CP). Cette technique consiste à mettre en contact un timbre conducteur microstructuré avec la surface d'un matériau électret puis à appliquer une polarisation électrique. Nous avons fait le choix de partir de l'architecture de timbre initialement proposée par les inventeurs de la technique d'e- $\mu$ CP, soit un timbre en PDMS microstructuré recouvert d'une couche mince d'or, et de l'optimiser afin de l'adapter aux besoins de notre cahier des charges. En effet, si cette architecture a démontré au travers de quelques travaux sur l'e- $\mu$ CP sa capacité à injecter des motifs de charges sur des surfaces de l'ordre du cm<sup>2</sup>, elle présente toutefois un certain nombre de limitations exacerbées dans le cadre d'une production en série, telles que des fissures et déformations en surface du timbre, ou encore des phénomènes d'affaissement des zones hors-motifs lors de la mise en contact avec l'électret. Pour pallier ces défauts, nous avons mis en place un protocole de métallisation par pulvérisation par faisceau d'ions permettant à la fois de minimiser les déformations en surface des timbres et d'obtenir une accroche conséquente de la couche d'or en surface du PDMS. De plus, nous avons introduit des règles géométriques dans l'élaboration du design des motifs du timbre, (i) en divisant les motifs originels des marquages en « sous-motifs » dont la géométrie permet de conserver une surface lisse, et (ii) en ajoutant des motifs de surface minimale en dehors des zones structurées pour le marquage. Il nous est ainsi possible de réaliser des motifs de charges dont les dimensions peuvent varier de quelques micromètres à plusieurs millimètres, élargissant la gamme de possibilités de contrôle/lecture des marqueurs. Grâce à ces

---

<sup>1</sup> Vérification à l'aide d'équipement(s) sophistiqué(s) en laboratoire.

<sup>2</sup> Vérification à l'aide d'un outil dédié sur le terrain.

avancées, nous avons globalement solutionné les problèmes liés à l'architecture PDMS/Or, contribuant à rendre ce type de timbres viable pour une production industrielle.

Afin de démontrer les potentialités de cette technique de fabrication dans un environnement industriel, nous avons mis en œuvre un banc expérimental d'e- $\mu$ CP, totalement automatisé, autorisant un contrôle fin de la force de contact appliquée entre timbre et substrat de l'ordre de quelques dizaines de pascals. Ce banc repose sur l'utilisation originale d'aimants qui exercent une pression magnétique normale à la surface structurée du timbre, permettant ainsi le contact homogène entre ce dernier et un substrat dont la surface peut atteindre celle d'un wafer 4 pouces. Nous avons alors pu étudier expérimentalement l'injection de charges dans des couches minces d'un matériau électret, le PMMA, supportées par un substrat de silicium dopé. Cela nous a permis d'établir des points de fonctionnement intéressants qui favorisent la répétabilité du potentiel de surface des motifs de charges injectés, à savoir des tensions et des temps de polarisation respectivement compris entre  $\sim 30$  à 50 V et 30 à 200 secondes. En moyenne, grâce aux améliorations apportées, les timbres ont montré une longévité d'une cinquantaine d'utilisations en conservant une homogénéité d'injection satisfaisante, permettant ainsi la fabrication de centaines de milliers de motifs de charges micrométriques, en quelques minutes et en une seule étape.

Pour autant, nous avons souhaité encore pousser l'adaptation industrielle du procédé d'e- $\mu$ CP en proposant, au cours des derniers mois de thèse, une nouvelle architecture de timbres plus simples et moins coûteux à fabriquer mais aussi plus résistants. Ces timbres, fabriqués à partir de films en Copolymère Cyclo-Oléfine (COC) microstructurés par lithographie à forces capillaires et métallisés par évaporation d'or par effet Joule, ne subissent aucune déformation de surface en sortie de métallisation et s'affranchissent du phénomène d'affaissement, nous évitant de fait d'avoir à redessiner les motifs du timbre. De plus, ces timbres présentent une longévité d'utilisation accrue (de l'ordre d'un facteur 20) par rapport à celle des timbres PDMS/Or. Si ces timbres semblent représenter une excellente alternative à l'architecture PDMS/Or, leur implémentation dans le protocole d'e- $\mu$ CP ne fait que débiter et leur mise en œuvre dans le cadre d'une production industrielle requiert des travaux supplémentaires tels que l'étude de l'homogénéité et de la répétabilité des injections de motifs de charges.

A la suite de cette étape d'optimisation du procédé d'e- $\mu$ CP, nous avons travaillé sur la réalisation de la nouvelle génération de marqueurs destinés à la sécurisation de titres d'identités en assemblant des nanocristaux colloïdaux photoluminescents, *via* les forces diélectrophorétiques, sur les motifs de charges préalablement générés grâce à la technique d'e- $\mu$ CP (nanoxérographie par e- $\mu$ CP). Dans le but de démontrer la faisabilité d'une lecture de ces marqueurs par smartphone, utilisant de fait la caméra pour détecter le signal optique d'émission des marqueurs lorsqu'ils sont excités par la LED blanche du flash embarqué, nous avons sélectionné puis assemblé des nanocristaux semi-conducteurs, ou *quantum dots*, cœur-coquille de CdSe/CdS ( $\varnothing_{\text{CdSe}} \sim 4,5$  nm ; épaisseur de CdS  $\sim 10$  nm). Leur émission de photoluminescence dans le visible, pour une excitation à 450 nm, est en effet parmi les plus intenses et stables rapportées dans la littérature scientifique. Les optimisations combinées du protocole de synthèse chimique et des paramètres expérimentaux d'assemblage par nanoxérographie – tels qu'une quantité minimale de ligands libres, la nature apolaire du solvant, la concentration élevée de la suspension colloïdale ou encore un temps optimal d'immersion de l'électret chargé – nous ont permis de réaliser des assemblages 3D, jusqu'à une centaine de nm de hauteur, denses et sélectifs de nanocristaux de CdSe/CdS sur

des motifs de charges réalisés par e- $\mu$ CP. Ce type d'assemblage 3D par nanoxérographie, constitue un résultat majeur de ces travaux puisqu'il permet d'obtenir une émission de photoluminescence suffisamment intense pour être visualisée à l'œil et par la caméra du smartphone, au travers ou non d'une lentille grossissante selon les dimensions des motifs, lorsque les marqueurs sont éclairés par le flash filtré du smartphone. Nous avons d'ailleurs montré qu'il était possible d'accroître encore l'intensité du signal d'émission des marqueurs en maximisant l'injection de charges et donc la quantité de nanocristaux assemblés. Nous avons également confirmé une émission de photoluminescence stable sur plus de 15000 cycles de lecture sous une excitation optique équivalant à 10 fois celle d'un flash de smartphone à 450 nm. Enfin, nous avons montré qu'il était possible d'intégrer ces marqueurs au sein de cartes thermoplastiques dont les procédés de fabrication s'apparentent à ceux employés pour les titres d'identité. Le protocole d'intégration développé, implique, dans un premier temps, le transfert des marqueurs depuis leur substrat de fabrication en silicium vers un film en PDMS, autorisant leur découpe unitaire, puis dans un second temps, le transfert des marqueurs unitaires depuis leur support intermédiaire en PDMS vers leurs substrats de destination. Dans notre cas, ces derniers sont des films polymères utilisés pour la production de cartes thermoplastiques. Ces films « marqués » ont directement été introduits sur des lignes de production de cartes par des fabricants industriels. La validation d'une intégration non-destructive des marqueurs photoluminescents a ainsi été démontrée au sein de documents en PET, PC et PVC, sans aucune modification des procédés industriels de fabrication.

Si nous avons apporté des premières solutions à la problématique de lecture par smartphone de marqueurs anti-contrefaçon, il reste maintenant à élaborer un module de lecture dédié qui comprendra des filtres optiques, nécessairement à bas coût, ce qui risque de diminuer la puissance d'excitation reçue par les marqueurs. Ainsi, nous avons souhaité ouvrir une autre voie potentielle d'augmentation de l'intensité d'émission des marqueurs en développant de nouvelles nanoparticules colloïdales photoluminescentes hybrides exploitant le phénomène de couplage avec une structure à résonance plasmon. A ces fins, nous avons réalisé des travaux de simulations numériques de phénomènes électromagnétiques, principalement par une méthode FDTD<sup>1</sup>, en collaboration avec l'équipe MaFIC<sup>2</sup> du CRPP<sup>3</sup>. Les résultats de ces travaux nous ont conduits à un premier design de nano-objets hybrides constitués d'une nanoparticule sphérique d'argent de 40 nm de diamètre entourée d'une coquille de silice de quelques nanomètres d'épaisseur sur laquelle sont greffés des nanocristaux de CdSe/CdS. La nanoparticule d'argent assure une résonance plasmon à 450 nm susceptible d'exalter l'émission de photoluminescence des nanocristaux de CdSe/CdS positionnés à quelques nanomètres de la surface d'argent : l'exaltation théorique pourrait s'élever, selon les résultats de nos simulations, jusqu'à un facteur de l'ordre de 40. Les développements résultants, menés sur la synthèse chimique de tels nano-objets, ont d'ores et déjà permis de valider les étapes majeures de la synthèse, bien qu'il reste des obstacles à franchir, notamment en ce qui concerne la croissance d'épaisseur fine de silice (inférieure à 6 nm) et l'augmentation de la concentration de nano-objets en suspension. Si les nano-objets synthétisés ne répondent pas encore intégralement aux spécifications visées, des premiers essais de nanoxérographie par e- $\mu$ CP ont confirmé un assemblage effectif de ces nano-objets hybrides

---

<sup>1</sup> *Finite-difference time-domain.*

<sup>2</sup> Matériaux Fonctionnels par Ingénierie Colloïdale.

<sup>3</sup> Centre de Recherche Paul Pascal (33, Pessac).



Ag/SiO<sub>2</sub>-CdSe/CdS. Il convient désormais de confirmer expérimentalement une exaltation effective de la photoluminescence d'assemblages de ces nano-objets ; ce travail est actuellement poursuivi par l'équipe *Nanotech*.

Les travaux de recherche et d'ingénierie réalisés durant cette thèse au sein du LPCNO et de l'entreprise Nanolike, réunissant des études expérimentales et théoriques faisant appel à la physique des matériaux, l'optique, l'électrostatique, ou encore la chimie, ont contribué à amener la technologie de marquage à un niveau de maturité estimé entre 6 et 7 sur l'échelle TRL<sup>1</sup>. Ces résultats ont conduit Nanolike à mettre en œuvre une première ligne de production « pilote », incluant notamment un banc expérimental d'e-μCP basé sur celui développé au laboratoire et une station de découpe laser des marqueurs. Cette ligne pilote a permis d'honorer des premières commandes en petites séries, comme le marquage de certificats d'obtention de diplôme pour l'INSA de Toulouse. Toutefois, pour être en mesure technique d'adresser un secteur tel que celui des titres d'identité impliquant la production de plusieurs millions de marqueurs par an et un coût unitaire limité à quelques dizaines de centimes d'euro, il subsiste de nombreuses optimisations du procédé à effectuer comme l'approfondissement des travaux menés sur les nouveaux timbres COC d'e-μCP, ou encore le développement d'une station automatisée de transfert et de placement des marqueurs. De plus, d'un point de vue commercial, ce type de marché étant très fermé et discret, il apparaît incontournable de se rapprocher de grands groupes industriels du secteur afin d'être accompagné dans le développement industriel à cette échelle et se positionner efficacement sur le marché. Nanolike a entamé cette démarche en s'appuyant sur de grands industriels du secteur, tels que SELP ou encore ArjoWiggins Security.

Au-delà de la sécurisation de titres d'identité étudiée durant ces travaux de thèse, un des atouts majeurs de la technologie proposée est sa polyvalence, permettant d'envisager une multitude de domaines d'applications pour la lutte anti-contrefaçon, moyennant des développements appropriés. En effet, les travaux menés depuis plusieurs années par l'équipe *Nanotech*, incluant cette thèse, ont démontré la capacité des marqueurs développés à couvrir des niveaux de sécurité très variés, notamment grâce au caractère générique de la technique d'assemblage dirigé par nanoxérographie permettant l'utilisation de divers nano-objets et la réalisation d'une large gamme de géométries et de dimensions de motifs.

---

<sup>1</sup> *Technology readiness level.*

## Annexe A : Exemple de système de codage

Comme expliqué en section III.1.1, nous souhaitons mettre en place une authentification à 2 niveaux de documents d'identité, réalisable sans accès réseau à une base de données et permettant de garantir la véracité d'informations personnelles portées par le document, conformément aux besoins de la première ligne de contrôle. En guise de preuve de concept, nous avons imaginé un système de codage d'informations capable de remplir ces fonctions et dont la géométrie est spécifiquement adaptée à notre procédé de fabrication.

Ainsi, nous sommes partis de motifs exclusivement hexagonaux, de sorte à éviter d'éventuelles déformations de surface occasionnées par la métallisation par pulvérisation par faisceau d'ions de timbres PDMS (cf. section II.2.2.3).

Concernant les dimensions du marqueur, l'idée est de réaliser un code suffisamment grand pour que sa présence soit facilement détectable/vérifiable à l'œil nu sous excitation optique mais comportant des éléments de dimensions suffisamment faibles pour être difficile à contrefaire. Ces derniers éléments doivent être visualisables en utilisant un smartphone équipé d'une lentille grossissante x20.

Le design retenu est illustré en Figure A.1. Il s'agit d'un code hexagonal d'environ 4,5 mm de diagonale, subdivisé en 37 sous-hexagones que nous appelons des « points », soit 4 points par côté du code. Ces points peuvent présenter 3 niveaux de densité différents correspondant à 3 niveaux d'intensité de luminescence visualisée par le smartphone. L'orientation du code est donnée par le positionnement de 4 points de densité « 1 » sur un côté et 4 points de densité « 3 » sur le côté opposé. Ceci pourrait également être utile pour une étape de calibration de la caméra du smartphone.

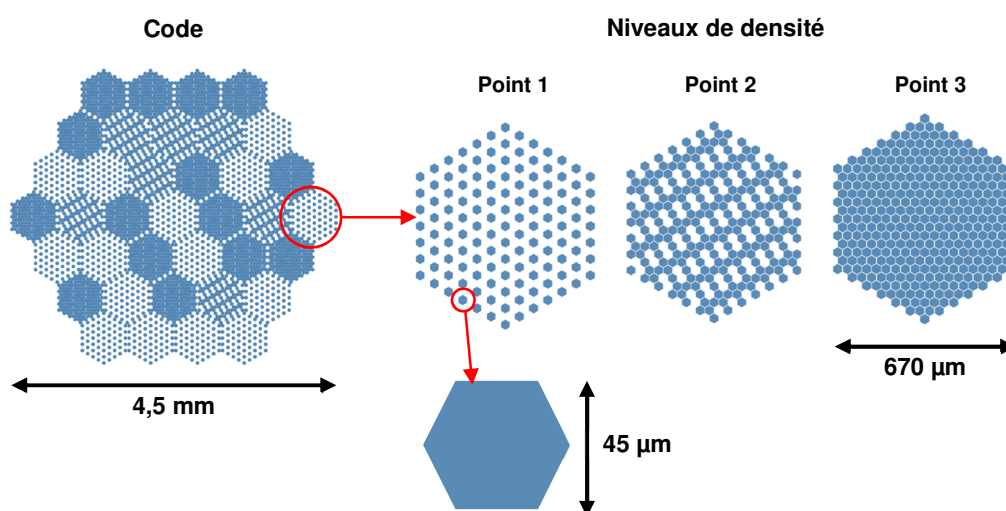


Figure A.1 : Design et dimensions du motif proposé pour le codage de données.

En matière de capacité, ce type de code comporte 37 « points », dont 8 (4 sur l'arête du haut et 4 sur l'arête du bas) sont réservés pour l'orientation et la calibration. Il reste ainsi 29 points pouvant présenter 3 niveaux d'intensité, soit  $3^{29}$ , ou  $68.10^{12}$ , combinaisons différentes susceptibles

de porter les informations définies en section III.1.1 (sexe, couleur des yeux, tranche d'années de naissance, etc...) . En vue d'associer des combinaisons de ces codes à des informations génériques (liées à des informations personnelles portées par le document) et à un numéro identifiant (lié à une clé unique inscrite sur le document par des techniques d'impression/gravure conventionnelles lors de la personnalisation), un algorithme de codage/décodage dédié est en cours de développement dans le cadre du projet « NANOTAGGIN ».

Afin d'intégrer cet algorithme à une application mobile, Nanolike mène actuellement une collaboration avec la start-up Appstud, spécialisée dans la programmation d'applications pour smartphones et qui notamment développé l'application mobile de l'aéroport Toulouse-Blagnac. Des essais de reconnaissance de forme et de couleur sont planifiés, à partir de premiers marqueurs ainsi codés, réalisés par assemblage de nanocristaux de CdSe/CdS (Figure A.2.c,d) sur des motifs de charges réalisés par e- $\mu$ CP *via* des timbres PDMS/Or (Figure A.2.a,b). L'ensemble de ces éléments devrait permettre la réalisation de prototypes fonctionnels pouvant servir de démonstrateur de la solution de marquage/codage.

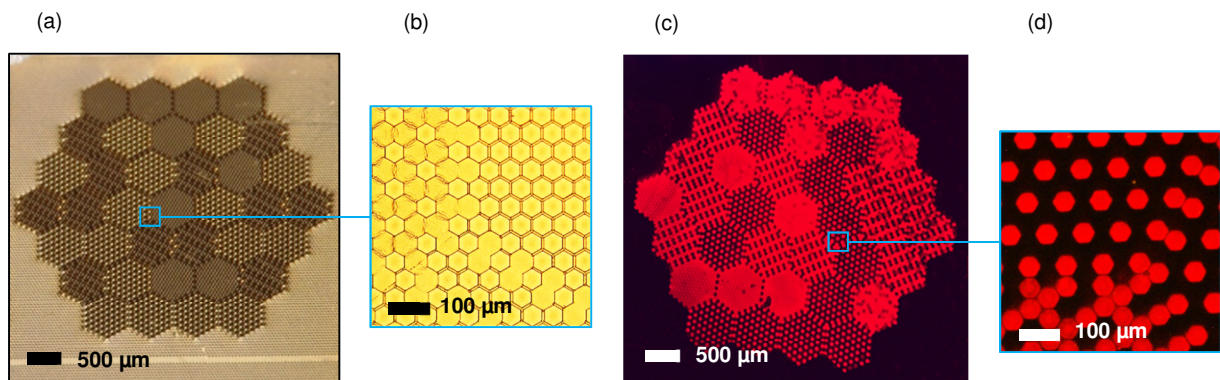


Figure A.2 (a) Photographie d'un timbre PDMS/Or comportant un exemple de code définis précédemment. (b) Image de microscopie en champ clair de sous-motifs hexagonaux. (c) Photographie réalisée *via* un smartphone équipé d'une lentille grossissante (x20) d'un marqueur excité par une LED bleue portable. (d) Image de microscopie optique en fluorescence de sous-motifs hexagonaux.

## Annexe B : La méthode FDTD

---

La méthode FDTD repose sur une résolution numérique des équations de Maxwell, et plus particulièrement des équations de Maxwell-Ampère et de Maxwell-Faraday, discrétisées temporellement et spatialement. En considérant un matériau non magnétique, non chargé, homogène et isotrope, les équations de Maxwell peuvent s'écrire sous la forme suivante :

$$\text{Maxwell-Gauss} \quad \nabla \cdot \vec{E} = 0 \quad \text{Équation B.1}$$

$$\text{Maxwell-Thomson} \quad \nabla \cdot \vec{H} = 0 \quad \text{Équation B.2}$$

$$\text{Maxwell-Faraday} \quad \nabla \wedge \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad \text{Équation B.3}$$

$$\text{Maxwell-Ampère} \quad \nabla \wedge \vec{H} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad \text{Équation B.4}$$

Où  $\vec{E}$  est le champ électrique,  $\vec{H}$  le champ magnétique,  $\mu_0$  la perméabilité magnétique du vide,  $\varepsilon_0$  la permittivité diélectrique du vide et  $\varepsilon_r$  la permittivité diélectrique relative.

La projection des équations de Maxwell-Faraday et Maxwell-Ampère dans un système cartésien à 3 dimensions ( $0x, 0y, 0z$ ) donne lieu à six équations, dites équations d'évolution des composantes des champs électrique et magnétique, telles que :

$$\frac{\partial H_x}{\partial t} = \frac{1}{\mu_0} \left( \frac{\partial \vec{E}_y}{\partial z} - \frac{\partial \vec{E}_z}{\partial y} \right) \quad \text{Équation B.5}$$

$$\frac{\partial H_y}{\partial t} = \frac{1}{\mu_0} \left( \frac{\partial \vec{E}_z}{\partial x} - \frac{\partial \vec{E}_x}{\partial z} \right) \quad \text{Équation B.6}$$

$$\frac{\partial H_z}{\partial t} = \frac{1}{\mu_0} \left( \frac{\partial \vec{E}_x}{\partial y} - \frac{\partial \vec{E}_y}{\partial x} \right) \quad \text{Équation B.7}$$

$$\frac{\partial E_x}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \left( \frac{\partial \vec{H}_z}{\partial y} - \frac{\partial \vec{H}_y}{\partial z} \right) \quad \text{Équation B.8}$$

$$\frac{\partial E_y}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \left( \frac{\partial \vec{H}_x}{\partial z} - \frac{\partial \vec{H}_z}{\partial x} \right) \quad \text{Équation B.9}$$

$$\frac{\partial E_z}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \left( \frac{\partial \vec{H}_y}{\partial x} - \frac{\partial \vec{H}_x}{\partial y} \right) \quad \text{Équation B.10}$$

Nous constatons que l'évolution temporelle du champ électrique est lié à la variation spatiale du champ magnétique et inversement.

Le schéma numérique utilisé pour la résolution de ces équations s'appuie sur l'algorithme de Yee [1], basé sur une double discrétisation à la fois temporelle et spatiale : l'espace de calcul est

divisé en cellules élémentaires définies au moyen d'une maille orthogonale, et le domaine temporel est discrétisé par un incrément de temps constant.

Chaque composante de champ est résolue à une position légèrement différente dans la cellule élémentaire, tel qu'illustré en Figure B.1.a, de sorte que chaque composante du champ électrique soit entourée de quatre composantes du champ magnétique, et réciproquement. Puisque la continuité de cette disposition doit être conservée dans tout l'espace pour assurer la convergence des calculs, l'espace de simulation est entouré de conditions limites appelées PML (*Perfectly Matched Layer*), vérifiant cette continuité et simulant un matériau totalement absorbant pour permettre la dissipation des ondes électromagnétiques.

Le calcul du champ électrique en chaque point du maillage spatial à l'instant  $n\Delta t$  dépend du champ électrique à l'instant  $(n-1)\Delta t$  et du champ magnétique à l'instant  $(n-1/2)\Delta t$ . Le champ magnétique peut ensuite être calculé à l'instant  $(n+1/2)\Delta t$  à partir de la valeur calculée à l'instant  $(n-1/2)\Delta t$  et du champ électrique à l'instant  $n\Delta t$ , et ainsi de suite pour chaque temps d'échantillonnage jusqu'à dissipation totale du champ. Ce calcul itératif est appelé schéma « saute-mouton » et illustré en Figure B.1.b.

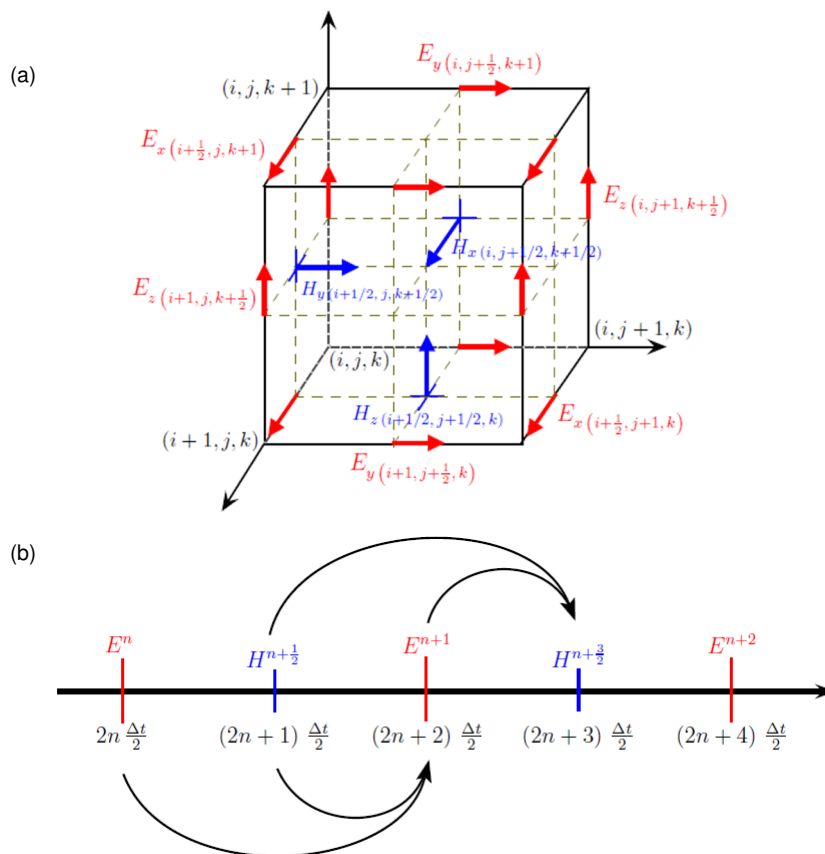


Figure B.1 : (a) Disposition des composantes des champs électrique et magnétique au sein d'une cellule élémentaire (dite cellule de Yee). (b) Représentation du schéma "saute-mouton" permettant le calcul itératif de  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$ .

La méthode de résolution par FDTD consiste à remplacer les équations aux dérivées partielles, discrétisées dans le temps et l'espace, par des équations aux différences finies centrées par développement limité en série de Taylor : considérons une fonction  $f^n(i, j, k)$  représentant une

composante du champ électromagnétique ( $\vec{E}$  ou  $\vec{H}$ ) évaluée au nœud  $i, j, k$  et à l'instant  $n$  tel que :  $f^n(i, j, k) = f(i\Delta x, j\Delta y, k\Delta z, n\Delta t)$ , avec  $\Delta x, \Delta y, \Delta z$  les pas spatiaux et  $\Delta t$  l'incrément temporel. L'approximation par différences finies centrées de la fonction  $f$ s'écrit :

$$\frac{\partial f^n(i, j, k)}{\partial t} \approx \frac{f^{n+\frac{1}{2}}(i, j, k) - f^{n-\frac{1}{2}}(i, j, k)}{\Delta t} \quad \text{Équation B.11}$$

De même,

$$\frac{\partial f^n(i, j, k)}{\partial x} \approx \frac{f^n\left(i + \frac{1}{2}, j, k\right) - f^n\left(i - \frac{1}{2}, j, k\right)}{\Delta x} \quad \text{Équation B.12}$$

Il est ainsi possible de remplacer les six équations de propagation (Equations B.5 à B.10) par des équations aux différences finies centrées et de les résoudre selon le schéma de double discrétisation décrit ci-dessus (Figure B.1) pour modéliser l'évolution temporelle du champ électromagnétique dans l'espace de calcul.

Dans le cas de matériaux dispersifs comme les métaux, la permittivité diélectrique complexe varie en fonction de la fréquence. Pour décrire cette dépendance, il est possible d'utiliser des modèles spécifiques, tels que le modèle de Drude [2] où le métal est assimilé à un réseau d'ions entouré d'électrons libres assimilés à un gaz d'électrons, ou encore le modèle de Lorentz-Drude où chaque électron de valence du métal est considéré « élastiquement lié », c'est-à-dire considéré comme un oscillateur harmonique amorti. Il est également possible, et c'est la méthode utilisée pour les calculs effectués durant ces travaux de thèse, d'utiliser des données expérimentales pour modéliser la permittivité du matériau comme celles fournies par Johnson et Christy [3] ou par Palik [4].

- 
- 1 Kane Yee (1966) Numerical solution of initial boundary value problems involving maxwell's equations in isotropic media. *IEEE Trans. Antennas Propag.* 14, 302–307
  - 2 Drude, P. (1959) *The theory of optics*, Dover.
  - 3 Johnson, P.B. and Christy, R.-W. (1972) Optical constants of the noble metals. *Phys. Rev. B* 6, 4370
  - 4 Palik, E.D. and Ghosh, G., eds. (1998) *Handbook of optical constants of solids*, Academic Press.

## Annexe C : Copie des publications

---

- **High-throughput fabrication of anticounterfeiting colloid-based photoluminescent microtags using electrical nanoimprint lithography**

R. Diaz, E. Palleau, D. Poirot, N. M. Sangeetha, and L. Ressler

*Nanotechnology*, 25(34), 345302, 2014.

- **Interactive Nanogel Marking at the Microscale for Security and Traceability Applications**

L. Teulon, E. Palleau, D. Morales, D. Poirot and L. Ressler

*Advanced Materials Technologies*, 1700244, 2017.



# High-throughput fabrication of anti-counterfeiting colloid-based photoluminescent microtags using electrical nanoimprint lithography

R Diaz<sup>1</sup>, E Palleau<sup>1</sup>, D Poirot<sup>1,2</sup>, N M Sangeetha<sup>1</sup> and L Ressler<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Université de Toulouse, LPCNO, INSA-CNRS-UPS, 135 avenue de Rangueil, F-31077 Toulouse, France

<sup>2</sup> Toulouse Tech Transfer, MRV-118 route de Narbonne, F-31432 Toulouse, France

E-mail: [laurence.ressier@insa-toulouse.fr](mailto:laurence.ressier@insa-toulouse.fr)

Received 2 April 2014, revised 27 May 2014

Accepted for publication 29 May 2014

Published 5 August 2014

## Abstract

This work demonstrates the excellent capability of the recently developed electrical nanoimprint lithography (e-NIL) technique for quick, high-throughput production of well-defined colloid assemblies on surfaces. This is shown by fabricating micron-sized photoluminescent quick response (QR) codes based on the electrostatic directed trapping (so called nanoxerography process) of 28 nm colloidal lanthanide-doped upconverting NaYF<sub>4</sub> nanocrystals. Influencing experimental parameters have been optimized and the contribution of triboelectrification in e-NIL was evidenced. Under the chosen conditions, more than 300 000 nanocrystal-based QR codes were fabricated on a 4 inch silicon wafer, in less than 15 min. These microtags were then transferred to transparent flexible films, to be easily integrated onto desired products. Invisible to the naked eye, they can be decoded and authenticated using an optical microscopy image of their specific photoluminescence mapping. Beyond this very promising application for product tracking and the anti-counterfeiting strategies, e-NIL nanoxerography, potentially applicable to any types of charged and/or polarizable colloids and pattern geometries opens up tremendous opportunities for industrial scale production of various other kinds of colloid-based devices and sensors.

Keywords: nanoimprint lithography, colloid assembly, anti-counterfeiting tags, triboelectrification, nanoxerography, upconverting NaYF<sub>4</sub> nanocrystals

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

## 1. Introduction

In research laboratories, promising colloid-based functional devices such as bio, chemical, gas, temperature or strain sensors [1–6], high-security identification tags [7], nanogenerators [8] or high density data storage media [9] have emerged. The benefits of using colloidal nano-objects as functional units are multiple. In particular, they allow miniaturization of devices, often limit their costs and enhance their performances owing to the specific properties appearing at the nanoscale. However, in order to expand the development of such innovative devices at an industrial level,

techniques for the directed assembly of colloids onto surfaces have to be adapted to meet specific needs in terms of production time, cost-effectiveness and mass production. In the fast-growing landscape of technological tools available for parallel directed assembly of colloids [10–16], we previously proposed a promising technique, the electrical nanoimprint lithography (e-NIL) [17]. Based on the low-cost hot embossing technique, e-NIL allows large scale simultaneous topographical and electrical micro/nanopatterning of thermoplastic electret thin films. We demonstrated that assemblies of colloidal nanoparticles can be directed in a few minutes, inside hundreds of thousands of micropatterns

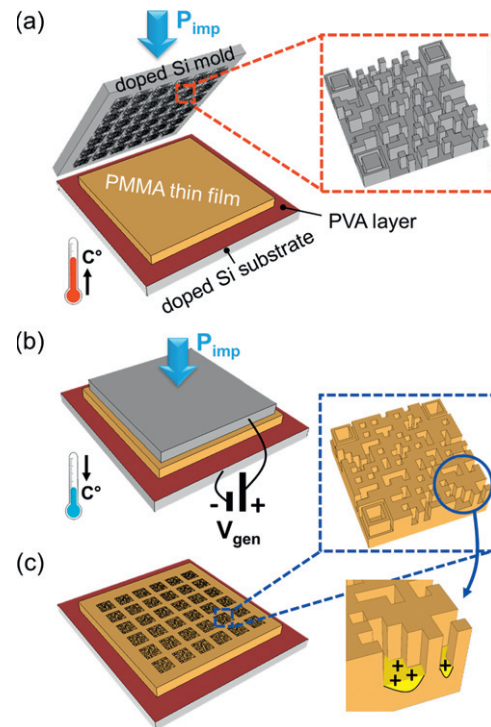
fabricated by e-NIL, through electrostatic trapping (so called nanoxerography process). E-NIL nanoxerography presents the advantage to geometrically confine the nanoparticle assemblies into three-dimensional patterns, which supports the subsequent steps, robust encapsulation and transfer, required in nano-manufacturing processes [18].

The aim of this article is to demonstrate that e-NIL allows the elaboration of directed assemblies of colloids suitable for the fabrication of functional colloid-based devices at industrial scale. To achieve this goal, we decided to assemble colloidal lanthanide-doped upconverting NaYF<sub>4</sub> nanocrystals (NCs), which are fast becoming popular as anti-counterfeiting markers, into micron-sized quick response (QR) codes fabricated by e-NIL. QR codes are well-known two-dimensional barcodes, first used in the automotive Japanese industry and widely used nowadays for product tracking, item identification, and document management [19]. Recently, our group presented photoluminescent micron-sized QR codes based on lanthanide-doped NaYF<sub>4</sub> NCs, fabricated by the sequential nanoxerography by atomic force microscopy (AFM) [7]. Here, we study the capability of e-NIL nanoxerography to create in parallel, hundreds of thousands of these photoluminescent micron-sized QR codes, which can further be transferred onto transparent flexible films and easily integrated onto desired products.

## 2. Experimental

### 2.1. E-NIL process

The e-NIL process, performed on a home-made setup, is schematized in figure 1. It consists of three steps: (i) a thermoplastic electret polymer thin film is heated above its glass transition temperature  $T_g$ . In this work, this electret thin film was a 200 nm polymethylmethacrylate (PMMA) ( $M_w = 15$  k,  $T_g = 120$  °C) film, spin-coated on a highly doped ( $10^{16}$  at  $\text{cm}^{-3}$ ) silicon (Si) substrate pre-coated by a thin sacrificial layer (< 20 nm) of polyvinyl acetate (PVA) to aid the detachment of the PMMA film and transfer to other surfaces. PMMA was chosen as electret for its excellent charge storage properties [20, 21] and capability to be easily structured by hot embossing with a good replication of the pattern geometry [22]. A conductive patterned and un-treated mold is pressed on the electret thin film using a pressure  $P_{\text{imp}}$  during a time  $t_{\text{imp}}$  (figure 1(a)). In this work, the conductive mold consisted of arrays of 100 nm high QR codes with various lateral dimensions (40  $\mu\text{m}$  to 100  $\mu\text{m}$ ), and degrees of complexity. This mold was patterned by photolithography and etched on a highly doped ( $10^{18}$  at  $\text{cm}^{-3}$ ) 4 inch silicon wafer. (ii) The electret thin film is then cooled down to a temperature  $T_{\text{inj}} < T_g$  and an electric field is applied between the mold and the substrate, while maintaining the pressure  $P_{\text{imp}}$  (figure 1(b)). The electrical polarization is maintained at a fixed amplitude,  $V_{\text{gen}}$  during a given time,  $t_{\text{inj}}$ . (iii) The mold is finally removed (at  $T_{\text{inj}}$ ), yielding both topographic and electrostatic structuration of the electret film (figure 1(c)). The topographic patterns are the negative of the mold patterns,



**Figure 1.** Schematics of electrical nano-imprint lithography (e-NIL) process: (a) pattern imprinting at a temperature  $T_{\text{imp}}$  above the glass transition temperature  $T_g$  of PMMA with a pressure  $P_{\text{imp}}$ , during a time  $t_{\text{imp}}$ , (b) charge injection during the time  $t_{\text{inj}}$  at a temperature  $T_{\text{inj}} < T_g$ , (c) demolding at  $T_{\text{inj}}$ .

while electrostatic charges are injected at the bottom of these imprinted patterns. It is to be noted that the same mold can be used repeatedly to make topographic and electrostatic patterns on several substrates.

Topographical and surface potential characterizations of the processed samples were performed under ambient conditions using an ICON AFM from Bruker AXS Instruments. The surface potential of the imprinted charge patterns,  $V_{\text{KFM\_pattern}}$  (relative to the uncharged surrounding PMMA) was measured by amplitude modulation Kelvin force microscopy (KFM), at a lift height of 30 nm.

### 2.2. Chemical synthesis and directed assembly of upconverting lanthanide doped $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> NCs

The synthesis of oleate stabilized upconverting  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>: Er<sup>3+</sup>(2%), Yb<sup>3+</sup>(18%) nanocrystals was carried out according to a published protocol [23]. A suspension of yttrium acetate hydrate (0.8 mmol), erbium acetate hydrate (0.02 mmol), ytterbium acetate hydrate (0.18 mmol) and oleic acid (6.4 mL) in octadecene (17 ml) was heated to 120 °C under vacuum until a clear pale yellow solution was obtained. This solution was cooled to room temperature (RT) and a 10 mL methanolic solution of NaOH (2.5 mmol) and ammonium fluoride (4 mmol) was added dropwise with stirring, to obtain a pale yellow slurry. After about 2 h, the temperature of the mixture was raised to 70 °C and held there until all the methanol evaporated. The reaction mixture was then brought under a gentle flow of argon, and the temperature was quickly raised

and heated at 300 °C for 60 min. The resulting orange colored mixture was cooled to RT and a white product precipitated out with 20 mL of ethanol. The precipitate was collected by centrifugation and purified by three cycles of dispersion in hexane and precipitation with ethanol and finally dispersed in toluene or hexane.

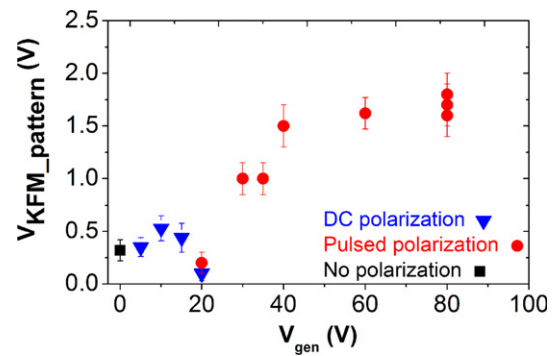
Transmission electron microscopy analysis of the NCs indicated spherical particles of  $28 \pm 1.4$  nm diameter. The NCs dispersed in hexane were quasi-neutral with an electrophoretic mobility of  $-1.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Fluorescent lanthanide doped NCs are very well-known upconverting systems [24], which convert the low energy near infrared light to high energy visible light. The  $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  NCs synthesized in this work yield green (545 nm) upconversion luminescence upon excitation with 980 nm diode laser. The excitation light is largely absorbed by  $\text{Yb}^{3+}$  and then transferred to  $\text{Er}^{3+}$ , which emits the visible light. The interest in this type of fluorescent particles for anti-counterfeiting stems from the fact that their specific emission characteristics cannot be easily replicated by alternative means, in contrast to easily duplicable downconverting systems (UV-to-vis fluorescence) that are currently used in fluorescent anti-counterfeiting technologies [25].

Our group recently demonstrated that these uncharged polarizable  $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  NCs dispersed in hexane could be selectively grafted on charge patterns written by AFM through dielectrophoretic forces (so called AFM nanoxerography) [7]. Furthermore, another of our previous work demonstrated that directed assembly of colloids could be achieved by nanoxerography at the bottom of the charged topographical patterns fabricated by e-NIL (so called e-NIL nanoxerography) [17]. On the basis of these established results, 28 nm  $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  NCs were assembled inside the charged QR codes imprinted by e-NIL, by incubating QR codes in a NC suspension at a concentration of  $3.9 \times 10^{11}$  NCs per mL, for 30 s and subsequent drying.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Optimization of the e-NIL process

The experimental parameters related to the imprint step were first tested, without applying polarization, using square mold and substrates of  $1 \text{ cm}^2$  dimensions. In a regular hot embossing process, it is well known that the geometry of the mold should be carefully taken into account to optimize the parameters  $T_{\text{imp}}$ ,  $P_{\text{imp}}$ ,  $t_{\text{imp}}$  in order to let the polymer expel easily and replicate patterns with high fidelity [22, 26]. QR code arrays reproduced on the mold in our case required a 'large' volume of PMMA to be evacuated due to their micrometric size and the complexity of the design. This implied a strong increase of both  $T_{\text{imp}}$  ( $>160$  °C) and  $P_{\text{imp}}$  ( $>80$  bar) to yield patterns of well-defined edges at 100 nm depth with no edge defects. To ensure the latter conditions and also limit the processing time, optimized imprinting conditions were set to  $T_{\text{imp}} = 170$  °C,  $P_{\text{imp}} = 100$  bar,  $t_{\text{imp}} = 10$  min.



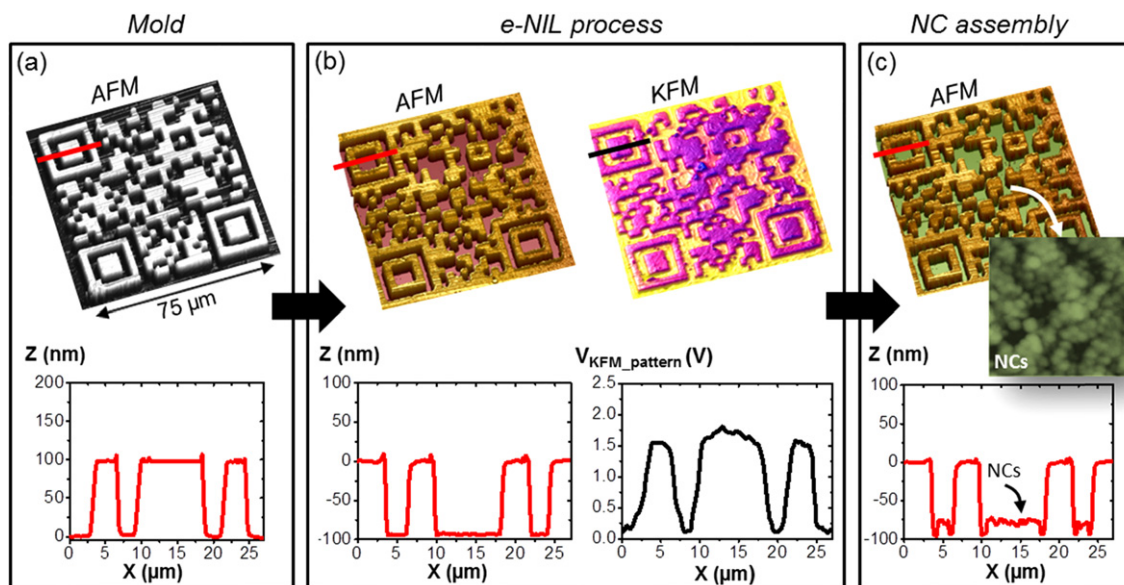
**Figure 2.** Surface potential of patterns ( $V_{\text{KFM\_pattern}}$ ) measured by KFM after e-NIL process versus DC (blue triangles) or pulsed (red disks) polarization applied between the mold and the substrate during e-NIL. The  $V_{\text{KFM\_pattern}}$  corresponds to the surface potential difference between the bottom of the charge patterns and the surrounding PMMA surface on the top. The black square symbol corresponds to the surface potential of patterns after the e-NIL process with no polarization (standard NIL process).

The optimum experimental parameters related to charge injection ( $V_{\text{gen}}$  and  $t_{\text{inj}}$ ) were then investigated, in both DC and pulsed polarization. To limit the loss of trapped charges by thermal activation,  $T_{\text{inj}}$  was fixed at 30 °C. For the sake of simplicity, results shown here are based on injection of positive charges only. It should be noted that the same conclusions hold true for the negative ones [17].

Under DC polarization,  $t_{\text{inj}}$  from 1 to 10 min were first tested at a fixed  $V_{\text{gen}} = +20$  V. For  $1 \text{ min} < t_{\text{inj}} < 5$  min, KFM observations revealed that the surface potential of the charge patterns increases with  $t_{\text{inj}}$  because the time allowed to the charges to be trapped into the PMMA thin layer increases. For  $5 \text{ min} < t_{\text{inj}} < 7$  min, the PMMA thin layer starts to be saturated of charges and the surface potential of the charge patterns reaches a plateau. For longer time, we observed a small decrease, which might be related to a possible recombination of injected charges with the substrate. Thus, we fixed  $t_{\text{inj}} = 5$  min in the following experiments and studied the impact of the polarization amplitude on the charge injection. Figure 2 shows the surface potential of charged patterns measured by KFM ( $V_{\text{KFM\_pattern}}$ ) with respect to the DC polarization amplitude applied to the system ( $V_{\text{gen}}$ ) (blue triangles).  $V_{\text{KFM\_pattern}}$  reaches a maximum of +550 mV under +10 V DC polarization and decreases considerably for +20 V DC polarization (corresponding to an applied electric field of  $200 \text{ kV mm}^{-1}$  in the 100 nm residual PMMA layer under imprinted patterns), indicating that the PMMA thin film under the imprinted patterns undergoes an electrical breakdown at this time.

Under pulsed polarization, 1 ms voltage pulses at 50 Hz frequency were applied for  $t_{\text{inj}}$  ranging from 1 to 10 min. KFM observations revealed that increasing  $t_{\text{inj}}$  up to 7 min significantly increases  $V_{\text{KFM\_pattern}}$ , beyond which  $V_{\text{KFM\_pattern}}$  starts to stagnate. In consequence, we fixed  $t_{\text{inj}} = 10$  min. Influence of  $V_{\text{KFM\_pattern}}$  as a function of  $V_{\text{gen}}$  under pulsed polarization is depicted in figure 2 (red disks). For  $20 \text{ V} < V_{\text{gen}} < 40 \text{ V}$ ,  $V_{\text{KFM\_pattern}}$  increases rapidly from +400 mV up to more than +1.5 V and continues to increase





**Figure 3.** (a) AFM topographical image of one of the QR codes present on the 4 inch Si mold used, (b) AFM topographical (left) and KFM surface potential (right) images of the e-NIL replication of the QR code seen in (a) a 200 nm PMMA film, (c) AFM topographical image of the QR code presented in (b) covered with 28 nm upconverting  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> NCs after development in the colloidal suspension. The associated height profiles of topographical images and the potential profile of the KFM image are shown at the bottom.

steadily reaching +1.75 V at  $V_{\text{gen}} = 80$  V. In such conditions, we observed that the thin PMMA film was not electrically damaged while charged areas had a maximum charge density (proportional to  $V_{\text{KFM\_pattern}}$ ), an order of magnitude higher than that obtained under DC polarization.

We have previously shown that the density of colloids grafted by nanoxerography increases with the surface potential of charge patterns [27, 28]. Consequently, e-NIL processes were further realized under pulsed polarization with fixed conditions: amplitude of voltage pulses of  $V_{\text{gen}} = 80$  V with a width of 1 ms at 50 Hz frequency, during a time  $t_{\text{inj}} = 10$  min at a temperature  $T_{\text{inj}} = 30$  °C.

This study also indicates that even in the absence of polarization (standard NIL process), a surface potential of about +350 mV (black square symbol in figure 2) was systematically obtained at the bottom of the imprinted patterns (figure S1 of supporting information (SI)). This positive charging is caused by a triboelectrification phenomenon arising from the contact and friction between the PMMA thin film and the silicon mold during the imprint step. This triboelectrification charging was confirmed by varying the applied pressure  $P_{\text{imp}}$  in standard NIL experiments (figure S2 of SI). By increasing  $P_{\text{imp}}$ , the mechanical contact between the mold and the PMMA thin film is strengthened leading to higher triboelectrification charging. A strong amplification of this triboelectrification charging was also observed for PMMA films thicker than 800 nm (figure S2 of SI). This observation tends to indicate that induced charges are located near the PMMA surface and may partially recombine with the substrate for thinner PMMA films. Like the charges generated by pulsed polarization, the charges induced by triboelectrification are retained in the PMMA thin film for long periods of time (figure S3 of SI).

The origin of triboelectrification is not trivial. Three main hypotheses are reported in the literature: transfer of electrons, ions or charged materials [29, 30]. In our case, charged material exchange does not seem to be effective since AFM topographical characterizations revealed no modification of the bottom and top of the patterns. It seems that triboelectrification occurring in the e-NIL process might mainly be driven by electron/proton transfer. Indeed, in contact electrification, PMMA has been reported to have a very strong tendency to donate electrons to contacted materials compared to other polymers [31], which is consistent with our observations. Considering that the Si mold surface is made of a native oxide SiO<sub>x</sub> layer, the intimate PMMA/mold contact could also induce a proton exchange between the carboxyl groups of the PMMA film and the mold surface [32].

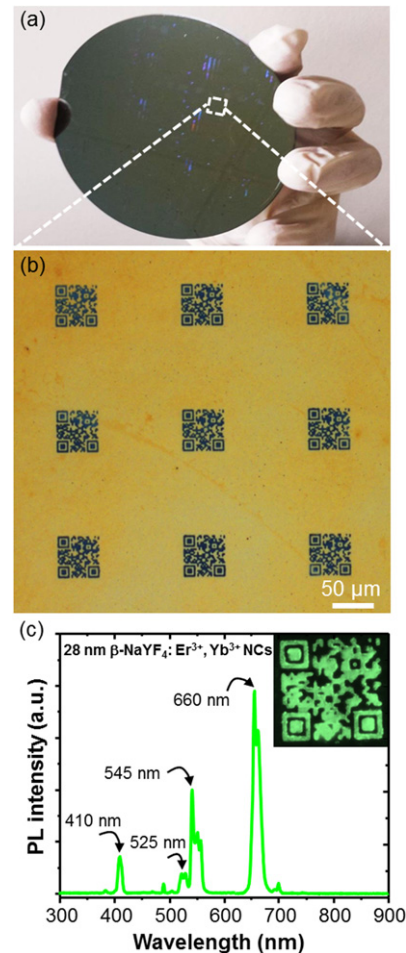
To conclude, the optimization of the e-NIL process revealed that the surface potential of the charged imprinted patterns is due to two different contributions: one coming from the injected charges due to external electrical polarization and the other from triboelectrification effects. In order to optimize the contribution of triboelectrification, one could increase  $P_{\text{imp}}$  ( $P_{\text{imp}} > 150$  bar) and/or the PMMA thickness (>800 nm). This was not suitable for our target application since we had to avoid any risk of Si substrate breakage due to high pressure during imprint. We also needed to minimize the thickness of the PMMA film on which the NCs were grafted to maintain the flexibility of the NC-based QR codes once transferred on transparent films and so as to allow their easy integration onto products. For these reasons, we kept the applied pressure at 100 bar and limited the PMMA thickness to 200 nm. In these conditions, the contribution of triboelectric charging is rather weak (+350 mV) but not negligible compared to the overall measured surface potential of 1.5 V.

### 3.2. Fabrication of anti-counterfeiting photoluminescent micron-sized QR codes made of 28 nm lanthanide-doped NaYF<sub>4</sub> NCs

Our previous work gave a first proof of concept of the capability of AFM nanoxerography to assemble upconverting, lanthanide-doped NaYF<sub>4</sub> NCs into anti-counterfeiting micron-sized QR codes [7]. In the present case, substituting the sequential AFM charge injection step with the e-NIL process offers two main advantages: parallel fabrication of hundreds of thousands of QR codes in a single run and increasing the QR code robustness due to the encapsulation of the NCs inside imprinted patterns.

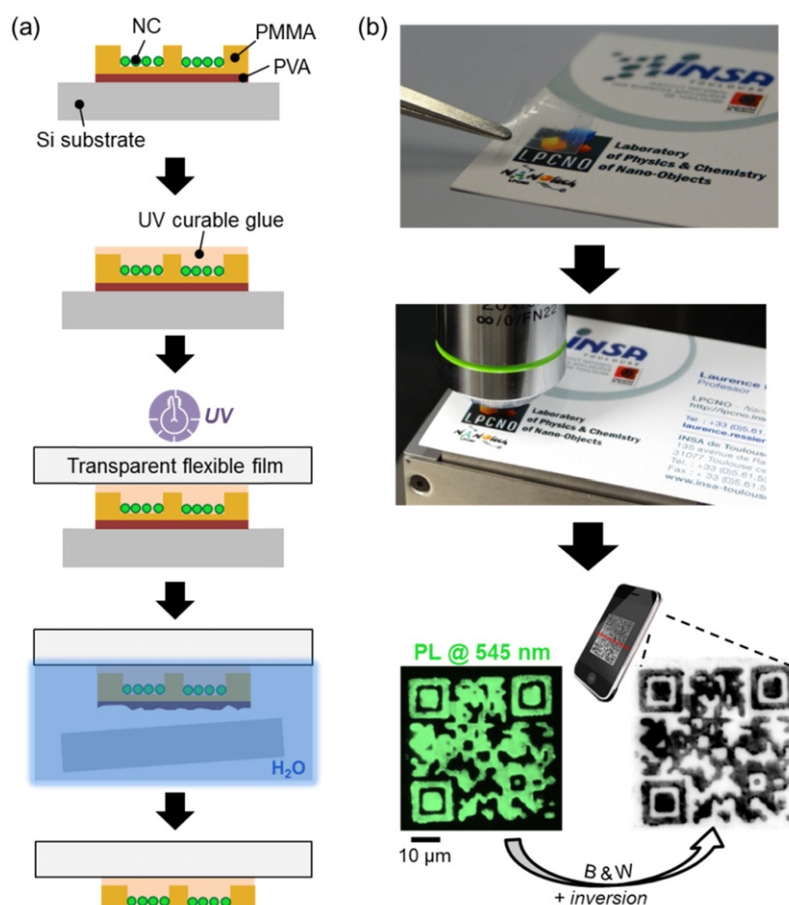
Figure 3(a) shows an AFM topographical image of one 75  $\mu\text{m}$  QR code of 25  $\times$  25 modules among the 300 000 various QR codes present on the 4 inch mold used. Each module of this QR code is a square, 3  $\mu\text{m}$  wide and 100 nm deep. The associated height profile, presented below the image corresponds to the section taken on the AFM image (red line). This profile clearly shows that the 100 nm height pattern is well-defined on the mold, with flat tops and bottoms and abrupt side walls. The AFM topographical image in figure 3(b) (on the left) shows the replication of this QR code into a 200 nm thick PMMA film by e-NIL, under optimized imprint and charge injection conditions. The associated profile shows that the mold pattern geometry has been perfectly transferred to the 200 nm PMMA thin film, with a depth of 100 nm. The QR-code imprinted into the PMMA is the negative of the mold. The color contrast in the KFM mapping displayed in figure 3(b) (on the right) clearly shows a positive charging of +1.5 V at the bottom, as compared to the top of the pattern. Figure 3(c) presents a topographical AFM image of the directed assembly of 28 nm  $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$  NCs inside this imprinted charged QR code after development in the colloidal suspension. The associated profile shows that the pattern bottoms are covered with one layer of NCs.

As previously explained, one of the main advantages of the e-NIL technique is its ability for parallel, simultaneous topographical and electrical structuring of thermoplastic electret films, illustrated by figure 4. 300 000 micro NC-based QR-codes (lateral dimensions from 40  $\mu\text{m}$  to 100  $\mu\text{m}$ ) were fabricated in a single run on a 4 inch diameter Si wafer using a 4 inch mold. The printing viability and reproducibility of a given microtag is illustrated in the bright field optical microscopy image with the reproduction of nine 50  $\mu\text{m}$  QR codes on a 0.18 mm<sup>2</sup> region of the 4 inch patterned wafer (figure 4(b)). These individual microtags are invisible to the naked eye but are readable using a simple optical microscope and an appropriate smartphone application. They can be authenticated through their specific upconversion photoluminescence (PL) signature upon excitation with 980 nm continuous wave (CW) laser diode (figure 4(c)). The NC emission is composed of sharp peaks at 410, 525, 545 and 660 nm, an unique and non-replicable signature. Inset of figure 4(c) shows the typical PL mapping at 545 nm of one QR-code presented in figure 4(b). It is to be noted that the NC-QR code can also be read from its PL mapping after black and white (B&W) conversion and inversion.



**Figure 4.** (a) Example of a 4 inch Si wafer featuring more than 300 000 photoluminescent QR codes made of 28 nm  $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$  NCs, obtained by e-NIL nanoxerography. (b) Optical microscopy image of nine 50  $\mu\text{m}$  sized  $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$  NC-based QR codes present on the 4 inch wafer shown in (a), (c) photoluminescence spectrum and mapping at 545 nm (inset) recorded on a single 50  $\mu\text{m}$  sized QR code presented in (b) upon excitation with 980 nm CW laser diode.

In order to tag a product or a document with these photoluminescent micro QR codes, it is mandatory to transfer them to a flexible transparent host film. Figure 5(a) describes the transfer protocol developed to produce QR code stickers that could be laminated on target products. Firstly, an ultraviolet (UV) curable optical glue is deposited on the processed QR codes and then, a transparent, impermeable, flexible film is fixed on top of the glue by capillarity. The glue is then polymerized by UV exposure, allowing everything to bind. Samples are then immersed in a water bath at 80  $^{\circ}\text{C}$  to dissolve the PVA sacrificial layer, leading to a transparent flexible sticker featuring upconverting  $\beta\text{-NaYF}_4$  NC-based secure micrometric QR codes. Figure 5(b) presents a 1 cm<sup>2</sup> polyethylene terephthalate (PET) sticker containing one thousand lanthanide-doped  $\beta\text{-NaYF}_4$  NC QR codes (offering a total storage capacity of about 200 000 data bits) and its integration on a private official document. A typical optical microscopy image of the green (545 nm) PL mapping of one 50  $\mu\text{m}$  sized QR code present on this sticker (similar to that shown in the



**Figure 5.** (a) Schematics of the transfer protocol of NC-based QR codes on a transparent host flexible film, (b) example of a 1 cm<sup>2</sup> sticker containing one thousand 50 μm sized QR codes made of 28 nm upconverting β-NaYF<sub>4</sub> NCs (offering a total storage capacity of about 200 000 data bits), integrated on a private official document (top) and optical microscopy image of the PL mapping at 545 nm of one of the QR codes (bottom). After black & white (B&W) conversion and inversion of the image, the 50 μm NC-QR code, which directs to the internet link of the laboratory website: <http://lpcno.insa-toulouse.fr>, is readable using an appropriate smartphone application.

inset of figure 4(c)) is shown. It demonstrates that the transfer to the adhesive PET film did not alter the legibility of the NC-based QR codes. After B&W conversion and inversion of this PL mapped image, the 50 μm NC-based QR code can be read with an appropriate smartphone application.

#### 4. Conclusion

E-NIL is demonstrated to be a powerful technique that allows simultaneous topographical and electrical micro/nano structuration of thermoplastic electret thin films with a high-fidelity replication of pattern dimensions and surface potentials of up to 1.5 V at their bottoms, under optimized conditions.

Directed electrostatic assembly of 28 nm upconverting lanthanide-doped β-NaYF<sub>4</sub> nanocrystals inside e-NIL micro-patterns representing QR codes was realized. In a single run of less than 15 min, the capability of e-NIL for fabricating more than 300 000 micron-sized NC-based QR codes on a substrate as large as a 4 inch diameter was illustrated. These QR codes were transferred to a transparent flexible film and used as stickers to tag desired products. They are invisible to the naked eye but can be decoded and authenticated using an

optical microscopy image of their specific PL mapping and an appropriate smartphone application.

Beyond this very promising application for product tracking and anti-counterfeiting strategies, the capability of high-throughput production of colloid directed assemblies using e-NIL, potentially applicable to any kind of charged and/or polarizable colloids and pattern geometries opens up tremendous opportunities for industrial scale production of colloid-based devices and sensors.

#### Acknowledgments

This work was supported by the French National Agency (ANR) in the frame of its program 'Emergence' (ElecNano-Print project no ANR-2011-EMMA-015-01) and by Toulouse Tech Transfer.

#### References

- [1] Xu J-J, Zhao W, Luo X-L and Chen H-Y 2005 *Chem. Commun.* **6** 792–4
- [2] Olichwer N, Leib E W, Halfar A H, Petrov A and Vossmeier T 2012 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4** 6151–61

- [3] Farcau C, Moreira H, Viallet B, Grisolia J, Ciuculescu-Pradines D, Amiens C and Ressler L 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 14494–9
- [4] Yue Z, Lisdat F, Parak W J, Hickey S G, Tu L, Sabir N, Dorfs D and Bigall N C 2013 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5** 2800–14
- [5] Van Sickle A R, Miller J B, Moore C, Anthony R J, Kortshagen U R and Hobbie E K 2013 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5** 4233–8
- [6] Shi L, Yu T, Sun L, Huang H, Pi X and Peng X 2014 *J. Mater. Chem. C* **2** 1971–6
- [7] Sangeetha N M, Moutet P, Lagarde D, Sallen G, Urbaszek B, Marie X, Viau G and Ressler L 2013 *Nanoscale* **5** 9587–92
- [8] Zhu G, Lin Z-H, Jing Q, Bai P, Pan C, Yang Y, Zhou Y and Wang Z L 2013 *Nano Lett.* **13** 847–53
- [9] Sun S 2006 *Adv. Mater.* **18** 393–403
- [10] Hayward R C, Saville D A and Aksay I A 2000 *Nature* **404** 56–9
- [11] Ma L-C, Subramanian R, Huang H-W, Ray V, Kim C-U and Koh S J 2007 *Nano Lett.* **7** 439–45
- [12] Maury P, Péter M, Mahalingam V, Reinhoudt D N and Huskens J 2005 *Adv. Funct. Mater.* **15** 451–7
- [13] Santhanam V and Andres R P 2004 *Nano Lett.* **4** 41–4
- [14] Xia D, Biswas A, Li D and Brueck S R J 2004 *Adv. Mater.* **16** 1427–32
- [15] Xiong X, Makaram P, Busnaina A, Bakhtari K, Somu S, McGruer N and Park J 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 193108
- [16] Jacobs H O and Whitesides G M 2001 *Science* **291** 1763–6
- [17] Ressler L, Palleau E and Behar S 2012 *Nanotechnology* **23** 255302
- [18] Busnaina A A, Mead J, Isaacs J and Somu S 2013 *J. Nanoparticle Res.* **15** 1–6
- [19] Denso Wave History of QR code ([www.qrcode.com/en/history/](http://www.qrcode.com/en/history/))
- [20] Knorr N, Rosselli S and Nelles G 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 054106
- [21] Ressler L and Nader V L 2008 *Nanotechnology* **19** 135301
- [22] Chou S Y, Krauss P R and Renstrom P J 1996 *J. Vac. Sci. Technol. B* **14** 4129–33
- [23] Li Z and Zhang Y 2008 *Nanotechnology* **19** 345606
- [24] Chen G, Qiu H, Prasad P N and Chen X 2014 *Chem. Rev.* **114** 5161–214
- [25] Brownell M 2001 *SPIE Newsroom* doi: 10.1117/2.5200109.0001
- [26] Guo L J 2007 *Adv. Mater.* **19** 495–513
- [27] Ressler L, Palleau E, Garcia C, Viau G and Viallet B 2009 *IEEE Trans. Nanotechnology* **8** 487–91
- [28] Palleau E, Sangeetha N M and Ressler L 2011 *Nanotechnology* **22** 325603
- [29] Lacks D J and Sankaran R M 2011 *J. Phys. Appl. Phys.* **44** 453001
- [30] McCarty L S and Whitesides G M 2008 *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** 2188–207
- [31] Liu C and Bard A J 2009 *Chem. Phys. Lett.* **480** 145–56
- [32] Cole J J, Barry C R, Wang X and Jacobs H O 2010 *ACS Nano* **4** 7492–8





# Interactive Nanogel Marking at the Microscale for Security and Traceability Applications

Lauryanne Teulon, Etienne Palleau,\* Daniel Morales, David Poirot, and Laurence Ressier


An original approach named Nanogel Marking is addressed herein to propose new alternatives to fight counterfeiting and forgery by improving the traceability of objects and documents and enabling secured authentication. This technique can be used to write or code information, logos, or patterns of a desired design at the microscale using poly(NIPAAm-co-AAc) nanogels as an enviointelligent biocompatible “ink.” Nanogel marking features multiple functions, such as reversibility (write/erase properties), color changing capabilities, and recycling capabilities. Based on soft lithography methods, this nanogel marking technique also overcomes industrial limitations since it is fast, sustainable, and scalable on surfaces as large as a 4 in. wafer, enabling the fabrication of hundreds of thousands of nanogel markers in a few minutes.

## 1. Introduction

The March 2017 report from Global Financial Integrity ranked counterfeiting as the first source of criminal income worldwide.<sup>[1]</sup> In this context, intensive research works exploiting various nanomaterial-based strategies have been carried out in this domain to continuously find new alternatives to maintain a technological advance over forgers.<sup>[2–3]</sup> In particular, the development of metallic nanoparticles, Qdots, and rare earth complex-based nanoparticle systems/inks has attracted increasing interest due to the complexity of reproducing their specific plasmonic/photoluminescence signature,<sup>[4–7]</sup> which has led to applications such as nanofingerprints,<sup>[8]</sup> barcodes,<sup>[9]</sup> and tags/patterns.<sup>[10–13]</sup>

Among adaptive nanomaterials, hydrogel nanoparticles, i.e., nanogels (NGs), are soft polymer particles that can undergo large volume changes in the presence of light and solvents, variations in the temperature, pH, ionic content, etc.<sup>[14–17]</sup> Their low toxicity, biocompatibility, and biodegradability make them ideal carrier candidates for applications in drug delivery, cosmetics, or food industries.<sup>[3,15,18–21]</sup> In parallel, a few research groups have developed smart writing/coding processes in which hydrogels have been preferentially used as bulk matrices.

L. Teulon, Dr. E. Palleau, Dr. D. Morales, D. Poirot, Prof. L. Ressier  
LPCNO  
Université de Toulouse  
CNRS, INSA, UPS  
135 avenue de Rangueil, 31077 Toulouse, France  
E-mail: epalleau@insa-toulouse.fr

 The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/admt.201700244>.

DOI: 10.1002/admt.201700244

Tian et al. demonstrated that plasmonic nanostructures included in ultrathin hydrogel film of chemically cross-linked poly(2-vinylpyridine) could be employed for secured optical tagging.<sup>[22]</sup> Wang et al. fabricated composite substrates of Ag particles embedded in agarose hydrogel matrices to make rewritable and pH-sensitive micropatterns.<sup>[23]</sup> Du et al. proposed a transparent rewritable film based on PS colloidal crystals surrounded in a chitosan hydrogel matrix in which water could be used as an ink.<sup>[24]</sup> Interestingly, while hydrogel microspheres and NGs have been utilized as inks, respectively, by sequential deposition of droplets at the millimeter<sup>[25]</sup> or by dip pen lithography,<sup>[26]</sup> no attempt, to the best of our knowledge, has been proposed to use the unique properties of NGs in the fields of anticounterfeiting, securing and tracing documents/objects, and data transmission.

In this work, we depict a new technique named Nanogel Marking (NM) in which hydrogel nanoparticles are used as an ink and electrostatically assembled on a substrate to write or code information, logos, or patterns of a desired design at the microscale. Benefiting from the responsive properties of the nanogels and their electrostatic assembly, we demonstrate the original features of this technique: reversibility, sustainability, scalability, and the capability to change color or leave a latent “invisible” marking. We finally suggest examples demonstrating how the method can be employed employed for tracing and transmitting of secured data, parts, or documents.

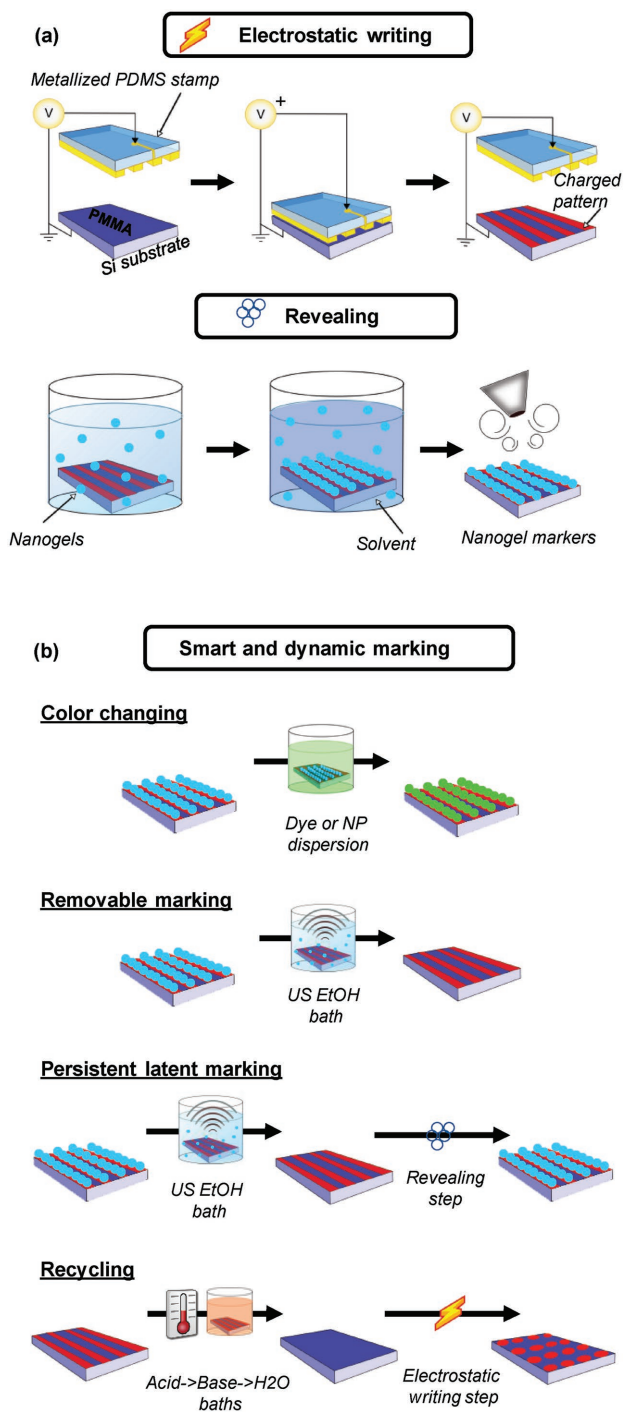
## 2. The Nanogel Marking (NM) Method

The proposed NM technique is based on using hydrogel nanoparticles as a multiresponsive and biocompatible “ink” that is selectively and directionally deposited onto a substrate to form or code a defined pattern, logo, or message. The obtained nanogel inscriptions can then (i) change colors, (ii) be erased, (iii) be renewed on demand due to the “invisible” persistent latent marking, and (iv) be recycled.

Figure 1 illustrates the principles and present the two sequential steps of the NM process (electrostatic writing and revealing).

### 2.1. Electrostatic Writing Step (Figure 1a)

First, a 100 nm thick film of polymethylmethacrylate (PMMA) is spincoated on a highly doped silicon wafer; the whole stack



**Figure 1.** Principle of the the Nanogel Marking (NM) process: a) electrostatic pattern writing using electrical microcontact printing and fabrication of nanogel markers after revealing the sample in the nanogel dispersion. b) Illustration of the potentialities of the nanogel marking process: color changing, removable marking, persistent latent marking, or recycling.

is hereafter referred to as the substrate. Positive electrostatic charges are written on the PMMA layer using electrical microcontact printing ( $e\text{-}\mu\text{CP}$ ).<sup>[27]</sup>  $E\text{-}\mu\text{CP}$  was selected as the ideal electrostatic writing method due to its speed, robustness,

ease of implementation, and scalability. In this work, a metallized polydimethylsiloxane (PDMS) stamp, featuring micro/nanostructures that correspond to the desired geometry of the pattern, logo or message that will be marked, is used (see fabrication details in Experimental section). During the electrostatic writing step, a controlled pressure of  $\approx 5$  kPa is maintained between the metallized PDMS stamp and the substrate while a DC voltage of +50 V is applied between the metallized stamp and the silicon substrate for 45 s. The applied field results in latent positively charged patterns that reproduce the bas relief micro/nanostructure geometries of the metallized PDMS stamp onto the electret. These charge writing conditions prevent the PMMA thin film from being topographically damaged or distorted. At this point in the process, the electrostatic charged patterns are only readable using electrical modes of Atomic force microscopy (AFM) such as Kelvin force microscopy or electrostatic force microscopy.

## 2.2. Revealing Step (Figure 1a)

Afterward, the charged substrate passes through a fast revealing step: sequential immersions in (1) a nanogel dispersion ( $C_0 \approx 3.53 \times 10^{13}$  NGs mL<sup>-1</sup>) for 30 s, (2) an ethanol bath for 15 s, and (3) a deionized water bath for 15 s. The substrate is finally dried under air flow to remove any traces of residual solvents. Negatively charged nanogels, attracted mainly by Coulomb forces generated by the latent positive charges, are selectively assembled on the pattern. Used as an ink, the nanogels serve to physically reveal the charged patterns underneath. The resulting nanogel assemblies are hereafter referred to as nanogel markers (NG markers).

## 2.3. Smart and Dynamic Marking (Figure 1b)

Benefitting for the properties of NGs and their electrostatic trapping ability, NM offers extra capabilities that make it a smart and interactive marking method.

First, one can utilize the NG uptake and release properties that remain active after the NGs are electrostatically assembled. For example, the absorption or adsorption of dyes or luminescent nanoparticles on the NGs can be used to change the color of the NG markers.

Second, the NG markers can be erased after immersion in an ultrasonic ethanol bath for 15 s. This process disassembles the NGs over the latent charged patterns, leading to the physical disappearance of the pattern, logo, or message.

NGs are very sensitive to the presence of an electric field, and since PMMA is an excellent electret material, electrostatic charges can be stored in air for months and are only partially screened if immersed in a solvent, depending on its polarity.<sup>[28]</sup> Consequently, after erasing the NG markers, the latent charged patterns can be reused to pattern the NG markers again after a new revealing step.

Finally, it is possible to definitively remove the persistent latent charged patterns and start from the beginning of the NM protocol with a new design pattern, logo, or message but with

the same substrate. In this case, the persistent charged patterns are removed by first heating the substrate at 120 °C for 1 min, and then immersing it in successive highly basic and highly acidic baths, followed by a 2 min immersion in a deionized water bath. With such renewable substrates, the NM technology proves its sustainability, which will help reduce environmental and industrial costs.

Notably, the whole NM process lasts only a few minutes, and the scale is only limited by the size of the metallized PDMS stamp, which can produce up to hundreds of thousands of micrometric NG markers on a 4 in. wafer surface in a single run or create large NG markers with lateral dimensions up to mm. Once fabricated, NG markers are stable for months in ambient conditions.

### 3. Synthesis and Characterization of the Used Nanogel Ink

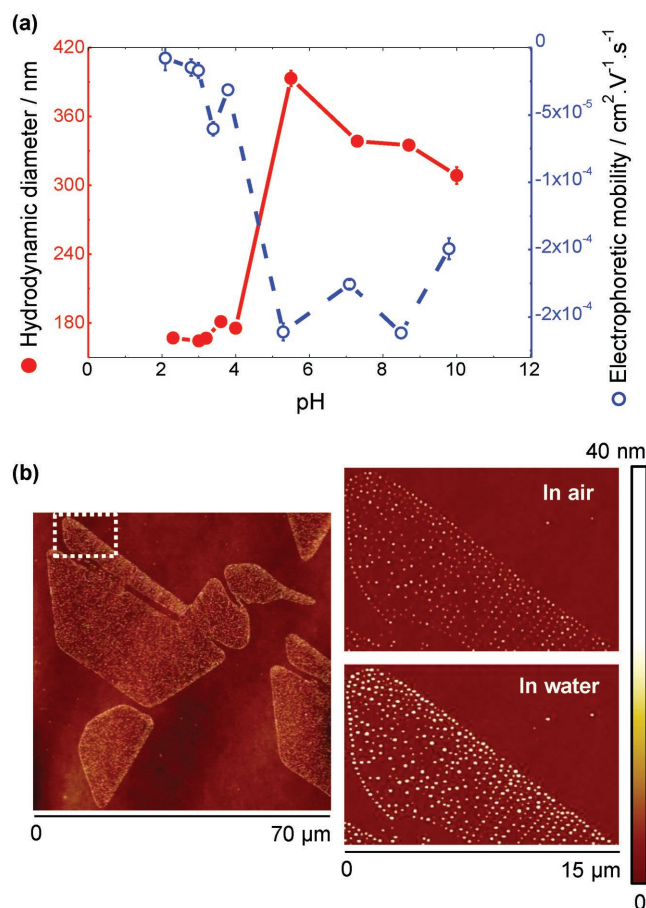
One of the main assets of the NM technique is its ability to benefit from the original NG properties. Indeed, NGs can undergo large volume changes if submitted to various external environmental stimuli such as variations in the pH, ionic strength, or temperature. They can thus be considered as dynamic and responsive building blocks.

As a proof of concept of the NM method, negatively charged poly(NIPAAm-co-AAc) nanogels were synthesized using free radical emulsion polymerization (see the Experimental Section for details). The goal was to obtain an environmentally responsive “ink” composed of highly water-soluble polymer nanoparticles with anionic carboxylic acid functional groups. A poly(NIPAAm) nanogel dispersion was chosen as the “ink” because it is one of the most studied colloidal nanogels, and thus, it can be considered as a model system with good volume-response properties. By adding comonomers such as acrylic acid (AAc) during its synthesis, it becomes highly pH sensitive and presents another volume phase transition at pH values near the comonomer pKa ( $\text{pH} \approx 4.2$  for poly(NIPAAm-co-AAc)).<sup>[18]</sup>

The volume response of the obtained NGs was characterized in solution as a function of the external pH using dynamic light scattering and electrophoretic mobility measurements (Figure 2a). Once assembled on surfaces via NM, the NGs were characterized with AFM measurements performed in air and water (Figure 2b).

The synthesized poly(NIPAAm-co-AAc) NGs had a hydrodynamic diameter of  $393 \pm 7$  nm with a polydispersity index of  $0.06 \pm 0.02$  at pH 5.5, indicating a relatively monodisperse colloidal dispersion with a low level of free ions in solution (solution conductivity =  $67 \pm 6 \mu\text{S cm}^{-1}$ ).

In solution, the NGs underwent a  $\approx 8\times$  volume phase transition since their hydrodynamic diameter varied from  $175 \pm 5$  nm at pH 4 to  $338 \pm 3$  nm at pH 7.3. This swelling behavior can be correlated with the surface charge density progression of the NGs against the pH. Indeed, a decrease in the electrophoretic mobility was observed after changing the acidic pH ( $-3.13 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  at pH 4) to a neutral pH ( $-1.76 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  at pH 7.3), which was mainly due to the AAc carboxylic functional group protonation at low pH



**Figure 2.** Nanogel characterization: a) in solution using dynamic light scattering and electrophoretic mobility measurements after their synthesis and b) using atomic force microscopy performed in air and in water once assembled on a surface using NM to form a “bird” marker.

values. Note that no attempt was made to convert the electrophoretic mobility values into zeta potentials because normal hard-sphere model theories are not suitable with these soft, solvent-penetrable nanogels.<sup>[29]</sup> AAc has a pKa of  $\approx 4.2$ ,<sup>[30]</sup> hence, the carboxylic groups are ionized at  $\text{pH} > 4.2$  and protonated at  $\text{pH} < 4.2$ . Hence, at low pH values, the NGs presented an almost neutral surface charge density because of the COOH form of their carboxylic acid groups, whereas they were highly anionic at neutral and basic pH values with their carboxylic acid groups in the  $\text{COO}^-$  form. Therefore, ionic repulsions between the ionized groups of the NGs appeared at  $\text{pH} > 4.2$ , causing them to swell above this transition value. Aggregates were not observed in any of the colloidal dispersions analyzed, suggesting that a “hairy” shell structure is responsible for the steric stabilization of the NGs.<sup>[31]</sup> The measured hydrodynamic diameter and electrophoretic mobility progressions against pH were consistent with those of previously reported works.<sup>[32,33]</sup>

After deposition or assembly on the surfaces, the volume response of the nanogels was expected to be affected by the interactions generated by the presence of the substrate; however, few studies have been carried out in the literature

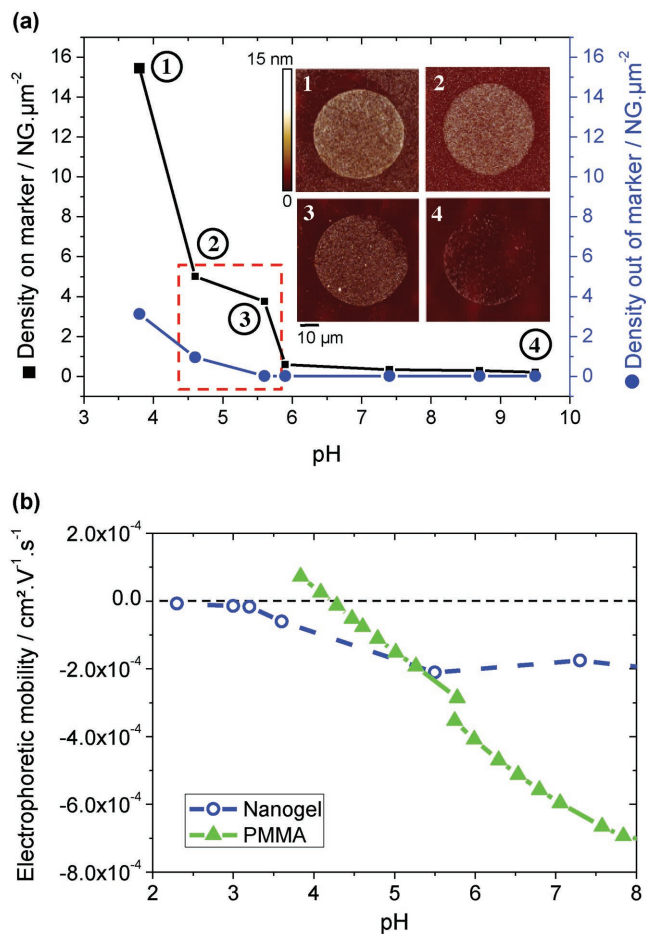


regarding this subject.<sup>[34–38]</sup> Here, using AFM measurements in air and water (see the Experimental Section for details), we evidenced that the nanogel markers used to form a 70  $\mu\text{m}$  wide “bird” marker remained responsive after immersion in a deionized water solution with a pH of  $\approx 7$  (Figure 2b). Indeed, the same area was observed in air and in water, and the respective mean NG diameters varied from 22.3 nm in air to 38.4 nm in deionized water. Consequently, even after the NGs were electrostatically assembled on the substrate, they acted as “sponges” with good uptake/release capabilities.

#### 4. Influence of the pH on the Nanogel Dispersion to Optimize the Nanogel Marking

The obtained NG markers have to be clearly recognizable; hence, we attempted to maximize the density of the assembled hydrogel nanoparticles per NG marker and the marking selectivity. The marking selectivity is defined as the ratio between the density of the assembled hydrogel nanoparticles per NG marker over the density of the randomly adsorbed NGs outside of the markers. Among the experimental parameters (concentration of the colloidal dispersion, solvent used, immersion time, etc.), the pH of the NG dispersion is the most effective for increasing the marking density and selectivity. To identify the optimal pH working conditions, 50  $\mu\text{m}$  diameter NG disk markers were achieved using NG dispersions with various pH values while other parameters were fixed at the conditions mentioned in 2.2. Figure 3a shows the densities of the NGs both on and outside of the NG markers obtained from the corresponding AFM topography characterizations as a function of pH. Both densities decrease when the pH increases, which is consistent with the previously presented hydrodynamic diameter and electrophoretic mobility measurements (see Figure 2). This result is attributed to the increasingly negative surface charge density of the NGs with the increasing NG size, i.e., as the pH increases, the ionic repulsion between the particles becomes stronger. Consequently, the interparticle distance increases, and hence, the NG density decreases, regardless of the location of the NGs (on or outside of the NG markers). In addition, the NG density outside of the NG markers is smaller than that on the NG markers in all cases, confirming that the charged patterns act as positive electrostatic traps for the anionic poly(NIPAAm-co-AAc) nanogels, regardless of the pH of the NG dispersion.

The marking selectivity (indicated by the difference between the two curves in Figure 3a) is significant for  $\text{pH} \leq 5.7$  and increases when the pH decreases to more acidic values, exhibiting a sharp increase for  $\text{pH} \leq 4.6$ . This sharp change is correlated with the NG electrophoretic mobility progression against pH, since they become nearly neutral for  $\text{pH} \leq 4.6$ , in which they develop less ionic repulsions between each other, which encourages their adsorption. Beyond that, they appear to be more attracted by the positively charged pattern when they become nearly neutral. This phenomenon is attributed to the contribution of dielectrophoretic forces to the global electrostatic attraction.<sup>[39]</sup> However, when the pH is lower than 3.5, the ionic content in the solution is quite significant, and the assembly process suffers from poor reproducibility.



**Figure 3.** a) Variations in the nanogel density on and outside of the NG disk marker as a function of the dispersion pH. The difference between the two curves illustrates the selectivity of the marking. The red dotted rectangle corresponds to the pH range in which the nanogel markers are dense and selective. The inset AFM images present typical NG disk markers obtained at different pH conditions from various points of the curve. b) Comparison between the electrophoretic mobility of the NGs dispersed in water (blue empty dots) and that on a 100 nm PMMA/Si substrate (green filled triangles).

To attain a better understanding of the assembly process and refine the pH working conditions, we considered the impact of the pH on the PMMA thin film behavior. Figure 3b presents a comparison between the poly(NIPAAm-co-AAc) NG electrophoretic mobilities and those on the PMMA film surface (obtained via the circulation of electrolyte flow: see the Experimental Section for details) as a function of the surrounding pH. The figure shows the essential switch in the mobility at pH 4.2 of the PMMA surface from positive to negative values. Indeed, water on low dielectric hydrophobic surfaces (like PMMA) has altered properties such that hydroxide ions are preferentially adsorbed at the interface, leading to a net negative surface charge. As the pH is lowered, protons neutralize this charge, leading to an isoelectric point near pH 4.<sup>[40]</sup> Thus, the surface of the PMMA thin film has a positive residual charge for  $\text{pH} \leq 4.2$ , while the synthesized NGs remain negatively charged throughout the studied

pH range. Consequently, during the assembly process, for  $\text{pH} \leq 4.2$ , the anionic NGs are also attracted to the slightly positively charged PMMA film outside of the charge patterns, which decreases the selectivity. By contrast, for  $\text{pH} \geq 4.2$ , both the NGs and PMMA surface exhibit negative surface charges, leading to electrostatic repulsions and improving the selectivity around the patterned tags. The electrophoretic mobility values of the PMMA surface become more negative than those of the poly(NIPAAm-co-AAc) NGs for  $\text{pH} \geq 5.5$ , contributing to the sharp density decrease outside of the patterns near this pH value.

Finally, by combining the results shown in Figure 3, the suitable pH range for obtaining highly dense and selective nanogel markers was determined to be [4.2, 5.7]. In the rest of this work, all presented experiments were carried out with poly(NIPAAm-co-AAc) NG dispersions within this optimized pH range.

## 5. Capabilities of the NM Method

### 5.1. Color Changing

One of the main interesting features of the NM method is its ability to utilize the nanogel uptake and release properties that remain active after electrostatic assembly. Thus, one can control the absorption or adsorption phenomena to change the color of the obtained nanogel markers on demand. Compared to other existing nanoparticle assembly strategies, the NM method does not require making a new assembly to change the color or present new information.

As a proof of concept, the NM method was applied to produce 100  $\mu\text{m}$  wide “die” nanogel markers, and their color was changed twice (Figure 4a). Directly after the NM process, the nanogel marker was visible using dark field optical microscopy (DFOM). To make the pattern fluorescent, Rhodamine B dye was absorbed by the NGs. A 100  $\mu\text{L}$  drop of Rhodamine B solution ( $10 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $\lambda_{\text{em}} \approx 520 \text{ nm}$ ) at neutral pH was deposited for 1 min on the NG markers before drying with air flow. The green fluorescence of the NG markers was observed afterward using fluorescence microscopy. In this sequence, the NGs were swollen in a neutral environment (cf. Figure 2a) while being surrounded by a solution with an excess amount of dye. Therefore, the dye acted as a guest molecule, absorbed into the nanogel swollen structure, and remained in the gel after air-flow drying during NG contraction. Then, another sequence was conducted to remove the dye from the NG markers by desorption. A 100  $\mu\text{L}$  drop of KOH at pH 10.6 was added for 30 s over the fluorescent NG markers followed by substrate immersion in a [1:1] EtOH:deionized water bath for 10 s and an extra immersion step in a deionized water bath for 10 s. These steps promoted dye expulsion due to the large swelling of the NG markers at basic pH and higher solubility of the dye in the ethanol/deionized water mixture.

Another way to interact with the NG markers was to use them as an initial adhesive layer to adsorb a species of interest. In our case, as a demonstration, such interactions were used to change the color of the die NG marker.

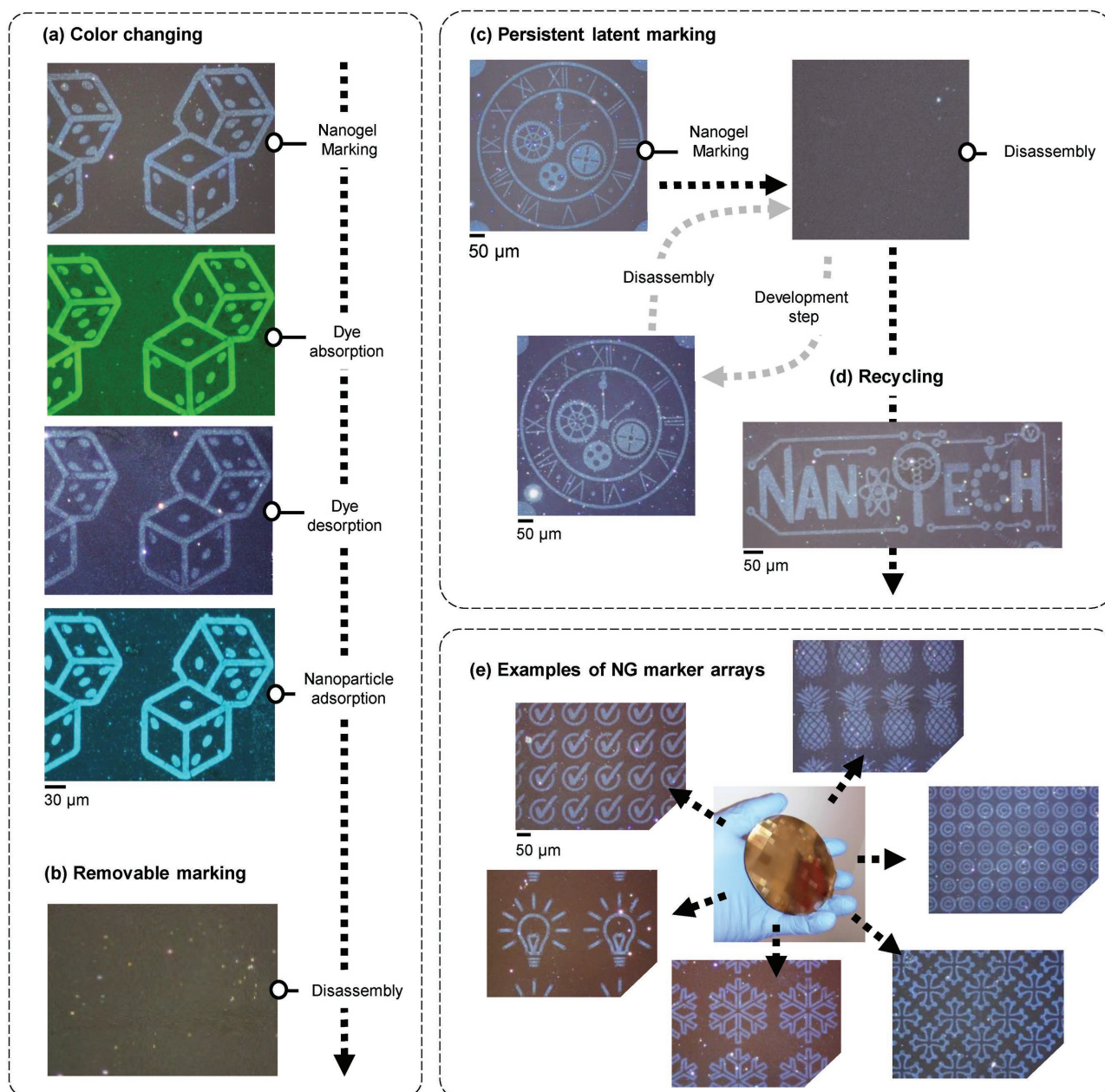
A 100  $\mu\text{L}$  drop of acidic fluorescent latex nanoparticles (Fluoresbrite  $\lambda_{\text{em}} \approx 407 \text{ nm}$   $C_1 \approx 2.27 \times 10^{11} \text{ NP mL}^{-1}$ , pH 3.4) was added, and it was allowed to sit for 30 s before drying the substrate under air flow. The latex nanoparticles were selectively adsorbed onto the NG markers (as characterized by the AFM topographical images: see Figure S1 in the Supporting Information). The adsorption led to an intense blue fluorescent signal from the NG markers. The exact mechanism of the latex nanoparticle adsorption is still under investigation; however, since the nanoparticles were strongly negative (an electrophoretic mobility of  $-2.062 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  in comparison with that of the NGs of  $-3.850 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), van der Waals interactions could occur between their ionized carboxylic acid groups and the protonated groups of the NGs, inducing electrostatic attraction or chemisorption phenomena. Furthermore, it has been demonstrated that the adsorption of polyelectrolytes on charged surfaces is influenced by the chain degree of ionization independently of the nature/charge of the polyelectrolyte.<sup>[41]</sup> Note that this type of color changing cycle may then be adapted using other kinds of nanoparticles to obtain a wide range of fluorescence wavelengths.

### 5.2. Removable Markings

We demonstrated the ability to erase the NG markers by removing the previously obtained dice NG markers (Figure 4b). The substrate featuring the NG markers was immersed in an ultrasonic ethanol bath for 15 s. The subsequent DFOM characterizations of the substrate confirmed the global disappearance of the nanogel markers. The removal of the NGs from the PMMA surface under these conditions could be explained by different mechanisms. With the aid of solvation forces, ultrasound probably affects the polymer structure in several ways, weakening the NG/substrate interactions (i) by disrupting the electrostatic attractions, similar to a previous study in which polymeric chains and  $\text{Ca}^{2+}$  ion interactions were disrupted,<sup>[42]</sup> or (ii) by chemical bond breaking.<sup>[43]</sup>

### 5.3. Persistent Latent Marking

To demonstrate the presence of persistent latent electrostatic charges, a 500  $\mu\text{m}$  wide “clock” NG marker was produced and sequentially erased during the first cycle following the procedure detailed above in 5.2. A revealing step like that described in 2.2 was then used, and the clock NG marker became visible again (Figure 4c). It was thus possible to redo the assembling/disassembling cycle up to 6 times before losing the persistent positive charges on the PMMA electret, which prevented the NG attraction (see Figure S2 in the Supporting Information). The NGs were shown to be very sensitive to electrostatic interactions, and a surface potential on the charged pattern as low as 100 mV was still sufficient to selectively trap the NGs. This result is attributed to the ability of the NGs to spread<sup>[44]</sup> onto the surface, permitting stronger substrate-interactions with a higher specific surface area of contact, in addition to the contribution of the electrostatic active carboxylic acid groups present in their inner structure.



**Figure 4.** Possibilities of the NM technique: a) multiple color change cycles using the same nanogel markers, b) removing the markers, c) using the latent electrostatic patterning to turn the same marker visible or invisible up to 6 times, d) recycling the substrate to restart a new NM protocol, e) scaling up the fabrication of hundreds of thousands markers with complex geometries in a single run using a 4 inc. metallized stamp. All images were obtained using dark field optical microscopy (DFOM), except the two blue/green colored images, in which filtered bright field optical microscopy with a mercury lamp was used.

#### 5.4. Recycling

A final asset of the presented NM technology is its sustainability. Indeed, one can renew a substrate with already existing NG markers to create different markers on the same substrate. To achieve this step, it is mandatory to totally erase the previously persistent charged patterns. To illustrate this capability, the same substrates used for NM in 5.3 were employed. After an erasing step to disassemble the clock NG marker, the corresponding recycling protocol detailed in 2.3 was conducted. The PMMA

surface was thus regenerated due to both the heating stage and immersion in a highly ionic solution, in which the increase in the temperature favored the diffusion of the electrostatic charge carriers into the PMMA electret while the surrounding ionic-based solutions encouraged charge recombinations.<sup>[45,46]</sup> A new NM protocol was then started from the beginning with a new NANOTECH geometry for the marker but with the same substrate. The final optical observations confirmed the appearance of the NANOTECH nanogel marker without the presence of the former clock NG marker (Figure 4d).



### 5.5. Examples of Large Arrays of NG Markers

As demonstrated, the NM technique features multiple assets, two of them being its scalability and flexibility. Figure 4e illustrates examples of the NG marker arrays obtained on the same substrate after a NM protocol using a 4 in. metallized PDMS stamp. NG markers of complex desired geometries (pineapple, bulb, copyright sign, code, etc.) with lateral dimensions ranging from micrometers to millimeters were obtained in a few minutes.

### 5.6. Applications of NM for Security and Traceability Applications

The advantages and capabilities revealed by NM can lead to various applications for tagging objects, documents, and products or to exchange confidential information/data, thus aiding in secured traceability or authentication. Indeed, due to the ability to adapt the dimensions of the marking (from  $\mu\text{m}$  up to mm), it is possible to have several levels of differentiation that require simple to complex reading tools depending on the target application. For instance, a NG marker can combine a “transparent” micrometer large pattern (only visible using DFOM) with a fluorescent millimeter large global pattern (readable by the naked eye under a simple blue LED illumination). Consequently, using NM, one can adjust the quantity and degree of complexity of the transferred information, depending on the security applications. Moreover, the capability of changing the color of the marking multiple times without destroying it proves the authenticity of the source and the fabrication process along with an extra layer of coding/information. Controlling the erasing process and the persistent latent image features adds extra levels of security to the marking, complicating the extraction of data or the task of falsification. We suggest a possible scenario in Figure S3 of the Supporting Information in which a small electronic chip is tagged with NG markers and securely tracked through its different process steps in a production line. Obviously, this is simply an example, and the process can be adapted to other situations, such as for the exchange of sensitive data. Herein, the used nanogels have been designed to maximize their uptake/releases properties when submitted to pH variations, but other external stimuli, such as temperature changes or light excitation, could also be employed using other specifically designed nanogels.

## 6. Conclusion

We demonstrated the concept and capabilities of the NM technique. This technique was used to fabricate defined micrometric patterns, logos, or messages based on the electrostatic directed assembly of poly(NIPAAm-co-AAc) nanogels, which acted as an environment intelligent biocompatible “ink.” The obtained nanogel markers offer multiple on demand possibilities like writing/erasing or color changing properties. NM also allows “physically invisible” latent marking that increases the degree of security of the tagging. Based on soft lithography, the overall NM technique is scalable, uses biocompatible material, and

is sustainable because the substrates can be regenerated. Due to its numerous capabilities, NM enables new options for the secured traceability of tagged objects, documents, and products, consequently enhancing their authentication and anticounterfeiting.

## 7. Experimental Section

**Materials:** *N*-isopropylacrylamide (NIPAAm, 99%), *N,N'*-methylenebisacrylamide (BAAm, 99%), acrylic acid (AAc, 99%), sodium dodecyl sulfate (SDS, 99.0%), sodium fluorescein dye (NaFluo), potassium persulfate (KPS, 99.0%), and PMMA (996K MW) were purchased from Sigma-Aldrich. All chemicals were used without further purification. Solvents such as ethanol (EtOH, 99.8%) or isopropanol (IPA, 99.5%) were used as received. All aqueous solutions were prepared using deionized water (UHQ,  $18\text{ m}\Omega\text{ cm}$ ) from a Millipore Milli-Q purification system. Epoxy negative photoresist SU8-3005 and the associated developer were used as received from Microchem. Polydimethylsiloxane (PDMS, Sylgard 184), was purchased from Dow Corning. Carboxylate latex microspheres with a  $100 \pm 10\text{ nm}$  diameter were purchased from Polysciences, Inc (Fluoresbrite Yellow Green Carboxylate Microsphere,  $0.10\ \mu\text{m}$ , 2.5% aqueous [w/v]) and centrifuged twice before use ( $15\ 500\text{ rcf}$ , 30 min).

**Synthesis of the Poly(NIPAAm-co-AAc) Nanogels:** The poly(NIPAAm-co-AAc) nanogels were polymerized using aqueous free radical emulsion polymerization using a procedure reported by McPhee et al.<sup>[47]</sup> The synthesis was carried out using the initiator KPS. A mixture of NIPAAm ( $0.15\ \text{M}$ ), BAAm ( $7.5 \times 10^{-3}\ \text{M}$ ), AAc ( $10 \times 10^{-3}\ \text{M}$ ), SDS ( $0.17 \times 10^{-3}\ \text{M}$ ), and UHQ water (30 mL) was poured into a 50 mL three-neck round-bottom flask equipped with a mechanical stirrer and a nitrogen gas inlet. The SDS concentration was below the critical micelle concentration. The solution was heated in an oil bath to  $70\ ^\circ\text{C}$  under a stream of nitrogen for 30 min with constant stirring at 200 rpm. After stabilizing the solution for 30 min, the initiator, 5 mL of KPS in UHQ water ( $10 \times 10^{-3}\ \text{M}$ ), was injected with a constant flow rate of  $5\ \text{mL h}^{-1}$  into the flask. After continuous stirring and nitrogen purge at  $70\ ^\circ\text{C}$  for 4 h, the dispersion was cooled to ambient temperature. The nanogel dispersion was purified to remove SDS, unreacted monomer, and other impurities by dialysis against UHQ water for five days and subsequent centrifugation against acetone ( $15\ 000\text{ rpm}$  for 60 min).

**Nanogel Characterization:** The hydrodynamic diameters of the nanogels were evaluated using dynamic light scattering with a Delsa Nano Submicron Particle Size and Zeta Potential Particle Analyzer (Beckman Coulter) via the Stokes–Einstein equation and the CONTIN method. The detection angle was of  $15^\circ$  with a laser operating at  $\lambda = 658\ \text{nm}$ . For sample preparation, the nanogel concentration was adjusted to  $\approx 0.02\text{--}0.07\ \text{wt}\%$  with an equilibration time of 5 min before each measurement to reach  $25\ ^\circ\text{C}$ . The average of 5 measurements for each dispersion was used. The electrophoretic mobility was measured using the same instrument and the nanoparticle dispersions. The Laser Doppler Method was used to perform the calculations with an average of 5 measurements. The pH-dependence of the hydrodynamic diameters and electrophoretic mobilities was analyzed using titrations of aqueous solutions from pH 7.5 to 3 with  $0.1\ \text{M H}_2\text{SO}_4$  and from pH 7.5 to 10 with  $0.1\ \text{M KOH}$ .

**PMMA Electrophoretic Mobility Characterization:** Anton Paar company realized the measurements using their SurPASS Electrokinetic Analyzer with an adjustable gap cell.  $10 \times 10\ \text{mm}^2$  cross section samples (silicon substrates covered by 100 nm PMMA thin film) were analyzed with a prewashing step using the measuring electrolyte. pH of flowing solutions was tuned with  $0.1\ \text{M HCl}$  and  $0.1\ \text{M NaOH}$ , respectively.

**E- $\mu\text{Cp}$  Procedure:** The substrates were prepared by spincoating a 100 nm PMMA layer on a highly doped silicon wafer. The silicon wafer acts as a counter electrode in the procedure but could be replaced by any conductive substrate. PMMA powder (996 K from Sigma-Aldrich)

was diluted in methyisobutylketone MIBK at a concentration of 20 g L<sup>-1</sup>. A 2000 rpm s<sup>-1</sup> speed was used to obtain a thickness of 100 nm, as confirmed using AFM measurements. PMMA was chosen for its excellent electret properties, which enable written electrostatic charges to be stored for months in ambient conditions.<sup>[48]</sup> PDMS (Sylgard 184, 10:1) stamps were obtained using micromolding with a 3 μm thick SU-8 master mold structured by UV photolithography. The PDMS stamps were then metallized with a 5 nm Cr/50 nm Au layer using ion beam sputtering. E-μCP electrostatic writing was performed using a modified version of the Innostamp 40<sup>[49]</sup> but it can be adapted, for instance, in a roll to roll machine with a metal plate substrate.

**NG Markers Characterizations:** Since bulk nanogels are optically transparent, the nanogel markers were not visible using bright field microscopy; hence, DFOM was used. AFM topography images in air and liquid were performed on an Icon Atomic Force Microscope (Bruker Nano Surface) in Peak Force QNM mode using ScanAsyst tips (70 kHz, 0.4 N m<sup>-1</sup>). For experiments in air, the scan rate was fixed at 0.5 Hz, the Setpoint at 600 pN, the PeakForce Amplitude at 100 nm, and the PeakForce Frequency at 2 kHz. For experiments in water, the conditions were the same than the ones used in air except the Setpoint fixed at 300 pN.

## Supporting Information

Supporting Information is available from the Wiley Online Library or from the author.

## Acknowledgements

This work was supported by Programme Investissements d'Avenir under the program ANR-11-IDEX-0002-02, reference ANR-10-LABX-0037-NEXT (Flamenco Project). The authors would also like to thank Mickaël Fèvre from Brüker for his advices and help in AFM liquid characterizations.

## Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

## Keywords

directed assembly, responsive nanogels, security, tagging, traceability

Received: September 7, 2017  
Published online:

- [1] C. May, *Transnational Crime and The Developing World*, **2017**.
- [2] B. Yoon, J. Lee, I. S. Park, S. Jeon, J. Lee, J.-M. Kim, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 2388.
- [3] M. A. C. Stuart, W. T. S. Huck, J. Genzer, M. Müller, C. Ober, M. Stamm, G. B. Sukhorukov, I. Szleifer, V. V. Tsukruk, M. Urban, F. Winnik, S. Zauscher, I. Luzinov, S. Minko, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 101.
- [4] J. Andres, R. D. Hersch, J.-E. Moser, A.-S. Chauvin, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 5029.
- [5] N. M. Sangeetha, P. Moutet, D. Lagarde, G. Sallen, B. Urbaszek, X. Marie, G. Viau, L. Ressier, *Nanoscale* **2013**, *5*, 9587.
- [6] P. Kumar, S. Singh, B. K. Gupta, *Nanoscale* **2016**, *8*, 14297.
- [7] Y. Zheng, C. Jiang, S. H. Ng, Y. Lu, F. Han, U. Bach, J. J. Gooding, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 2330.
- [8] A. F. Smith, P. Patton, S. E. Skrabalak, *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 1315.
- [9] B. Duong, H. Liu, L. Ma, M. Su, *Sci. Rep.* **2014**, *4*.
- [10] C. Campos-Cuerva, M. Zieba, V. Sebastian, G. Martínez, J. Sese, S. Irusta, Vicente Contamina, M. Arruebo, J. Santamaria, *Nanotechnology* **2016**, *27*, 095702.
- [11] T. Sun, B. Xu, B. Chen, X. Chen, M. Li, P. Shi, F. Wang, *Nanoscale* **2017**, *9*, 2701.
- [12] R. Diaz, E. Palleau, D. Poirot, N. M. Sangeetha, L. Ressier, *Nanotechnology* **2014**, *25*, 345302.
- [13] M. You, J. Zhong, Y. Hong, Z. Duan, M. Lin, F. Xu, *Nanoscale* **2015**, *7*, 4423.
- [14] S. E. Kudaibergenov, N. Nuraje, V. V. Khutoryanskiy, *Soft Matter* **2012**, *8*, 9302.
- [15] S. Nayak, L. A. Lyon, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 7686.
- [16] M. Motornov, Y. Roiter, I. Tokarev, S. Minko, *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 174.
- [17] G. R. Hendrickson, M. H. Smith, A. B. South, L. A. Lyon, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 1697.
- [18] S. Ganta, H. Devalapally, A. Shahiwala, M. Amiji, *J. Controlled Release* **2008**, *126*, 187.
- [19] L. Zha, B. Banik, F. Alexis, *Soft Matter* **2011**, *7*, 5908.
- [20] J. K. Oh, R. Drumright, D. J. Siegwart, K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 448.
- [21] Y. Wang, M. S. Shim, N. S. Levinson, H.-W. Sung, Y. Xia, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 4206.
- [22] L. Tian, K.-K. Liu, M. Fei, S. Tadepalli, S. Cao, J. A. Geldmeier, V. V. Tsukruk, S. Singamaneni, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 4031.
- [23] D. Wang, I. Lagzi, P. J. Wesson, B. A. Grzybowski, *Small* **2010**, *6*, 2114.
- [24] X. Du, T. Li, L. Li, Z. Zhang, T. Wu, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 3542.
- [25] S. Tsuji, H. Kawaguchi, *Langmuir* **2005**, *21*, 8439.
- [26] P. L. Stiles, *Nat. Methods* **2010**, *7*.
- [27] H. O. Jacobs, G. M. Whitesides, *Science* **2001**, *291*, 1763.
- [28] E. Palleau, N. M. Sangeetha, G. Viau, J.-D. Marty, L. Ressier, *ACS Nano* **2011**, *5*, 4228.
- [29] J. Ramos, J. Forcada, R. Hidalgo-Alvarez, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 367.
- [30] D. Parasuraman, M. J. Serpe, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 4714.
- [31] M. Horecha, V. Senkovskyy, K. Schneider, A. Kiriya, M. Stamm, *Colloid Polym. Sci.* **2011**, *289*, 603.
- [32] I. Haider, M. Siddiq, S. M. Shah, S. ur Rehman, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2014**, *60*, 012046.
- [33] S. Schmidt, T. Hellweg, R. von Klitzing, *Langmuir* **2008**, *24*, 12595.
- [34] M. Horecha, V. Senkovskyy, K. Schneider, A. Kiriya, M. Stamm, *Colloid Polym. Sci.* **2011**, *289*, 603.
- [35] A. S. De León, M. Molina, S. Wedepohl, A. Muñoz-Bonilla, J. Rodríguez-Hernández, M. Calderón, *Langmuir* **2016**, *32*, 1854.
- [36] S. Schmidt, T. Hellweg, R. von Klitzing, *Langmuir* **2008**, *24*, 12595.
- [37] Y. Wang, L. Hosta-Rigau, H. Lomas, F. Caruso, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 4782.
- [38] S. Wellert, Y. Hertle, M. Richter, M. Medebach, D. Magerl, W. Wang, B. Demé, A. Radulescu, P. Müller-Buschbaum, T. Hellweg, R. von Klitzing, *Langmuir* **2014**, *30*, 7168.
- [39] E. Palleau, N. M. Sangeetha, L. Ressier, *Nanotechnology* **2011**, *22*, 325603.
- [40] J. K. Beattie, *Lab Chip* **2006**, *6*, 1409.
- [41] F. Alarcón, E. Pérez, A. G. Goicochea, *Soft Matter* **2013**, *9*, 3777.
- [42] N. Huebsch, C. J. Kearney, X. Zhao, J. Kim, C. A. Cezar, Z. Suo, D. J. Mooney, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2014**, *111*, 9762.

- [43] J. Wang, M. Pelletier, H. Zhang, H. Xia, Y. Zhao, *Langmuir* **2009**, *25*, 13201.
- [44] S. Höfl, L. Zitzler, T. Hellweg, S. Herminghaus, F. Mugele, *Polymer* **2007**, *48*, 245.
- [45] P. Mesquida, Charge writing with an atomic force microscope tip and electrostatic attachment of colloidal particles to the charge patterns, Diss., Technische Wissenschaften ETH Zürich, Nr. 14854, **2002**.
- [46] E. Palleau, Assemblage électrostatique dirigé de nanoparticules colloïdales sur des surfaces par nanoxérographie par microscopie à force atomique, Toulouse, INSA, **2011**.
- [47] W. McPhee, K. C. Tam, R. Pelton, *J. Colloid Interface Sci.* **1993**, *156*, 24.
- [48] L. Ressier, V. L. Nader, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 135301.
- [49] A. Lagraulet, J. Foncy, B. Berteloite, A. Esteve, M.-C. Blatche, L. Malaquin, C. Vieu, *Nat. Methods* **2015**, *12*.





## **Développement de marqueurs photoluminescents à base de nanocristaux de CdSe/CdS pour l'anti-contrefaçon.**

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans le cadre d'un transfert vers l'industrie d'une technologie de marquage à base de nanoparticules photoluminescentes, développée au sein de l'équipe Nanotech du LPCNO et destinée au domaine de l'anti-contrefaçon. Ces travaux ont porté sur la réalisation de marqueurs micrométriques constitués d'assemblées de nanocristaux de CdSe/CdS présentant une émission de photoluminescence dans le visible avec un rendement quantique élevé et stable. Ces nanocristaux sont déposés de façon dirigée sur des surfaces par nanoxérographie: cette technique consiste à injecter des charges électrostatiques dans un matériau électret afin de former des motifs micrométriques servant ensuite de pièges électrostatiques pour assembler, en surface de l'électret, des nano-objets chargés et/ou polarisables depuis leur suspension colloïdale. Afin de permettre une production à échelle industrielle, l'injection de charges est assurée par la technique de « microcontact printing électrique » permettant la réalisation d'un grand nombre de motifs chargés en parallèle, grâce à un timbre microstructuré et conducteur. Des études portant sur la fabrication de ces timbres et sur l'injection parallèle de charges par leur intermédiaire ont permis de fiabiliser le procédé en termes de répétabilité et d'homogénéité d'injection. Des assemblages denses et multicouches de nanocristaux ont été réalisés grâce à la mise en place d'une stratégie d'assemblage visant à favoriser et maximiser les forces diélectrophorétiques. La photoluminescence émise par ces assemblées de nanocristaux est ainsi suffisante pour être observée à l'œil ou par la caméra d'un smartphone lors d'une excitation de faible puissance à 450 nm. Un protocole de transfert des marqueurs depuis leur substrat de fabrication vers un substrat de destination a été développé permettant ensuite de valider une intégration non-destructive au sein de documents officiels.

Mots clés: Nanoxérographie, anti-contrefaçon, photoluminescence

---

## **Development of anti-counterfeiting photoluminescent tags based on CdSe/CdS nanocrystals.**

This work is part of a transfer to industry of a tagging technology based on photoluminescent nanoparticles, developed within the Nanotech team of the LPCNO and intended for the field of anti-counterfeiting. This work was focused on the realization of micrometric tags made of assemblies of CdSe/CdS nanocrystals exhibiting an emission of photoluminescence in the visible range with a high and stable quantum yield. These nanocrystals are selectively deposited on surfaces by nanoxerography: this technique involves injecting electrostatic charges into an electret material to form micrometric patterns which then serve as electrostatic traps to assemble, on the surface of the electret, charged and/or polarizable nano-objects from their colloidal suspension. In order to scale-up the tag production on an industrial level, the charge injection step is ensured by the “electrical microcontact printing” technique, allowing to charge a large number of patterns in parallel, thanks to a microstructured and conductive patch. Studies on the manufacture of these stamps, and the injection of charges through them, have led to make the process more reliable in terms of repeatability and homogeneity of injection of charges. Dense and multilayer nanocrystal assemblies have been realized through the implementation of an assembly strategy aimed at promoting and maximizing the dielectrophoretic forces. The photoluminescence emitted by these assemblies of nanocrystals is thereby sufficient to be observed by the eye or the camera of a smartphone for a low-power optical excitation at 450 nm. A transfer protocol of the photoluminescent tags from their manufacturing substrate to a destination substrate has been developed which then allowed the validation of a non-destructive integration within official documents.

Key words: Nanoxerography, anti-counterfeiting, photoluminescence