



**HAL**  
open science

# Nouvelles approches pour l'assemblage électrostatique de particules colloïdales par nanoxérographie : du procédé aux applications

Lauryanne Teulon

► **To cite this version:**

Lauryanne Teulon. Nouvelles approches pour l'assemblage électrostatique de particules colloïdales par nanoxérographie : du procédé aux applications. Chimie théorique et/ou physique. INSA de Toulouse, 2018. Français. NNT : 2018ISAT0044 . tel-02918101

**HAL Id: tel-02918101**

**<https://theses.hal.science/tel-02918101>**

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)

---

Présentée et soutenue par

Laurianne TEULON

Le Mercredi 17 Octobre 2018

**Titre :**

Nouvelles approches pour l'assemblage électrostatique de particules colloïdales par nanoxérographie : du procédé aux applications

---

**École doctorale et discipline ou spécialité**

Science de la Matière (SDM) ; Nanophysique

**Unité de recherche**

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

**Directrice(s) ou Directeur(s) de Thèse**

RESSIER Laurence, Professeur des universités, INSA (Toulouse)

PALLEAU Etienne, Maître de conférences, INSA (Toulouse)

**JURY**

**Rapporteurs**

RAVAINE Serge, Professeur des universités, CRPP (Bordeaux)

WERTS Martinus, Chargé de recherche, ENS (Rennes)

**Examinatrices**

FERRIGNO Rosaria, Professeur des universités, UCBL (Lyon)

MINGOTAUD Anne-Françoise, Chargé de recherche, IMRCP (Toulouse)



*« Il faut encore avoir du chaos en soi pour pouvoir donner naissance à une étoile qui danse »*

Nietzsche (Ainsi parlait Zarathoustra)





# Remerciements

Je souhaitais premièrement remercier l'ensemble des membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail de recherche et pour les échanges pertinents et constructifs que nous avons eus.

Je souhaitais ensuite remercier Bruno Chaudret, directeur du Laboratoire de Physique-Chimie des Nano-Objets pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire et pour avoir soutenu nos initiatives dans le cadre de la journée des doctorants du laboratoire.

Je remercie particulièrement ma directrice de thèse Laurence Ressler qui a su m'en apprendre autant scientifiquement qu'humainement. Merci de m'avoir accueillie dans l'équipe, malgré une lettre de motivation discutable, et de m'avoir fait grandir pendant ces trois années. Merci de m'avoir rapidement fait confiance et de m'avoir épaulée pendant les moments difficiles. Je pense ne plus jamais faire de présentation powerpoint ou de rapports sans une touche de ton perfectionnisme.

Je remercie de la même manière mon co-directeur de thèse Etienne Palleau. Merci de ton soutien et de ta pédagogie pendant tout ce doctorat. Ces trois années ayant été ponctuées par la naissance de Robin puis de Noémy, je leur souhaite plein de réussite dans leur avenir tout comme à leurs parents.

Je souhaite également remercier Yannick Hallez au Laboratoire de Génie Chimique et Aurélien Cuhe au Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales pour les collaborations fructueuses que nous avons menées.

Je remercie Jérémie Grisolia pour ses conseils avisés, pour ses nombreuses anecdotes scientifiques et pour Betforfun. Je le félicite également pour son nouveau poste de directeur du département.

Je remercie chaleureusement François Guérin pour son aide de tous les jours en salle de manipulations, pour ses nombreux conseils, pour sa bonne humeur, pour son soutien inconditionnel au Stade Toulousain et pour son amour des Cévennes.

Je voudrais ensuite remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ces travaux de recherche et au maintien de ma vie sociale.

Je pense tout à d'abord à mes « Boys » de l'équipe Nanotech, les nouveaux comme les anciens. Ces trois années ont été synonymes de projets en équipe, de soutien scientifique et humain mais aussi de découvertes musicales, de sorties sportives sur la Garonne, de circuit de karting et de beaucoup de teamspirit. Je pars avec de nouvelles compétences scientifiques (en lien avec du Scotch, des bulles de savon...) et de nombreux souvenirs (Vald, What are those? le shambhala sous la pluie, Luigi®, un certain karaoké, Mario-Thomas...). Je souhaite plein de réussite à Romain et à Mélody tout en étant sûre de laisser cette dernière entre de bonnes mains.

Je remercie tous les autres non-permanents du laboratoire pour les discussions scientifiques que nous avons partagées et pour leur convivialité, je pense notamment à la journée des doctorants, à Ma thèse en 180s mais aussi à l'Astronef !

Je tenais à sincèrement remercier l'ensemble de mes amis n'appartenant pas au monde de la recherche mais qui m'ont énormément soutenu tout au long de ces trois années de doctorat. Je ne pourrais pas tous les citer mais je sais qu'ils se reconnaîtront. J'aurais une pensée toute particulière pour les centraliens toulousains pour qui je l'espère les QRcodes et les nanoparticules ne seront plus un mystère. Merci pour tous les moments de détente partagés. Je pense aussi aux BFF ECM toujours là en toutes occasions, qui me supportent tout de même depuis plus de 6 ans maintenant. Une grosse pensée également pour mes bénévoles préférées qui ont été très précieuses pour les différents challenges passés cette année. Une collection de colliers de bracelets est d'ailleurs prévue pour immortaliser ces différents événements.

Je voudrais ensuite particulièrement remercier ma famille pour avoir été là dans les bons comme dans les mauvais moments tout au long de ce doctorat et bien avant déjà. Une pensée particulière à mes cousines et à mon « petit » cousin qui malgré la distance physique qui nous sépare sont toujours là et prêts à fêter les bonnes nouvelles.

Alban, sans toi, ce manuscrit n'aurait pas vu le jour, je te remercie de ton soutien, de ta présence et t'assure que je serai là quand tu auras besoin de moi.

Papa, merci de m'avoir appris les mots persévérance et adaptabilité, merci de m'avoir toujours soutenu dans mes choix, merci de toujours et encore m'aider à avancer, merci d'être qui tu es.

Je dédie l'ensemble de ces travaux de recherche à ma mère qui m'a permis de réaliser ce doctorat en me donnant une infime part de sa force de caractère et sans qui rien de tout cela n'aurait eu de sens.

# Sommaire

---

<b>Introduction.....</b>	<b>3</b>
<b>Chapitre I : Etat de l'art de l'assemblage dirigé de nanoparticules colloïdales par utilisation de la force électrique .....</b>	<b>6</b>
I.1. Les dispersions colloïdales .....	8
I.2. Assemblage dirigé de dispersions colloïdales via l'application d'un champ électrique externe .....	20
I.3. Assemblage dirigé de dispersions colloïdales via la présence de films ou de motifs chargés .....	29
I.4. Conclusions .....	47
I.5. Références .....	49
<b>Chapitre II : Assemblage dirigé de nanoparticules colloïdales par nanoxérographie : Mise en place d'un protocole .....</b>	<b>59</b>
II.1. Le procédé de nanoxérographie .....	61
II.2. Injection de charges par AFM .....	64
II.3. Injection de charges par e- $\mu$ CP .....	87
II.4. L'étape de développement .....	98
II.5. Conclusions .....	108
II.6. Références .....	110
<b>Chapitre III : Assemblage dirigé 3D par nanoxérographie .....</b>	<b>116</b>
III.1. Assemblage dirigé 3D de nanoparticules modèles : les Quantum Dots de CdSe@CdS .....	117
III.2. Une meilleure compréhension de l'assemblage 3D .....	130
III.3. Conclusions .....	148
III.4. Références .....	151

<b>Chapitre IV : Assemblage dirigé de particules micrométriques par nanoxérographie .....</b>	<b>154</b>
IV.1. Choix des particules modèles et du procédé de nanoxérographie .....	155
IV.2. Assemblage de particules micrométriques par nanoxérographie par flux convectifs .....	167
IV.3. Effet de la taille des particules .....	183
IV.4. Conclusions .....	192
IV.5. Références .....	194
<b>Chapitre V : Assemblage dirigé de colloïdes mous par nanoxérographie .....</b>	<b>198</b>
V.1. Assemblages de colloïdes mous .....	199
V.2. Assemblages interactifs de nanogels .....	210
V.3. Assemblages binaires de nanogels .....	220
V.4. Conclusions .....	230
V.5. Références .....	233
<b>Conclusions.....</b>	<b>237</b>
<b>Annexe.....</b>	<b>247</b>

# Introduction

Les nanotechnologies définies comme « un ensemble de techniques permettant la conception, l'élaboration et la caractérisation de structures, dispositifs et systèmes de dimensions nanométriques » suscitent un vif intérêt depuis une vingtaine d'années. Cet engouement s'explique par les propriétés uniques que possèdent les objets nanométriques, qui sont différentes de celles des matériaux massifs ou des molécules. Ils sont notamment dotés d'un grand rapport surface sur volume, ce qui est particulièrement utile dans des domaines tels que la catalyse ou la médecine. Certains d'entre eux possèdent des résistances mécaniques exaltées comme les nanotubes de carbone qui sont utilisés dans des équipements de protection (gilet, casque...) ou dans le domaine sportif par exemple. D'autres encore présentent des propriétés de confinement quantique de porteurs de charges qui les rendent notamment utiles pour des applications en optique ou en électronique. L'ensemble de ces propriétés originales justifie l'intérêt grandissant pour les nanotechnologies, qui se traduit à la fois par un essor des travaux de recherche les concernant et par leur présence de plus en plus marquée dans notre quotidien. On a ainsi pu constater une forte augmentation du nombre de publications mentionnant le terme « nanotechnologies » entre le début des années 2000 et ces dernières années, avec environ 3900 publications dédiées à leur sujet entre 2000 et 2005 contre plus de 16300 entre 2010 et 2015.<sup>1</sup> De la même façon, on retrouve les nanotechnologies dans un nombre toujours plus important d'objets du quotidien tels que les vêtements ignifugés ou anti-odeurs, les colorants alimentaires ou encore les écrans télévision de dernière génération par exemple.

Parmi l'ensemble des méthodes de nano-fabrication développées, la synthèse de nano-objets par voie chimique est particulièrement attractive. En effet, celle-ci permet de former des nanoparticules colloïdales dont les propriétés intrinsèques telles que la taille, la morphologie, l'état de surface ou encore la composition sont largement modulables et peuvent être finement contrôlées. En outre, les nanoparticules ainsi synthétisées peuvent être obtenues en grandes quantités et à bas coût.

Afin d'analyser finement les propriétés intrinsèques de ces nanoparticules dispersées dans un ou plusieurs solvants ou pour les intégrer à des dispositifs fonctionnels innovants, il est intéressant de pouvoir les transférer sur des surfaces solides, de manière sélective. C'est dans ce cadre que l'équipe *Nanotech* du *Laboratoire de Physique Chimie des Nano-objets*, dirigée par Laurence Ressler, développe diverses techniques complémentaires d'assemblage dirigé de nanoparticules colloïdales sur des surfaces. L'une d'entre elles, la nanoxérographie, consiste à piéger des nanoparticules colloïdales chargées ou polarisables sur des motifs de charges électrostatiques générés à la surface d'un substrat électret. Elle se compose de deux grandes étapes : l'injection des motifs de charges dans l'électret et le développement où le substrat chargé est mis en contact avec la dispersion colloïdale d'intérêt. L'expertise développée dans l'équipe autour de la nanoxérographie a permis d'assembler de nombreuses nanoparticules (sphériques ou anisotropes, de différentes compositions), selon des géométries d'assemblages complexes, parfois multicouches ou binaires (deux types de nanoparticules sur un même substrat). Ces assemblages ont déjà permis de réaliser des études fondamentales sur les propriétés remarquables de certaines nanoparticules ou de développer de nouvelles applications telles que des marqueurs sécurisés pour le domaine de l'anti-contrefaçon. En revanche, un

<sup>1</sup> Données Thomson Reuters' Web of Science

certain nombre de points restent limitants, méconnus ou incompris dans la technique de nanoxérographie.

L'objectif de cette thèse a été d'adresser ces divers points afin d'aller plus loin dans la compréhension des mécanismes de la technique de nanoxérographie et d'en élargir ses capacités.

L'assemblage multicouche de nanoparticules colloïdales a notamment été un point à approfondir. En effet, cette fonctionnalité a récemment été découverte dans l'équipe pour un seul système de nanocristaux. Un des axes de travail de cette thèse a donc été de répondre aux différentes interrogations non éclaircies à ce propos : le protocole précédemment établi dans l'équipe est-il généralisable à d'autres types de nanoparticules ? Quels sont les mécanismes mis en jeu dans l'assemblage multicouche des nanoparticules sur les motifs de charges électrostatiques ? Quels sont les paramètres clés de cet assemblage 3D ? ...

Le second point abordé dans cette thèse, cette fois limitant pour la technique de nanoxérographie, a été l'assemblage de particules de grandes dimensions. En effet, l'utilisation de particules de plus de 500nm de diamètre n'autorisait pas la réalisation d'assemblages jusqu'alors. L'objectif des travaux menés dans ce cadre a donc été de lever ce verrou technologique en répondant notamment aux interrogations suivantes : Qu'est-ce qui justifie l'existence d'une taille limite de nanoparticules pour permettre leur assemblage par nanoxérographie ? Quel est le facteur limitant dans l'assemblage de particules de grandes dimensions ? Faut-il augmenter l'intensité du champ électrique des motifs de charges pour assembler de telles particules ? De nouveaux phénomènes physiques sont-ils impliqués dans ces assemblages ? ....

Enfin, l'assemblage de nanogels qui sont des nanoparticules molles et interactives avec leur milieu de dispersion a été abordé. Ces nanoparticules diffèrent de celles habituellement utilisées en nanoxérographie de par leurs propriétés uniques de changement de morphologie en fonction des caractéristiques de leur milieu environnant ou de l'expression d'un stimulus extérieur. Leur assemblage sur des surfaces solides représente donc un défi innovant qui demande de répondre à diverses questions : Est-il possible d'assembler de telles nanoparticules sur des motifs de charges électrostatiques ? Si oui, leurs propriétés de changement de morphologie sont-elles conservées après assemblage sur le substrat solide chargé ? Peut-on transformer l'assemblage de tels nano-objets en dispositifs fonctionnels, interactifs avec leur environnement ?

Ce manuscrit, répondant à ces diverses questions, s'articule autour de cinq chapitres :

Le premier fait un état des lieux non exhaustif des principales méthodes d'assemblages dirigés de nanoparticules colloïdales exploitant la force électrique, au moment du démarrage de cette thèse. Ce chapitre met en évidence les capacités de chacune de ces méthodes et permet de positionner la technique de nanoxérographie parmi celles-ci. Ce positionnement met en évidence l'intérêt des divers axes de travail abordés dans les chapitres suivants.

Le second chapitre présente les protocoles d'assemblages dirigés de nanoparticules colloïdales utilisés dans ces travaux. Il étudie en particulier la complémentarité des deux méthodes d'injection de charges mises en œuvre par la suite et les paramètres clés de l'étape de développement.

Le troisième chapitre est dédié à la problématique d'assemblage multicouche de nanoparticules colloïdales par nanoxérographie. Le choix d'un système modèle de nanoparticules est notamment détaillé avec la mise en œuvre d'une nouvelle méthode de développement par voie microfluidique.

Le quatrième chapitre aborde l'assemblage de particules de taille micrométrique par nanoxérographie. Il met en évidence les mécanismes impliqués dans l'assemblage de telles particules par deux approches, l'une théorique, l'autre expérimentale à l'aide d'un développement par translation d'une goutte de dispersion colloïdale.

Enfin, le cinquième et dernier chapitre adresse l'assemblage de nanogels interactifs avec leur environnement et étudie les applications potentielles de tels assemblages.



---

# Chapitre I : Etat de l'art de l'assemblage dirigé de nanoparticules colloïdales par utilisation de la force électrique

---

<b>I.1 Les dispersions colloïdales .....</b>	<b>8</b>
I.1.1 Définition .....	8
I.1.2 Synthèses de nanoparticules colloïdales .....	9
I.1.3 Caractéristiques générales.....	10
<i>I.1.3.a Dispersion en taille .....</i>	<i>10</i>
<i>I.1.3.b Concentration.....</i>	<i>10</i>
<i>I.1.3.c Phénomènes interfaciaux prédominants .....</i>	<i>11</i>
I.1.4 Forces exercées sur les nanoparticules en dispersion .....	12
<i>I.1.4.a Interactions avec le milieu de dispersion.....</i>	<i>12</i>
<i>I.1.4.b Interaction interparticulaire .....</i>	<i>15</i>
<b>I.2 Assemblage dirigé de dispersions colloïdales via l'application d'un champ électrique externe .....</b>	<b>20</b>
I.2.1 Les forces électrophorétiques et diélectrophorétiques .....	20
I.2.2 Assemblage par électrophorèse.....	22
I.2.3 Assemblage par diélectrophorèse .....	25
<b>I.3 Assemblage dirigé de dispersions colloïdales via la présence de films ou de motifs chargés.....</b>	<b>29</b>
I.3.1 Assemblage par dépôt d'espèces chimiques chargées .....	29
<i>I.3.1.a Sous forme de films continus.....</i>	<i>29</i>
<i>I.3.1.b Sur des zones prédéfinies du substrat .....</i>	<i>31</i>
I.3.2 Assemblage par nanoxérographie .....	36
<i>I.3.2.a L'injection de charges.....</i>	<i>36</i>
<i>I.3.2.b Les possibilités d'assemblages.....</i>	<i>42</i>
<b>I.4 Conclusions .....</b>	<b>47</b>
<b>I.5 Références .....</b>	<b>49</b>

En raison de leurs dimensions nanométriques, les nanoparticules colloïdales possèdent des propriétés uniques, différentes de celles des matériaux massifs ou des molécules. Ces propriétés en font des briques élémentaires remarquables pour de nombreuses applications. Certaines nanoparticules sont par exemple employées dans le domaine médical pour traiter des tumeurs cancéreuses par photothermie via leur capacité de résonance plasmonique<sup>1</sup> ou par administration locale de médicaments via leur capacité de transport de molécules.<sup>2</sup> D'autres sont exploitées pour réaliser de l'imagerie biomédicale<sup>3</sup> grâce à leur émission de fluorescence unique, liée à un confinement quantique de porteurs de charges dans leur structure.<sup>4</sup> Des nanoparticules déposées sur des surfaces solides peuvent aussi être utilisées pour former des jauges de contrainte mécaniques par exemple grâce à leurs propriétés de résistivités électriques spécifiques.<sup>5</sup> On les met également à profit dans d'autres domaines variés tels que l'optique,<sup>6</sup> l'électronique,<sup>7</sup> la cosmétique<sup>8</sup> etc...


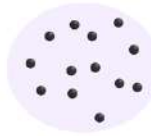
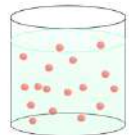
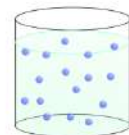
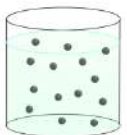
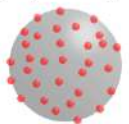
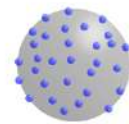
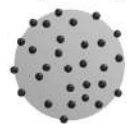
Il est intéressant de transférer les nanoparticules colloïdales sur des surfaces solides, de manière sélective, pour faciliter l'analyse de leurs propriétés intrinsèques ou pour développer de nouveaux composants fonctionnels. Les nanoparticules en dispersion étant soumises à de nombreuses forces qui tendent à les stabiliser, il convient de rompre cet équilibre pour pouvoir les assembler. Les forces déjà présentes en dispersion peuvent être exacerbées pour engendrer cette rupture ou de nouvelles forces extérieures à la dispersion peuvent être introduites.<sup>9</sup> Dans le cadre de ces travaux, nous avons choisi d'exploiter une force électrique extérieure aux dispersions pour réaliser des assemblages dirigés de nanoparticules colloïdales.

L'objectif de ce chapitre est d'introduire la notion de dispersion colloïdale et ses principales caractéristiques puis de présenter de manière non exhaustive les méthodes d'assemblages dirigés de nanoparticules par utilisation de la force électrique. Les possibilités d'assemblages offertes par ces méthodes seront par la suite comparées à celles de la technique dite de nanoxérographie mise en œuvre dans ces travaux.

## I.1 Les dispersions colloïdales

### I.1.1 Définition

Une dispersion colloïdale est composée d'au moins deux phases, une phase dispersée et une phase dispersante habituellement continue, qui peuvent toutes deux être gazeuses, liquides ou solides.<sup>10</sup> Les dispersions colloïdales hétérogènes peuvent ainsi adopter différentes formes. Le Tableau 1.1 résume les types de dispersions principaux tout en donnant quelques exemples.

		Phase dispersée		
		Gaz	Liquide	Solide
Phase dispersante	Gaz		Aérosol liquide (brume) 	Aérosol solide (fumée) 
	Liquide	Mousse (mousse à raser) 	Emulsion (mayonnaise) 	Suspension (encre) 
	Solide	Mousse solide (polystyrène expansé) 	Emulsion solide (gel) 	Suspension solide (plastique composite) 

**Tableau 1.1** Les différents types de dispersions colloïdales et des exemples associés.

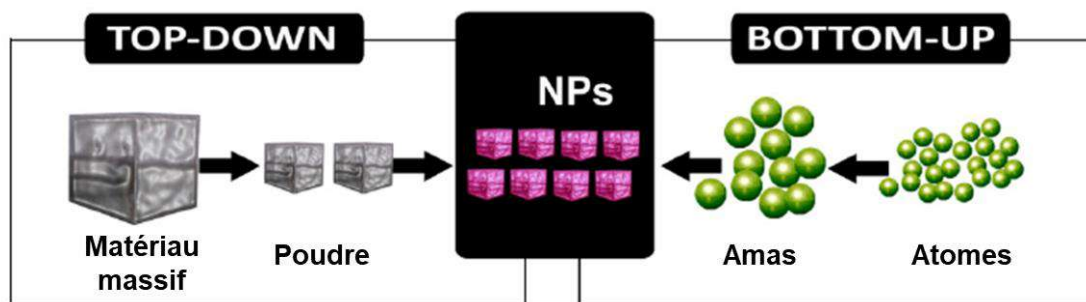
Les éléments constituant la phase dispersée peuvent avoir diverses morphologies et compositions. Il peut s'agir de nanoparticules d'argent sphériques, de nanofils d'or, de nanotubes de carbone, de microsphères de latex etc... Certaines molécules ou cellules biologiques sont également considérées comme des colloïdes lorsqu'elles sont stables dans leur milieu de dispersion. On distingue par ailleurs les colloïdes mous des colloïdes durs. Les premiers étant déformables dans leur milieu dispersant (nanoparticules à base de polymères à longues chaînes par exemple) au contraire des suivants (nanoparticules métalliques par exemple).

Certaines dispersions colloïdales peuvent être composées de plusieurs phases dispersées ou d'une phase dispersante comportant plusieurs composants. Une dispersion aqueuse peut par exemple contenir des nanoparticules métalliques, des électrolytes et des ligands de stabilisation en excès. On parle dans ce cas de systèmes colloïdaux multiples. On distingue les dispersions colloïdales des suspensions colloïdales par la taille des éléments constituant la phase dispersée. Lorsque les colloïdes présentent au moins une dimension inférieure à 1  $\mu\text{m}$  on parle de dispersion sinon de suspension. Les suspensions colloïdales possèdent une stabilité plus fragile que les dispersions en raison de phénomènes de sédimentation.<sup>11</sup>

Dans ces travaux de recherche, les dispersions et suspensions colloïdales utilisées possèdent une phase dispersée solide composée de particules, et une phase dispersante liquide qui est un solvant ou un mélange de solvants. On parlera dans la suite de nanoparticules colloïdales.

### I.1.2 Synthèses de nanoparticules colloïdales

L'élaboration de nanoparticules colloïdales peut se faire selon deux approches distinctes, l'une ascendante, communément appelée « bottom-up », l'autre descendante, appelée « top-down ».<sup>12</sup> La première approche consiste en la formation de nanoparticules par croissance étape par étape à partir d'atomes ou de groupes d'atomes. La seconde consiste à former des nanoparticules par fragmentation de matériaux massifs grâce à diverses techniques de broyage mécanique ou de lithographie par exemple. Une représentation schématique des deux approches de synthèse est donnée sur la Figure 1.2.<sup>13</sup>



**Figure 1.2** Représentation schématique des deux approches de synthèse « Top-down » et « Bottom-up ». Adaptée de <sup>13</sup>

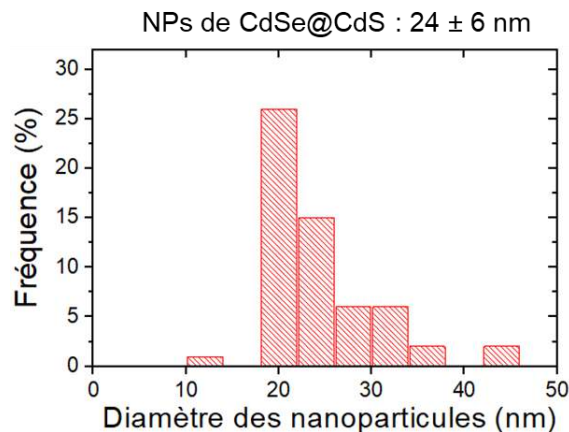
Des limitations en taille et en morphologie des nanoparticules formées sont souvent rencontrées avec l'approche descendante, en parallèle d'états de surface comportant des défauts.<sup>12</sup> Par ailleurs, la quantité de nanoparticules produites est souvent faible et le coût de production élevé. L'approche ascendante, via la synthèse chimique de nanoparticules colloïdales, pallie les limitations rencontrées dans l'approche descendante. En effet, elle permet un contrôle fin de l'ensemble des caractéristiques des nanoparticules synthétisées (taille, ligands de surface, solvant de dispersion, concentration de la dispersion...) et d'en disposer de grandes quantités à bas coût. Cette approche par voie chimique sera utilisée dans la suite de ces travaux. Elle se décompose en deux grandes étapes, la nucléation et la croissance, à partir de monomères et précurseurs eux-mêmes constitués d'atomes ou de molécules. La nucléation, qui peut être homogène ou hétérogène, a pour but de former des germes, ou centres de cristallisation. Pour ce faire, la concentration du composant constituant la phase dispersée est modifiée afin de dépasser la concentration critique de sursaturation. Dans le cas d'une nucléation homogène, un changement de température ou un changement de composition chimique par ajout de nouveaux réactifs permettent de dépasser la concentration critique. Dans le cas de la nucléation hétérogène, des impuretés sont ajoutées dans la phase dispersée.

Au cours de l'étape de croissance, les germes grossissent atome par atome dans un premier temps et forment des particules de petites dimensions. Un murissement d'Ostwald<sup>14</sup> engendre ensuite une nouvelle phase de croissance où les particules les plus petites vont migrer vers les plus grandes. L'utilisation de ligands de surface spécifiques permet de contrôler la taille<sup>14</sup> et la morphologie des particules finalement formées et de limiter les phénomènes de coalescence en les introduisant dans les bonnes proportions.

## I.1.3 Caractéristiques générales

### I.1.3.a Dispersion en taille

Au cours d'un procédé de synthèse par voie chimique, la nucléation de nouveaux germes de croissance se produit en même temps que la croissance des particules déjà existantes. De plus, la stabilisation des dispersions n'est jamais parfaite ce qui engendre des phénomènes de coalescence. Les particules finalement synthétisées sont donc généralement polydisperses. Ceci signifie qu'elles n'ont pas rigoureusement le même diamètre, caractéristique que l'on qualifie de « dispersion en taille ». Un exemple d'histogramme de distribution en tailles de nanoparticules cœur-coquilles de CdSe entouré de CdS synthétisées dans le cadre de ces travaux de thèse dans de l'hexane, est donné sur la Figure 1.3. Ces résultats ont été obtenus par analyse en nombre d'images de microscopie électronique en transmission des nanoparticules synthétisées à l'aide d'un microscope JEOL JEM 1400.



**Figure 1.3** Histogramme de distribution en tailles d'une dispersion colloïdale de nanoparticules de CdSe@CdS dans l'hexane de  $24 \pm 6$  nm. Dispersion en taille de 4%.

Chaque diamètre  $d_i$  est associé à une fréquence  $f_i$  qui correspond au nombre de particules  $N_i$  de diamètre  $d_i$  sur le nombre total de particules  $N_{tot}$ , soit  $f_i = N_i/N_{tot}$ .<sup>10</sup> On définit le coefficient de variation d'une dispersion colloïdale par le rapport entre le diamètre moyen des particules la constituant  $d_m$  et l'écart-type  $\Delta$ . Ce coefficient permet de caractériser la dispersion qui sera considérée comme monodisperse lorsque  $d_m / \Delta < 10\%$ . Les nanoparticules de CdSe@CdS présentées comme exemple à la Figure 1.3 possèdent une dispersion en taille de 4% seulement, elles seront donc considérées monodisperses. Dans le cas de nanoparticules colloïdales molles, il est difficile de mesurer rigoureusement leur diamètre effectif ou hydrodynamique en raison des possibles changements de leur morphologie en fonction de leur environnement. La dispersion en taille de tels systèmes sera donc relativement importante et donnée de manière qualitative.

### I.1.3.b Concentration

Une autre caractéristique importante d'une dispersion colloïdale est la concentration en colloïdes la constituant. Cette concentration peut être définie de différentes façons. Le plus généralement dans ce manuscrit, elle sera donnée comme un nombre volumique de nanoparticules et s'exprimera en nanoparticules par millilitre ( $\text{NPs.mL}^{-1}$ ) soit :

$$C_v (NPs.mL^{-1}) = \frac{N}{V_s} \quad \text{Equation 1.1}$$

Avec  $N$  le nombre de particules contenues dans le volume  $V_s$  de solvant.

La notion de fraction volumique est souvent utilisée dans la littérature, notamment dans le cadre de protocoles de synthèses chimiques, elle est définie comme le rapport de volume total de particules sur le volume de solvant et s'exprime en pourcentage volumique ( $\%_v$ ) telle que :

$$\Phi_v(\%_v) = \frac{NV_P}{V_s} \quad \text{Equation 1.2}$$

Avec  $V_P$  le volume d'une particule.

Pour ce qui est des dispersions colloïdales commerciales, leur concentration est souvent fournie en fraction massique soit le rapport de masses des particules et de solvant qui s'exprime en pourcentage massique ( $\%_m$ ) et est définie par :

$$\Phi_v(\%_m) = \frac{NV_P\rho_P}{V_s\rho_s} \quad \text{Equation 1.3}$$

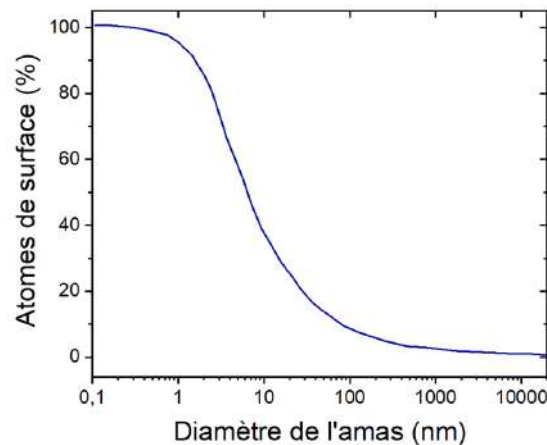
Avec  $\rho_P$  et  $\rho_s$  les fractions volumiques des particules et du solvant respectivement.

La concentration d'une dispersion est un paramètre important qui peut notamment influencer sa stabilité et les forces mises en jeu dans les interactions particules/particules ou particules/solvant.

### *1.1.3.c Phénomènes interfaciaux prédominants*

En raison des dimensions nanométriques des colloïdes, leur rapport surface sur volume, qui évolue en  $\frac{1}{R_P}$  avec  $R_P$  le rayon d'une particule, est plus important que pour des matériaux bruts.

Ainsi, plus une nanoparticule est petite, plus un nombre important de ces atomes constitutifs est en contact direct avec la phase dispersante. La Figure 1.4 montre par exemple le pourcentage d'atomes en surface d'amas de Palladium en fonction des dimensions des amas.<sup>15</sup>



**Figure 1.4** Pourcentage d'atomes en surface en fonction des dimensions d'amas de Palladium. Adapté de <sup>15</sup>

On constate bien, sur ce graphe, que plus les dimensions de l'amas sont faibles, plus le pourcentage d'atomes en surface est important, de quasiment 100% pour des amas de 0,5nm par exemple. Les caractéristiques des nanoparticules sont en partie déterminées par l'interface de contact avec leur milieu de dispersion qui joue un rôle essentiel dans les interactions particules-particules et particules-solvant. En effet, les phénomènes d'adsorption/désorption entre nanoparticules ou sur un substrat,<sup>16</sup> de solvation ou d'interactions avec diverses molécules<sup>17</sup> vont se produire au niveau de cette interface. La charge de surface effective des nanoparticules est elle aussi dépendante de cette interface de contact comme détaillé dans la section I.1.4.b. Selon la taille des nanoparticules, le pourcentage d'atomes à leur surface ou le type de ligand de stabilisation utilisé, elles auront des comportements d'assemblage différents. Le choix des ligands de stabilisation est notamment essentiel dans l'assemblage dirigé de nanoparticules sur des surfaces via l'utilisation des forces électriques.

### **I.1.4 Forces exercées sur les nanoparticules en dispersion**

Les nanoparticules (NPs) dispersées dans un solvant sont soumises à diverses forces d'interactions soit (i) avec le milieu de dispersion : mouvement Brownien, forces de frottements, forces gravitationnelles soit (ii) entre elles : forces de Van der Waals, de répulsion des doubles couches électriques. L'équilibre de ces forces va déterminer la stabilité de la dispersion colloïdale.

#### ***I.1.4.a Interactions avec le milieu de dispersion***

##### **i) Mouvement Brownien**

Les NPs subissent notamment de nombreuses collisions, perpétuelles et aléatoires, avec les molécules du solvant, d'autres nanoparticules ou les parois du récipient qui les contient. Ces interactions définissent le mouvement Brownien qui est directement dépendant de l'agitation thermique de tous les constituants de la dispersion colloïdale. En raison des faibles dimensions des NPs, cette force est souvent prédominante par rapport aux autres forces en dispersion. Le mouvement Brownien étant aléatoire, statistiquement le déplacement des NPs est nul.<sup>18</sup> On peut



cependant définir de manière simplifiée une force Brownienne moyenne nécessaire pour déplacer une NP sur une distance égale à son diamètre telle que :

$$F_B \approx \frac{k_B T}{2R_p} \quad \text{Equation 1.4}$$

Avec  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température du milieu de dispersion et  $R_p$  le rayon de la NP.

La force Brownienne sera d'autant plus grande que la NP sera petite, elle vaudra par exemple  $2,06 \times 10^{-2}$  pN pour une NP de latex de 100nm contre  $2,06 \times 10^{-3}$  pN pour une particule de latex de  $1 \mu\text{m}$  à température ambiante. La vitesse moyenne d'une NP sphérique, induite par le mouvement Brownien, s'exprime telle que :

$$\langle v \rangle = \frac{3}{2} \left( \frac{k_B T}{\pi \rho_p R_p^3} \right)^{1/2} \quad \text{Equation 1.5}$$

Avec  $\rho_p$  la masse volumique de la NP. La vitesse de déplacement due au mouvement Brownien est donc de  $5,3 \text{ cm.s}^{-1}$  pour des NPs de latex de 100nm contre  $0,17 \text{ cm.s}^{-1}$  pour des particules de latex de  $1 \mu\text{m}$ .

### **ii) Forces de frottements**

Les NPs sont également soumises à des phénomènes de friction avec le milieu de dispersion qui sont caractérisés par le coefficient de diffusion défini par la Loi de Stokes-Einstein tel que :

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\mu R_p} \quad \text{Equation 1.6}$$

Avec  $\mu$  la viscosité dynamique du milieu de dispersion.

On peut alors en déduire le déplacement moyen d'une NP sur un temps  $t$  qui découle de l'équation d'Einstein-Smoluchowski :<sup>19</sup>

$$\langle X \rangle^{1/2} = \left( \frac{k_B T}{3\pi\mu R_p} \right)^{1/2} \quad \text{Equation 1.7}$$

Le déplacement moyen des NPs est donc d'autant plus grand que les NPs sont petites et que le solvant de dispersion est peu visqueux.

Pour des dispersions de NPs chargées et fortement concentrées dans des solvants polaires, il est possible d'observer des phénomènes de diffusion collective.<sup>20</sup> Le mouvement d'un groupe de particules en entraînant d'autres par interactions à corps multiples et phénomènes hydrodynamiques. Le coefficient de diffusion change et devient dépendant de la fraction volumique de la dispersion.



On peut l'exprimer en première approximation par :<sup>19</sup>

Equation 1.8

$$\frac{D}{D_0} = 1 + 1,45\phi$$

Avec  $\phi$  la fraction volumique de la dispersion.

### iii) Force gravitationnelle

Les dispersions colloïdales ne sont considérées comme stables que si le mouvement Brownien est grand devant les phénomènes gravitationnels qui peuvent générer de la sédimentation pour des particules présentant de grandes dimensions ou une masse volumique beaucoup plus importante que celle du solvant de dispersion.

Il est possible de définir une vitesse critique de sédimentation dépendante du rayon de la NP. Celle-ci découle de l'équilibre des forces qui s'exercent sur une NP sphérique non chargée :

$$\vec{F}_g + \vec{F}_f + \vec{F}_A + \vec{F}_B + \vec{F}_{p-p} = \vec{0} \quad \text{Equation 1.9}$$

Avec  $F_g$  la force gravitationnelle exercée sur la NP,  $F_f$  la force de frottements de Stokes,  $F_A$  la poussée d'Archimède,  $F_B$  la force Brownienne nulle pour des temps suffisamment longs et  $F_{p-p}$  la force d'interaction moyenne due à la présence d'autres NPs en dispersion, négligée dans un régime dilué. Cela se traduit par :

$$\frac{4}{3}\pi R_p^3 g \Delta\rho = 6\pi\mu R_p v_{sed} \quad \text{Equation 1.10}$$

Avec  $\Delta\rho$  la différence de densités volumiques entre la NP et le solvant,  $g$  l'accélération de la pesanteur et  $v_{sed}$  la vitesse de sédimentation de la NP. On en déduit alors :<sup>11</sup>

$$v_{sed} = \frac{2}{9} \frac{\Delta\rho g R_p^2}{\mu} \quad \text{Equation 1.11}$$

A titre d'exemple, la vitesse de sédimentation d'une NP de latex de 100nm dans le solvant isopropanol sera de  $7,1 \times 10^{-4} \mu\text{m.s}^{-1}$  alors que celle d'une particule de  $1\mu\text{m}$  de même composition dans le même solvant sera cent fois plus grande ( $0,071\mu\text{m.s}^{-1}$ ). La dispersion de particules de  $1\mu\text{m}$  présentera des risques de sédimentation beaucoup plus importants que celle de 100nm. Lorsque l'on considère des NPs de 25nm dans un solvant peu visqueux comme l'hexane, la sédimentation est négligeable.

### *I.1.4.b Interaction interparticulaire*

#### **i) Forces de Van der Waals**

Les interactions entre NPs dans une dispersion colloïdale font toujours intervenir les forces de Van der Waals (VdW). Ce sont des forces d'origine électrostatique, généralement attractives qui peuvent être de trois types différents en fonction de la nature des éléments, chargés ou non, en interaction : les interactions de Keesom entre deux dipôles, les interactions de Debye entre un dipôle et un dipôle induit et les interactions de London entre deux dipôles induits.<sup>19</sup> Ces trois types d'interactions sont additifs.

Les interactions de Keesom se produisent entre deux atomes, molécules ou NPs qui présentent des dipôles permanents et se réorientent de sorte à favoriser leurs interactions attractives. Les interactions de Debye se produisent lorsqu'une NP dipolaire induit un dipôle dans une NP initialement non polaire mais polarisable (notion détaillée dans §I.2.1), ce qui génère une attraction entre les deux NPs. Les interactions de London enfin, sont majoritaires dans les dispersions colloïdales qui ne sont que rarement composées de nano-objets avec des moments dipolaires permanents. Elles apparaissent entre des NPs non polaires mais polarisables grâce à des changements de distribution des charges qui les entourent. En effet, les porteurs de charges (nuage électronique ou double couche électronique définie plus loin) entourant les NPs sont en perpétuel mouvement et peuvent s'agencer de sorte à induire un moment dipolaire transitoire aux nanoparticules via l'apparition de charges partielles à leur surface. La polarisation coopérative de deux NPs engendre leur attraction, par induction dipolaire mutuelle et génération de champs électriques momentanés.

La détermination exacte des forces de VdW dans une dispersion colloïdale est complexe en raison des effets d'interactions à corps multiples et des morphologies non parfaitement sphériques des corps en interactions, qui induisent des axes de polarisation privilégiés par anisotropie. Il est néanmoins possible de définir une force d'interaction de VdW entre deux NPs sphériques de même rayon  $R_p$  séparées par une distance  $d$  petite devant leur rayon  $d \ll R_p$  telle que :<sup>19</sup>

$$F_{VdW} = -\frac{AR_p}{12d^2} \quad \text{Equation 1.12}$$

Avec  $A$  la constante de Hamaker qui peut être approximée par l'expression suivante :

$$A \approx \frac{3}{2} k_B T \left( \frac{\epsilon_p - \epsilon_{sol}}{\epsilon_p + \epsilon_{sol}} \right)^2 \quad \text{Equation 1.13}$$

Où  $\epsilon_p$  et  $\epsilon_{sol}$  sont les constantes diélectriques relatives de la NP et du solvant dans lequel elle se trouve, respectivement.

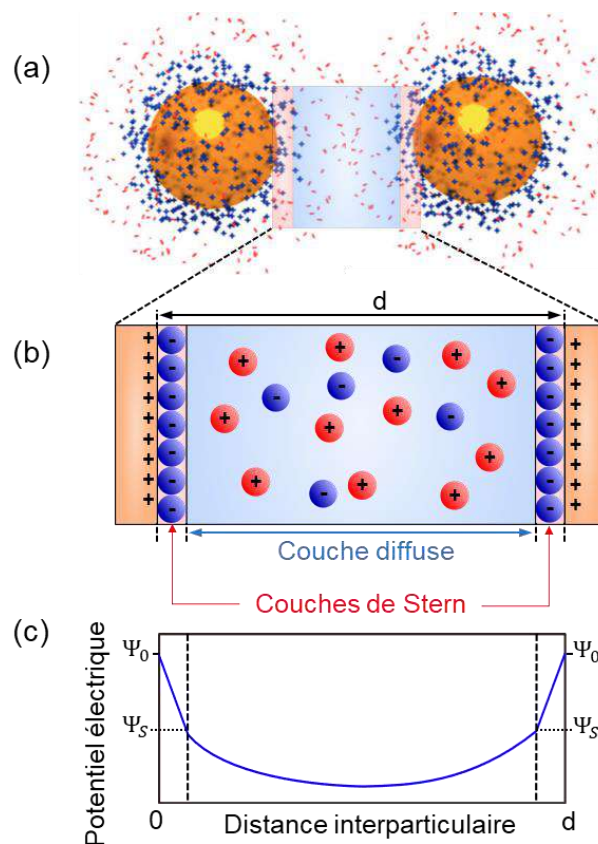
La portée des forces de VdW peut atteindre plusieurs dizaines de nanomètres selon la polarisabilité des NPs en interaction et la nature de leur milieu de dispersion. Ces forces étant toujours attractives, la stabilité d'une dispersion colloïdale est assurée par la présence d'autres forces entre les NPs notamment de la répulsion par effets électrostatiques ou stériques comme explicité dans le paragraphe suivant. Les forces de VdW sont particulièrement importantes au cours des assemblages de NPs puisqu'elles participent à la cohésion et à la stabilité des structures formées.

## ii) Répulsion des doubles couches électriques

La plupart des nanoparticules, dans les milieux aqueux principalement, possèdent une charge de surface non nulle. En effet, leurs groupements chimiques de surface peuvent s'ioniser ou se dissocier ou bien des molécules chargées ou des ions présents dans le milieu de dispersion peuvent s'adsorber à leur surface.<sup>21</sup> La charge nette d'une NP est alors contrebalancée par la formation d'un nuage ionique autour de celle-ci. Ce nuage est constitué de deux couches :

- la couche de Stern composée de contre-ions, de charges opposées à celle de la surface de la nanoparticule, directement adsorbés sur celle-ci.
- la couche diffuse composée d'une distribution de co-ions de même polarité que la surface chargée de la NP et de contre-ions, qui entoure la couche de Stern.

Une représentation schématique de ces deux couches ioniques, dont l'ensemble est appelé double couche électrique, est donnée sur la Figure 1.6.



**Figure 1.6** (a) Représentation schématique de deux NP entourées de leurs doubles couches électriques et séparées d'une distance  $d$ . Inspiré de <sup>21</sup> (b) Représentation schématique détaillée du recouvrement des doubles couches électriques des deux NP en interaction et définition des couches de Stern et de la couche diffuse. (c) Variation du potentiel électrique entre les deux NP en fonction de la distance qui les sépare.

Le potentiel électrique autour d'une nanoparticule, varie linéairement de  $\Psi_0$  à  $\Psi_S$  au sein de la couche de Stern, d'une épaisseur équivalente au diamètre d'un contre-ion. Il décroît ensuite, au sein de la couche diffuse comme représenté sur la Figure 1.6c, de manière exponentielle de  $\Psi_S$  (appelé potentiel de Stern) à zéro avec une constante caractéristique égale à la longueur de Debye  $\kappa^{-1}$  qui s'exprime :

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{sol} k_B T}{2 N_A e^2 I}} \quad \text{Equation 1.14}$$

Avec  $\varepsilon_0$  et  $\varepsilon_{sol}$  la permittivité du vide et celle du solvant respectivement,  $N_A$  la constante d'Avogadro,  $e$  la charge de l'électron et  $I$  la force ionique du solvant.

La longueur de Debye correspond à la distance à laquelle le potentiel électrique  $\Psi_0$ , a diminué de 77%, elle est généralement utilisée pour caractériser l'épaisseur de la double couche électrique. Sa dépendance à la permittivité et à la force ionique du solvant fait qu'elle pourra être supérieure au diamètre de la nanoparticule dans certains cas, ce qui exaltera les effets d'un champ électrique externe par exemple.

Le recouvrement des doubles couches électriques de deux NPs identiques, en taille et charge, se trouvant à une distance nanoparticule-nanoparticule  $d$  génère une force répulsive dont l'énergie d'interaction est donnée par la relation :

$$W_e = 2\pi R_P \varepsilon_0 \varepsilon_{sol} \Psi_S^2 e^{-\kappa d} \quad \text{Equation 1.15}$$

Il en résulte la force de répulsion des doubles couches électriques :<sup>19</sup>

$$F_e = 2\pi R_P \varepsilon_0 \varepsilon_{sol} \kappa \Psi_S^2 e^{-\kappa d} \quad \text{Equation 1.16}$$

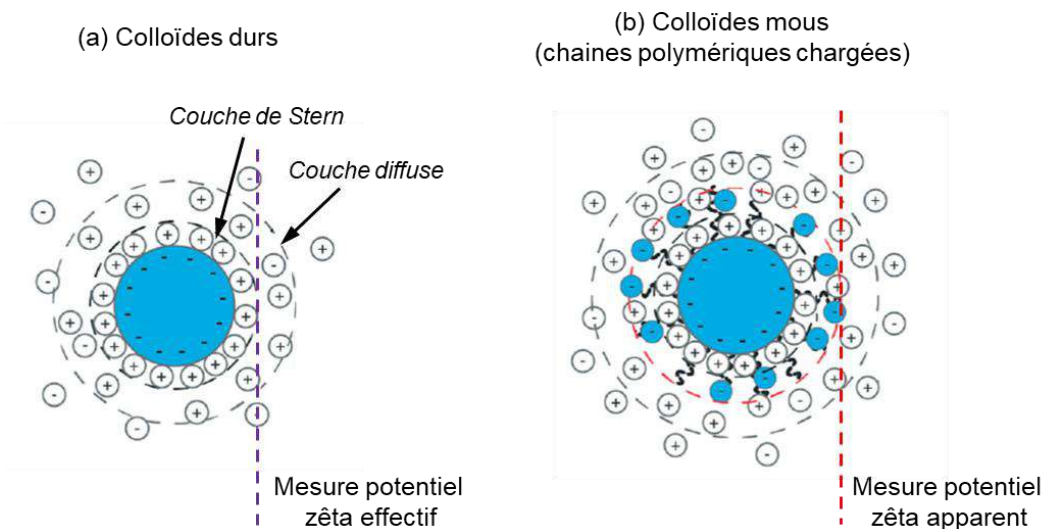
Pour deux nanoparticules identiques de 10nm de diamètre, dispersées dans l'eau ( $\varepsilon_{eau} \sim 80$ ), avec une longueur de Debye de 10nm, un potentiel de Stern  $|\Psi_S| = 20\text{mV}$  et séparées par une distance de 2nm, la force de répulsion des doubles couches électriques sera de l'ordre de la dizaine de picoNewton. Cette force sera d'autant plus importante que le potentiel de Stern et la longueur de Debye des NPs en interaction sont importants. L'introduction d'ions spécifiques dans le milieu de dispersion notamment par changement de pH modifie les couches de Stern et diffuse des NPs et donc leur longueur de Debye et la force de répulsion des doubles couches électriques. Il est ainsi possible de stabiliser ou au contraire déstabiliser des dispersions colloïdales par ajout d'ions dans le milieu de dispersion.

Lorsqu'une nanoparticule chargée se déplace en milieu polaire, les ions constitutifs de sa double couche électrique se déplacent également mais de manière légèrement désynchronisée. Il apparaît alors un plan entre la couche ionique fixe et la couche mobile, où les ions ne sont plus adsorbés à la nanoparticule, qui est appelé plan de cisaillement. Le potentiel qui est défini au niveau de ce plan de cisaillement est le potentiel zêta  $\zeta$  qui est souvent assimilé à la charge de surface effective d'une nanoparticule tel que :

$$\zeta = \frac{Q_{eff}}{4\pi \varepsilon_0 \varepsilon_{sol} R_P} \quad \text{Equation 1.17}$$

Avec  $Q_{eff}$  la charge effective de la nanoparticule.

La détermination du potentiel zêta découle de la mesure de la mobilité électrophorétique des NPs puis de l'application d'un modèle électrocinétique dépendant des dimensions des NPs et de leur milieu de dispersion. Le modèle de Hückel est utilisé pour de petites NPs en milieu non polaire et le modèle de Smoluchowski pour des particules dans des milieux polaires (diamètre de plus de 20nm).<sup>22</sup> Ces modèles ne sont pas applicables dans le cas de NPs molles, entre autres, et présentent un caractère plus qualitatif que quantitatif. Si on considère par exemple une nanoparticule possédant un cœur dur et une écorce molle composée de chaînes polymériques chargées, le potentiel zêta « apparent » sera mesuré à l'extrémité des chaînes libres comme représenté sur la Figure 1.7. Il sera dépendant de la longueur des chaînes et de leur charge. Le potentiel de surface effectif de la nanoparticule ne sera pas équivalent au potentiel zêta mesuré dans ce cas.



**Figure 1.7** Représentations schématiques du plan de cisaillement où se mesure le potentiel zêta en fonction de la composition de la nanoparticule étudiée (a) pour un colloïde dur (b) pour une nanoparticule composée d'un cœur dur et d'une écorce de chaînes polymériques molles. Les ions positifs et négatifs sont représentés par des cercles blancs entourant le signe de charge de l'ion. Les groupements chargés des chaînes polymériques molles sont représentés en bleu. Adapté de <sup>22</sup>

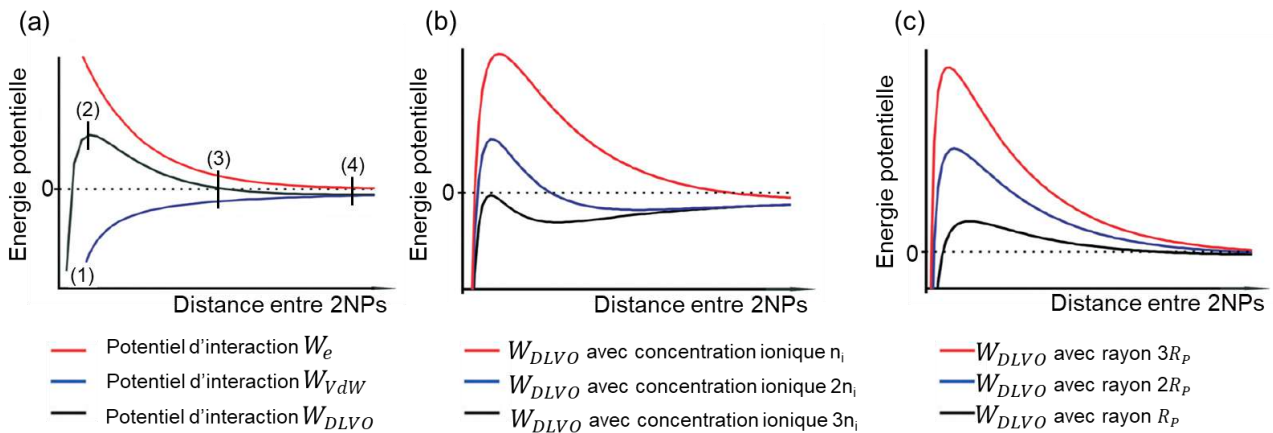
La valeur du potentiel zêta ne sera donc donnée dans ces travaux qu'à titre indicatif suite à des mesures à l'aide d'un *Zeta Potential Particle Analyzer* (Beckman Coulter<sup>®</sup>). La caractérisation de la charge de surface des NPs sera faite par mesure de leur mobilité électrophorétique dans leur milieu de dispersion à l'aide du même équipement.

### iii) Stabilité colloïdale par la théorie DLVO

La stabilité des dispersions colloïdales peut être caractérisée par la théorie Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO)<sup>23</sup> qui permet d'évaluer l'énergie totale d'interactions entre deux nanoparticules, de même rayon  $R_P$  en fonction de la distance  $d$  qui les sépare. L'énergie totale d'interaction  $W_{DLVO}$  est déterminée en additionnant les énergies de recouvrements des doubles couches électriques  $W_e$  et les énergies de Van der Waals  $W_{vdW}$  soit :

$$W_{DLVO} = 2\pi R_P \epsilon_0 \epsilon_{sol} \Psi_S^2 e^{-\kappa d} - \frac{AR_P}{12d} \quad \text{Equation 1.18}$$

Une allure typique de courbe d'interaction totale entre deux NPs dans une dispersion colloïdale est donnée sur la Figure 1.8a.<sup>23</sup>



**Figure 1.8** Représentations schématiques (a) des potentiels d'interactions de VdW  $W_{VdW}$ , de recouvrement des doubles couches électriques  $W_e$  et total  $W_{DLVO}$  dans la théorie DLVO entre deux NPs identiques (b) de l'influence de la concentration ionique de la dispersion sur le potentiel d'interaction total (c) de l'influence de la taille des particules sur le potentiel d'interaction total. Adapté de <sup>23</sup>

Cette courbe peut être décomposée en différents domaines, pour des distances de séparation importantes (cas 4) entre les deux NPs en interaction, les énergies de VdW et de recouvrement des doubles couches électriques sont négligeables et la stabilité des NPs est déterminée par les autres forces en dispersion. Pour des distances correspondantes au cas 3, l'énergie d'interaction de VdW domine légèrement, une attraction se produit entre les NPs qui flocculent. Il est possible de stabiliser la dispersion par agitation mécanique ou changement de la température. Pour des distances de séparation plus faibles encore (cas 2), c'est l'énergie de recouvrement des doubles couches électriques qui est prédominante, ce qui génère une barrière de potentiel qui est synonyme de stabilisation électrostatique par répulsion. Pour des distances  $d$  extrêmement faibles (cas 1), l'énergie de VdW redevient prédominante et une attraction irréversible se produit entre les deux NPs qui s'agrègent.

L'allure de la courbe de potentiel d'interaction DLVO entre deux NPs est dépendante de plusieurs paramètres dont la charge effective et la taille des nanoparticules, la température, la polarité du milieu de dispersion ... La Figure 1.8b présente les résultats de Polte<sup>23</sup> sur l'effet de la concentration en ions de la dispersion sur l'énergie d'interaction totale DLVO. La concentration ionique influence directement la longueur de Debye et donc l'énergie de recouvrement des doubles couches électriques. Plus cette concentration est importante plus  $W_e$  diminue et plus la barrière de potentiel électrostatique devient petite ce qui amoindrit la stabilité électrostatique de la dispersion colloïdale. En pratique, il est possible d'adsorber des ligands de type polymères ou oligomères sur les NPs pour compenser cette attraction via une stabilisation stérique de la dispersion. La Figure 1.8c présente l'effet de la taille des NPs en interaction qui sont d'autant plus stables électrostatiquement que leurs dimensions sont importantes. En revanche, cette stabilisation ne prévient pas leur sédimentation comme vu au §I.1.4.a.



Pour conclure, il est possible de stabiliser une dispersion colloïdale par deux approches : électrostatique ou stérique. Dans le premier cas, on peut exalter la répulsion électrostatique des colloïdes en greffant des ligands chargés à leur surface ou en modifiant la quantité d'ions en dispersion. Dans le second cas, on peut greffer des ligands à longues chaînes polymériques ou carbonées sur les colloïdes pour créer de l'encombrement stérique qui prévient la coalescence des particules.

## I.2 Assemblage dirigé de dispersions colloïdales via l'application d'un champ électrique externe

Dans le but de faciliter la caractérisation des NPs colloïdales, qui présentent des propriétés uniques comme préalablement présenté, et/ou de les intégrer à des dispositifs fonctionnels, il est intéressant de les transférer sur des surfaces solides, de manière sélective. Pour ce faire, l'équilibre des forces existant dans la dispersion colloïdale d'intérêt, qui peut être défini par la théorie DLVO, doit être rompu. Dès lors, différentes forces présentes ou non en dispersion peuvent être utilisées pour créer ce déséquilibre : des forces magnétiques, électriques, capillaires, gravitationnelles, de VdW ...

Parmi l'ensemble de ces forces, nous avons choisi de créer des assemblages dirigés de NPs colloïdales par utilisation de la force électrique selon la technique de nanoxérographie, explicitée plus loin. Afin de positionner la technique choisie par rapport aux autres méthodes existantes d'assemblages de NPs exploitant la force électrique, nous avons défini un ensemble de critères à évaluer pour chacune de ces méthodes. Il s'agit du type de NPs que l'on peut assembler (taille, morphologie, composition, chargée ou polarisable, standard ou molle), de la rapidité de l'assemblage, des géométries et dimensions des motifs d'assemblage accessibles, de la possibilité de faire des assemblages de deux types de NPs différents (binaires) et des contraintes imposées pour le substrat (présence d'électrodes, de composés chimiques, composition spécifique).

Ainsi, deux catégories de méthodes exploitant la force électrique ont été identifiées et analysées dans ces travaux : celles ayant recours à un champ électrique externe à la dispersion colloïdale, qui est appliqué en continu pendant toute la durée de l'assemblage et celles employant des motifs chargés, créés à la surface du substrat. Cette partie I.2 est dédiée à la présentation non exhaustive des principales méthodes d'assemblage dirigé appartenant à la première catégorie.

### I.2.1 Les forces électrophorétiques et diélectrophorétiques

La réalisation d'assemblages dirigés par utilisation de la force électrique implique que les NPs colloïdales chargées ou polarisables (notion définie en-dessous) sont soumises à une force globale de la forme :

$$\vec{F}_{Elec} = Q\vec{E} + (m \cdot \vec{\nabla})\vec{E} + \vec{F}_m \quad \text{Equation 1.19}$$

Avec  $Q$  la charge surfacique effective de la nanoparticule considérée,  $m$  son moment dipolaire effectif,  $\vec{F}_m$  caractérisant les contributions multipolaires effectives qui seront négligées dans la suite et  $\vec{E}$  le champ électrique, externe ou induit par des motifs chargés.

Cette force  $\vec{F}_{Elec}$  globale peut être décomposée en deux contributions : la force électrophorétique qui s'exerce sur des NPs chargées et la force diélectrophorétique qui s'exerce sur des NPs polarisables.

### i) Les forces électrophorétiques

Le premier terme de l'équation 1.19 est caractéristique de l'interaction qui se produit entre une nanoparticule de charge surfacique non nulle  $Q$  et un champ électrique externe  $\vec{E}$  uniforme. C'est la force de Coulomb aussi appelée **force électrophorétique** :

$$\vec{F}_{EP} = Q\vec{E} \quad \text{Equation 1.20}$$

Cette force sera attractive ou répulsive en fonction de la polarité de la surface chargée de la nanoparticule. Ainsi, les assemblages électrophorétiques de NPs colloïdales se feront sur des surfaces présentant une polarité opposée à celle des NPs étudiées.

La détermination de la force électrophorétique nécessite de connaître la charge effective  $Q$  qui peut être estimée par la mobilité électrophorétique des nanoparticules. C'est cette dernière grandeur qui sera mesurée pour les NPs colloïdales considérées dans la suite de ces travaux. Par ailleurs, en fonction de la composition et des propriétés de la nanoparticule, d'autres méthodes peuvent être mises en œuvre pour déterminer la charge de surface effective.<sup>24-26</sup> Kumal *et al.*<sup>26</sup> ont par exemple exploité la génération de la seconde harmonique de nanoparticule d'or de 50nm de diamètre en fonction du taux d'ions NaCl et MgCl en dispersion pour évaluer leur charge de surface effective.

### ii) Les forces diélectrophorétiques

Le second terme de l'équation 1.19 caractérise l'interaction entre un champ électrique externe  $\vec{E}$  non uniforme et une nanoparticule polarisable. Il s'agit de la **force diélectrophorétique**. Cette force est dépendante de la polarisabilité d'une NP qui est une caractéristique importante, définie comme la capacité de réponse d'un dipôle à un champ électrique externe  $\vec{E}$ . Une NP adoptera ainsi un moment dipolaire d'autant plus intense, sous l'action d'un champ électrique non uniforme, qu'elle sera polarisable. Cette polarisabilité dépend de la capacité de déformation du nuage électronique de chacun des atomes constitutifs de la NP et des interactions dipôle-dipôle de tous ces atomes.<sup>27</sup> Elle dépend également de la double couche électrique de la NP (voir §I.1.4.b). C'est donc une caractéristique intrinsèque difficile à définir. Ce qui nous intéressera dans le cadre de ces travaux c'est la polarisabilité relative des NPs par rapport à leur milieu de dispersion. Elles seront ainsi attirées par les maxima de champs électriques lorsqu'elles seront plus polarisables que leur milieu de dispersion, on parlera dans ce cas de diélectrophorèse positive. Elles seront attirées par les minima de champs dans le cas contraire, on parlera de diélectrophorèse négative.

Pour une nanoparticule sphérique de rayon  $R_{NP}$  et de permittivité complexe  $\varepsilon_{NP}^*$ , plongée dans un solvant de permittivité  $\varepsilon_{sol}$ , une bonne approximation de la force diélectrophorétique est donnée par la relation <sup>28</sup>.



$$\vec{F}_{DEP} = (m \cdot \vec{\nabla}) \vec{E} \quad \text{Equation 1.21}$$

Avec le moment dipolaire effectif :

$$m = 4\pi \mathbb{R}(K) \varepsilon_0 \varepsilon_{sol} R_{NP}^3 \vec{E} \quad \text{Equation 1.22}$$

Pour lequel  $\varepsilon_0$  est la permittivité du vide et  $\mathbb{R}(K)$  est la partie réelle du facteur K de Clausius-Mossoti tel que :

$$K = \left( \frac{\varepsilon_{NP}^* - \varepsilon_{sol}^*}{\varepsilon_{NP}^* + 2\varepsilon_{sol}^*} \right) \quad \text{Equation 1.23}$$

On en déduit :

$$\vec{F}_{DEP} = 2\pi \varepsilon_0 \varepsilon_{sol} \mathbb{R} \left( \frac{\varepsilon_{NP}^* - \varepsilon_{sol}^*}{\varepsilon_{NP}^* + 2\varepsilon_{sol}^*} \right) R_{NP}^3 \vec{\nabla} E^2 \quad \text{Equation 1.24}$$

On constate avec cette expression que pour des NPs présentant une permittivité complexe, liée à la polarisabilité de leurs éléments constitutifs, plus grande que la permittivité de leur milieu de dispersion, la partie réelle du facteur de Clausius-Mossoti est positive. La force d'attraction entraîne alors les NPs vers les zones de gradients de champs forts, et inversement pour une permittivité plus petite que celle du solvant, on retrouve bien les notions de diélectrophorèse positive ou négative définies précédemment. On remarque par ailleurs la forte dépendance de la force diélectrophorétique au rayon de la NP étudiée. Plus celle-ci sera grande plus elle sera sensible à la force diélectrophorétique.

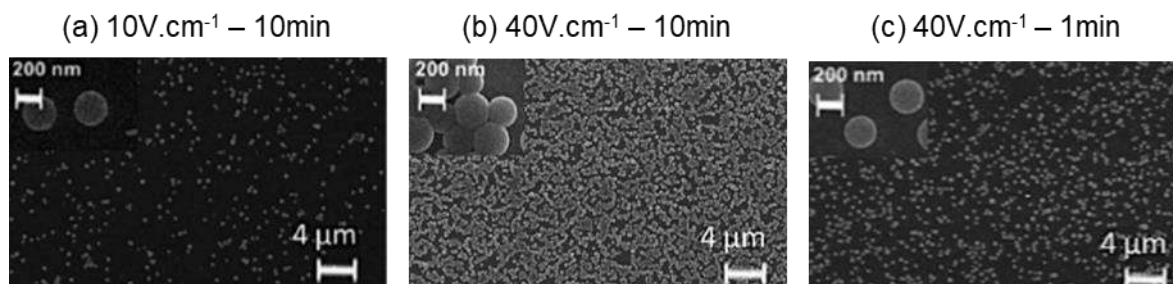
La définition donnée de la force diélectrophorétique n'est valable que dans le cas d'une nanoparticule sphérique composée d'un matériau diélectrique. Il est possible d'affiner cette expression en fonction de la forme ou de la composition des nanoparticules.<sup>29</sup>

## 1.2.2 Assemblage par électrophorèse

La méthode d'assemblage par électrophorèse consiste à soumettre des NPs chargées à un champ électrique externe uniforme appliqué entre deux électrodes, de sorte à diriger leur dépôt sur une surface, généralement l'une des deux électrodes. Cette méthode exploite la force électrophorétique définie précédemment (Equation 1.20).

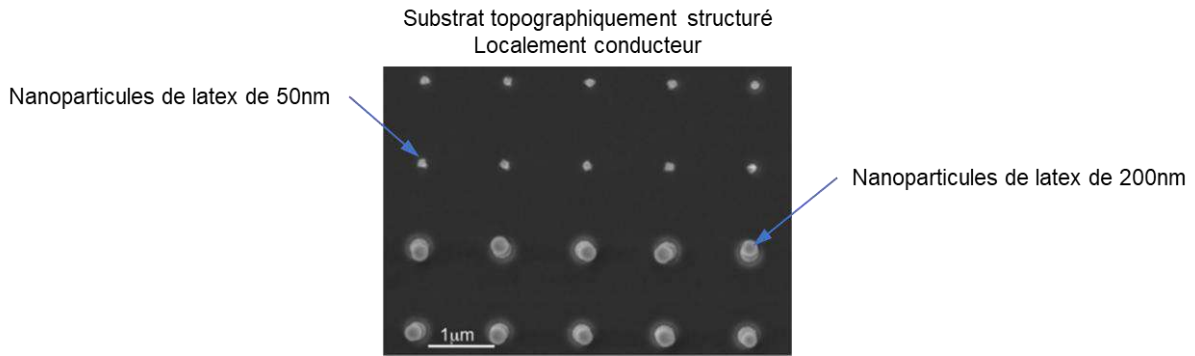
La dispersion colloïdale est mise en contact avec les surfaces conductrices de polarités opposées soit par dépôt d'une goutte soit par immersion dans un bain. Le champ électrique est ensuite généré entre les électrodes et maintenu pendant toute la durée de l'assemblage. Les NPs se trouvent ainsi attirées par la surface conductrice présentant une polarité opposée à leur propre charge de surface. Le contrôle de la densité d'assemblage se fait par modulation de l'amplitude du champ électrique continu généré entre les deux surfaces conductrices et du temps de polarisation. La concentration de la dispersion doit également être adaptée. Des exemples de films monocouches de NPs de Poly(styrène-co-maléique anhydride) (PSMA) de 280nm obtenus par assemblage par électrophorèse sont donnés sur la Figure 1.10 en fonction des consignes choisies de potentiels appliqués et de temps de polarisation. Marin-Suarez *et al.*<sup>30</sup> ont

dans ce cas assemblé des NPs négativement chargées ( $\zeta < -30mV$ ) sur une électrode de silicium de grande dimension ( $1*1cm^2$ ), recouverte d'un film fin d'or. La densité de NPs déposées augmente avec le potentiel électrique et le temps de polarisation ce qui apporte un contrôle des assemblages monocouches formés.



**Figure 1.10** Images de microscopie électronique à balayage de films monocouches de NPs de PSMA de 280nm de diamètre, obtenus par dépôt électrophorétique (a) sous un champ électrique de  $10V.cm^{-1}$  pendant 10min (b) sous un champ électrique de  $40V.cm^{-1}$  pendant 10min (c) sous un champ électrique de  $40V.cm^{-1}$  pendant 1min. Adapté de [30](#)

La méthode d'assemblage par électrophorèse donne lieu à des motifs d'assemblages de géométries prédéfinies dépendantes de la géométrie des électrodes utilisées pour générer le champ électrique continu ou de la structuration du substrat sous l'électrode. Siavoshi *et al.*<sup>[31](#)</sup> ont par exemple créé un substrat topographiquement structuré présentant un réseau de trous conducteurs (en Or) de différents diamètres dans une matrice de polymère isolante (PolyMéthacrylate de Méthyl, PMMA). Ce réseau topographique en or, utilisé en tant qu'anode dans un procédé de dépôt électrophorétique, leur a permis d'assembler des NPs de latex de différentes dimensions (50nm, 60nm, 100nm et 200nm) de manière individuelle et sélective. Les NPs ont été piégées électrostatiquement et topographiquement grâce à des immersions séquentielles du substrat dans les différentes dispersions colloïdales en commençant par celle contenant les NPs les plus grosses. La résolution de l'assemblage finalement formé est celle d'une nanoparticule unique (50nm). La Figure 1.11 présente une image de microscopie électronique à balayage de l'assemblage de NPs de latex de 200 et 50nm sur un substrat présentant deux réseaux de trous conducteurs de 225 et 100nm respectivement. Cet exemple prouve qu'il est possible de faire des assemblages binaires de deux types de NPs différentes par électrophorèse via une structuration topographique du substrat.



**Figure 1.11** Image de microscopie électronique à balayage d'un assemblage de NPs de latex de 200 et 50nm dans deux réseaux de trous conducteurs de 225 et 100nm respectivement. Adapté de [31](#)

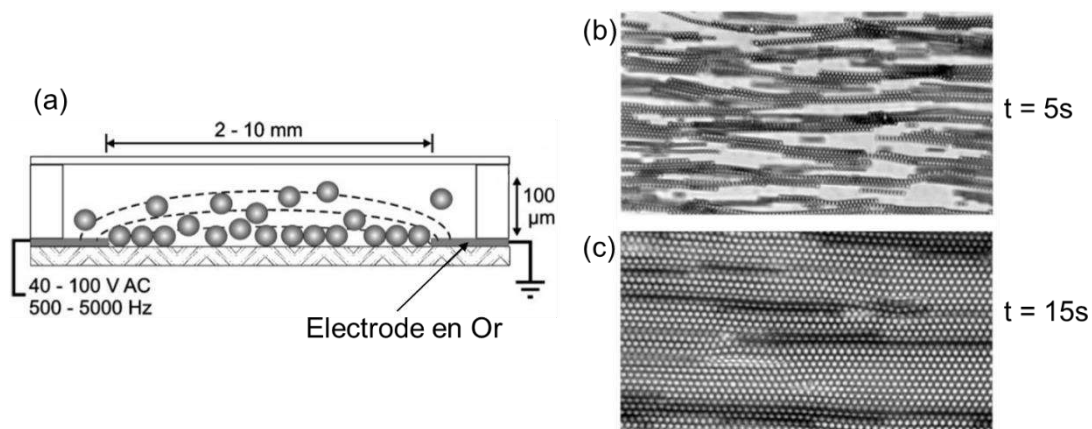
En somme, en évaluant les critères considérés importants pour un assemblage dirigé (définis en introduction de cette partie I.2), la méthode de dépôt électrophorétique permet d'assembler des NPs de compositions et de tailles variées, inorganiques, [31,32](#) métalliques [33,34](#) de quelques nanomètres [32,33](#) à plusieurs micromètres. [35](#) Il est même possible de déposer des cellules biologiques, [35,36](#) généralement chargées négativement en milieu aqueux, ou des colloïdes mous. [36](#) Les assemblages binaires sont possibles comme montré sur la Figure 1.11 via la structuration du substrat. Le procédé d'électrophorèse est relativement rapide puisqu'il peut durer de quelques dizaines de secondes à plusieurs dizaines de minutes en fonction de l'état de charge des nanoparticules, du potentiel généré et du type d'assemblage souhaité (densité, résolution...). Les dimensions de l'assemblage sont modulables en fonction des dimensions de la surface conductrice sur laquelle sont assemblées les nanoparticules. Elle peut atteindre plusieurs dizaines de centimètres carrés. [32](#) La méthode d'assemblage par électrophorèse permet parfois d'obtenir des assemblages multicouches de NPs [37,38](#) en appliquant de forts champs électriques (plus de  $300\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$  selon Liu *et al.* [37](#) pour des nano-feuillets de cuivre).

Les limitations principales du procédé d'électrophorèse sont que (i) les NPs doivent nécessairement être chargées, ce qui demande d'appliquer des potentiels électriques de grandes amplitudes pour réaliser ponctuellement des assemblages 3D en surpassant la répulsion coulombienne interparticulaire et (ii) la géométrie de l'assemblage est contrainte par celle de l'électrode au niveau du substrat. Les géométries particulièrement complexes, un logo par exemple, demandent une étape supplémentaire de structuration des électrodes ou du substrat. Il est de plus nécessaire de maintenir un champ électrique en continu tout au long de l'assemblage jusqu'à la phase de séchage pour s'assurer de l'adhésion des NPs sur le substrat. Ce champ peut créer des phénomènes d'électrolyse en milieu aqueux qui gênent la réalisation des assemblages. Des travaux ont été menés pour réaliser des assemblages sous application d'un champ pulsé ce qui limite les phénomènes d'électrolyse mais ne les annihile pas totalement. [39](#)

### 1.2.3 Assemblage par diélectrophorèse

L'assemblage par diélectrophorèse est basé sur le même principe que l'assemblage par électrophorèse mis à part que le champ électrique utilisé est non uniforme et que les NPs considérées présentent un caractère dipolaire. La non uniformité du champ est introduite par la géométrie spécifique des électrodes (sous formes de pointes, peignes interdigités, réseaux de points...). Les NPs quant à elles peuvent avoir une composition qui leur confère un moment dipolaire permanent ou être polarisables. Dans le second cas c'est les capacités de déformation de leurs nuages électroniques et ioniques qui permettent leur interaction avec le champ électrique externe non uniforme comme expliqué dans le §1.2.1. Cette méthode est basée sur l'exploitation de la force diélectrophorétique (Equation 1.24).

Une différence importante entre les méthodes d'assemblage par électrophorèse et par diélectrophorèse vient du fait que les NPs s'assemblent entre les deux électrodes qui génèrent le champ électrique d'interaction dans le second cas. Il est ainsi possible de les aligner sur des surfaces de substrat non conductrices. Les paramètres de contrôle de l'assemblage sont ici encore l'intensité du champ électrique généré entre les deux électrodes et le temps de polarisation. La fréquence du champ électrique est également un paramètre clé puisqu'elle permet de moduler l'interaction avec les colloïdes et leur alignement sur les électrodes. Le possible alignement des NPs donne naissance à des réseaux 2D présentant un ordre cristallin. Velev et Bhatt<sup>40</sup> ont par exemple réalisé des assemblages de microsphères de latex de  $1,4\mu\text{m}$  de diamètre formant un réseau 2D avec un agencement hexagonal. Les microsphères ont été alignées sur un substrat en verre de plusieurs dizaines de millimètres carrés en seulement 15s de polarisation des deux électrodes en or disposées au bord du substrat. La Figure 1.12 présente la méthode ainsi que des images de microscopie optique des assemblages en fonction du temps de polarisation des électrodes.

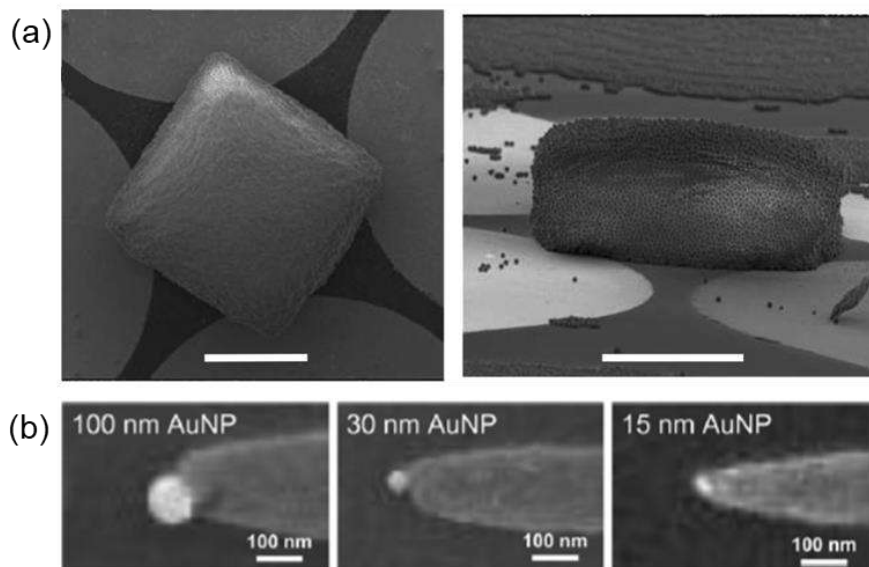


**Figure 1.12** (a) Représentation schématique du procédé d'assemblage dirigé de NPs par diélectrophorèse (b) Images de microscopie optique d'assemblages dirigés de microsphères de latex de  $1,4\mu\text{m}$  de diamètre correspondant avec un temps de polarisation des électrodes de 5 ou 15s. Adapté de <sup>40</sup>

Selon la géométrie choisie pour les électrodes utilisées dans le procédé de diélectrophorèse, il sera possible de former des assemblages de très haute résolution avec des NPs assemblées de

manière individuelle<sup>41,42</sup> ou de former des réseaux 3D ordonnés de nanoparticules. La méthode par diélectrophorèse permet d'obtenir des réseaux multicouches de NPs plus facilement que la méthode par électrophorèse puisque les NPs colloïdales utilisées sont polarisables et non chargées, il n'est donc pas nécessaire de contrebalancer leur répulsion électrostatique. Deux exemples illustrant les possibilités offertes par la méthode d'assemblage par diélectrophorèse sont donnés sur la Figure 1.13.

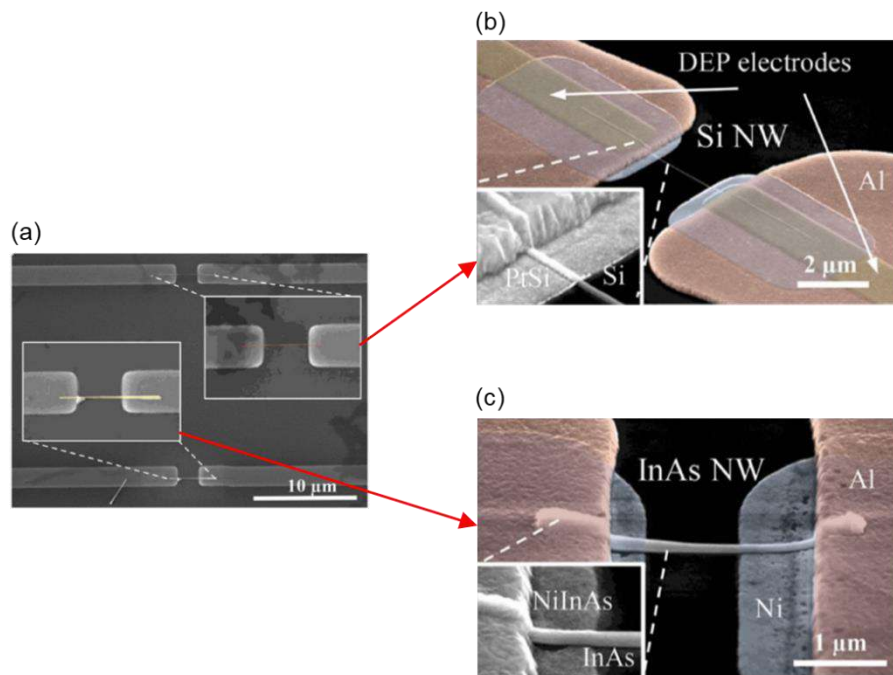
Dans le premier exemple (Fig 1.13a) Raveendran *et al.*<sup>43</sup> ont utilisé des électrodes dans une configuration quadripolaire pour obtenir des assemblages 3D de particules de silice de 2 $\mu\text{m}$  de diamètre dans un mélange de solvants eau : DMSO (DiMéthylSulfOxide). En modulant l'amplitude et la fréquence du champ électrique généré par les électrodes, ils ont pu former des assemblages multicouches allant jusqu'à 36 $\mu\text{m}$  d'épaisseur sur une largeur de 110 $\mu\text{m}$ , soit plus de dix couches de NPs assemblées (pour une amplitude de 20V et une fréquence de 100kHz). La forme finale de l'assemblage peut également être modulée par les paramètres d'amplitude et de fréquence, ce qui offre une large diversité de géométries. Dans ce contexte, la concentration de la dispersion colloïdale utilisée influe également sur la formation de l'assemblage multicouche, il faut fournir un réservoir en NPs suffisant pour l'obtenir. Il est par ailleurs important de stabiliser l'assemblage créé qui se détruit dès que le champ électrique n'est plus appliqué. Dans l'exemple donné, Raveendran *et al.*<sup>43</sup> ont réalisé une encapsulation de l'assemblage via un procédé de gélification thermique. Dans le second exemple, Leiterer *et al.*<sup>41,42</sup> ont une démarche opposée qui consiste à assembler par diélectrophorèse des NPs d'or de 100, 30 et 15nm de diamètres de manière individuelle au bout d'une électrode en or en forme de pointe obtenue par lithographie à faisceaux d'électrons. Cette haute résolution est permise par adaptation de la distance inter-électrodes (80nm dans l'exemple donné) en plus des paramètres d'amplitude, de fréquence du champ électrique, et de la concentration de la dispersion colloïdale.



**Figure 1.13** Images de microscopie électronique à balayage (a) d'un assemblage multicouche de particules de silice de 2 $\mu\text{m}$  de diamètre obtenu par diélectrophorèse. L'échelle est de 50 $\mu\text{m}$ . Adapté de <sup>43</sup> (b) d'assemblages de NPs d'or de différents diamètres par diélectrophorèse. Retranscrit de <sup>41,42</sup>



L'assemblage par diélectrophorèse permet par ailleurs d'assembler des colloïdes anisotropes en exploitant leur axe de polarisation privilégié.<sup>44,45</sup> Là encore la résolution des assemblages dépend du positionnement et de la géométrie des électrodes. Il devient possible d'aligner ces colloïdes entre les deux électrodes utilisées pour l'assemblage ce qui facilite leur caractérisation par la suite ou le développement de nouveaux dispositifs nanométriques. Collet *et al.*<sup>46</sup> ont par exemple assemblé des nanofils d'arséniure d'indium et de silicium de quelques micromètres de long de manière individuelle sur des réseaux d'électrodes de chrome. Leurs résultats sont présentés sur la Figure 1.14. En plus, de la possibilité d'aligner deux colloïdes anisotropes de différentes compositions sur un même substrat, cet exemple montre qu'il est également possible de faire du tri sélectif de ces colloïdes. En effet, Collet *et al.*<sup>46</sup> ont utilisé deux réseaux d'électrodes soumises à des consignes de fréquences sinusoïdales différentes ce qui leur a permis de diriger sélectivement le dépôt des deux types de nanofils. Selon la composition intrinsèque des nanofils, notamment leur permittivité et leur conductivité électriques, ceux-ci ne vont pas interagir de la même façon avec le champ électrique non uniforme généré entre les électrodes, ce qui permet de les séparer au cours de l'assemblage.



**Figure 1.14** Images de microscopie électronique à balayage (a) d'un assemblage binaire de nanofils de silicium et d'arséniure d'indium par diélectrophorèse (b) zoom sur l'assemblage de nanofil de silicium (c) zoom sur l'assemblage de nanofil d'arséniure d'indium. Adapté de <sup>46</sup>

Enfin, en se concentrant sur les critères considérés comme importants pour un assemblage dirigé dans ces travaux, on constate que l'assemblage diélectrophorétique, comme l'assemblage électrophorétique, permet de travailler sur des surfaces de plusieurs centimètres carrés et d'assembler une large gamme de NPs de tailles variables de quelques nanomètres<sup>42</sup> à plusieurs micromètres.<sup>43</sup> Il est seulement nécessaire qu'elles soient polarisables. L'assemblage est également rapide puisqu'il peut se faire en quelques secondes seulement sous application du champ électrique. La méthode diélectrophorétique permet par ailleurs d'assembler des colloïdes anisotropes ou de réaliser des assemblages binaires. En revanche peu de travaux ont été menés

pour assembler par diélectrophorèse des colloïdes mous ou biologiques tout en conservant leurs propriétés spécifiques une fois déposés.<sup>47</sup> Il semble également que peu d'assemblages de NPs de moins de 500nm de diamètres aient été réalisés par diélectrophorèse. Les autres inconvénients de cette méthode d'assemblage par diélectrophorèse sont principalement les mêmes que la méthode par électrophorèse.

Finalement les possibilités offertes et les limitations de chacune des deux méthodes d'assemblages par électrophorèse et diélectrophorèse sont résumées selon les critères clés définis en introduction de cette partie I.2 dans le Tableau 1.2 suivant.

	<b>Diélectrophorèse</b>	<b>Electrophorèse</b>
<i>Type de NP concernées</i>		
<b>Colloïdes mous</b>	-	-
<b>Taille minimale NP</b>	-	++
<b>Taille maximale NP</b>	++	++
<b>Etat de charge</b>	Polarisables	Chargées
<b>Morphologie</b>	++	+
<i>Type d'Assemblage</i>		
<b>Dimensions maximales</b>	++	++
<b>Géométrie</b>	--	--
<b>Vitesse de formation</b>	++	++
<b>Epaisseur</b>	Multicouche	Multicouche rare (champs forts)
<b>Stabilité</b>	--	--
<b>Binaire</b>	++	+

**Tableau 1.2** Evaluation des possibilités offertes et des limitations des deux méthodes d'assemblage via l'application d'un champ électrique externe. Les « + » et les « - » représentent de larges possibilités ou des capacités restreintes pour le critère évalué, respectivement.

On constate que les principales limitations de ces méthodes (écrites en rouge dans le Tableau 1.2) sont la géométrie des assemblages qui est contrainte par la présence des électrodes et leur stabilité qui nécessite de maintenir le champ électrique externe pendant tout le procédé, jusqu'à une éventuelle étape de séchage. En revanche les gammes d'amplitudes et de fréquences de champs électriques qu'il est possible de créer par ces méthodes sont extrêmement larges ce qui permet de fortement interagir avec les NPs colloïdales.

---

## I.3 Assemblage dirigé de dispersions colloïdales via la présence de films ou de motifs chargés

Afin de dépasser les limitations des techniques préalablement présentées d'électrophorèse et de diélectrophorèse, des méthodes d'assemblage dirigé exploitant la force électrique mais ne nécessitant pas d'appliquer un champ électrique externe en continu au cours du procédé ou de disposer des électrodes sur le substrat, ont été développées.

Leur principe de base est de créer des films continus ou des motifs spécifiques (formes géométriques de base, logos, lettres...) en surface du substrat, qui sont capables de générer des champs électriques locaux. Ces films ou motifs sont créés en amont de la mise en contact avec la dispersion colloïdale d'intérêt et peuvent être composés d'espèces chimiques chargées ou bien être générés par transfert ou injection de charges électriques. Au contact de la dispersion de nanoparticules, ils servent de pièges électrostatiques pour leur assemblage. Ce sont les mêmes forces électriques, présentées en §I.2.1, qui sont à l'origine de l'interaction entre les NPs et les films ou motifs chargés.

La section suivante a pour but de présenter les principales méthodes d'assemblage via la présence de motifs ou films de charges électriques en surface du substrat. Les critères considérés importants pour l'assemblage dirigé dans la partie I.2 seront également évalués pour chaque méthode de cette partie I.3. Une attention particulière sera portée au procédé de nanoxérographie mis en œuvre dans la suite de ces travaux.

### I.3.1 Assemblage par dépôt d'espèces chimiques chargées

La méthode d'assemblage par dépôt d'espèces chimiques chargées permet de former des réseaux continus de NPs colloïdales sur des surfaces solides ou des assemblages sur des zones prédéfinies du substrat. Dans les deux cas, le procédé se compose de plusieurs étapes. Il est tout d'abord nécessaire de déposer les espèces chimiques chargées sur le substrat, puis de les mettre en contact avec la dispersion colloïdale. Les molécules chargées, disposées en forme de films ou de motifs, servent de pièges électrostatiques pour les NPs qui sont elles aussi chargées mais de polarité opposée à celle des molécules. Aucun champ électrique externe n'est généré dans ce procédé, seule l'attraction électrostatique, via des interactions électrophorétiques, entre les molécules et les colloïdes permet l'assemblage.

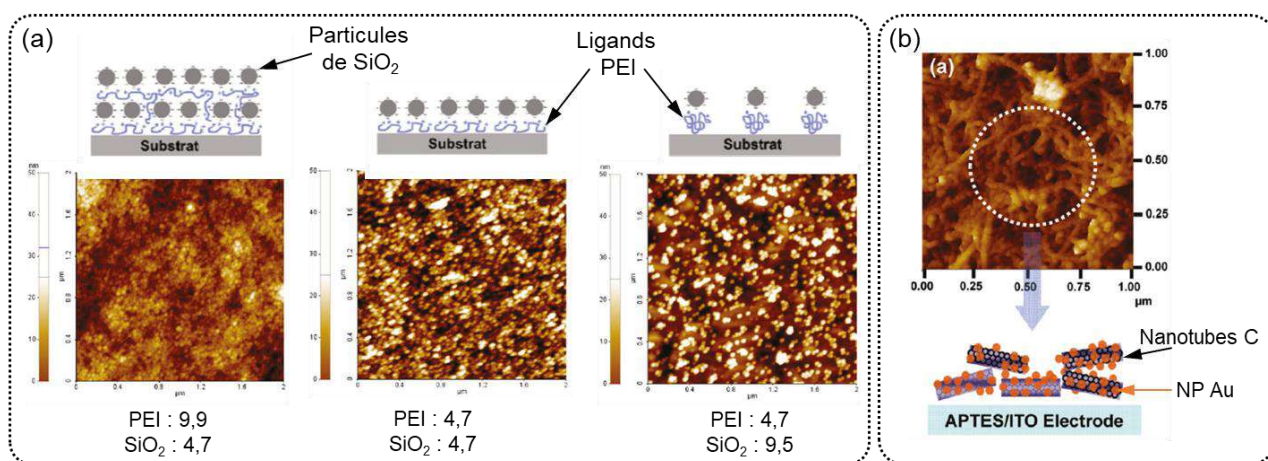
#### *I.3.1.a Sous forme de films continus*

Dans le premier cas étudié, les espèces chimiques chargées sont déposées sous forme de films continus sur le substrat par simple immersion de celui-ci dans une dispersion les contenant ou par dépôt chimique en phase vapeur par exemple. Le substrat ainsi recouvert de molécules chargées est immergé dans la dispersion colloïdale que l'on souhaite assembler pour des durées variables pouvant atteindre plusieurs heures. Cette méthode permet généralement d'obtenir un réseau monocouche de NPs sur le substrat. Par la suite, des molécules chargées peuvent à nouveau être déposées sur la couche de NPs assemblées pour servir de pièges électrostatiques à une nouvelle couche de nanoparticules. En répétant ce cycle plusieurs fois, il est possible de former des réseaux multicouches de colloïdes selon un procédé « couche par couche » (Layer by Layer, LbL).



Les paramètres de contrôle de l'assemblage sont la densité de charges des espèces chimiques, dépendante de leur composition, la concentration de la dispersion colloïdale, le pH qui permet de moduler le caractère ionique de certains groupements chimiques en milieu aqueux ou encore le temps de mise en contact dispersion/film de molécules chargées.

Des exemples d'assemblages, réalisés par Peng *et al.*<sup>48</sup> dont les caractéristiques finales ont été contrôlées par modification de pH sont donnés sur la Figure 1.15a. Dans ces exemples, des NPs d'oxyde de silice ( $\text{SiO}_2$ ) de 30nm de diamètre, chargées négativement ( $\zeta \sim -30\text{mV}$ ), ont été assemblées de manière électrostatique sur un substrat recouvert d'un polyélectrolyte, le polyéthylèneimine (PEI). Ce polymère ionique présente un groupement amine qui adopte une forme non chargée pour des pH très basiques. En choisissant un pH basique pour l'étape de dépôt du polymère, il est donc possible de le rendre quasiment neutre et d'en déposer de grandes quantités puisqu'il n'y a pas de répulsion coulombienne entre ces chaînes. En choisissant un pH acide ensuite pour l'assemblage des NPs de  $\text{SiO}_2$ , il est possible de fortement augmenter la densité de charges positives du polymère et d'exalter les interactions électrostatiques avec les colloïdes. Par ce biais, Peng *et al.*<sup>48</sup> ont pu former des assemblages multicouches ou monocouches et contrôler la densité des dépôts seulement par modification du pH au cours du procédé.



**Figure 1.15** Représentations schématiques et images de topographie AFM correspondantes (a) d'assemblages de NPs de  $\text{SiO}_2$  sur des films de polyélectrolytes de type PEI pour trois conditions de pH différentes pour le dépôt de PEI et pour la mise en contact de la dispersion colloïdale. Adapté de <sup>48</sup> (b) d'un assemblage binaire de nanotubes de carbone et de NPs d'or sur un substrat recouvert d'une espèce chimique chargée positivement. Adapté de <sup>49</sup>

La méthode d'assemblage par dépôt d'espèces chimiques chargées a fait l'objet de nombreux travaux de recherche, elle permet d'assembler une large gamme de NPs de compositions et de morphologies variées.<sup>50</sup> Il est aussi possible d'assembler des colloïdes anisotropes<sup>50,51</sup> ou biologiques et de réaliser des assemblages binaires et multicouches. Kim *et al.*<sup>49</sup> ont par exemple assemblé des nanotubes de carbone présentant une charge de surface négative et des NPs d'or de 3,4nm de diamètre disposant d'un ligand de stabilisation positif sur un substrat recouvert d'un polyélectrolyte cationique. En répétant des cycles d'immersions séquentielles du substrat dans la dispersion de nanotubes de carbone (30min) puis dans la dispersion de NPs d'or (30min) à pH contrôlé ils ont pu former des assemblages binaires d'épaisseurs totales

variables, allant jusqu'à seize couches de {nanotubes ; nanoparticules}. Les résultats sont présentés sur la Figure 1.15b.

Enfin la méthode d'assemblage sur des films d'espèces chimiques chargées permet de réaliser des dépôts de NPs sur des substrats de grandes dimensions, les seules limitations étant les quantités de molécules chargées et de colloïdes dont on dispose. Ce procédé est donc facile à mettre en œuvre, peu coûteux, utilisable pour de nombreux types de colloïdes sur de grandes surfaces et permet de réaliser des assemblages mono ou multicouches. En revanche, cette méthode est longue à mettre en œuvre puisqu'elle est multi-étape et que les temps de contact films/dispersions nécessaires pour réaliser les dépôts électrostatiques peuvent parfois durer plusieurs heures. En effet, les espèces chimiques qui servent d'accroche aux colloïdes présentent une charge de surface relativement faible qui limite la vitesse d'assemblage. Par ailleurs, la présence des molécules chargées dans l'assemblage peut perturber la caractérisation des propriétés des colloïdes assemblés. De plus, le contrôle sur la densité ou sur l'agencement des NPs déposées reste limité puisqu'il est dépendant du positionnement des molécules chargées et de leurs interactions avec les NPs colloïdales, ces deux points n'étant pas maîtrisés au cours du procédé.

### *1.3.1.b Sur des zones prédéfinies du substrat*

Comme mentionné précédemment, il est possible de déposer des espèces chimiques chargées sous forme de motifs de géométries spécifiques sur le substrat. Les motifs servent de zones d'accroche électrostatique pour des NPs colloïdales chargées. Ils permettent ainsi de former des assemblages de géométrie modulable et contrôlée sans génération d'un champ électrique externe. Différentes approches sont possibles pour créer les motifs localisés de molécules chargées.

#### **i) Par lithographie Dip-pen**

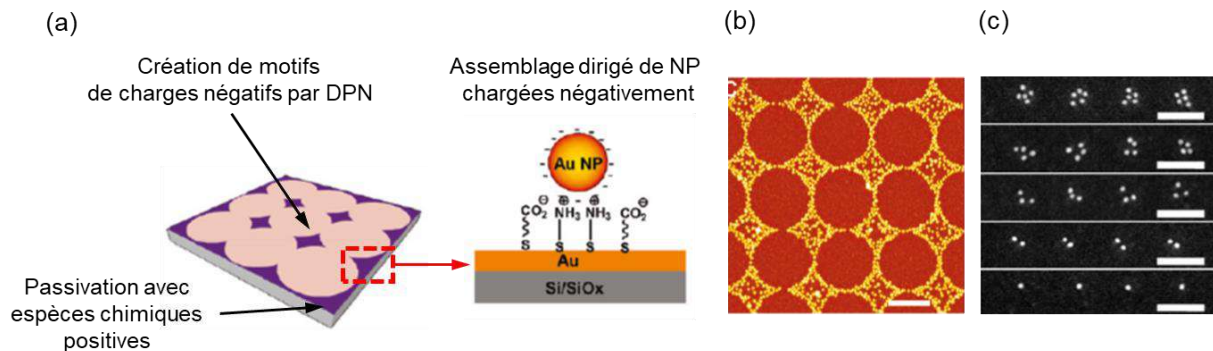
La technique de lithographie Dip-pen repose sur l'utilisation d'une pointe de microscope à force atomique (AFM) comme un « stylo » pour déposer des « encres » de manière sélective et dirigée. Ces encres peuvent être composées de diverses molécules ou macromolécules ou même de nanoparticules.<sup>52,53</sup> La pointe est recouverte par l'encre d'intérêt, le plus souvent via une immersion dans la dispersion, puis l'encre est déposée sur un substrat par mise en contact avec la pointe et déplacement de celle-ci de sorte à décrire le motif d'assemblage choisi. L'encre est déposée dans le sillage de la pointe par interactions capillaires attractives avec le substrat.

Dans le cadre qui nous intéresse, les encres sont composées d'espèces chimiques chargées et leurs dépôts constituent des pièges électrostatiques utilisés ensuite pour l'assemblage dirigé de colloïdes chargés. Cette méthode ne permet pas de former des assemblages multicouches en une seule étape d'immersion dans la dispersion colloïdale en raison de la répulsion coulombienne entre les NPs et de l'écrantage des motifs de charges à la suite de l'assemblage de la première couche.

La sélectivité des assemblages est souvent assurée par le dépôt d'une autre espèce chimique chargée, de même polarité que les NPs étudiées en dehors des motifs de charges. Les paramètres de contrôle sont ceux qui permettent de contrôler la géométrie et la composition des motifs d'espèces chimiques chargées. La résolution des motifs est ainsi dépendante de la

géométrie de la pointe et notamment des dimensions de son apex, ainsi que de sa vitesse de déplacement et du temps de contact pointe-substrat. Les pointes utilisées pour la lithographie Dip-pen possèdent généralement un apex compris entre 20 et 40nm,<sup>54</sup> des étalements d'encres sont par ailleurs possibles par capillarité sur le substrat ce qui mène à des résolutions de motifs d'espèces chimiques de plusieurs dizaines de nanomètres. En sélectionnant des pointes très fines, en optimisant les conditions de vitesse de déplacement et de temps de contact pointe-substrat, et en minimisant la rugosité du substrat, une résolution de dépôt d'espèces chimiques de 14nm a pu être obtenue.<sup>55</sup>

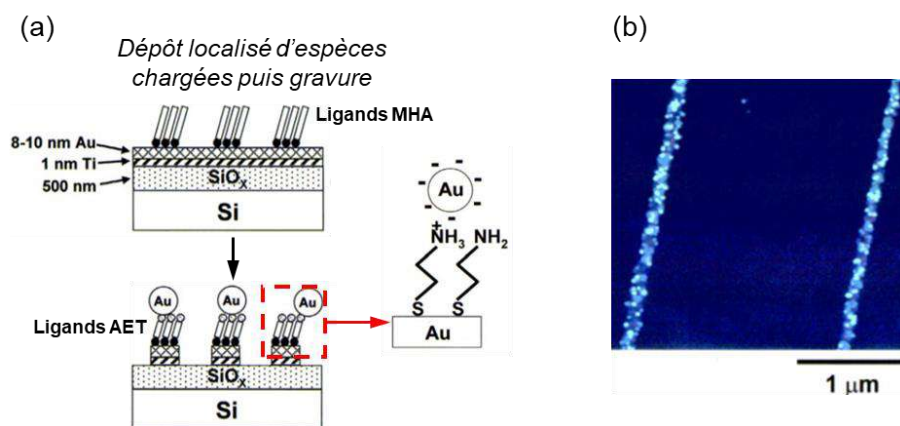
Il est par ailleurs possible de réaliser des assemblages avec une résolution de NPs individuelles en déposant des molécules chargées de même polarité que les NPs d'intérêts par Dip-pen, puis en recouvrant le reste du substrat par une espèce chimique chargée avec une polarité opposée à celle des nanoparticules. L'assemblage se forme ainsi en négatif des motifs créés par lithographie Dip-pen, il n'y a plus de dépendance à l'apex de la pointe AFM utilisée. Un exemple de réalisation effectuée par Li *et al.*<sup>54</sup> est donné sur la Figure 1.16. Dans cet exemple, des espèces chimiques négativement chargées sont déposées par lithographie Dip-pen sur un substrat en or de sorte à former des cercles de 300 à 1100nm de diamètres qui se superposent. Le reste du substrat est ensuite recouvert d'espèces chimiques chargées positivement qui servent de pièges électrostatiques pour assembler des NPs d'or de 20nm stabilisées par des ligands citrate négatifs. En contrôlant la taille des motifs créés par lithographie Dip-pen et l'espacement qui les sépare, Li *et al.*<sup>54</sup> ont pu obtenir des assemblages monocouches en forme de maillage ou des dépôts localisés de NPs individuelles.



**Figure 1.16** (a) Représentation schématique de la création de motifs de charges par lithographie Dip-pen pour réaliser des assemblages en négatif des motifs (b) Image de topographie AFM d'un assemblage de NPs d'or de 20nm de diamètre obtenu par cette méthode. L'échelle est de 500nm (c) Image de microscopie électronique à balayage d'assemblages localisés de NPs d'or avec contrôle du nombre de NPs déposées, obtenus par cette méthode. L'échelle est de 200nm. Adapté de <sup>54</sup>

La méthode d'assemblage par dépôt localisé de molécules chargées via l'utilisation de la lithographie Dip-pen permet d'assembler une large gamme de nanoparticules, possédant une charge de surface non nulle, de dimensions variables de quelques nanomètres<sup>56</sup> au micromètre.<sup>57</sup> Les assemblages peuvent se faire pour des NPs magnétiques,<sup>56</sup> inorganiques,<sup>57</sup> métalliques<sup>54</sup>... Les nano-objets anisotropes tels que les nanotubes de carbone peuvent également être déposés par cette technique.<sup>58,59</sup>

Il est par ailleurs possible d'exploiter cette méthode pour apporter de nouvelles fonctionnalités aux assemblages formés en créant par exemple des substrats topographiquement structurés qui assurent un dépôt parfaitement sélectif de nanoparticules. Zhang *et al.*<sup>60</sup> ont par exemple créé un substrat microstructuré par dépôt Dip-pen localisé de ligands acide mercaptohexadecanoïque (MHA) sur un substrat Si/SiO<sub>x</sub> recouvert d'un premier film fin de titane puis d'un film d'or. L'utilisation d'un réactif abrasif leur a permis d'éliminer les films conducteurs dans les zones non recouvertes par le ligand MHA pour obtenir des motifs topographiques en forme de lignes ou de cercles. Un échange de ligands a ensuite donné lieu à une fonctionnalisation sélective des motifs topographiques avec un composé thiolé (AET) capable d'interagir électrostatiquement avec des NPs d'or de surface négative de 15nm de diamètre. Une représentation schématique de la méthode mise en œuvre est donnée sur la Figure 1.17 en parallèle d'une image de topographie AFM de l'assemblage de NPs d'or obtenu.



**Figure 1.17** (a) Représentation schématique de la méthode de structuration topographique et de fonctionnalisation de surface par lithographie Dip-pen pour des assemblages de NPs par interactions électrostatiques (b) Image de topographie AFM d'un assemblage de NPs d'or de 15nm chargées négativement obtenu par cette méthode. Adapté de <sup>60</sup>

Finalement, en évaluant les critères considérés intéressants pour l'assemblage dirigé de NPs dans ces travaux, on constate que l'utilisation de la lithographie Dip-pen permet d'obtenir des assemblages électrostatiques d'une large gamme de nanoparticules, en morphologie, taille et composition. Les assemblages formés sont de géométries contrôlées, non contraintes par la présence d'électrodes, et peuvent présenter des résolutions de quelques dizaines de nanomètres en adaptant les conditions de travail. Les assemblages sont stables et ne nécessitent pas de générer un champ électrique en continu.

Cette méthode présente tout de même certains inconvénients. Tout d'abord, le procédé d'assemblage est long puisqu'il faut premièrement déposer les motifs d'espèces chimiques chargées puis réaliser le dépôt électrostatique des nanoparticules. Or la réalisation des motifs de charges par AFM peut prendre plusieurs dizaines de minutes voire plus en fonction de la vitesse de déplacement de la pointe, du temps de contact avec le substrat et du nombre de motifs désirés. Par ailleurs, les dimensions du motif de charges correspondent aux capacités de déplacement de la pointe AFM sur un même scan, généralement limitées à 100\*100µm<sup>2</sup>. La réplication de motifs est possible mais elle augmente encore le temps de réalisation des assemblages. De plus, la méthode demande d'utiliser un équipement spécifique, onéreux avec des limitations en quantité de composés que l'on peut déposer, puisque seule l'encre recouvrant



la pointe AFM peut être transférée sur le substrat. Il faut réimmerger la pointe dans la dispersion d'intérêt pour travailler sur de grandes surfaces.<sup>61</sup> De nouvelles pointes « nano-fontaines »<sup>62</sup> ont été développées pour délivrer l'encre en continu mais des risques d'encrassements limitent encore le procédé.

De même les encres utilisées doivent présenter une certaine affinité avec la pointe AFM, mais être capables de se déposer à la surface du substrat, ce qui limite parfois le choix des espèces chimiques chargées. Un risque d'étalement des encres sur le substrat est souvent présent ce qui appauvrit la résolution des assemblages finalement formés. Comme mentionné pour la méthode de dépôt sous forme de films continus, la présence des molécules chargées dans l'assemblage peut perturber la caractérisation des propriétés des colloïdes assemblés.

### **ii) Par micro-tamponnage**

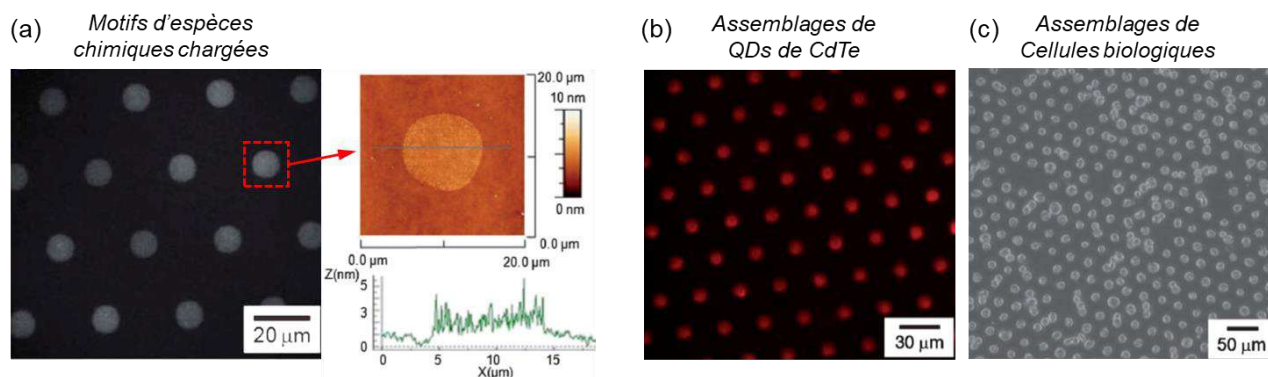
Le dépôt localisé d'espèces chimiques chargées peut également être effectué par micro-tamponnage (« micro-contact printing »,  $\mu$ CP). Cette méthode repose sur l'utilisation d'un timbre microstructuré avec des motifs topographiques de la géométrie désirée pour l'assemblage final de colloïdes. Ainsi, une fois le timbre formé, il est immergé dans une dispersion contenant les espèces chimiques chargées, face microstructurée vers la dispersion, puis mis en contact avec le substrat. Les espèces sont ainsi transférées depuis les motifs topographiques du timbre vers la surface du substrat par capillarité.

Plusieurs techniques permettent de former le timbre microstructuré.<sup>63-65</sup> Un timbre flexible peut par exemple être obtenu par moulage de PolyDiMéthylSiloxane (PDMS) dans un master de résine obtenu par un procédé de lithographie.<sup>66</sup> Ce moulage de PDMS est un procédé bien référencé et facile à mettre en œuvre qui permet de former des motifs topographiques de dimensions variables en fonction du master, généralement de quelques micromètres à la centaine de micromètres.

Les motifs d'espèces chimiques chargées obtenus par la méthode de micro-tamponnage présentent des dimensions plus importantes (résolution d'environ 100nm)<sup>55</sup> que ceux qui peuvent être formés par lithographie Dip-pen (dizaine de nanomètres).<sup>55</sup> En revanche, les dépôts peuvent être effectués sur de grandes surfaces, de plusieurs centimètres carrés et les motifs de charges peuvent être répliqués des centaines de fois en une seule étape. En outre, il est possible de travailler avec une large gamme d'espèces chimiques chargées, et le coût de réalisation des assemblages est moins important que pour le procédé de lithographie Dip-pen qui nécessite un équipement onéreux.

Des assemblages de nombreux types de colloïdes sont réalisables sur des motifs d'espèces chimiques chargées créés par tamponnage. Wang *et al.*<sup>67</sup> ont par exemple assemblé des « boîtes quantiques » ( Quantum Dots, QDs) de CdTe, des protéines et des cellules biologiques via le procédé de micro-tamponnage. Ils ont utilisé un timbre en PDMS présentant des motifs en forme de cercle de 10 $\mu$ m de diamètre pour déposer divers polyélectrolytes sur des substrats en verre recouverts de films de silane à base d'éthylène glycol (PEG silane). La variété de polyélectrolytes (polyéthylénimine (PEI); chlorure de poly(diallyl dimethyl ammonium) (PDAC) ; Poly(hydrochlorure d'allylamine) (PAH)... ) utilisée leur a permis de créer des interactions électrostatiques avec les QDs de CdTe présentant une charge de surface négative ( $\zeta \sim -37mV$ ) mais aussi avec des cellules biologiques vivantes dont la charge de surface est due à de l'acide sialique (négativement chargé). La Figure 1.18 présente les assemblages

correspondants, réalisés sur des surfaces de  $1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$ . Ces exemples montrent la versatilité de la méthode ainsi que la grande surface de travail offerte.



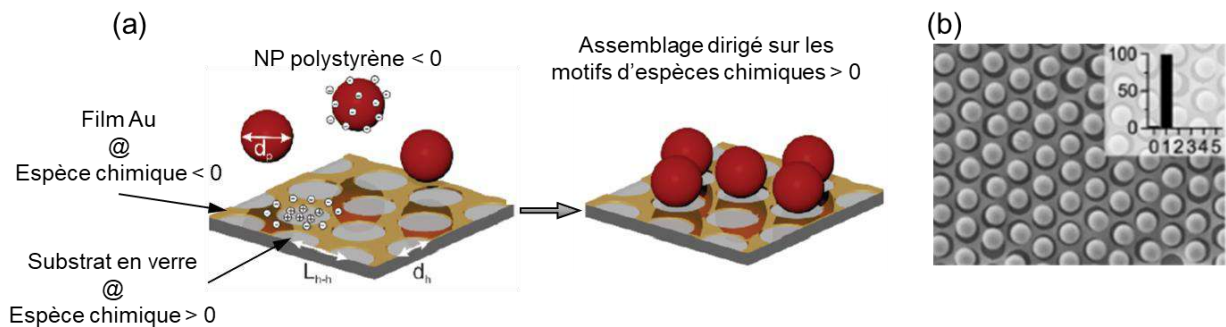
**Figure 1.18** Images de microscopie optique en fluorescence (a) d'un dépôt de Poly(hydrochlorure d'allylamine) sous forme de cercles de  $10 \mu\text{m}$  réalisé par micro-tamponnage et zoom par topographie AFM d'un cercle associé à sa section (b) d'un assemblage de QDs de CdTe correspondant (c) image en contraste de phase d'un assemblage de cellules biologiques correspondant. Adapté de <sup>67</sup>

La méthode de micro-tamponnage d'espèces chimiques chargées permet par ailleurs d'assembler des particules micrométriques<sup>68</sup> ou anisotropes.<sup>58,59</sup> Tout comme pour les méthodes précédemment présentées dans cette partie I.3, les assemblages sont stables et ne nécessitent pas de générer un champ électrique externe en continu.

Le principal inconvénient de la méthode est qu'il s'agit d'un procédé multi-étape, nécessitant de créer le timbre microstructuré en amont des assemblages. Bien que le prototypage du timbre soit généralement simple, la création de géométries distinctes sur un seul timbre peut rapidement devenir complexe et chronophage. Ceci limite les formes possibles des assemblages de NPs obtenus au contraire du procédé de lithographie Dip-pen par exemple. De même, il est nécessaire que les espèces chimiques chargées utilisées présentent une affinité suffisante avec le timbre pour permettre leur accroche tout en disposant d'une affinité plus importante avec le substrat pour autoriser leur transfert par tamponnage. Il est parfois nécessaire de fonctionnaliser le timbre ou le substrat pour remplir ces conditions ce qui demande une étape supplémentaire au procédé d'assemblage. Finalement la réalisation de toutes ces étapes rend la méthode relativement longue, sachant que la mise en contact de la dispersion colloïdale et du substrat présentant les motifs de charges peut durer plusieurs heures (1h d'immersion dans la dispersion de QDs pour l'exemple de la Figure 1.16b).

D'autres méthodes de dépôts localisés d'espèces chargées existent. A titre d'exemple, Stelling *et al.*<sup>69</sup> ont créé un maillage de deux espèces chimiques différentes entre un film d'or topographiquement structuré et le substrat en verre sur lequel il est positionné. Le substrat a été sélectivement recouvert d'un amino-silane positivement chargé sur la partie en verre et d'un dérivé thiol négativement chargé sur la partie en or. Cette méthode leur a permis de former des motifs de charges positifs en forme de cercle de  $0,87 \mu\text{m}$  de diamètre. Ils ont ensuite pu assembler des particules de polystyrène négativement chargées de différentes dimensions (166, 320, 570, 740 et  $1040 \text{ nm}$ ) de manière sélective et individuelle pour les plus grosses d'entre elles. Cette méthode offre la possibilité d'assembler un réseau de particules uniques sur une

grande surface de manière très reproductible. Elle souffre cependant d'une mise en œuvre longue et complexe pour créer le substrat et les motifs de charges. La Figure 1.19 présente la méthode ainsi qu'un assemblage de particules de polystyrène de 740nm de diamètre.



**Figure 1.19** (a) Représentations schématiques du substrat présentant un maillage de motifs dans un film d'or avec un contraste d'espèces chimiques chargées et de l'assemblage de particules chargées positivement résultant (b) Image de microscopie électronique à balayage d'un assemblage de particules de polystyrène de 740nm de diamètre sur le substrat d'intérêt. Adapté de <sup>69</sup>

### I.3.2 Assemblage par nanoxérographie

L'assemblage dirigé électrostatique de colloïdes peut également se faire via l'injection de motifs de charges directement dans un substrat spécifique, un électret.<sup>70</sup> Cette méthode originale appelée nanoxérographie est inspirée de la xérographie utilisée dans les imprimantes laser. Peu d'équipes utilisent actuellement le procédé d'assemblage par nanoxérographie en comparaison des méthodes d'assemblage préalablement présentées. C'est cette méthode qui a été mise en œuvre dans la suite de ces travaux. Elle a été développée au début des années 2000 et se compose de deux grandes étapes :

(i) l'injection de motifs de charges électrostatiques dans l'électret

(ii) le développement qui consiste à mettre en contact le substrat contenant les motifs de charges avec la dispersion colloïdale que l'on souhaite assembler

Les motifs servent de pièges électrostatiques pour des NPs chargées ou polarisables.

Cette technique peut être employée pour assembler des colloïdes en phase solide, gazeuse ou liquide, nous nous intéresserons seulement au dernier cas dans la suite. Diverses techniques d'injection de charges existent, elles sont présentées ci-dessous. Les possibilités d'assemblages offertes par la technique de nanoxérographie avant la réalisation de ces travaux de recherche sont développées ensuite.

#### I.3.2.a L'injection de charges

L'injection des motifs charges dans un protocole de nanoxérographie est réalisée dans des substrats appelés électrets, tels que le PMMA, le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ou le poly(tetrafluoroéthylène) qui sont capables de stocker les charges électriques pendant au moins toute la durée nécessaire à l'assemblage des nanoparticules. Deux catégories de méthodes d'injection de charges ont été définies dans le cadre de ces travaux, les injections parallèles de charges et les injections séquentielles de charges.

---

### **i) Injection parallèle de charges**

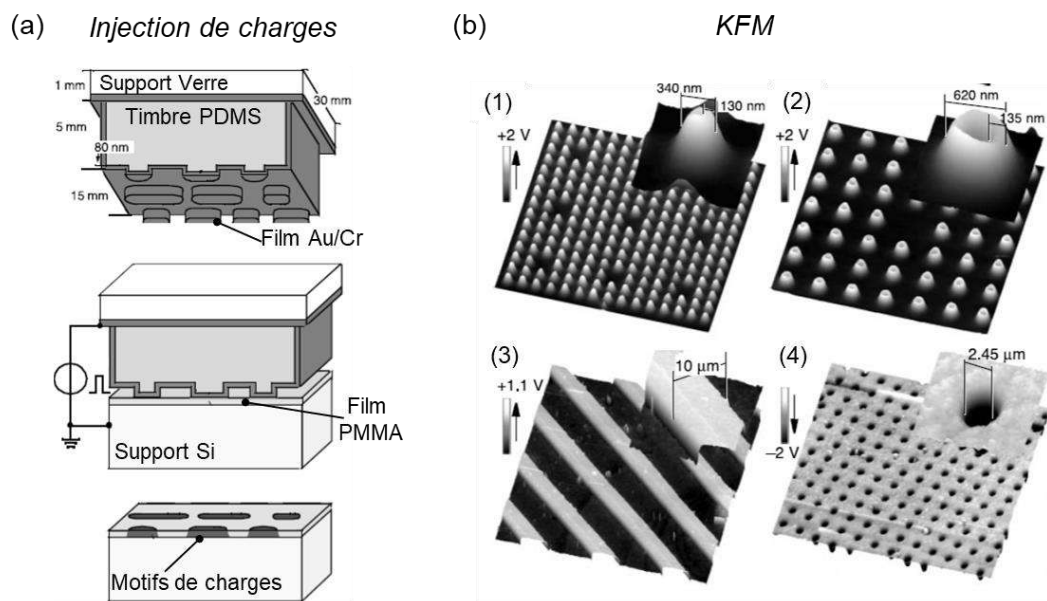
#### ➤ *Par microcontact printing électrique*

La technique d'injection de charges par microcontact printing électrique (e- $\mu$ CP), qui a récemment été introduite dans l'équipe, a été élaborée par Jacobs et Whitesides au début des années 2000.<sup>71,72</sup> Elle consiste à mettre en contact un timbre flexible microstructuré et conducteur avec le substrat d'intérêt puis à appliquer une tension entre les deux éléments pour créer des motifs de charges électrostatiques à la surface du substrat. Les timbres utilisés sont similaires à ceux présentés pour la méthode de micro-tamponnage d'espèces chimiques au §I.3.1.b, leur face topographiquement structurée étant rendue conductrice par métallisation d'un film d'or par exemple. Une représentation schématique de la méthode utilisée<sup>71</sup> est donnée sur la Figure 1.20a.

Cette méthode d'injection de charges en parallèle permet de créer des réseaux de motifs de charges de dimensions variables dépendantes de la géométrie du timbre qui dépend elle-même de la méthode de lithographie employée pour le créer (photolithographie UV, par faisceaux d'électrons, par nano-impression...). Le plus généralement les dimensions des motifs varient du micromètre à une centaine de micromètres. Les réseaux peuvent être composés de plusieurs centaines de motifs qui sont générés en une seule séquence d'injection d'une durée de quelques dizaines de secondes. La surface totale recouverte par des motifs équivaut aux dimensions du timbre utilisé, pouvant être de plusieurs centimètres carrés.

La Figure 1.20b présente des images de cartographie de potentiel de surface, réalisées avec un mode dérivé de l'AFM appelé « Kelvin Force Microscopy » (KFM), de motifs de charges créés par e- $\mu$ CP dans un film de PMMA.<sup>71</sup> Les tensions de consigne utilisées ont été comprises entre -20 et +20V pour des durées de polarisation du timbre de 10 à 15s. Dans ces exemples, les motifs de charges présentent des formes différentes et sont chargés soit positivement soit négativement avec des potentiels de surfaces compris entre -2 et +2V. Le timbre utilisé pour créer les lignes de charges présentées à la Figure 1.20b a été utilisé quatorze fois avant de créer ces lignes, ce qui démontre une certaine robustesse de la méthode.

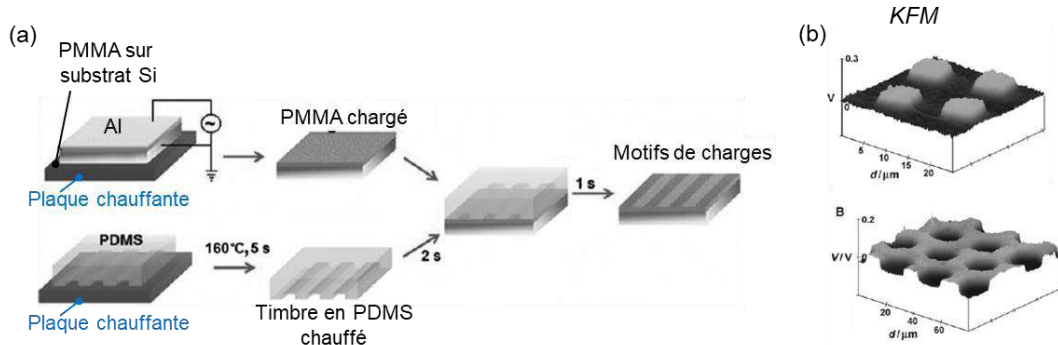




**Figure 1.20** (a) Représentation schématique de la méthode d'injection par microcontact printing électrique (b) Images de cartographie de potentiel de surface par KFM de motifs de charges positifs (1,2 et 3) et négatifs (4) obtenus par cette méthode<sup>71,72</sup>

La technique d'injection par e- $\mu$ CP permet donc de créer un grand nombre de motifs de charges sur des surfaces de plusieurs centimètres carrés en quelques dizaines de seconde. Il est cependant nécessaire de prototyper le timbre en amont des injections de charges, avec des contraintes de géométrie identiques à la méthode de micro-tamponnage (§I.3.1.b). De plus, il n'est possible d'injecter que des motifs de charges présentant la même polarité sur un même substrat.

Quelques autres techniques dérivées de la technique de microcontact printing ont été employées pour induire des charges en surfaces.<sup>73-75</sup> Parmi celles-ci, Zhao *et al.*<sup>73</sup> ont développé un procédé appelée « tamponnage à chaud » (« hot microcontact printing ») qui consiste à charger de manière homogène un film de PMMA, par utilisation d'un champ électrique intense de  $10\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$  pendant 10min, puis à le décharger localement par application du timbre de tamponnage à chaud ( $160^\circ\text{C}$ ). L'augmentation locale de la température sur le substrat entièrement chargé génère une perte de charges de manière sélective. Les motifs de charges finalement créés correspondent au négatif du timbre en PDMS utilisé. La Figure 1.21 présente la méthode de manière schématique et les images de cartographie de potentiel de surface de motifs de charges correspondantes. Cette méthode permet également de former des réseaux de motifs de charges de géométries modulables, en revanche les potentiels de surface générés sont dix fois plus faibles qu'avec la méthode d'e- $\mu$ CP usuelle. La résolution des assemblages de NPs obtenus via ces motifs de charges est par ailleurs discutable.

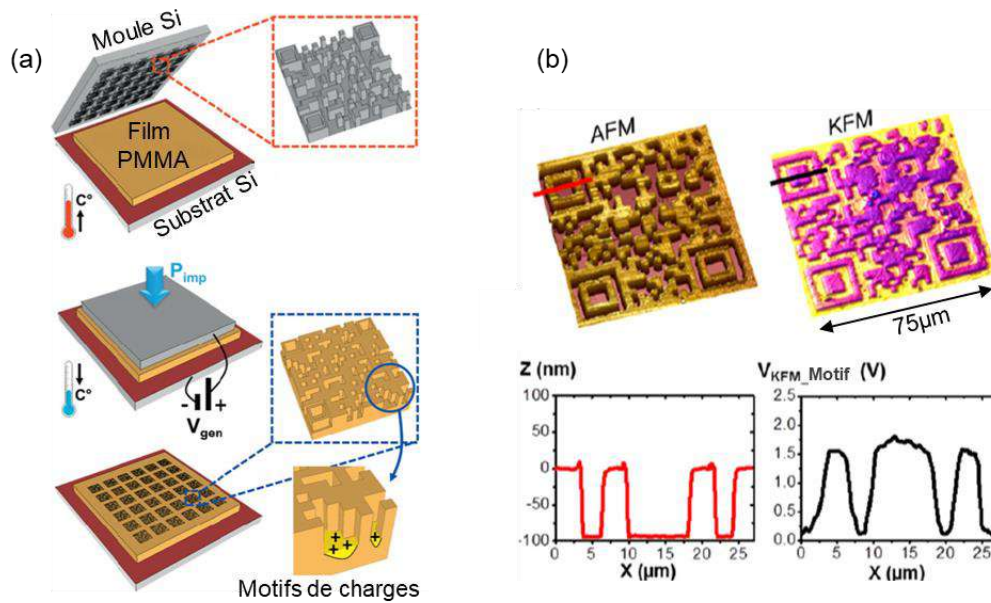


**Figure 1.21** (a) Représentation schématique de la méthode d'injection par tamponnage à chaud (b) Images de cartographie de potentiel de surface par KFM de motifs de charges positifs (haut) et négatifs (bas) obtenus par cette méthode. Adapté de <sup>73</sup>

### ➤ Par nano-implosion électrique

Les injections de charges en parallèle peuvent aussi être effectuées par la technique de nano-implosion électrique. Cette technique a été brevetée dans l'équipe en 2010,<sup>76,77</sup> puis optimisée par Régis Diaz<sup>78</sup> au cours de ses travaux de post-doctorat. Elle consiste à réaliser simultanément une injection de motifs de charges et une structuration topographique d'un film de polymère thermoplastique. Pour ce faire, un moule microstructuré de silicium est mis en contact avec le film de polymère puis soumis à une pression de l'ordre de la centaine de bar à chaud ( $\sim 170^\circ\text{C}$ ), ce qui crée les motifs topographiques. Des impulsions de tensions de 1 ms à 80 V sont appliquées ensuite entre le moule et le substrat microstructuré, après refroidissement du polymère. Ce procédé permet de former des motifs de charges au fond des motifs topographiques d'environ 100 nm de profondeur. Une représentation schématique de la méthode est donnée sur la Figure 1.22a. Une image de topographie AFM ainsi qu'une image de cartographie de potentiel de surface d'un motif de charges topographique obtenu par cette méthode sont présentées sur la Figure 1.22b.

La nano-implosion électrique permet comme l'e- $\mu$ CP de créer des réseaux de motifs de charges, de géométries modulables en fonction du moule utilisé pour l'implosion, sur de grandes surfaces, allant jusqu'à plusieurs dizaines de centimètres carrés.<sup>78</sup> Dans l'exemple donné sur la Figure 1.22 les potentiels de surface des motifs peuvent atteindre 2 V pour des profondeurs de motifs de 100 nm. Il est possible de créer des motifs de charges topographiques soit positifs soit négatifs qui permettent par la suite de réaliser des assemblages de NPs très sélectifs.<sup>77</sup>



**Figure 1.22** (a) Représentation schématique de la méthode d'injection par nano-impression électrique (b) Image de topographie AFM et cartographie de potentiel de surface KFM d'un motif topographique chargé en forme de QRcode obtenu par cette méthode. Adapté de [78](#)

Les assemblages de NPs obtenus à la suite du procédé de nano-impression électrique se forment au fond des motifs de charges topographiques, ce qui peut favoriser leur stabilisation ou de futures encapsulations. Cette technique présente cependant certaines limitations notamment en termes de reproductibilité à cause principalement des montées en pression et en température au cours de l'étape de structuration du film de polymère. Par ailleurs, la durée nécessaire à la création des motifs de charges est beaucoup plus longue que la méthode d'e- $\mu$ CP. Elle est de l'ordre d'une trentaine de minutes, contre une dizaine de secondes par e- $\mu$ CP, puisqu'il faut augmenter la température pour pouvoir imprimer les motifs topographiques dans le polymère puis attendre le retour à température ambiante pour réaliser l'injection de charges.

### **i) Injection séquentielle de charges**

Les motifs de charges utilisés dans un protocole de nanoxérographie peuvent être générés de manière séquentielle selon différentes approches qui ont donné lieu à de nombreux travaux de recherche. Quelques travaux principalement menés par Fudouzi *et al.*<sup>79</sup> Shahmoon *et al.*<sup>80</sup> et Kolíbal *et al.*<sup>81</sup> ont consisté à créer ces motifs de charges par faisceaux d'ions ou d'électrons focalisés. Les porteurs de charges sont directement injectés dans un film de polymère.

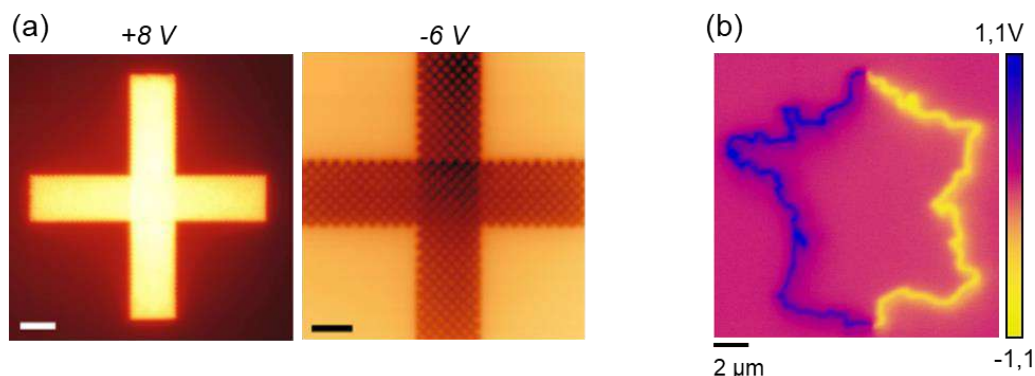
Cette technique offre une grande flexibilité sur la géométrie des motifs de charges créés qui est parfaitement modulable, en revanche les injections de charges doivent se faire sous vide ce qui est particulièrement contraignant. De plus, seuls des motifs de charges de même signe peuvent être générés sur le substrat et le potentiel de surface des motifs reste limité, moins de 500mV dans les travaux réalisés par Kolíbal *et al.*<sup>81</sup> suite à des injections par faisceaux d'ions Ga<sup>+</sup> focalisés. Le temps de réalisation des motifs est important et dépendant de leur dimension, plus ils seront grands plus la durée d'injection sera importante.

Une autre méthode d'injection de charges séquentielle a été utilisée pour réaliser des assemblages de NPs sur des surfaces solides à partir des années 2000, au cours des travaux de doctorat de Patrick Mesquida.<sup>82</sup> Il s'agit de l'injection de charges par polarisation d'une pointe AFM, appelée injection par AFM. Cette technique est utilisée et développée au sein de notre équipe depuis 2008 et a été mise en œuvre pour l'assemblage de NPs dans le cadre de deux doctorats entre 2008 et 2014. Elle consiste à appliquer des impulsions de tension entre une pointe AFM conductrice et le substrat électret capable de stocker les charges électriques au cours du déplacement de la pointe au-dessus de celui-ci.

Cette méthode d'injection de charges permet de créer des motifs de géométries complexes et parfaitement contrôlées via la flexibilité de déplacement de la pointe AFM. L'utilisation d'impulsions de tension entre la pointe et le substrat donne naissance à des points de charges de proche en proche qui définissent le motif final : la surface de recouvrement des points de charges donne la géométrie, leur densité détermine le potentiel de surface total du motif. En rapprochant suffisamment ces points et en prenant en compte l'étalement des charges en surface du substrat, il est possible de créer des motifs de charges continus.<sup>83,84</sup> Les paramètres de contrôle de l'injection sont la fréquence des impulsions de tension, la vitesse de déplacement de la pointe AFM et la tension de consigne appliquée.

Deux exemples de motifs de charges positifs et négatifs obtenus par Seeman *et al.*<sup>85</sup> sont présentés sur la Figure 1.23a. Ces motifs ont été créés par application d'impulsions de tension de +70 et -70V d'une durée de 1ms dans un film de PMMA d'environ 100nm d'épaisseur. Les potentiels de surface résultants à l'air sont de +8V et -6V respectivement. Ces valeurs de potentiels sont beaucoup plus importantes que celles qui ont pu être présentées avec les précédentes techniques d'injection de charges.

Par ailleurs cette technique permet de créer des motifs de charges binaires sur un même substrat en une seule séquence d'injection. Un exemple de réalisation effectuée dans l'équipe<sup>86</sup> est présenté sur la Figure 1.23b. Un motif de charges en forme de carte de France a été créé par application d'impulsions de tension de 1ms de +70V pour le côté gauche de la carte et de -70V pour le côté droit de la carte. Les potentiels de surface résultants sont de +800mV et de -600mV respectivement. Cet exemple démontre également la complexité des motifs de charges qu'il est possible de créer par injection AFM.



**Figure 1.23** Images de cartographie de potentiel de surface KFM (a) de deux motifs de charges en forme de croix, l'un positif avec un potentiel de surface de + 8V (gauche), l'autre négatif avec un potentiel de surface de - 6V (droite), l'échelle est de  $5\mu\text{m}$ . Adapté de <sup>85</sup> (b) d'un motif de charges binaire représentant la carte de France, chargé positivement à gauche, négativement à droite. Adapté de <sup>87</sup>

La technique d'injection par AFM offre donc de nombreuses perspectives de géométries de motifs, de forts potentiels de surfaces avec une très bonne reproductibilité et la possibilité de faire des motifs de charges binaires. En revanche, les dimensions des motifs de charges sont limitées par la capacité de déplacement de la pointe AFM soit une surface d'environ  $80 \times 80 - 100 \times 100 \mu\text{m}^2$ . Les temps de réalisation des motifs sont variables et peuvent durer plusieurs dizaines de minutes pour les motifs de plus grandes dimensions. Il est possible de répliquer les motifs en réalisant plusieurs séquences d'injection sur un même substrat cependant les durées de réalisation deviennent excessives.

### *1.3.2.b Les possibilités d'assemblages*

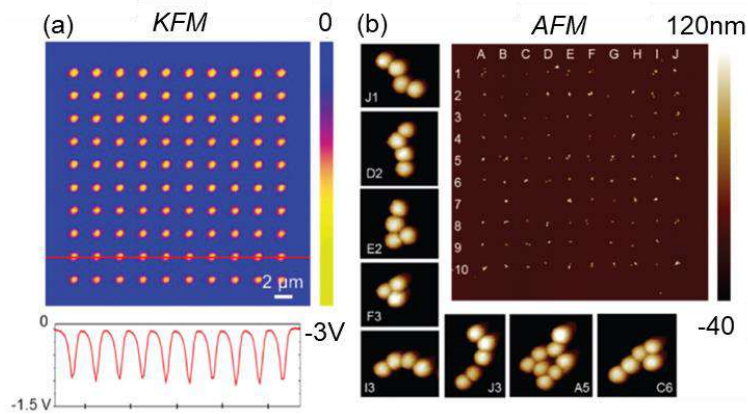
La section suivante présente les possibilités d'assemblages offertes par le procédé de nanoxérographie via l'utilisation des deux méthodes d'injection de charges qui seront mises en œuvre dans la suite de ces travaux, l'AFM et l'e- $\mu$ CP. Comme préalablement mentionné, après l'injection des motifs de charges dans le substrat, ce dernier est immergé dans la dispersion colloïdale pour une durée fixe au cours de l'étape de développement. Les assemblages sont caractérisés ensuite par diverses méthodes : optiques, topographiques, cristallographiques...

#### **i) Assemblage par forces électrophorétiques**

Le procédé de nanoxérographie permet de générer des motifs de charges positifs ou négatifs qui peuvent interagir avec des NPs chargées via la force électrophorétique introduite au §I.2.1. L'exploitation de la force électrophorétique au cours d'un procédé de nanoxérographie donne lieu à la formation d'assemblages monocouches en raison de la répulsion coulombienne entre les NPs en dispersion qui présentent toutes la même polarité de surface. Ces assemblages peuvent être composés de colloïdes de différentes compositions, organiques<sup>88</sup> ou métalliques<sup>89</sup> et de tailles variables de 5nm pour des NPs d'or<sup>90</sup> à plus de 300nm pour des NPs d'oxyde de silice.<sup>91</sup> Les paramètres de contrôle de l'assemblage sont les potentiels de surface des motifs de charges (polarités, amplitudes), la concentration de la dispersion colloïdale ou encore le temps de mise en contact du substrat chargé et de la dispersion colloïdale d'intérêt.

Selon la méthode d'injection de charges choisie, il sera possible de former des assemblages sur de grandes surfaces, de plusieurs centimètres carrés<sup>72</sup> ou de réaliser des assemblages fins et complexes sur des surfaces de moins de  $80 \times 80 \mu\text{m}^2$ . Des amas de quelques NPs seulement peuvent également être obtenus grâce à l'exploitation de la force électrophorétique, ce qui est particulièrement utile pour réaliser des études fondamentales des propriétés des NPs comme récemment montré dans l'équipe.<sup>92</sup> Ainsi, l'AFM a été mis à profit pour former des réseaux d'amas de trois à huit NPs d'or enrobées d'une coquille d'oxyde de silice elle-même recouverte de rhodamine. Ces assemblages de haute résolution avec un contrôle fin du positionnement de chaque amas ont permis de caractériser l'exaltation de luminescence de la rhodamine dans la configuration des NPs hybrides choisie avec un cœur plasmonique en or et un espaceur en silice.





**Figure 1.24** (a) Image de cartographie de potentiel de surface d'un réseau 10x10 de points de potentiel de surface de -1,15V (b) Images de topographie AFM du réseau d'amas de NPs Au@SiO<sub>2</sub>@Rhodamine d'environ 80nm de diamètre correspondant. Adapté de <sup>92</sup>

Par ailleurs, la technique de nanoxérogaphie permet également de réaliser des assemblages électrophorétiques de colloïdes anisotropes. Seemann *et al.*<sup>93</sup> ont par exemple assemblé des nanotubes de carbone présentant des ligands de surface négativement chargés sur des motifs de charges en forme de quadrillage positifs. En utilisant de faibles amplitudes de potentiels de surface (0,5V), les nanotubes de carbone ont pu être assemblés individuellement sur les motifs de charges avec une bonne sélectivité. L'alignement de telles structures sur des motifs de charges électrostatiques en surface d'un électret laisse envisager des caractérisations précises de leurs propriétés.

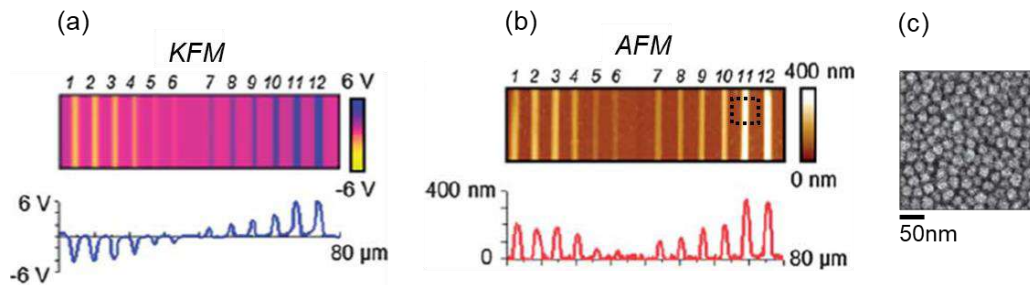
Peu de travaux ont été menés pour assembler des NPs colloïdales molles ou biologiques par nanoxérogaphie. Un seul exemple de réalisation a été effectué dans l'équipe<sup>94</sup> en assemblant dans un premier temps des chaînes polymériques de polyéthylèneimine (chargées positivement) sur des motifs de charges négatifs créés par AFM ou par e-μCP puis en les utilisant pour diriger l'assemblage de bactéries *Pseudomonas aeruginosa*. Ce procédé indirect a été nécessaire pour permettre le dépôt des bactéries qui n'était pas possible par le protocole de nanoxérogaphie usuel. L'utilisation des motifs de charges pour assembler les chaînes de PEI a été bénéfique pour limiter la quantité de polyelectrolyte déposée à une seule couche et pour fixer les chaînes même après immersion dans un solvant aqueux, leur re-dissolution étant toxique pour les bactéries. Ce procédé a permis d'éviter la dénaturation rapide des bactéries et de les étudier finement, il ne constitue cependant pas une méthode généralisable à d'autres NPs molles ou biologiques qui ont peu été considérées pour la réalisation d'assemblages par nanoxérogaphie.

## ii) Assemblage par forces diélectrophorétiques

Les motifs de charges créés au cours du protocole de nanoxérogaphie peuvent interagir avec des NPs non chargées mais polarisables via la force diélectrophorétique introduite au §I.2.1. A la différence des assemblages précédemment présentés, les NPs peuvent dans ce cas s'assembler sur des motifs de charges présentant des signes positifs ou négatifs sans contrainte de polarité.<sup>95</sup> De plus, elles ne se repoussent pas par répulsion coulombienne ce qui laisse envisager la réalisation d'assemblages en multicouches. Il a ainsi récemment été montré dans l'équipe que l'assemblage 3D est possible. Cependant un seul système a pu être étudié et utilisé

pour la création de tels assemblages, il s'agit des nanocristaux de  $\text{NaYF}_4$  dopés aux terres rares.<sup>96</sup> Les paramètres de contrôle des assemblages sont ici encore les potentiels de surface des motifs de charges, la concentration de la dispersion ainsi que le temps de mise en contact du substrat chargé et de la dispersion.

La Figure 1.25 présente des assemblages multicouches de NPs de  $\text{NaYF}_4$  dopées aux terres rares dont les épaisseurs ont été modulées en modifiant les amplitudes des potentiels de surface des motifs de charges créés par AFM.<sup>96</sup> Ces assemblages ont permis d'analyser les propriétés collectives des NPs colloïdales assemblées. Dans le cas présenté, les NPs de  $\text{NaYF}_4$  dopées sont luminescentes et il a été montré que le signal de luminescence émis par leurs assemblages 3D est d'autant plus intense que les épaisseurs assemblées sont importantes. La réalisation de ces assemblages et le contrôle sur leur épaisseur a donc permis de créer des étiquettes de marquage optique dont l'intensité de luminescence était contrôlée. De plus, l'utilisation d'une méthode d'injection de charges en parallèle a permis de former des assemblages en grandes quantités avec des propriétés de luminescence uniques pour des applications à visée industrielle.<sup>97</sup>



**Figure 1.25** (a) Image de cartographie de potentiel de surface par KFM d'un motif de charges obtenu par injection AFM sous des consignes de tension variables de -85 à +85V (b) Image de topographie AFM de l'assemblage de nanocristaux de  $\text{NaYF}_4$  dopés correspondants (c) Image de microscopie électronique à balayage de la partie de la ligne d'assemblage repérée en (b). Adapté de <sup>96</sup>

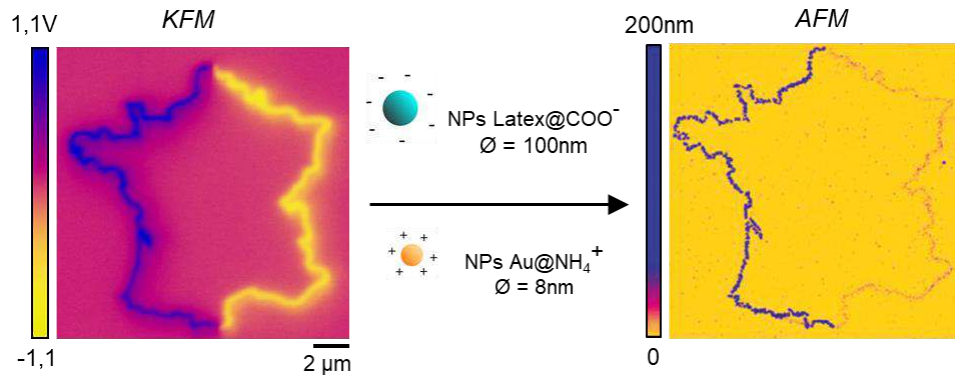
### iii) Assemblages binaires

Le procédé de nanoxérographie offre également la possibilité de faire des assemblages binaires de NPs colloïdales selon différentes approches à la suite de l'injection d'un motif de charges comportant une partie négative et une partie positive par AFM. Comme mentionné précédemment, seul l'AFM permet de former des motifs de charges binaires en une seule séquence d'injection de charges.

La première approche consiste à exploiter les forces électrophorétiques pour deux systèmes différents de NPs colloïdales chargées, présentant une polarité opposée. Ainsi le substrat comportant le motif de charges binaire est d'abord immergé dans la première dispersion colloïdale, où les NPs vont se déposer sélectivement sur la partie du motif qui les attire, puis dans la seconde où les NPs vont s'assembler sur l'autre partie du motif de charges. Cette méthode permet de former des assemblages composés de deux sortes de NPs qui peuvent présenter des compositions et des tailles différentes, la seule contrainte est que les deux systèmes soient chargés de manière opposée.

Un exemple de réalisation a été effectué dans l'équipe en utilisant le motif en forme de carte de France présenté à la Figure 1.21b. Ainsi, des NPs de latex de 100nm de diamètre, chargées

négativement, ont été assemblées sur une partie du motif au cours d'une première immersion du substrat chargé dans la dispersion les contenant. Puis des NPs d'or fonctionnalisées par un polymère cationique de 8nm de diamètre ont été assemblées sur l'autre partie du motif de charges par immersion successive dans un bain les contenant.<sup>86</sup> Ce procédé a permis de former un assemblage binaire de géométrie complexe avec une bonne sélectivité comme montré sur la Figure 1.26.

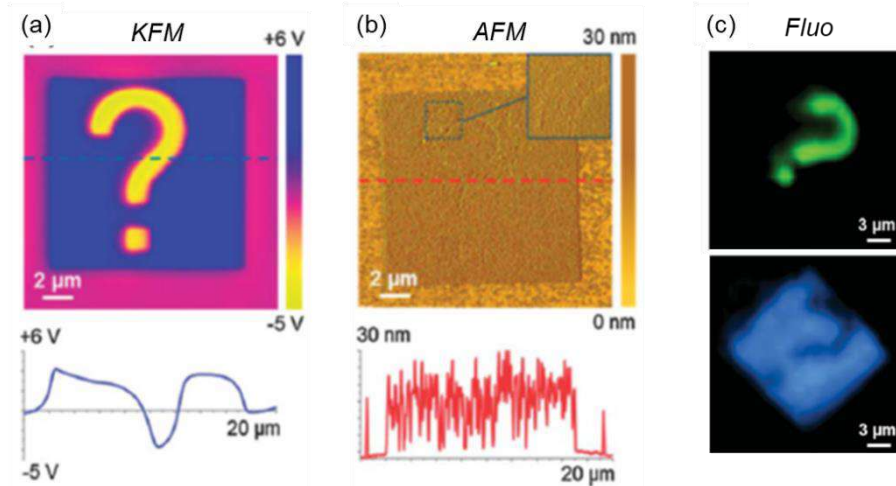


**Figure 1.26** Image de cartographie de potentiel de surface KFM d'un motif de charges binaire représentant la carte de France, chargé positivement à gauche, négativement à droite et image de topographie AFM de l'assemblage binaire correspondant, composé de NPs de latex chargées négativement et de NPs d'or chargées positivement. Adapté de <sup>86</sup>

La seconde approche utilisée pour réaliser des assemblages binaires consiste à exploiter les forces électrophorétiques et diélectrophorétiques séquentiellement pour deux types de NPs colloïdales différentes, les premières étant chargées, les autres étant neutres. Ainsi, le substrat présentant le motif de charge binaire est d'abord immergé dans la dispersion colloïdale où les NPs sont chargées, elles vont s'assembler sur la seule partie du motif de charges qui les attire par attraction coulombienne. Puis le substrat est plongé dans la dispersion contenant les NPs non chargées qui vont être attirées par les deux parties négatives et positives du motif de charges mais ne pourront se déposer que sur la partie non recouverte par les NPs chargées déjà déposées. Un exemple de réalisation a été effectué dans l'équipe sur un motif de charges présentant un point d'interrogation négativement chargé dans un carré positif.<sup>96</sup> Ainsi, des nanocristaux dérivés de NaYF<sub>4</sub> chargés positivement dans l'eau ont premièrement été assemblés par interactions électrophorétiques avec la partie du motif de charge en forme de point d'interrogation, négative. Des nanocristaux de NaYF<sub>4</sub> dopés aux terres rares non chargés dans l'hexane ont ensuite été assemblés sur le reste du motif en forme de carré, positif. Le point d'interrogation négatif étant recouvert par des NPs positivement chargées suite à l'immersion dans la première dispersion, il s'est trouvé écranté ce qui n'a pas permis le dépôt des nanocristaux neutres ensuite.

Puisque le point d'interrogation est imbriqué dans le carré, un assemblage monocouche homogène, de forme globale carrée, composé des deux types de NPs sélectivement déposées sur la partie du motif de charges leur correspondant a pu être obtenu en adaptant tous les paramètres d'assemblage. Il n'a donc pas été possible de distinguer topographiquement les NPs de même diamètre, en revanche, celles-ci présentaient des caractéristiques de photoluminescence différentes ce qui a permis de créer un marqueur sécurisé unique. La Figure 1.27 présente les résultats obtenus.





**Figure 1.27** (a) Image de cartographie de potentiel de surface KFM d'un motif de charges binaire représentant un point d'interrogation chargé négativement imbriqué dans un carré positif (b) Image de topographie AFM de l'assemblage binaire correspondant, composé de NPs de  $\text{NaYF}_4$  dopés aux terres rares chargées positivement et de NPs de  $\text{NaYF}_4$  dopés aux terres rares non chargées (c) Images de microscopie optique de fluorescence de l'assemblage sous différents filtres passants laissant observer les NPs chargées formant un point d'interrogation ou les NPs neutres formant un carré. Adapté de [96](#)

Il est important de noter que l'utilisation unique des forces diélectrophorétiques ne permet pas de réaliser des assemblages binaires de NPs colloïdales par AFM. En effet, dans ce cas les NPs neutres se déposent sur les deux parties, positive et négative, du motif de charges binaire utilisé. Par conséquent, à la suite d'une première immersion dans une des deux dispersions colloïdales, le motif de charges est entièrement recouvert de NPs, ce qui ne permet pas l'assemblage d'un autre type de NPs, ou donne sinon lieu à une répartition aléatoire des nouvelles NPs parmi celles déjà assemblées.

Par ailleurs, les deux approches présentées dans ce paragraphe fonctionnent mais nécessitent toujours de réaliser des immersions successives du substrat chargé dans les différentes dispersions colloïdales d'intérêt, ce qui demande du temps et entraîne des pertes de charges du motif entre la première et la seconde immersion.

---

## I.4 Conclusions

Après une présentation des NPs colloïdales et de leurs principales caractéristiques, ce chapitre a été dédié à l'analyse des différentes méthodes permettant leur assemblage dirigé par utilisation de la force électrique.

L'exploitation de cette force via une contribution électrophorétique ou diélectrophorétique permet de rompre l'équilibre des forces présentes dans une dispersion colloïdale et de diriger de manière contrôlée et sélective l'assemblage de NPs sur une surface. Deux catégories de méthodes ont été analysées : les assemblages découlant de l'application continue d'un champ électrique externe à la dispersion et ceux obtenus via la création de motifs chargés en surface du substrat.

Dans la première catégorie, ce sont les méthodes d'électrophorèse et de diélectrophorèse qui ont été étudiées, dans la seconde ce sont les techniques de dépôts d'espèces chimiques chargées et de nanoxérographie qui ont été abordées. Cette dernière qui consiste à piéger des NPs chargées ou polarisables sur des motifs de charges électrostatiques a été mise en œuvre dans la suite de ces travaux grâce à des injections de charges par AFM ou par e- $\mu$ CP.

Des critères considérés comme importants pour l'assemblage dirigé de NPs colloïdales ont été définis et évalués pour chacune des méthodes de sorte à comparer leurs capacités. Le Tableau 1.3 résume ces critères et nous permet de positionner la nanoxérographie, au moment du démarrage de ces travaux, par rapport aux autres techniques présentées dans ce chapitre.

Ainsi, en exploitant la complémentarité des techniques d'injections de charges par AFM et par e- $\mu$ CP, on constate que la nanoxérographie permet de réaliser des assemblages d'une large gamme de NPs colloïdales qui peuvent être soit chargées soit polarisables. De plus les possibilités offertes en termes de géométries et en dimensions des assemblages sont larges et non contraintes par la présence d'électrodes à la surface du substrat par exemple, à l'opposé des méthodes de diélectrophorèse ou d'électrophorèse. En choisissant judicieusement la méthode d'injection de charges, il est possible soit de travailler sur des surfaces de plusieurs centimètres carrés soit de réaliser des motifs de charges binaires. Par ailleurs, les assemblages sont rapidement formés lorsque l'e- $\mu$ CP est utilisé ce qui permet d'égaliser les capacités des méthodes d'électrophorèse et de diélectrophorèse sur ce point.

Finalement, la technique de nanoxérographie présente de nombreux avantages qui ont déjà été mis en œuvre pour réaliser des études fondamentales des propriétés de certaines NPs colloïdales ou pour développer des applications fonctionnelles dans le domaine de l'anti-contrefaçon par exemple. Cependant certains points, surlignés en rouge dans le Tableau 1.3 n'ont pas été abordés ou suffisamment approfondis ou encore constituent des limites de la technique. L'assemblage dirigé 3D de NPs notamment a récemment été découvert dans l'équipe et certaines interrogations le concernant restent à éclaircir : Est-il possible d'appliquer le procédé d'assemblage 3D à de nouvelles NPs ? Quels sont les mécanismes mis en jeu dans ces assemblages ? ... L'assemblage de particules de grandes dimensions représente quant à lui un verrou technologique de la technique qui est limitée à l'assemblage de particules de moins de 500nm de diamètre. Enfin, l'assemblage de NPs colloïdales molles ou présentant des propriétés biologiques n'a été abordé que ponctuellement et offre de nombreuses perspectives

d'applications. L'objectif des travaux présentés dans la suite de ce manuscrit est d'adresser ces trois points spécifiques.

	<i>DEP</i> <sup>(1)</sup>	<i>EP</i> <sup>(2)</sup>	<i>Films espèces chargées</i>	<i>Motifs espèces chargées</i>	<i>NanoX</i> <sup>(3)</sup> <i>AFM</i>	<i>NanoX</i> <i>e-μCP</i>
<b>Type de NP concernées</b>						
<i>Colloïdes mous ou biologiques</i>	Possible	Possible, rare	Oui	Oui	<b>Non</b>	<b>Rare</b>
<i>Taille maximale des NPs</i>	> 1μm	> 1μm	< 1μm	~ 1μm	<b>300nm</b>	<b>500nm</b>
<i>Etat de charge</i>	Polarisables	Chargées	Chargées	Chargées	Chargées ou polarisables	Chargées ou polarisables
<i>Morphologie</i>	Sphérique et anisotrope	Sphérique	Sphérique et anisotrope	Sphérique et anisotrope	Sphérique et anisotrope	Sphérique
<b>Type d'Assemblage</b>						
<i>Dimensions réseau de motifs</i>	> 10cm <sup>2</sup>	> 10cm <sup>2</sup>	> 10cm <sup>2</sup>	Réplication nécessaire en DPN	Réplication nécessaire	> 10cm <sup>2</sup>
<i>Dimensions d'un motif</i>	Très modulable	Très modulable	-	1*1-100*100μm <sup>2</sup>	1-80*80μm <sup>2</sup>	1*1μm <sup>2</sup> -1*1mm <sup>2</sup>
<i>Géométrie</i>	Contrainte par les électrodes	Contrainte par les électrodes	Films uniquement	Modulable	Très flexible	Modulable
<i>Vitesse de formation</i>	Rapide	Rapide	Lent Très lent pour 3D	Lent	Lent	Très rapide
<i>Epaisseur</i>	Multicouche	Multicouche rare (champ fort)	Multicouche en multi-étapes	Monocouche	<b>Multicouche pour un système</b>	<b>Multicouche pour un système</b>
<i>Stabilité / Irréversibilité</i>	Champ E externe nécessaire	Champ E externe nécessaire	Stable	Stable	Stable	Stable
<i>Binaire</i>	Oui (composition et taille)	Oui (taille)	Oui (composition et taille)	Rare	Oui (composition et taille)	Non

**Tableau 1.3** Résumé des possibilités offertes par les techniques d'assemblage dirigé de NPs colloïdale, via l'utilisation de la force électrique, présentées dans ce chapitre

(1) Assemblage par diélectrophorèse

(2) Assemblage par diélectrophorèse

(3) Assemblage par nanoxérogaphie

---

## I.5 Références

1. Dykman, L. A. & Khlebtsov, N. G. Gold Nanoparticles in Biology and Medicine: Recent Advances and Prospects. **3**, 22 (2011).
2. Karimi, M. *et al.* Temperature-responsive smart nanocarriers for delivery of therapeutic agents: applications and recent advances. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 21107–21133 (2016).
3. Nune, S. K. *et al.* Nanoparticles for biomedical imaging. *Expert Opin. Drug Deliv.* **6**, 1175–1194 (2009).
4. Maity, P., Debnath, T. & Ghosh, H. N. Ultrafast Charge Carrier Delocalization in CdSe/CdS Quasi-Type II and CdS/CdSe Inverted Type I Core–Shell: A Structural Analysis through Carrier-Quenching Study. *J. Phys. Chem. C* **119**, 26202–26211 (2015).
5. Sangeetha, N. M., Decorde, N., Viallet, B., Viau, G. & Rossier, L. Nanoparticle-Based Strain Gauges Fabricated by Convective Self Assembly: Strain Sensitivity and Hysteresis with Respect to Nanoparticle Sizes. *J. Phys. Chem. C* **117**, 1935–1940 (2013).
6. Koole, R., Groeneveld, E., Vanmaekelbergh, D., Meijerink, A. & de Mello Donegá, C. Size Effects on Semiconductor Nanoparticles. in *Nanoparticles* (ed. de Mello Donegá, C.) 13–51 (Springer Berlin Heidelberg, 2014).
7. Li, Y., Wu, Y. & Ong, B. S. Facile Synthesis of Silver Nanoparticles Useful for Fabrication of High-Conductivity Elements for Printed Electronics. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 3266–3267 (2005).
8. Jiménez-Pérez, Z. E. *et al.* Applications of Panax ginseng leaves-mediated gold nanoparticles in cosmetics relation to antioxidant, moisture retention, and whitening effect on B16BL6 cells. *J. Ginseng Res.* **42**, 327–333 (2018).
9. Grzelczak, M., Vermant, J., Furst, E. M. & Liz-Marzán, L. M. Directed Self-Assembly of Nanoparticles. *ACS Nano* **4**, 3591–3605 (2010).

- 
10. Cosgrove, T. *Colloid Science: Principles, Methods and Applications*. (John Wiley & Sons, 2010).
  11. Di Meglio, J.-M. D. Colloïdes et nanosciences. *Tech. Ing.* 19 (2007).
  12. Su, S. S. & Chang, I. Review of Production Routes of Nanomaterials. in *Commercialization of Nanotechnologies—A Case Study Approach* (eds. Brabazon, D. et al.) 15–29 (Springer International Publishing, 2018). doi:10.1007/978-3-319-56979-6\_2
  13. Domenech, B. *et al.* Bifunctional Polymer-Metal Nanocomposite Ion Exchange Materials. in *Ion Exchange Technologies* (ed. Kilislioglu, A.) (InTech, 2012). doi:10.5772/51579
  14. Anderson, R., Buscall, R., Eldridge, R., Mulvaney, P. & Scales, P. J. Ostwald ripening of comb polymer stabilised Ag salt nanoparticles. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **459**, 58–64 (2014).
  15. Mudunkotuwa, I. A. & Grassian, V. H. The devil is in the details (or the surface): impact of surface structure and surface energetics on understanding the behavior of nanomaterials in the environment. *J. Environ. Monit.* **13**, 1135 (2011).
  16. Wagener, P., Schwenke, A. & Barcikowski, S. How Citrate Ligands Affect Nanoparticle Adsorption to Microparticle Supports. *Langmuir* **28**, 6132–6140 (2012).
  17. Munro, A. M., Jen-LaPlante, I., Ng, M. S. & Ginger, D. S. Quantitative Study of the Effects of Surface Ligand Concentration on CdSe Nanocrystal Photoluminescence. *J. Phys. Chem. C* **111**, 6220–6227 (2007).
  18. Einstein, A. Investigations on the Theory of the Brownian Movement. *Courier Dover Publications* (1956).
  19. Li, Q., Jonas, U., Zhao, X. S. & Kappl, M. The forces at work in colloidal self-assembly: a review on fundamental interactions between colloidal particles. *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* **3**, 255–268 (2008).

- 
20. Noguera-Marín, D., Moraila-Martínez, C. L., Cabrerizo-Vílchez, M. & Rodríguez-Valverde, M. A. Impact of the collective diffusion of charged nanoparticles in the convective/capillary deposition directed by receding contact lines. *Eur. Phys. J. E* **39**, (2016).
  21. Moore, T. L. *et al.* Nanoparticle colloidal stability in cell culture media and impact on cellular interactions. *Chem. Soc. Rev.* **44**, 6287–6305 (2015).
  22. Lowry, G. V. *et al.* Guidance to improve the scientific value of zeta-potential measurements in nanoEHS. *Environ. Sci. Nano* **3**, 953–965 (2016).
  23. Polte, J. Fundamental growth principles of colloidal metal nanoparticles – a new perspective. *CrystEngComm* **17**, 6809–6830 (2015).
  24. Campos, A. F. C., Medeiros, W. C. de, Aquino, R. & Depeyrot, J. Surface Charge Density Determination in Water Based Magnetic Colloids: a Comparative Study. *Mater. Res.* **20**, 1729–1734 (2017).
  25. Ito, T., Sun, L. & Crooks, R. M. Simultaneous Determination of the Size and Surface Charge of Individual Nanoparticles Using a Carbon Nanotube-Based Coulter Counter. *Anal. Chem.* **75**, 2399–2406 (2003).
  26. Kumal, R. R., Karam, T. E. & Haber, L. H. Determination of the Surface Charge Density of Colloidal Gold Nanoparticles Using Second Harmonic Generation. *J. Phys. Chem. C* **119**, 16200–16207 (2015).
  27. Kwaadgras, B. W., Verdult, M., Dijkstra, M. & van Roij, R. Polarizability and alignment of dielectric nanoparticles in an external electric field: Bowls, dumbbells, and cuboids. *J. Chem. Phys.* **135**, 134105 (2011).
  28. Hughes, M. P. AC electrokinetics: applications for nanotechnology. *Nanotechnology* **11**, 124–132 (2000).

- 
29. DePrince, A. E. & Hinde, R. J. Accurate Computation of Electric Field Enhancement Factors for Metallic Nanoparticles Using the Discrete Dipole Approximation. *Nanoscale Res. Lett.* **5**, 592–596 (2010).
  30. Marín-Suárez, M. *et al.* Electrophoretic deposition as a new approach to produce optical sensing films adaptable to microdevices. *Nanoscale* **6**, 263–271 (2014).
  31. Siavoshi, S. *et al.* Size-Selective Template-Assisted Electrophoretic Assembly of Nanoparticles for Biosensing Applications. *Langmuir* **27**, 7301–7306 (2011).
  32. Joung, Y. S. & Buie, C. R. Antiwetting Fabric Produced by a Combination of Layer-by-Layer Assembly and Electrophoretic Deposition of Hydrophobic Nanoparticles. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 20100–20110 (2015).
  33. Masitas, R. A., Allen, S. L. & Zamborini, F. P. Size-Dependent Electrophoretic Deposition of Catalytic Gold Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 15295–15298 (2016).
  34. Mohd Sharif, S., Abu Bakar, N. F. & Naim, M. N. Deposition of fine iron oxide particles in tap water using electrophoretic deposition (EPD) technique. *J. Water Process Eng.* **7**, 123–130 (2015).
  35. Ben-Yoav, H. *et al.* Signal amelioration of electrophoretically deposited whole-cell biosensors using external electric fields. *Electrochimica Acta* **56**, 9666–9672 (2011).
  36. Boccaccini, A. R., Keim, S., Ma, R., Li, Y. & Zhitomirsky, I. Electrophoretic deposition of biomaterials. *J. R. Soc. Interface* **7**, S581–S613 (2010).
  37. Liu, J. *et al.* Electrophoretic deposition of fluorescent Cu and Au sheets for light-emitting diodes. *Nanoscale* **8**, 395–402 (2016).
  38. Qian, F. *et al.* On-Demand and Location Selective Particle Assembly via Electrophoretic Deposition for Fabricating Structures with Particle-to-Particle Precision. *Langmuir* **31**, 3563–3568 (2015).

- 
39. Ammam, M. Electrophoretic deposition under modulated electric fields: a review. *RSC Adv.* **2**, 7633 (2012).
  40. Velev, O. D. & Bhatt, K. H. On-chip micromanipulation and assembly of colloidal particles by electric fields. *Soft Matter* **2**, 738 (2006).
  41. Leiterer, C. *et al.* Dielectrophoretic positioning of single nanoparticles on atomic force microscope tips for tip-enhanced Raman spectroscopy: Nanoanalysis. *Electrophoresis* **36**, 1142–1148 (2015).
  42. Leiterer, C. *et al.* Assembling gold nanoparticle chains using an AC electrical field: Electrical detection of organic thiols. *Sens. Actuators B Chem.* **176**, 368–373 (2013).
  43. Raveendran, J., Wood, J. A. & Docoslis, A. Contact-Free Templating of 3-D Colloidal Structures Using Spatially Nonuniform AC Electric Fields. *Langmuir* **32**, 9619–9632 (2016).
  44. An, L., Cheam, D. D. & Friedrich, C. R. Controlled Dielectrophoretic Assembly of Multiwalled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. C* **113**, 37–39 (2009).
  45. Shields IV, C. W. *et al.* Field-directed assembly of patchy anisotropic microparticles with defined shape. *Soft Matter* **9**, 9219 (2013).
  46. Collet, M. *et al.* Large-Scale Assembly of Single Nanowires through Capillary-Assisted Dielectrophoresis. *Adv. Mater.* **27**, 1268–1273 (2015).
  47. Otto, S., Kaletta, U., Bier, F. F., Wenger, C. & Hölzel, R. Dielectrophoretic immobilisation of antibodies on microelectrode arrays. *Lab. Chip* **14**, 998 (2014).
  48. Peng, C., Thio, Y. S., Gerhardt, R. A., Ambaye, H. & Lauter, V. pH-Promoted Exponential Layer-by-Layer Assembly of Bicomponent Polyelectrolyte/Nanoparticle Multilayers. *Chem. Mater.* **23**, 4548–4556 (2011).



- 
49. Kim, J., Lee, S. W., Hammond, P. T. & Shao-Horn, Y. Electrostatic Layer-by-Layer Assembled Au Nanoparticle/MWNT Thin Films: Microstructure, Optical Property, and Electrocatalytic Activity for Methanol Oxidation. *Chem. Mater.* **21**, 2993–3001 (2009).
  50. Srivastava, S. & Kotov, N. A. Composite Layer-by-Layer (LBL) Assembly with Inorganic Nanoparticles and Nanowires. *Acc. Chem. Res.* **41**, 1831–1841 (2008).
  51. McClure, S. A. *et al.* Electrostatic Layer-by-Layer Assembly of CdSe Nanorod/Polymer Nanocomposite Thin Films. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2**, 219–229 (2010).
  52. Jang, J.-W., Smetana, A. & Stiles, P. Multi-ink pattern generation by dip-pen nanolithography. *Scanning* **32**, 24–29 (2010).
  53. Li, Y., Sun, H. & Chu, H. Controlled Preparation of Inorganic Nanostructures on Substrates by Dip-Pen Nanolithography. *Chem. - Asian J.* **5**, 980–990 (2010).
  54. Li, B. *et al.* Controlled Assembly of Gold Nanoparticles and Graphene Oxide Sheets on Dip Pen Nanolithography-Generated Templates. *Langmuir* **25**, 10455–10458 (2009).
  55. Haaheim, J. *et al.* Dip Pen Nanolithography (DPN): process and instrument performance with NanoInk's Nscriptor system. *Ultramicroscopy* **103**, 117–132 (2005).
  56. Liu, X., Fu, L., Hong, S., Dravid, V. P. & Mirkin, C. A. Arrays of Magnetic Nanoparticles Patterned via "Dip-Pen" Nanolithography. *Adv. Mater.* **14**, 231–234 (2002).
  57. Demers, L. M. & Mirkin, C. A. Combinatorial Templates Generated by Dip-Pen Nanolithography for the Formation of Two-Dimensional Particle Arrays. *Angew. Chem.* **113**, 3159–3161 (2001).
  58. Myung, S., Lee, M., Kim, G. T., Ha, J. S. & Hong, S. Large-Scale "Surface-Programmed Assembly" of Pristine Vanadium Oxide Nanowire-Based Devices. *Adv. Mater.* **17**, 2361–2364 (2005).
  59. Rao, S.G., Huang, L., Setyawan, W. & Hong, S. Large-scale assembly of carbon nanotubes. *Nature* **425**, 36 – 37 (2003).

- 
60. Zhang, H., Lee, K.-B., Li, Z. & Mirkin, C. A. Biofunctionalized nanoarrays of inorganic structures prepared by dip-pen nanolithography. *Nanotechnology* **14**, 1113–1117 (2003).
  61. Necedal, I., Espinosa, H. & Kim, K.-H. Ink Diffusion in Dip-Pen Nanolithography: A Study in the Development of Nano Fountain Probes. *Nanoscope* **2**, 105 (2005).
  62. Wu, B., Ho, A., Moldovan, N. & Espinosa, H. D. Direct Deposition and Assembly of Gold Colloidal Particles Using a Nanofountain Probe. *Langmuir* **23**, 9120–9123 (2007).
  63. Jing, G. *et al.* An alternative method for fabricating microcontact printing stamps. *Microelectron. Eng.* **86**, 2334–2341 (2009).
  64. Chen, T., Jordan, R. & Zauscher, S. Polymer brush patterning using self-assembled microsphere monolayers as microcontact printing stamps. *Soft Matter* **7**, 5532 (2011).
  65. Xu, H. & Huskens, J. Versatile Stamps in Microcontact Printing: Transferring Inks by Molecular Recognition and from Ink Reservoirs. *Chem. - Eur. J.* **16**, 2342–2348 (2010).
  66. Vinu kumar, A., Mayeswari, M., Akhila, A., Rubiya, R. & Sreekala. Benchtop Nanoscale Patterning using Soft Lithography for the Printing of DNA Molecules. *Int. J. Eng. Res. Technol.* **3**, 1540–1544 (2014).
  67. Wang, Z., Zhang, P., Kirkland, B., Liu, Y. & Guan, J. Microcontact printing of polyelectrolytes on PEG using an unmodified PDMS stamp for micropatterning nanoparticles, DNA, proteins and cells. *Soft Matter* **8**, 7630 (2012).
  68. Aizenberg, J., Braun, P. V. & Wiltzius, P. Patterned Colloidal Deposition Controlled by Electrostatic and Capillary Forces. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2997–3000 (2000).
  69. Stelling, C., Mark, A., Papastavrou, G. & Retsch, M. Showing particles their place: deterministic colloid immobilization by gold nanomeshes. *Nanoscale* **8**, 14556–14564 (2016).
  70. Sessler, G. M. Electrets: recent developments. *J. Electrostat.* **51**, 137–145 (2001).

- 
71. Jacobs, H. O. & Whitesides, G. M. Submicrometer patterning of charge in thin-film electrets. *Science* **291**, 1763–1766 (2001).
  72. Jacobs, H. O., Campbell, S. A. & Steward, M. G. Approaching Nanoxerography: The Use of Electrostatic Forces to Position Nanoparticles with 100 nm Scale Resolution. *Adv. Mater.* **14**, 1553–1557 (2002).
  73. Zhao, D., Duan, L., Xue, M., Ni, W. & Cao, T. Patterning of Electrostatic Charge on Electrets Using Hot Microcontact Printing. *Angew. Chem.* **121**, 6827–6831 (2009).
  74. Cole, J. J., Barry, C. R., Knuesel, R. J., Wang, X. & Jacobs, H. O. Nanocontact Electrification: Patterned Surface Charges Affecting Adhesion, Transfer, and Printing. *Langmuir* **27**, 7321–7329 (2011).
  75. Ma, X., Zhao, D., Xue, M., Wang, H. & Cao, T. Selective Discharge of Electrostatic Charges on Electrets Using a Patterned Hydrogel Stamp. *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 5537–5540 (2010).
  76. Ressier, L. & Palleau, E. Method of Topographical and Electrical Nanostructuring of a Thin Film of Electret Polymer and Thin Film of Electret Polymer Obtained. (2011).
  77. Ressier, L., Palleau, E. & Behar, S. Electrical nano-imprint lithography. *Nanotechnology* **23**, 255302 (2012).
  78. Diaz, R., Palleau, E., Poirot, D., Sangeetha, N. M. & Ressier, L. High-throughput fabrication of anti-counterfeiting colloid-based photoluminescent microtags using electrical nanoimprint lithography. *Nanotechnology* **25**, 345302 (2014).
  79. Fudouzi, H., Kobayashi, M. & Shinya, N. Assembly of Microsized Colloidal Particles on Electrostatic Regions Patterned through Ion Beam Irradiation. *Langmuir* **18**, 7648–7652 (2002).
  80. Shahmoon, A. *et al.* Tunable nano devices fabricated by controlled deposition of gold nanoparticles via focused ion beam. *Microelectron. Eng.* **87**, 1363–1366 (2010).

- 
81. Kolíbal, M. *et al.* Guided Assembly of Gold Colloidal Nanoparticles on Silicon Substrates Prepatterned by Charged Particle Beams. *ACS Nano* **6**, 10098–10106 (2012).
  82. Mesquida, P. 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, 2002).
  83. Moutet, P. *et al.* Directed Assembly of Single Colloidal Gold Nanowires by AFM Nanoxerography. *Langmuir* **31**, 4106–4112 (2015).
  84. Ressier, L. & Le Nader, V. Electrostatic nanopatterning of PMMA by AFM charge writing for directed nano-assembly. *Nanotechnology* **19**, 135301 (2008).
  85. Seemann, L., Stemmer, A. & Naujoks, N. Selective deposition of functionalized nano-objects by nanoxerography. *Microelectron. Eng.* **84**, 1423–1426 (2007).
  86. Palleau, E., Sangeetha, N. M., Viau, G., Marty, J.-D. & Ressier, L. Coulomb Force Directed Single and Binary Assembly of Nanoparticles from Aqueous Dispersions by AFM Nanoxerography. *ACS Nano* **5**, 4228–4235 (2011).
  87. Palleau, E. & Ressier, L. Combinatorial Particle Patterning by Nanoxerography. *Adv. Funct. Mater.* 1801075 (2018). doi:10.1002/adfm.201801075
  88. Mesquida, P. & Stemmer, A. Attaching Silica Nanoparticles from Suspension onto Surface Charge Patterns Generated by a Conductive Atomic Force Microscope Tip. *Adv. Mater.* **13**, 1395–1398 (2001).
  89. Tzeng, S.-D., Lin, K.-J., Hu, J.-C., Chen, L.-J. & Gwo, S. Templated Self-Assembly of Colloidal Nanoparticles Controlled by Electrostatic Nanopatterning on a Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si Electret. *Adv. Mater.* **18**, 1147–1151 (2006).
  90. Seemann L., *Electrostatic field-directed assembly of particles and molecules from polar solution*. Thèse de doctorat en Sciences, Zurich, ETH, 2009.

- 
91. Naujoks, N. & Stemmer, A. Micro- and nanoxerography in liquids – controlling pattern definition. *Microelectron. Eng.* **78–79**, 331–337 (2005).
  92. Moutet, P. *et al.* Surface-enhanced spectroscopy on plasmonic oligomers assembled by AFM nanoxerography. *Nanoscale* **7**, 2009–2022 (2015).
  93. Seemann, L., Stemmer, A. & Naujoks, N. Local Surface Charges Direct the Deposition of Carbon Nanotubes and Fullerenes into Nanoscale Patterns. *Nano Lett.* **7**, 3007–3012 (2007).
  94. Jauvert, E., Palleau, E., Dague, E. & Ressier, L. Directed Assembly of Living *Pseudomonas aeruginosa* Bacteria on PEI Patterns Generated by Nanoxerography for Statistical AFM Bioexperiments. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 21230–21236 (2014).
  95. Palleau, E., Sangeetha, N. M. & Ressier, L. Quantification of the electrostatic forces involved in the directed assembly of colloidal nanoparticles by AFM nanoxerography. *Nanotechnology* **22**, 325603 (2011).
  96. Sangeetha, N. M. *et al.* 3D assembly of upconverting NaYF<sub>4</sub> nanocrystals by AFM nanoxerography: creation of anti-counterfeiting microtags. *Nanoscale* **5**, 9587 (2013).
  97. Moutet, P. Assemblage dirigé de nanoparticules colloïdales par nanoxérographie : développement et application à la réalisation de marquages sécurisés. (INSA de Toulouse, 2014).

# Chapitre II : Assemblage dirigé de nanoparticules colloïdales par nanoxérographie : Mise en place d'un protocole

<b>II.1 Le procédé de nanoxérographie .....</b>	<b>61</b>
<b>II.2 Injection de charges par AFM.....</b>	<b>64</b>
II.2.1 Le microscope à force atomique .....	64
II.2.1.a Principe .....	64
II.2.1.b Mode tapping.....	64
II.2.1.c Protocole d'injection de charges par AFM .....	66
II.2.1.d Caractérisation des motifs de charges par AM-KFM .....	69
II.2.2 Contrôle des potentiels de surface des motifs de charges .....	73
II.2.2.a Effet de l'amplitude de la tension de consigne .....	73
II.2.2.b Effet de la forme et de la taille des motifs de charges .....	74
II.2.2.c Effet de l'épaisseur de PMMA .....	75
II.2.3 La rétention de charges injectées par AFM .....	76
II.2.3.a Temps de rétention de charges à l'air .....	76
II.2.3.b Effet d'une immersion dans un solvant.....	82
II.2.4 Caractéristiques des motifs de charges générés par AFM .....	83
II.2.4.a Résolution .....	83
II.2.4.b Motifs binaires.....	85
<b>II.3 Injection de charges par e-<math>\mu</math>CP .....</b>	<b>87</b>
II.3.1 Protocole d'injection de charges par e- $\mu$ CP .....	87
II.3.2 Réalisation de timbres en PDMS .....	88
II.3.3 Contrôle de l'amplitude des charges injectées par e- $\mu$ CP .....	91
II.3.3.a Effet de l'amplitude de la tension de consigne .....	91
II.3.3.b Effet du temps d'application de la tension de consigne.....	93
II.3.4 La rétention de charges injectées par e- $\mu$ CP .....	94
II.3.4.a Temps de rétention de charges à l'air .....	94
II.3.4.b Temps de rétention de charges après immersion dans un solvant.....	95
II.3.5 Caractéristiques des motifs de charges injectés par E- $\mu$ CP.....	96
II.3.5.a Résolution .....	96
II.3.5.b Signe de charges.....	97
<b>II.4 L'étape de développement .....</b>	<b>98</b>
II.4.1 Le piégeage de nanoparticules.....	98
II.4.2 Les étapes du développement .....	99
II.4.2.a Mise en contact avec la dispersion colloïdale .....	99
II.4.2.b Les étapes supplémentaires éventuelles.....	102
II.4.2.c Le séchage.....	103

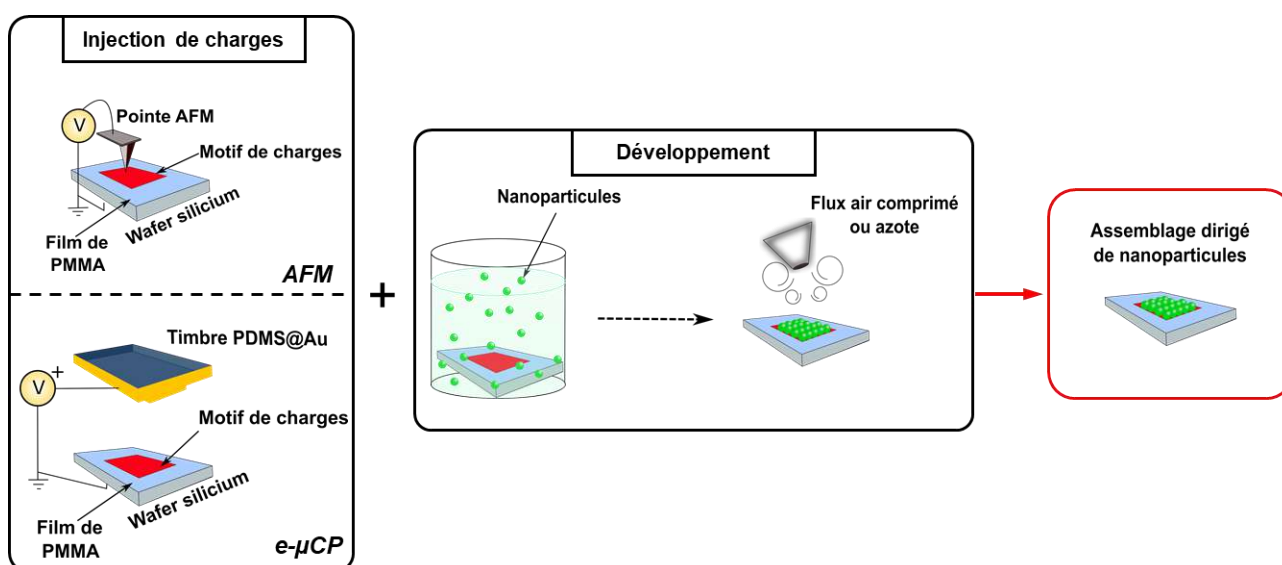
<i>II.4.2.d Le développement pour les assemblages binaires</i> .....	104
II.4.3 La caractérisation topographique des assemblages .....	105
<b>II.5 Conclusions</b> .....	<b>108</b>
<b>II.6 Références</b> .....	<b>110</b>



La technique de nanoxérographie permettant d'assembler des nanoparticules, chargées ou polarisables, sur des motifs de charges électrostatiques a été utilisée pour réaliser l'ensemble des travaux de recherche exposés dans ce manuscrit. Ce chapitre a pour but de présenter les protocoles associés à cette technique, qui ont été mis en œuvre par la suite. Après une rapide description des deux grandes étapes du procédé de nanoxérographie – l'injection de charges dans un substrat et le développement du substrat chargé dans une dispersion colloïdale – les deux techniques d'injection de charges sélectionnées pour ces travaux sont introduites. La première, développée depuis une dizaine d'années dans l'équipe consiste à polariser une pointe de microscope à force atomique pour créer des motifs de charges dans un substrat par déplacement de la pointe au-dessus de celui-ci. La seconde, récemment exploitée dans l'équipe met en œuvre un timbre conducteur microstructuré qui est polarisé au contact du substrat de sorte à former des réseaux de motifs de charges de grandes dimensions. La complémentarité des deux méthodes est analysée via l'étude de leurs capacités et limitations respectives. Cette étude permettra de sélectionner l'une ou l'autre des deux techniques dans les prochains chapitres pour adresser judicieusement des problématiques différentes. L'étape de développement, elle-même composée de diverses sous-étapes, est finalement détaillée.

## II.1 Le procédé de nanoxérographie

Le protocole d'assemblage de nanoparticules par nanoxérographie nécessite deux étapes, l'injection de charges électriques dans un film de polymère électret comme détaillé ci-après, et le développement qui consiste en la mise en contact des motifs de charges avec la dispersion colloïdale étudiée. Dans le cadre de ces travaux, les injections de charges ont été réalisées à l'aide de deux techniques complémentaires, par utilisation d'un microscope à force atomique (AFM) pour des injections de charges séquentielles, et par microcontact printing électrique (e- $\mu$ CP) pour des injections de charges parallèles. Une représentation schématique du procédé d'assemblage dirigé par nanoxérographie, détaillant les deux techniques d'injections utilisées dans la suite et l'étape de développement, est donnée sur la Figure 2.1.



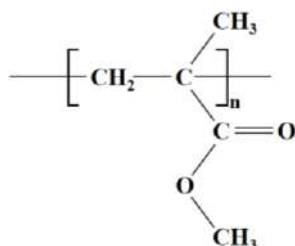
**Figure 2.1** Représentation schématique du procédé d'assemblage de nanoparticules par nanoxérographie avec injection de charges par microscopie à force atomique (AFM) ou microcontact printing électrique (e- $\mu$ CP).

- Le film de PolyMéthylMéthAcrylate : un électret

Les motifs de charges réalisés dans un protocole de nanoxérographie doivent servir de pièges électrostatiques pour des nanoparticules chargées ou polarisables. Le substrat choisi a donc un rôle essentiel, il doit permettre l'injection de charges électriques et être capable de les stocker sur une période suffisamment longue pour pouvoir former des assemblages électrostatiques de nanoparticules.

Dans le cadre de ces travaux, le substrat est composé d'un film de polymère, le PolyMéthylMéthAcrylate (PMMA) qui joue le rôle d'électret, lui-même déposé par enduction centrifuge sur un wafer de Silicium (Si) dopé P qui sert de contre-électrode au cours de l'injection de charges. Un électret tel que défini par Sessler<sup>1</sup> est un matériau diélectrique présentant une charge électrique quasi-permanente. La charge électrique est ainsi associée à une constante de temps de vie bien plus grande que la durée d'étude du matériau. Différentes études<sup>2,3</sup> ont mis en évidence les propriétés de rétention de charges du PMMA. Il appartient à la catégorie des électrets à « charges réelles » en comparaison aux électrets piezo- ou ferroélectriques.<sup>4</sup> Ces charges sont générées par transfert de porteurs de charges (électrons, trous) depuis une surface conductrice (électrode utilisée pour faire l'injection de charges) vers le film de PMMA, elles sont de la même polarité que l'électrode. Les charges peuvent être stockées en surface ou dans le volume du film de polymère. Leur origine peut être considérée comme ionique ou électronique. Dans le cadre de ces travaux nous considérerons que les deux mécanismes sont possibles. Lorsque qu'une origine majoritairement électronique des charges est supposée, ces dernières sont stockées dans des pièges présents entre la bande de valence et la bande de conduction du matériau.<sup>5,6</sup> L'existence de ces pièges est liée à la présence d'impuretés ou d'irrégularités dans les chaînes polymériques ou d'imperfections cristallines dans le film de PMMA. Lorsque l'origine des charges est supposée ionique, comme proposé par McCarty et Whitesides<sup>7</sup> ou Knorr *et al.*<sup>8</sup> et précédemment supposé dans l'équipe,<sup>9</sup> ce sont des ions qui sont transférés vers la surface du substrat ou son volume. Les ions hydroxydes notamment présents dans le film d'eau en surface du polymère favorisent l'accumulation de charges, majoritairement négatives.

La structure chimique du monomère constituant les chaînes de polymère du PMMA est présentée sur la Figure 2.2. Elle met en évidence la présence de groupements ester COOCH<sub>3</sub> possédant une certaine affinité avec des molécules d'eau ce qui rend le PMMA légèrement hydrophile. Des analyses ont en effet montré que l'angle de contact d'une goutte d'eau déposée sur un film de PMMA se situe autour de 70°,<sup>10</sup> un substrat étant considéré hydrophobe pour des angles de contact supérieurs à 90°.



**Figure 2.2** Représentation de la structure chimique du PMMA.

Le PMMA, connu sous le nom commercial de Plexiglas<sup>®</sup>, peut se présenter dans le commerce sous diverses formes (poudres, pastilles, plaques ou blocs, etc...). Dans le cadre des études présentées dans la suite, une poudre de poids moléculaire de 996 000 a été diluée dans le solvant

MethylIsoButylKetone (MIBK) à une concentration de travail de  $20\text{g.L}^{-1}$  sauf cas particulier précisé. Des films de 100 à 300nm d'épaisseur ont ainsi été obtenus par enduction centrifuge sur des wafers de Si dopés P à un taux de  $10^{16}$  atomes. $\text{cm}^{-3}$ . Des analyses précédemment réalisées dans l'équipe<sup>9</sup> ont montré que le wafer choisi comme support du film de PMMA est suffisamment conducteur pour permettre l'injection de charges électriques. En effet, le passage d'un courant électrique est nécessaire entre la surface du film de PMMA, dans les zones où l'on souhaite injecter les motifs de charges, et c'est le wafer de Si qui sert de contre-électrode. Le dopage du wafer ainsi que l'épaisseur du film de PMMA peuvent faciliter ou rendre difficile le passage du courant électrique ce qui influence directement la quantité de charges injectées.

- L'injection de charges dans le film de PMMA

Dans le cadre de ces travaux, les charges électrostatiques sont injectées dans le film de PMMA, soit par polarisation d'une pointe de microscope à force atomique soit par polarisation d'un timbre conducteur topographiquement structuré. Dans le cas d'une injection par AFM, des impulsions de tension sont appliquées entre la pointe conductrice et l'électret de sorte à injecter des charges séquentiellement sous forme de motifs plus ou moins complexes. La géométrie des motifs est modulable et contrôlée par déplacement de la pointe au-dessus du film électret.

Dans le cas d'injections par e- $\mu$ CP, les timbres utilisés sont composés de PolyDiméthylSiloxane (PDMS) présentant les motifs topographiques à leur surface obtenus grâce à des techniques de photolithographie UV par masquage ou écriture laser. Leurs faces topographiées sont ensuite rendues conductrices par dépôt d'une fine couche d'or. Une tension de consigne continue est finalement appliquée entre le timbre en PDMS conducteur et la contre-électrode en silicium, composant le substrat, de sorte à injecter des charges en parallèle sous forme de motifs de géométries fixes.

La durée de l'étape d'injection de charges est dépendante de la technique utilisée et du type de motif de charges désiré. Les assemblages de nanoparticules présentés dans la suite ont en général été obtenus à la suite d'injections d'une durée de quelques minutes.

- Le développement

La seconde étape du procédé d'assemblage consiste en la mise en contact de la dispersion colloïdale étudiée avec les motifs de charges pour obtenir des assemblages sélectifs, de densités contrôlées. Le substrat chargé est initialement immergé dans un bain contenant la dispersion de nanoparticules (NPs). Ces dernières sont attirées par interactions électrostatiques vers les motifs en fonction de leur propre charge de surface et/ou de leur polarisabilité. Il est ensuite possible de réaliser différentes sous-étapes de développement en fonction des NPs étudiées et des applications visées. Une immersion du substrat dans des bains successifs contenant des solvants de polarités plus ou moins importantes permet d'améliorer la qualité de l'assemblage. Des immersions dans d'autres dispersions colloïdales donnent lieu à des assemblages de différentes nanoparticules sur un même substrat. Une sous-étape de lavage par immersion du substrat dans un bain de solvant pur peut également être effectuée afin d'améliorer la sélectivité de l'assemblage. Finalement un séchage est réalisé soit par évaporation naturelle du dernier solvant d'immersion soit par application d'un flux d'air comprimé.

La durée totale de l'étape de développement est typiquement de quelques minutes. Les assemblages de nanoparticules obtenus à la suite de ce développement peuvent être caractérisés par topographie AFM ou par diverses méthodes d'analyses optiques dépendantes des propriétés des nanoparticules telles que de l'imagerie de fluorescence.

## II.2 Injection de charges par AFM

### II.2.1 Le microscope à force atomique

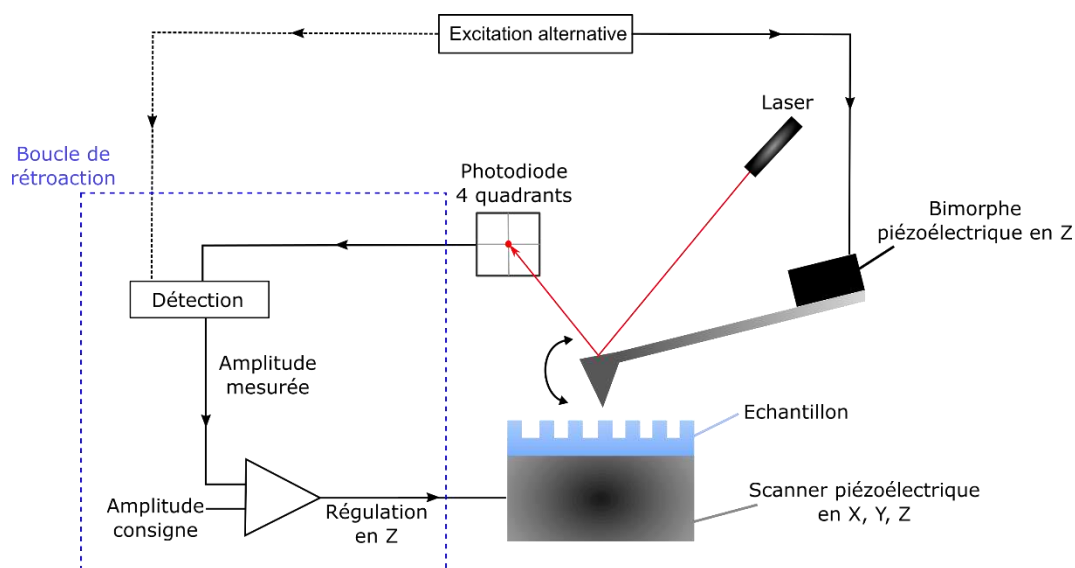
#### II.2.1.a Principe

Le microscope à force atomique permet d'obtenir des informations topographiques, électriques,<sup>11,12</sup> magnétiques<sup>13</sup> ou mécaniques<sup>14</sup> d'un échantillon grâce aux interactions entre sa pointe AFM de rayon de courbure nanométrique et la surface étudiée. Il peut être utilisé dans divers milieux liquides, gazeux ou sous vide. En plus de l'analyse des diverses propriétés d'un échantillon, il permet de réaliser des structurations topographiques de surface.<sup>15,16</sup>

Dans le cadre de ces travaux l'AFM a été utilisé pour trois fonctions différentes dans le protocole d'assemblage dirigé de colloïdes par nanoxérographie. En tant qu'outil lithographique premièrement pour faire de l'injection de charges en surface de substrats. Les motifs de charges générés pouvant être positifs ou négatifs. Il a ensuite été employé comme outil de caractérisation pour étudier les motifs de charges par cartographie de potentiel de surface, via le mode dérivé Kelvin Force Microscopy (KFM). Il a finalement été utilisé pour caractériser topographiquement les assemblages de nanoparticules formés sur les motifs de charges. Cette caractérisation topographique a majoritairement été réalisée à l'air en mode tapping. Des analyses en liquide en mode Peak Force<sup>®</sup> tapping ont été menées pour un système spécifique de colloïdes mous, elles sont détaillées dans le Chapitre V.

#### II.2.1.b Mode tapping

Une représentation schématique d'un AFM en mode tapping présentant une architecture du type du MultiMode<sup>®</sup> 8 est présentée sur la Figure 2.3.



**Figure 2.3** Représentation schématique simplifiée du fonctionnement d'un AFM de type MultiMode<sup>®</sup> 8 en mode tapping.

Une pointe AFM de rayon de courbure nanométrique, montée sur un bras de levier, interagit avec la surface scannée de l'échantillon d'intérêt. L'amplitude d'oscillation de la pointe est

mesurée à l'aide d'un faisceau laser focalisé à l'arrière du bras de levier, le déplacement du faisceau réfléchi étant relevé par un détecteur photodiode quatre quadrants.

Le bras de levier est excité de manière mécanique par un bimorphe piézoélectrique à une pulsation  $\omega$  proche de sa pulsation de résonance  $\omega_0$ . Une amplitude d'oscillation de consigne  $A_0$  (setpoint) de la pointe est fixée et est comparée à l'amplitude mesurée par le détecteur photodiode  $A_m$ . Un asservissement du scanner piézoélectrique en Z est réalisé via la boucle de rétroaction pour garder une amplitude d'oscillation de la pointe constante et suivre correctement la topographie de surface de l'échantillon.

Lorsque le bras de levier se trouve loin de la surface d'analyse, il n'est soumis qu'à des forces de frottements fluides de l'air qui l'entourent, on peut alors assimiler son mouvement à celui d'un oscillateur harmonique tel que :

$$m_0 \ddot{z} + c \dot{z} + k_0 z = F_{exc} \quad \text{Equation 2.1}$$

Avec  $m_0$  la masse de l'oscillateur,  $k_0$  sa constante de raideur,  $c$  le coefficient associé à la force de frottements fluide et  $F_{exc}$  la force sinusoïdale due à l'excitation mécanique du bimorphe piézoélectrique en Z. Pour une excitation périodique proche de la pulsation de résonance la force d'excitation mécanique est telle que :

$$F_{exc} = F_0 \sin(\omega t) \quad \text{Equation 2.2}$$

L'oscillation résultante du bras de levier peut s'exprimer telle que :

$$z(t) = A \sin(\omega t - \varphi) \quad \text{Equation 2.3}$$

Avec  $A$  et  $\varphi$ , l'amplitude et la phase respectivement, dépendantes de la pulsation d'excitation mécanique  $\omega$ , qui s'expriment :

$$A = \frac{Y}{\sqrt{(\omega_0 - \omega)^2 + \frac{\omega_0 * \omega}{Q}}} \quad \text{Equation 2.4}$$

$$\varphi = \arctan \frac{\omega_0 * \omega * Q}{\omega_0^2 - \omega^2} \quad \text{Equation 2.5}$$

Avec  $\omega_0 = \sqrt{\frac{k_0}{m_0}}$  la pulsation de résonance du bras de levier et  $Q = \frac{\omega_0}{\beta}$  le facteur de qualité du bras de levier permettant de quantifier la perte d'énergie de l'oscillation.

Lorsque la pointe est suffisamment proche de la surface d'un échantillon, une force d'interaction pointe-échantillon doit être prise en compte dans l'Equation 2.1, elle dépend principalement de la distance pointe-échantillon. En considérant que les perturbations engendrées sur l'oscillateur harmonique précédemment modélisé sont de faibles amplitudes, on peut définir une nouvelle constante de raideur  $k_1$  et une nouvelle pulsation de résonance  $\omega_1$  telles que :<sup>3</sup>

$$k_1 = k_0 - \left( \frac{dF}{dz} \right)_{z_0} \quad \text{Equation 2.6}$$

$$\omega_1 \approx \omega_0 \left( 1 - \frac{1}{2k_0} \left( \frac{dF}{dz} \right)_{z_0} \right) \quad \text{Equation 2.7}$$

Un décalage de la résonance se produit alors en fonction du caractère attractif ou répulsif de l'interaction pointe-échantillon. La pulsation de résonance du bras de levier est abaissée lorsque l'interaction est attractive soit  $\left( \frac{dF}{dz} \right)_{z_0} > 0$  et elle augmente lorsque l'interaction est répulsive soit  $\left( \frac{dF}{dz} \right)_{z_0} < 0$ . L'amplitude d'oscillation associée est en moyenne 5 à 10% plus faible que l'amplitude à la résonance du système. En pratique, on observe dans la majorité des cas une interaction légèrement répulsive entre la pointe et l'échantillon analysé, on fixe donc une fréquence de travail légèrement plus faible que la fréquence de résonance du système. On peut ainsi compenser le décalage en fréquence induit par la répulsion et être au plus proche de la fréquence de résonance du système.

Toute force qui agit sur la pointe au cours de son déplacement au-dessus de l'échantillon fixe (ou du déplacement de l'échantillon en-dessous de la pointe fixe en fonction de l'architecture du microscope) va engendrer une modification de l'amplitude d'oscillation, la fréquence étant fixée. Cette modification est quantifiée par le détecteur photodiode quatre quadrants suite au déplacement du faisceau laser réfléchi par le bras de levier (Figure 2.3). La boucle de rétro-action permet d'ajuster la distance pointe-échantillon à l'aide du scanner piézoélectrique X, Y, Z, de sorte à maintenir une amplitude d'oscillation constante correspondant au setpoint (amplitude de consigne) fixée par l'utilisateur. L'image topographique finalement obtenue résulte de l'association de la distance pointe-échantillon ajustée à chaque position X, Y de l'échantillon.

### *II.2.1.c Protocole d'injection de charges par AFM*

Toutes les injections de charges réalisées par AFM dans ce manuscrit ont été obtenues en mode tapping avec une réduction de 80% du setpoint (correspondant à une amplitude d'oscillations de la pointe de 3-5nm dans les conditions de travail), par applications d'impulsions de tension entre une pointe AFM conductrice et le film de PMMA de 100 à 300nm d'épaisseur qui sert d'électret. Le choix de ce mode d'injection est explicité ci-dessous. Deux microscopes à force atomique ont été utilisés de manière complémentaire, un Multimode<sup>®</sup> 8 et un Dimension Icon<sup>®</sup>, leurs capacités d'imagerie topographiques différentes sont abordées au cours du §II.4.4. Le Dimension Icon<sup>®</sup> est muni d'un système de rétro-action « close-loop » en X, Y qui corrige les dérives du scanner piézoélectrique au cours du déplacement de la pointe au-dessus du substrat, il a donc permis la réalisation de motifs de charges de géométries complexes. Un ensemble de programmes a été élaboré dans l'équipe afin de convertir toute image vectorisée en motif de charges et ce via la commande précise des trajectoires de la pointe AFM polarisée.



### **i) Choix des pointes pour l'injection de charges**

Les pointes utilisées étaient de type Arrow<sup>TM</sup> NCR faites de silicium, dopées  $N 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , de fréquence de résonance autour de 285kHz, et de constante de raideur de 42N/m. Les motifs de charges ont été caractérisés par cartographie de potentiel de surface en mode KFM directement après leur injection comme détaillé dans le paragraphe suivant. Afin d'avoir une caractérisation des motifs de charges rapide et facile à mettre en œuvre, il était préférable de ne pas changer de pointe entre la phase d'injection de charges et l'imagerie KFM. Les pointes sélectionnées devaient donc constituer un bon compromis pour ces deux étapes. Or les pointes de type Arrow<sup>TM</sup> NCR sont fortement dopées mais ne présentent pas de revêtement de surface, alors que les pointes KFM classiques sont généralement rendues conductrices par un revêtement de platine iridium sur toute leur surface. Il a été montré que cette couche d'alliage peut se détériorer au cours de l'imagerie de potentiel de surface<sup>17</sup> ou de l'injection ce qui entraîne des problèmes de résolution des motifs de charges, de reproductibilité et de fiabilité des caractérisations ensuite. Les pointes de type Arrow<sup>TM</sup> NCR présentent une moins bonne sensibilité que les pointes KFM usuelles, plus souples et de fréquence de résonance autour de 90kHz, mais elles permettent de réaliser une centaine d'injections de charges suivies de leur caractérisation par KFM avec une bonne reproductibilité et peu d'endommagement de la pointe.

### **ii) Réduction du setpoint**

Le mode tapping a été sélectionné pour réaliser les injections de charges pour limiter le temps de contact entre la pointe et le substrat ce qui limite leur endommagement respectif, et pour faciliter ensuite la réalisation des caractérisations de potentiel de surface en mode AM-KFM, dérivé du mode tapping et explicité plus loin dans cette section.

Une réduction du setpoint de 80% a été réalisée avec les pointes Arrow sélectionnées de fréquence de résonance de 285kHz lors de l'injection de charges en mode tapping. Elle permet de maintenir une distance pointe-échantillon à peu près constante quelles que soient les amplitudes de tension appliquées entre la pointe et le substrat comme montré précédemment dans l'équipe.<sup>2</sup> En particulier, la réduction du setpoint avant l'injection de charges évite la contribution trop importante du scanner piézoélectrique en Z. Celui-ci cherche à compenser l'attraction de la pointe par la surface de l'échantillon sous l'impulsion de tension en l'éloignant de l'échantillon. Il a ainsi été mis en évidence que des déplacements en Z de la pointe aussi importants que 45 et 55nm se produisent sous des impulsions de tension de 30 et 70V respectivement lorsqu'aucune réduction de setpoint n'est effectuée. Alors que ces mêmes déplacements se réduisent à 3,5 et 5nm respectivement lorsqu'une réduction de 80% du setpoint est employée.<sup>2</sup>

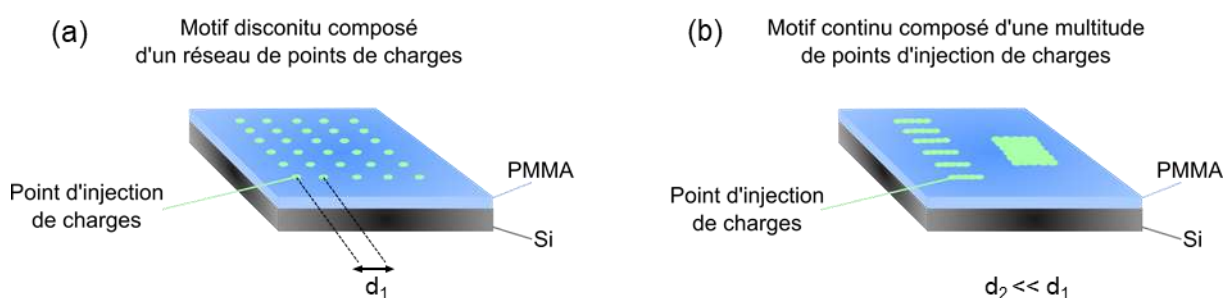
Afin de disposer de conditions d'injection comparables pour des amplitudes de tensions de consigne différentes, il est donc préférable d'utiliser une réduction du setpoint

### **iii) Impulsions de tension en mode tapping**

L'utilisation d'impulsions de tension pour l'injection de charges dans le film électret permet d'éviter un endommagement de celui-ci. En effet, lorsque des tensions sont appliquées en continu, des échauffements localisés se produisent à la surface du PMMA, ce qui génère des phénomènes de claquage. Ce phénomène découle de l'application d'un champ électrique trop intense, appelé champ de claquage, sur un matériau diélectrique qui se dégrade physiquement de manière irréversible et devient conducteur. Dans le cas du PMMA, le champ de claquage se situe autour de  $20 \text{ MV} \cdot \text{m}^{-1}$ .<sup>18</sup>

Les impulsions de tensions utilisées pour l'injection par AFM génèrent des points de charges à la surface du substrat. Par conséquent, la géométrie du motif de charges finalement formé est dépendante du recouvrement surfacique des points de charges qui est contrôlé par le déplacement de la pointe AFM. Le potentiel de surface du motif de charges est lui déterminé par la densité de points de charges, notamment dépendante du pas d'espace entre deux points voisins et de l'amplitude de la tension appliquée. Le pas d'espace «  $d$  » varie avec la vitesse de déplacement de la pointe AFM et la fréquence des impulsions de tension. Pour une fréquence fixée, plus le déplacement de la pointe sera lent, plus  $d$  sera faible.

En choisissant un pas d'espace suffisamment faible et en prenant en compte l'étalement des charges à la surface du substrat, il est possible de former des motifs de charges continus composés d'une multitude de points de charges.<sup>19,20</sup> La Figure 2.4 présente schématiquement deux exemples de motifs de charges obtenus par applications d'impulsions de tension AFM avec des pas d'espace  $d_1$  et  $d_2$  différents.



**Figure 2.4** Schémas de principe de l'injection de charges par impulsion de tension via une pointe AFM (a) obtention d'un motif de charges discontinu : un réseau de points de charges (b) obtention de motifs de charges continus avec un pas d'espace entre deux points de charges voisins plus faible que dans le cas (a).

Les impulsions de tension appliquées dans la suite de ces travaux ont toujours été de 1ms à une fréquence de 50Hz avec un déplacement continu de la pointe en mode tapping à une vitesse standard de  $10\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  ce qui prévient de toutes détériorations de surface. Ces conditions fixent le pas d'espace des points de charges générés par les impulsions de tension à 200nm, ce qui permet de former des motifs de charges continus. L'amplitude de tension des impulsions a été ajustée en fonction des potentiels de surface nécessaires aux divers assemblages réalisés. Toutes les injections ont été faites dans des conditions d'humidité et de température ambiantes (40%  $\text{H}_2\text{O}$ , 21°C).

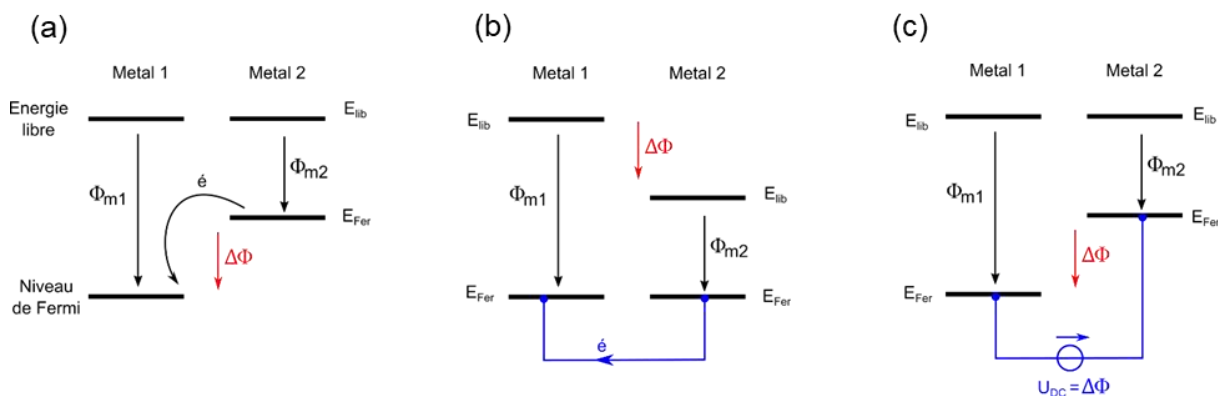
Les durées nécessaires à l'injection des charges par AFM sont dépendantes de la géométrie des motifs et de leur dimension. Dans le cadre de ces travaux, elles sont comprises entre quelques dizaines de secondes pour des motifs de lignes simples à une vingtaine de minutes pour les motifs plus complexes.



### II.2.1.d Caractérisation des motifs de charges par AM-KFM

Les injections de charges réalisées pour ces travaux de recherche ont été réalisées par AFM comme présenté au paragraphe précédent ou par e- $\mu$ CP comme détaillé dans le §II.3. Dans les deux cas, l'AFM est utilisé ensuite selon un mode Kelvin Force Microscopie (KFM) pour caractériser les motifs de charges obtenus dans le film de PMMA directement après leur injection.

Le mode KFM a été développé par Nonnenmacher<sup>21</sup> dans les années 90. Il permet de faire de la cartographie de potentiels de surface pour divers matériaux<sup>22</sup> afin par exemple de déterminer les travaux de sorties de différentes électrodes,<sup>23</sup> d'évaluer le caractère acide ou basique d'une surface solide en fonction du taux d'humidité ambiant,<sup>24</sup> ou encore de mettre en avant les propriétés photo-catalytiques de nano-objets. Le principe de la mesure KFM repose sur le phénomène de transfert de charges mis en évidence par Kelvin<sup>25</sup> à la fin du 19<sup>ème</sup> siècle entre deux disques de zinc et de cuivre. En annulant la différence de potentiel présente entre les deux métaux, il était capable de mesurer la différence entre les travaux de sortie électroniques de ces composés. Le travail de sortie d'un métal correspondant à l'énergie nécessaire pour arracher un électron du niveau de Fermi et en faire un électron libre. Ainsi lorsque deux composés métalliques différents sont électriquement reliés, les électrons vont se déplacer du métal présentant le travail de sortie le plus faible vers celui qui possède le travail de sortie le plus grand pour minimiser leur propre énergie. Une représentation schématique est donnée sur la Figure 2.5. Ce phénomène génère une différence de potentiel entre les deux métaux, directement proportionnelle à la différence de leurs travaux de sortie. Finalement si l'on connaît le travail de sortie de l'un des deux composés, il est possible d'en déduire celui de l'autre.



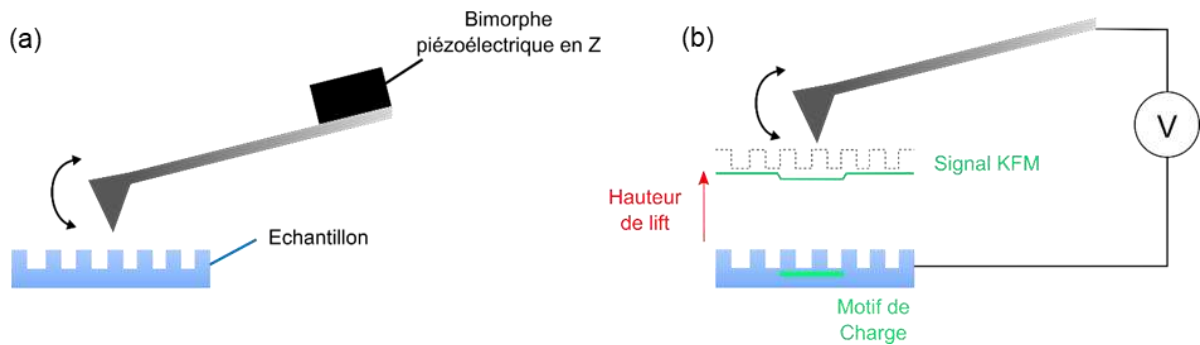
**Figure 2.5** Schémas de principe du transfert d'électrons entre les niveaux d'énergie de deux métaux (a) sans contact (b) contactés électriquement (c) contactés électriquement et soumis à la tension  $U_{DC} = \Delta\Phi$  pour annuler la différence de leurs travaux de sortie.

Différents modes d'imagerie KFM existent :<sup>26</sup> par modulation d'amplitude (AM-KFM) dérivé du mode tapping, par modulation de fréquence (FM-KFM) lui aussi dérivé du mode tapping, via le mode « high voltage » (KFM-HV) et via le mode Peak Force<sup>®</sup> KFM (PF-KFM), dérivé du mode Peak Force<sup>®</sup> tapping. Ce dernier n'a pas été sélectionné dans ces travaux puisque les injections de charges sont faites en tapping et qu'il est plus simple de conserver le même mode entre les injections et la caractérisation des motifs de charges obtenus. Comme indiqué précédemment il est également plus efficace de conserver la même pointe entre ces deux phases du protocole de nanoxérographie, or les pointes utilisées pour le PF-KFM sont différentes. Le

mode KFM-HV est spécifique à la caractérisation de potentiels de surface de plus de 10V, qui ne seront pas générés dans ces travaux, il n'a donc pas été sélectionné non plus.

Parmi les deux modes dérivés du tapping, l'AM-KFM a été choisi dans ces travaux car la mesure se fait en deux passages au-dessus de l'échantillon analysé pour chaque ligne d'imagerie. Le premier permet de relever la topographie de surface en mode tapping sous excitation mécanique du bimorphe piézoélectrique. Le second passage est fait en s'éloignant verticalement de la surface à une hauteur  $h$  de quelques dizaines de nanomètres, appelée hauteur de lift, pour s'affranchir des forces à courte portée et ne détecter que les contributions électrostatiques. La pointe est soumise à une tension électrique au cours du second passage qui permet la mesure des potentiels de surface des motifs.

Une représentation schématique du double passage du mode AM-KFM est montrée sur la Figure 2.6.



**Figure 2.6** Schémas de principe du mode AM-KFM avec (a) le premier passage au-dessus l'échantillon pour une mesure topographique (b) le deuxième passage à la hauteur de lift  $h$ .

Avec le mode FM-KFM, la mesure de potentiel de surface est faite en même temps que la caractérisation topographique de l'échantillon. Dans notre cas, où des charges électriques viennent juste d'être générées à la surface du substrat, son contact avec une pointe AFM soumise à une tension électrique risque de créer des pertes de charges. L'utilisation du mode AM-KFM en deux passages est préférable.

Au cours du second passage, la pointe n'est plus soumise à l'excitation mécanique  $\omega$  mais elle est contrainte à reproduire la topographie de surface précédemment mesurée. Les forces électrostatiques d'interaction pointe-échantillon sont déterminées en appliquant un potentiel d'excitation  $V_{Exc}$  à la pointe en déplacement. Ce potentiel est décrit par l'équation suivante :

$$V_{Exc} = V_{DC} + V_{AC} \sin(\omega t) \quad \text{Equation 2.8}$$

Cette tension d'excitation est la somme d'une composante continue d'offset  $V_{DC}$  et d'une composante sinusoïdale  $V_{AC} \sin(\omega t)$  qui permet d'exciter la pointe électriquement à sa pulsation de résonance mécanique  $\omega$ .

Si les dimensions de la pointe sont considérées comme petites devant les dimensions de la zone d'intérêt, le système pointe-échantillon est assimilable à une capacité  $C$  présentant une différence de potentiel  $\Delta V$ . La force s'exerçant sur la pointe est dépendante de la distance pointe-échantillon telle que :

$$F_E = -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} \Delta V^2 \quad \text{Equation 2.9}$$

Avec

$$\Delta V = V_{pointe} - V_{éch} \quad \text{Equation 2.10}$$

Où

$$V_{pointe} = V_{Exc} + \frac{\Phi_{pointe}}{e} \quad \text{Equation 2.11}$$

$$\text{Equation 2.12}$$

$$V_{éch} = V_{charges} + \frac{\Phi_{éch}}{e}$$

$\Phi_{pointe}$  et  $\Phi_{éch}$  sont les travaux de sortie à l'air de la pointe et de l'échantillon respectivement,  $e$  la charge de l'électron et  $V_{charges}$  le potentiel de surface des charges injectées dans le substrat qui est recherché. On en déduit ainsi que l'équation 2.9 peut se réécrire :

$$F_E = -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial Z} \left( (V_{DC} + V_{CPD} - V_{charges}) + V_{AC} \sin(\omega t) \right)^2 \quad \text{Equation 2.13}$$

Avec le potentiel de différence de contact entre la pointe et l'échantillon

$$V_{CPD} = \frac{\Phi_{pointe} - \Phi_{éch}}{e} \quad \text{Equation 2.14}$$

La force s'exerçant sur la pointe peut alors être décrite par les trois composantes suivantes :

$$F_{DC} = -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial Z} \left( (V_{DC} + V_{CPD} - V_{charges})^2 + \frac{1}{2} V_{AC}^2 \right)^2 \quad \text{Equation 2.15}$$

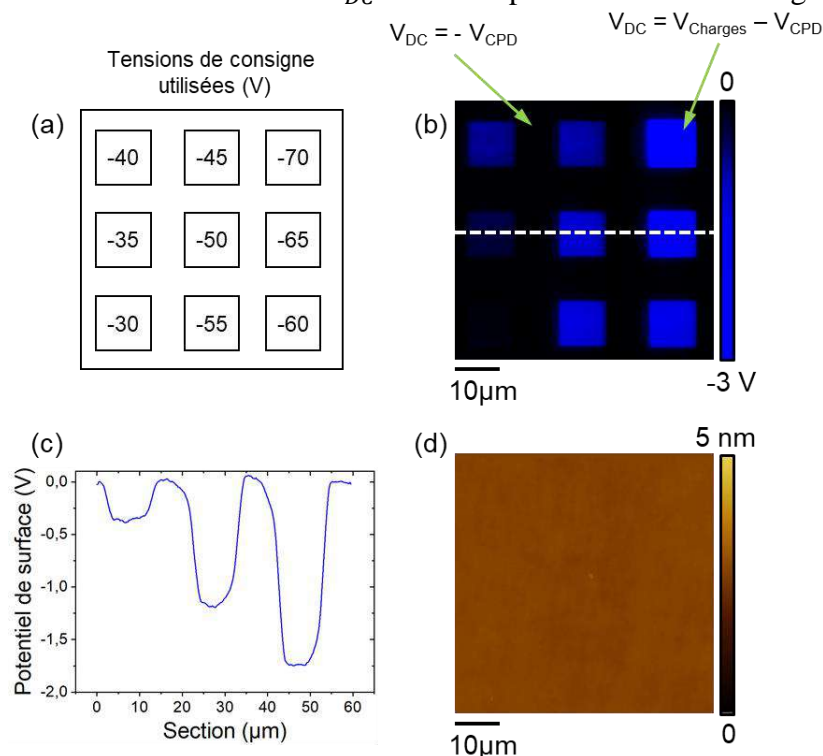
$$F_{\omega} = \frac{\partial C}{\partial Z} \left( (V_{DC} + V_{CPD} - V_{charges}) \cdot V_{AC} \sin(\omega t) \right) \quad \text{Equation 2.16}$$

$$F_{2\omega} = \frac{1}{4} \frac{\partial C}{\partial Z} (V_{AC}^2 \cos(2\omega t)) \quad \text{Equation 2.17}$$

La composante ayant la plus grande influence sur le mouvement de la pointe est  $F_{\omega}$  qui induit des oscillations à la pulsation de résonance de la pointe.  $F_{2\omega}$  peut être négligée puisqu'elle n'est à l'origine que d'oscillations au niveau de la seconde harmonique de résonance de la pointe et  $F_{DC}$  engendre quant à elle une déflexion verticale de la pointe.

La mesure KFM a pour but d'annuler la composante de la force  $F_{\omega}$ . Celle-ci est ainsi détectée par un lock-in amplificateur puis annulée à l'aide d'une boucle de rétroaction de tension qui ajuste la tension d'excitation continue  $V_{DC}$  de sorte que  $V_{DC} = V_{charges} - V_{CPD}$ . Pour une zone de substrat ne présentant pas de charges injectées en surface  $V_{DC} = -V_{CPD}$  ce qui permet

ensuite de déduire dans notre cas  $V_{charges}$  dans les zones chargées par comparaison, la mesure KFM étant une mesure relative. La cartographie de potentiel par KFM associée à chaque position X, Y de la pointe la valeur de la tension  $V_{DC}$ . Un exemple est donné sur la Figure 2.7.



**Figure 2.7** (a) Représentation schématique des tensions de consigne utilisées pour obtenir les motifs de charges (b) Cartographie de potentiel de surface par mesure AM-KFM pour les motifs carrés correspondants, sous application d'impulsions de tension de -30 à -70V (c) Potentiels de surface correspondants à la section repérée sur (b) et (d) Image de topographie AFM de la zone d'injection de charges.

L'image topographique de la zone d'injection est relevée en parallèle de la cartographie de potentiel de surface des motifs de charges. On vérifie bien sur la Figure 2.7d qu'il n'y a pas de modification topographique de la surface suite à l'injection des charges par AFM dans les conditions choisies au §II.2.1c.

La hauteur de lift sélectionnée influence les mesures de cartographies de potentiel de surface réalisées.<sup>27</sup> En effet, le modèle de capacité décrivant le système pointe-échantillon précédemment présenté néglige des interactions multiples entre le cône de la pointe, le bras de levier, la surface de l'échantillon et l'apex de la pointe. De nombreuses capacités « secondaires » génèrent des erreurs sur la mesure KFM qui produit en réalité des cartographies de potentiel moyennées<sup>28</sup> présentant une perte de résolution latérale. Dans notre cas, la présence de zones non chargées autour des motifs de charges utilisés pour l'assemblage de NPs, engendre une sous-estimation des valeurs de potentiels de surface.<sup>29</sup>

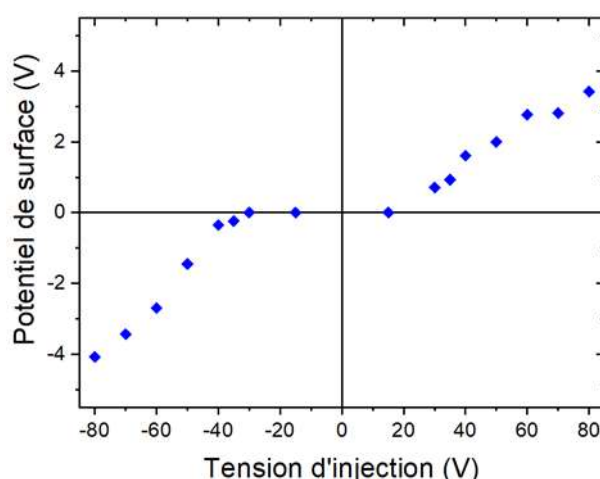
Une hauteur de lift trop importante accentue ces effets de moyennage et engendre une perte de résolution latérale ce qui génère des potentiels mesurés éloignés des valeurs réelles. Pour des hauteurs de lift trop faibles, des contributions d'autres forces que les forces électriques peuvent être détectées et fausser la mesure. L'ensemble des cartographies de potentiel présentées dans

la suite est réalisé à la même hauteur de lift, de 50nm, de sorte à avoir les mêmes capacités pointe-échantillon parasites et à pouvoir faire des comparaisons relatives entre les potentiels de surface mesurés. Nous ne nous intéresserons pas à la densité de charges réelle des motifs de charges. Les caractérisations de potentiels de surface des motifs de charges sont toujours faites à l'air.

## II.2.2 Contrôle des potentiels de surface des motifs de charges

### II.2.2.a Effet de l'amplitude de la tension de consigne

Il est possible de moduler l'amplitude des potentiels de surface obtenus par injection AFM en ajustant l'amplitude des impulsions de tension appliquées à la pointe. La Figure 2.8 montre la variation des potentiels de surface, pour des injections de charges sous forme de ligne de 5 $\mu$ m de long dans un film de PMMA de 100nm, mesurés par AM-KFM directement après injection pour des consignes de tension variant de -80V à 80V. Les injections sont faites sous atmosphère ambiante (40% $H_2O$  et 21°C).



**Figure 2.8** Variation des potentiels de surface de lignes de 5 $\mu$ m obtenues par application d'impulsions de tension d'amplitudes variables de -80 à +80V par AFM.

On constate que les amplitudes des potentiels de surface mesurées sont d'autant plus importantes que l'amplitude de la tension de consigne est grande. Ceci est en accord avec des travaux précédemment réalisés.<sup>30</sup> L'évolution du potentiel de surface en fonction de la consigne n'est pas linéaire et confirme les limites du modèle capacitif précédemment évoquées pour la description du système pointe-surface (§I.3). Le stockage de charges dans le PMMA est dépendant de l'amplitude du champ électrique généré entre la pointe et la surface mais aussi des conditions environnementales (humidité, température...) ou de l'épaisseur de PMMA qui seront abordées plus en détails dans la suite.

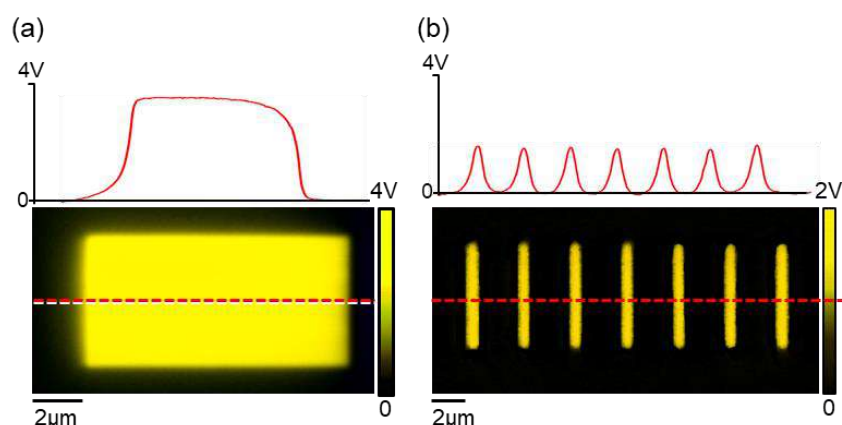
On remarque par ailleurs qu'il est nécessaire d'appliquer une tension supérieure à |15|V pour pouvoir détecter des potentiels de surface par AM-KFM. Ce phénomène peut être expliqué par l'existence d'une tension de consigne « seuil » qu'il est nécessaire de dépasser pour générer des transferts de charges électroniques ou ioniques à l'intérieur de la structure du PMMA. En particulier, Makasheva *et al.*<sup>31</sup> avance que le mécanisme majoritaire dans le chargement d'électret par AFM est l'émission d'électrons<sup>32</sup> induite par l'effet combiné du champ électrique

et de la température au niveau de la pointe. Ce mécanisme est justifié en raison de la distance pointe-échantillon qui est nanométrique, des dimensions de l'apex de la pointe utilisée et du travail de sortie du matériau la composant. L'émission d'électrons nécessite la génération d'un champ électrique suffisamment important au niveau de la pointe qui peut expliquer l'existence du seuil de tension précédemment évoqué. Il se peut également que des potentiels de surface très faibles (<100mV) existent pour des tensions de consignes inférieures à 15V mais ne soient pas détectables par la mesure AM-KFM qui sous-estime les valeurs réelles comme expliqué dans le §I.1.c.

D'autre part la Figure 2.8 met en évidence un phénomène d'asymétrie, ainsi pour une même amplitude de tension de consigne, les injections de charges négatives engendrent des potentiels de surface plus importants que les positives. Différents mécanismes peuvent être à l'origine de ce phénomène. La présence d'un film d'eau en surface du substrat peut favoriser la recombinaison d'ions hydroxydes  $\text{OH}^-$  avec des charges positives injectées dans le film de PMMA. Les mécanismes de stockage sont alors dépendants du caractère plus ou moins hydrophobe du substrat.<sup>8</sup> Il se peut également que cette asymétrie provienne de la différence de potentiel de contact entre la pointe et l'électret :  $\Phi_{\text{pointe}} - \Phi_{\text{électret}}$  qui favorise le transfert d'un certain type de porteurs de charges au profit de l'autre. Ce second mécanisme a été proposé dans le cas d'injections de charges pour des substrats d'oxynitride de silicium.<sup>6</sup> Dans le cas de la Figure 2.8 il serait plus facile de transférer des électrons plutôt que des trous dans le film de PMMA en raison probablement du fort dopage de type N des pointes utilisées pour l'injection.

### II.2.2.b Effet de la forme et de la taille des motifs de charges

L'amplitude des potentiels de surface obtenus par AFM dépend de la forme et de la taille des motifs de charges. Deux exemples sont donnés sur la Figure 2.9 avec un motif en forme de rectangle de  $10 \times 5 \mu\text{m}^2$  et une série de 7 lignes de  $5 \mu\text{m}$  de long, espacées de  $3 \mu\text{m}$ . Le potentiel de surface correspondant au motif en forme de rectangle est de  $3,4\text{V}$  alors que l'injection des lignes engendre des potentiels de surface mesurés de  $1,6 \pm 0,1 \text{ V}$ .



**Figure 2.9** Cartographies de potentiel de surface par AM-KFM et sections correspondantes de motifs de charges obtenus par injection AFM (a) en forme de rectangle plein (b) en forme de lignes de  $5 \mu\text{m}$  de long.

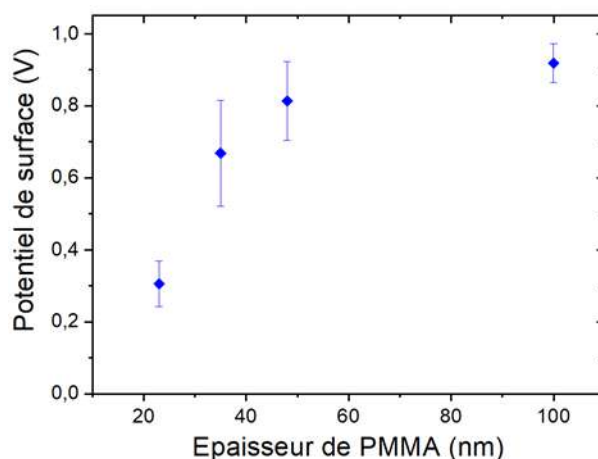
Cette différence s'explique par deux phénomènes. Premièrement, il existe un effet de proximité dans le cas du rectangle avec la multitude de points de charges qui se recouvrent comme expliqué dans le §II.2.1.c. Ceci permet d'augmenter le potentiel de surface généré par rapport au cas de la série de lignes de charges espacées de  $3\mu\text{m}$ .

Deuxièmement, la mesure de cartographie de potentiel de surface KFM est une mesure relative entre les zones chargées et les zones non chargées du substrat. Dans le cas des lignes, une plus grande zone analysée est non chargée. La mesure KFM fait donc un moyennage plus important qui engendre une plus grande sous-estimation de la valeur réelle du potentiel de surface que dans le cas du rectangle où la surface non chargée analysée est beaucoup plus faible. La valeur de potentiel mesurée est donc plus faible pour les lignes que pour le rectangle, en revanche, les valeurs réelles des potentiels de surface des deux motifs de charges sont plus proches l'une de l'autre.

Les analyses comparatives de potentiels de surface doivent donc se faire sur des motifs de mêmes géométries et de mêmes dimensions pour pouvoir confronter les résultats obtenus avec le même moyennage de la mesure.

### II.2.2.c Effet de l'épaisseur de PMMA

L'influence de l'épaisseur du film de PMMA sur la quantité de charges injectées par AFM a été démontrée au sein de l'équipe pour des motifs en forme de lignes de  $5\mu\text{m}$  de long. Plus le film d'électret est épais plus les amplitudes des potentiels de surface mesurées sur les motifs de charges sont importantes<sup>9</sup> ce qui est confirmé dans le §II.2.3.a. Cependant une analyse fine de l'amplitude des potentiels de surface pour de faibles épaisseurs de PMMA n'a pas pu être réalisée dans ces conditions à cause du claquage de l'électret pour des motifs de forte densité de charges (voir §II.1.2.c). Ainsi, un réseau de points discontinu a été généré par AFM dans différentes épaisseurs de PMMA de sorte à limiter la quantité de charges injectées et donc à éviter une détérioration du film d'électret. La Figure 2.10 présente les résultats obtenus.



**Figure 2.10** Evolution des potentiels de surface d'un réseau de points généré par AFM dans différentes épaisseurs de PMMA, sous la tension de consigne de 80V pendant 500ms.

Les points de charges ont été générés par applications d'impulsion de tension de 80V pendant 500ms dans de fines épaisseurs de films de PMMA. Aucun phénomène de claquage n'a été



observé dans ces conditions et il a été possible de créer des potentiels de surface non négligeables dans toutes les épaisseurs étudiées. La tendance précédemment observée pour des films de plus de 100nm se retrouve sur la Figure 2.10. Ainsi, l'amplitude du potentiel de surface injecté augmente lorsque le film devient plus épais avec un facteur trois entre un film de 23nm et un film de 100nm. Il apparaît cependant une saturation de la valeur du potentiel quand le film atteint 50nm, probablement due à la géométrie du motif et au temps d'injection qui est relativement court. Pour bénéficier du réservoir de charges offert par des films de plus de 50nm il faudrait augmenter la durée d'injection d'un point, mais le risque d'endommagement pour un film de 23nm deviendrait plus élevé. Il est intéressant de noter que différentes consignes de tension ont été testées sur le film de 23nm générant toutes des amplitudes de potentiels surfaciques quasi identiques. Il n'y a donc plus de contrôle sur les potentiels de surface des motifs de charges via l'amplitude de la tension de consigne. Il semble que la limite de capacité de stockage de charges soit atteinte dès l'application de la plus petite consigne de 30V et que le potentiel de surface maximal obtenu soit de 300mV environ. Cette limite est directement liée à la proximité du wafer de Si dopé P engendrant des fuites de charges. En effet, le film de PMMA sert de réservoir pour les porteurs de charges qui peuvent se trouver piégés en profondeur dans ce film. Ainsi, si les charges se trouvent trop proches du wafer de Si, des pertes peuvent se produire par transfert dans le matériau conducteur.

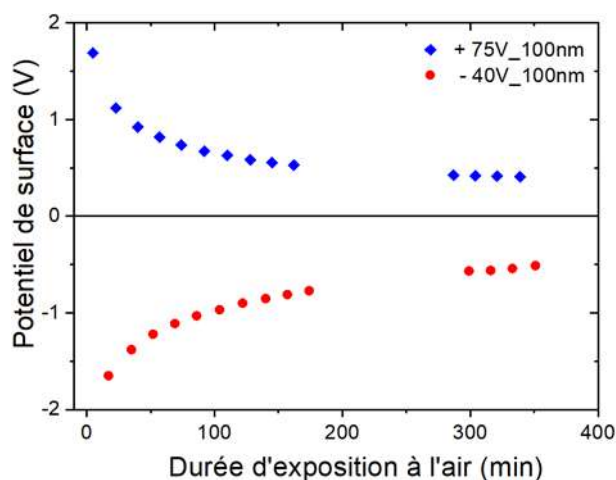
Finalement, il est possible d'abaisser l'épaisseur de l'électret pour des applications spécifiques, nécessitant par exemple que les nanoparticules assemblées soient proches du wafer conducteur pour exalter certaines de leurs propriétés. Le potentiel injecté est cependant plus faible et d'amplitude non modulable dans ces conditions. En fonction des besoins en rétention de charges et en amplitude de potentiel de surface pour les assemblages des divers systèmes de nanoparticules abordés dans la suite, les épaisseurs de films de PMMA seront adaptées.

## II.2.3 La rétention de charges injectées par AFM

### II.2.3.a Temps de rétention de charges à l'air

#### i) En fonction du potentiel de surface

La rétention à l'air des charges injectées par AFM est un paramètre important au cours de l'assemblage de NPs par nanoxérographie. Il est en effet nécessaire de conserver suffisamment de charges après injection pour assurer ensuite l'étape de développement par immersion dans la dispersion colloïdale. Des pertes de charges d'origine multiple peuvent apparaître en surface ou dans le volume du film de PMMA. Elles dépendent de l'humidité ambiante,<sup>20</sup> de la conductivité électrique, du caractère hydrophobe du substrat ou encore de la diffusion thermique des porteurs de charges.<sup>33</sup> Une analyse de la rétention de charges pour des motifs carrés de 2 $\mu$ m de côté, injectés dans un substrat comportant 100nm d'épaisseur de PMMA a été réalisée. Les évolutions des potentiels de surface des motifs positifs et négatifs sont données sur la Figure 2.11 en fonction de la durée d'exposition à l'air ambiant (40%<sub>H2O</sub>, 21°C).



**Figure 2.11** Variation des potentiels de surface de motifs carrés, de  $2\mu\text{m}$  de côté, obtenus par injections AFM en fonction de leur durée d'exposition à l'air. L'incertitude de la mesure est de 50mV.

Les tensions de consigne utilisées de 70V et -40V ont permis d'obtenir des amplitudes de potentiels de surface initiales comparables d'environ 1,6V, pour les deux polarités positive et négative testées. L'amplitude du potentiel de surface mesurée par AM-KFM pour une tension de consigne de -70V est dans ce cas deux fois plus importante en raison de l'asymétrie d'injection mise en évidence dans le paragraphe II.2.2.a. On observe, pour les deux polarités, une forte décroissance en amplitude du potentiel de surface initial jusqu'à une stabilisation de la charge résiduelle. La densité de charges restante peut être stockée dans le film de PMMA pour des périodes de plusieurs semaines.<sup>34</sup>

Il est possible d'ajuster la perte de charges observée par une exponentielle décroissante de type  $V(t) = A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + V_0$  dont les caractéristiques sont présentées dans le Tableau 2.1 pour les courbes correspondantes à la Figure 2.11.

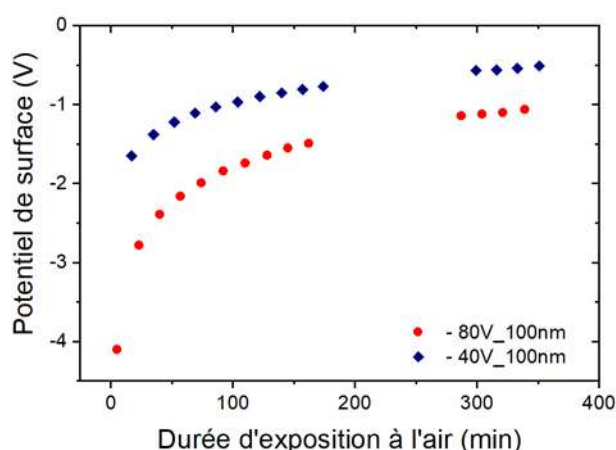
Tension de consigne	A	$\tau$ (min <sup>-1</sup> )	$V_0$ (V)
+70V	$1,28 \pm 0,07$	$45 \pm 5$	$0,45 \pm 0,05$
-40V	$-1,28 \pm 0,05$	$101 \pm 8$	$-0,50 \pm 0,05$

**Tableau 2.1** Caractéristiques des exponentielles décroissantes ajustées aux pertes de charges des motifs analysés à la Figure 2.11, à l'air.

On en déduit alors que la décroissance de charges est plus rapide pour les charges positives que pour les charges négatives et atteint une quantité de charges résiduelles quasiment identique. Ces résultats tendent à prouver que les charges négatives sont plus stables sur des temps courts dans ces conditions de travail que les charges positives. Par ailleurs, l'amplitude du potentiel de surface atteint 60% de sa valeur initiale en plus de 40min pour les charges positives et en plus d'une heure pour les charges négatives, le tout en conservant des valeurs résiduelles asymptotiques non nulles de 450mV et -500mV. Ces valeurs confirment les fortes capacités de rétention de charges d'un film de PMMA de 100nm d'épaisseur. Finalement pour exploiter au

mieux les charges injectées par AFM dans un film de 100nm de PMMA, il faudra réaliser l'étape de développement dans les 5-10min qui suivent l'injection afin de bénéficier de 90% des charges initialement présentes. Dans le cas, où plusieurs motifs de charges sont générés par AFM dans le film de 100nm de PMMA, il faudra prendre en compte la perte de charges plus prononcée du premier motif créé par rapport au dernier au moment de réaliser le développement. Pour des motifs générés successivement afin de présenter des potentiels de surface échelonnés, il faudra utiliser des consignes d'amplitudes de tension d'injection croissantes de sorte à augmenter ou conserver un bon contraste entre les potentiels de surface des motifs. La réalisation d'images de cartographie de potentiel de surface par AM-KFM qui peut prendre plusieurs dizaines de minutes dans certains cas devra également être considérée.

D'autre part, on a pu constater que la perte de charges est plus rapide pour des amplitudes de potentiels de surface initiales plus importantes. La Figure 2.12 montre la rétention de charges de carrés de  $2\mu\text{m}$  de côtés qui ont été obtenus par application d'impulsions de tension de -80 et -40V dans un film de 100nm de PMMA.



**Figure 2.12** Evolution du potentiel de surface de motifs de charges carrés, de  $2\mu\text{m}$  de côté, obtenus par injections AFM en fonction de leur durée d'exposition à l'air pour différents potentiels de surface initiaux dans 100nm de PMMA. L'incertitude sur la mesure est de 50mV.

En ajustant les pertes de charges par des exponentielles décroissantes comme précédemment on obtient les caractéristiques présentées au Tableau 2.2.

Tension de consigne	A	$\tau$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$V_0$ (V)
-80V	$-2,87 \pm 0,19$	$-56 \pm 8$	$-1,19 \pm 0,09$
-30V	$-1,28 \pm 0,04$	$-101 \pm 8$	$-0,50 \pm 0,03$

**Tableau 2.2** Caractéristiques des exponentielles décroissantes ajustées aux pertes de charges des motifs analysés à la Figure 2.12.

La constante de temps de décroissance exponentielle est deux fois plus importante dans le cas d'une injection de charges à la consigne de -80V. 47% de charges sont perdues au bout de 60min pour une consigne de -80V contre 33% seulement pour une consigne de -40V.

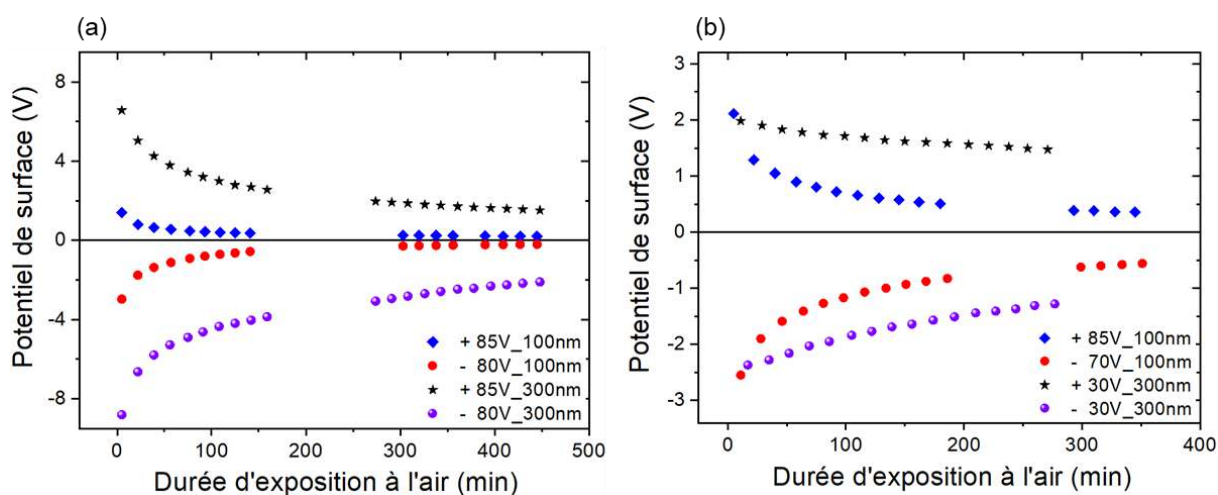
Ce phénomène peut s'expliquer par le fait qu'en augmentant le potentiel de surface des motifs par augmentation de la tension de consigne, on augmente la portée du champ électrique. Cette augmentation attire un plus grand nombre d'espèces chargées de manière opposée aux motifs de charges qui vont finalement les écranter plus rapidement. Ces espèces étant notamment présentes en raison de l'humidité ambiante (molécules d'eau, ions...). Il faudra donc réaliser l'étape de développement d'autant plus rapidement que les potentiels de surface des motifs de charges initiaux sont importants pour pouvoir bénéficier de leur amplitude. Pour l'assemblage de NPs capables de s'assembler sur des motifs de charges de faibles potentiels de surface (inférieurs à 1V), le laps de temps entre l'étape d'injection de charges et le développement ne sera pas limitant.

Par ailleurs, quand on compare le potentiel de surface conservé à un temps infini (correspondant à  $V_0$  dans le Tableau 2.2) par rapport au potentiel de surface juste après injection, on constate que 29% du potentiel initial est conservé pour la consigne de tension de -80V contre 30% pour une consigne de -40V. Dans les deux situations, un tiers des charges initialement injectées sont conservées après une longue durée d'exposition à l'air.

En supposant que seules les charges stockées en surface de l'électret sont sensibles à leur environnement et donc susceptibles d'être perdues en quelques heures, on peut ainsi considérer que quelle que soit la consigne de tension choisie, 70% des charges injectées se trouvent en surface du PMMA contre 30% en profondeur pour un film de 100nm d'épaisseur.

### ii) En fonction de l'épaisseur de PMMA

L'épaisseur du film de PMMA déposé sur le wafer Si dopé P influence l'amplitude des potentiels de surface mais aussi la rétention des charges injectées par AFM. Les évolutions des potentiels de surface de charges positives et négatives formant des motifs carrés, de  $2\mu\text{m}$  de côté, sont données sur la Figure 2.13 en fonction de la durée d'exposition à l'air et de l'épaisseur de la couche de PMMA.



**Figure 2.13** Evolutions du potentiel de surface de motifs de charges carrés, de  $2\mu\text{m}$  de côté, obtenus par injections AFM en fonction de leur durée d'exposition à l'air pour différentes épaisseurs de film de PMMA (a) sous mêmes consignes de tension (b) pour des potentiels de surface initiaux équivalents. L'incertitude sur la mesure est de 50mV.

La Figure 2.13a compare les potentiels de surface de motifs de charges positifs et négatifs obtenus par application des mêmes tensions de consigne de -80V et 85V pour des films de PMMA de 100 ou 300nm d'épaisseur. L'amplitude du potentiel mesuré directement après injection est 2,5 fois plus grande pour les deux types de charges dans le cas d'une épaisseur de film de 300nm. On constate également que les charges résiduelles après 4h d'exposition à l'air sont de +1,7V et -2,39V pour 300nm de PMMA contre +250mV et -270mV pour 100nm de PMMA.

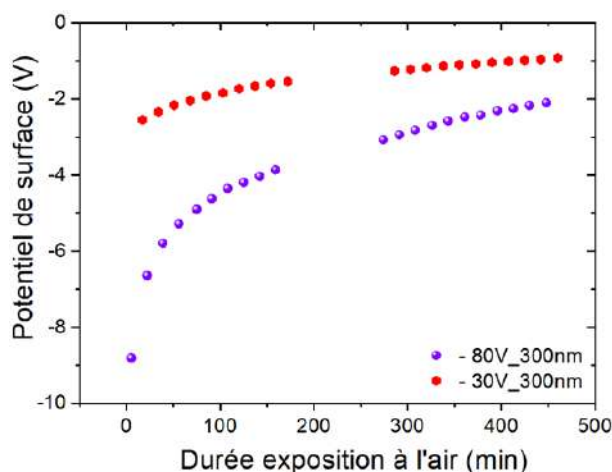
La Figure 2.12b corrobore le fait qu'une plus grande quantité de charges est conservée dans des films de PMMA plus épais pour des durées de quelques heures en présentant l'évolution temporelle de potentiels possédant des amplitudes initiales quasi identiques dans 300 ou 100nm de PMMA. Le Tableau 2.3 montre les caractéristiques d'une exponentielle  $V(t) = A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + V_0$  ajustée à ces pertes de charges.

Tension de consigne & Epaisseur de PMMA	A	$\tau$ (min <sup>-1</sup> )	$V_0$ (V)
+85V_100nm	1,7 ± 0,1	43 ± 5	0,44 ± 0,05
+30V_300nm	0,61 ± 0,05	147 ± 15	1,39 ± 0,05
-70V_100nm	-2,08 ± 0,05	72 ± 7	-0,61 ± 0,05
-30V_300nm	-1,67 ± 0,05	206 ± 11	-0,84 ± 0,05

**Tableau 2.3** Caractéristiques des exponentielles décroissantes ajustées aux pertes de charges des motifs analysés à la Figure 2.13.

On constate que les pertes de charges positives et négatives sont beaucoup plus rapides dans le cas d'une épaisseur de 100nm. De plus les charges résiduelles après des temps longs sont toujours plus importantes pour une épaisseur de 300nm de PMMA. On confirme également que les charges négatives sont globalement plus stables que les charges positives quelle que soit l'épaisseur de film, comme montré précédemment.

Par ailleurs, la perte de charges est plus rapide dans le cas de potentiels de surface initiaux de plus grandes amplitudes pour des films de PMMA de 300nm d'épaisseur, tout comme nous l'avons constaté dans le paragraphe précédent pour un film de PMMA de 100nm d'épaisseur. Ainsi, une analyse de la rétention de charges a été menée pour des injections faites par AFM dans un film de 300nm de PMMA sous les consignes de -80 et -30V. Les résultats sont donnés sur la Figure 2.14.



**Figure 2.14** Evolution du potentiel de surface de motifs de charges carrés, de  $2\mu\text{m}$  de côté, obtenus par injections AFM en fonction de leur durée d'exposition à l'air pour différents potentiels de surface initiaux. L'incertitude sur la mesure est de  $50\text{mV}$ .

En ajustant les pertes de charges par des exponentielles décroissantes on obtient les caractéristiques présentées au Tableau 2.4.

Tension de consigne	A	$\tau$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$V_0$ (V)
-80V	$-5,92 \pm 0,29$	$-95 \pm 10$	$-2,39 \pm 0,14$
-30V	$-1,80 \pm 0,03$	$-175 \pm 11$	$-0,85 \pm 0,03$

**Tableau 2.4** Caractéristiques des exponentielles décroissantes ajustées aux pertes de charges des motifs analysés à la Figure 2.14.

On constate, ici encore, que la constante de temps de décroissance exponentielle est quasiment deux fois plus importante dans le cas d'une injection de charges à la consigne de  $-80\text{V}$ . 46% de charges sont perdues au bout de 100min pour une consigne de  $-80\text{V}$  contre 29% seulement pour une consigne de  $-30\text{V}$ .

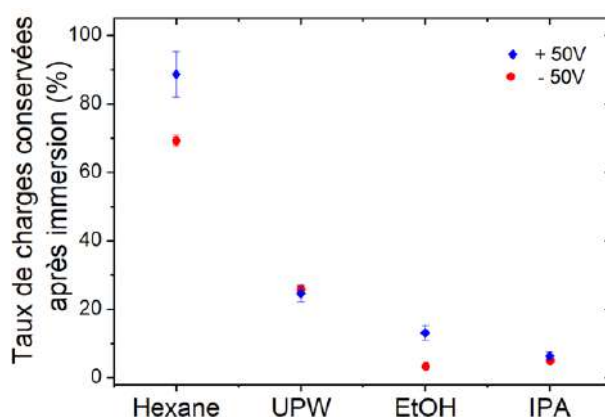
De même, quand on compare le potentiel de surface conservé à un temps infini par rapport au potentiel de surface juste après injection, on constate que 27% du potentiel initial est conservé pour la consigne de tension de  $-80\text{V}$  contre 33% pour une consigne de  $-30\text{V}$ . Dans les deux situations environ un tiers des charges initialement injectées sont conservées après une longue durée d'exposition à l'air. Ces résultats sont comparables à ceux qui ont été obtenus dans 100nm de PMMA. Il semble donc que pour les deux épaisseurs de PMMA, 100 et 300nm, et pour les différentes consignes de tensions de  $-80$ ,  $-30$  et  $-40\text{V}$ , un tiers des charges initialement injectées soient conservées après de longues durées d'exposition à l'air. Finalement, on peut considérer que quelles que soient l'épaisseur de l'électret et la consigne de tension choisie, 70% des charges injectées par AFM se trouvent en surface du PMMA contre 30% en profondeur. Puisqu'on est capable initialement d'injecter de plus forts potentiels de surface dans 300nm de PMMA, les potentiels de surfaces conservés après de longues expositions à l'air présentent de plus grandes amplitudes que dans le cas de films de 100nm de PMMA, mais proportionnellement la quantité de charges conservées est la même. La stabilité des charges



injectées par AFM, à long terme, est donc la même pour différentes consignes de tensions et différentes épaisseurs de PMMA utilisées.

### II.2.3.b Effet d'une immersion dans un solvant

Les potentiels de surface des motifs générés par AFM dans 100nm de PMMA conservent leurs amplitudes à l'air à environ 60% de leurs valeurs initiales jusqu'à 60min après injection ce qui accorde suffisamment de temps pour réaliser les caractérisations par AM-KFM et atteindre les dispersions colloïdales pour l'étape de développement. Dans ce cadre, un autre paramètre qu'il est essentiel d'analyser est la rétention des charges injectées par AFM à la suite d'une immersion dans un bain de solvant. Des carrés, de 10 $\mu$ m de côté, composés de charges positives ou négatives ont été obtenus dans des films de 100nm d'épaisseur de PMMA. Une cartographie de potentiel de surface a été effectuée directement après injection par AM-KFM pour chaque motif. Les échantillons ont ensuite été immergés pendant 30s dans des bains de différents solvants puis séchés naturellement et les charges restantes ont été caractérisées par une nouvelle série d'images AM-KFM à l'air. Le pourcentage de charges conservées après immersion dans les différents solvants a été quantifié et est présenté sur la Figure 2.15.



**Figure 2.15** Pourcentage de charges conservées après une immersion de 30s dans les solvants hexane, eau ultrapure, isopropanol (IPA) ou éthanol (EtOH) sous des tensions de consignes de +50 ou -50V par AFM, pour des motifs en forme de carré de 10 $\mu$ m de côté.

On constate tout d'abord une forte différence entre le cas d'une immersion dans un bain d'hexane où au moins 70% des charges sont conservées et les cas des trois autres solvants, isopropanol (IPA), éthanol (EtOH) et eau ultrapure où moins de 25% des charges sont conservées après 30s d'immersion. Ceci est cohérent avec des résultats précédemment établis dans l'équipe qui prouvent que la rétention de charges est excellente dans l'hexane un solvant non polaire.<sup>3</sup> En effet, la polarité du solvant d'immersion a un impact important sur la quantité de charges conservées après immersion, notamment en raison des ions présents dans les solvants polaires qui ont la capacité de se recombinaison avec les charges injectées dans le substrat et ainsi d'entraîner des pertes par écrantage ou annihilation.

De plus, on remarque sur la Figure 2.15 que deux à trois fois plus de charges sont conservées dans le cas de l'eau ultrapure par rapport aux cas des solvants EtOH et IPA. Les pertes de charges de surface ont donc bien une origine ionique puisqu'elles sont minimisées dans le



solvant déionisé. Il est probable que des pertes de charges en volume se produisent également sur de faibles profondeurs suite à la diffusion des solvants d'immersion dans la structure interne du PMMA.<sup>35</sup> Ces pertes en volume peuvent être ioniques ou électroniques en fonction du type d'interaction des molécules de solvant avec les molécules constitutives du PMMA.

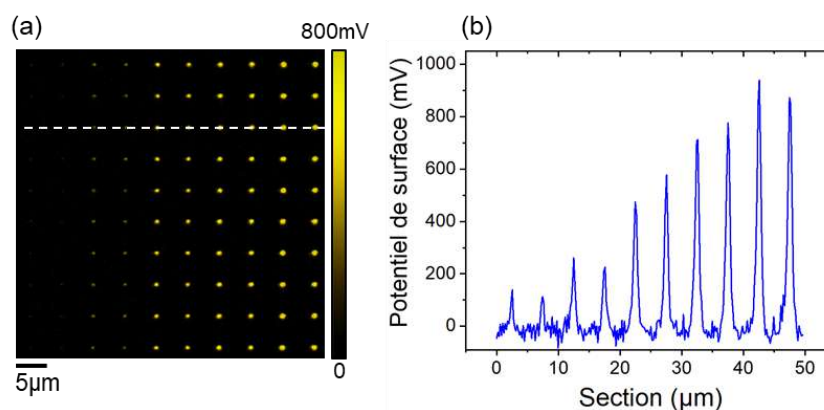
D'autre part, on constate que les charges négatives sont moins bien conservées que les charges positives dans les solvants EtOH et hexane. Les molécules d'éthanol peuvent éventuellement former des liaisons hydrogènes avec le substrat de PMMA chargé négativement ce qui entraîne plus de pertes pour cette polarité de charges. Cette différence existe probablement avec le solvant IPA également mais n'est pas détectée ici en raison de la faible quantité de charges conservées après immersion ne permettant pas de voir un tel contraste. Dans le cas de l'hexane, le solvant n'étant pas pur à 100%, la présence éventuelle de molécules d'eau non miscibles peut expliquer une perte des charges négatives. Les molécules d'eau présentent en effet une meilleure affinité avec le substrat et peuvent former des liaisons hydrogènes fortes dans les zones chargées négativement.

Il est finalement très important de bien choisir les solvants de dispersions des nanoparticules analysées en fonction du type d'assemblage (monocouche ou multicouche) que l'on souhaite réaliser par nanoxérographie. Ces considérations seront abordées au cas par cas dans les chapitres suivants.

## II.2.4 Caractéristiques des motifs de charges générés par AFM

### II.2.4.a Résolution

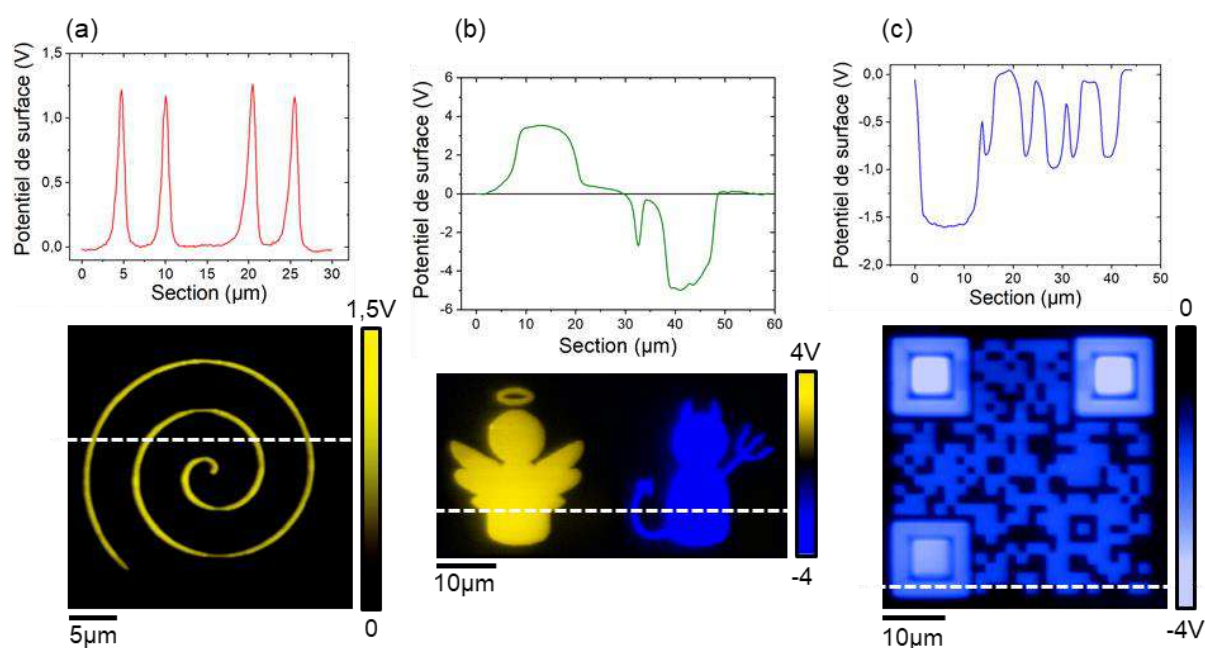
Un avantage de l'injection de charges par AFM est la résolution des motifs de charges qu'il est possible d'atteindre. En effet, les faibles dimensions du rayon de courbure de l'apex de la pointe, qui est dans le cas des pointes Arrow™ NCR utilisées de 10nm, favorisent la réalisation de motifs de charges fins et complexes. La diffusion de charges à la surface du PMMA engendre un élargissement des motifs et la caractérisation par imagerie AM-KFM sous-estime la mesure de potentiel finalement relevée, il est néanmoins possible d'obtenir des dimensions minimales mesurées inférieures au micromètre. La Figure 2.16 présente un réseau de points de charges réalisé sous applications d'impulsions de tension de différentes amplitudes.



**Figure 2.16** (a) Cartographie de potentiel de surface par AM-KFM d'un réseau 10\*10 de points injectés par AFM avec des consignes de tension variables de + 30 à 80V (b) Section correspondante.

La section faite sur les points de charges présente des amplitudes de potentiels de surface variant de 150 à 950mV en fonction de la consigne de tension appliquée, allant de 30 à 80V respectivement. Les largeurs à mi-hauteur associées aux différents pics d'amplitude sont du même ordre de grandeur et se trouvent dans un intervalle de  $[0,7 : 0,8] \mu\text{m}$  ce qui fait de l'AFM une technique particulièrement adaptée pour la réalisation de motifs de haute résolution. Par ailleurs, ce qui est essentiel dans la réalisation d'assemblages dirigés de colloïdes, c'est la résolution finale des assemblages de NPs formés, qui dépend de la résolution des motifs de charges mais aussi de la perte de charges par immersion dans les solvants de développement et de la sensibilité des NPs à un potentiel de surface minimal. Or l'injection de charges par AFM permet de former des assemblages de très hautes résolutions comme récemment montré dans l'équipe. Des réseaux d'amas de nanoparticules d'or de 80nm de diamètre contenant seulement quelques nanoparticules ont été assemblés.<sup>36</sup> Des nanofils d'or ont également été assemblés individuellement sur des lignes de charges de moins de 500nm de large.<sup>19</sup>

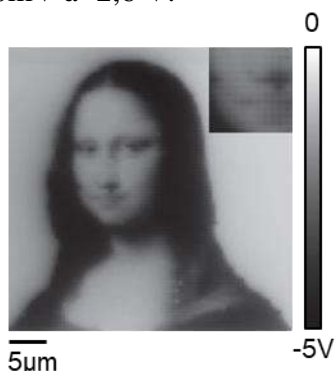
Un autre avantage de l'injection de charges par AFM est la flexibilité des géométries de motifs de charges formés. La Figure 2.17 présente la cartographie de potentiel de surface AM-KFM de différents motifs complexes.



**Figure 2.17** Cartographies de potentiel de surface par AM-KFM de motifs de charges obtenus par AFM (a) en forme de spirale (b) en forme d'ange et de démon (c) en forme de QRcode.

Les programmes développés dans l'équipe autorisent l'utilisation de n'importe quelle image vectorisée comme modèle pour l'injection de charges par AFM, ce qui offre un grand nombre de possibilités de géométries. Le déplacement de la pointe AFM sous contrôle d'un système de rétro-action close-loop facilite la création de motifs complexes comportant des contours sphériques comme dans le cas de la spirale ou des contours abrupts comme dans le cas du démon. Le motif « Ange & Démon » a été obtenu par remplissage selon des lignes de scans successives avec application d'impulsions de tensions fixes de -80 et 80V ce qui engendre des

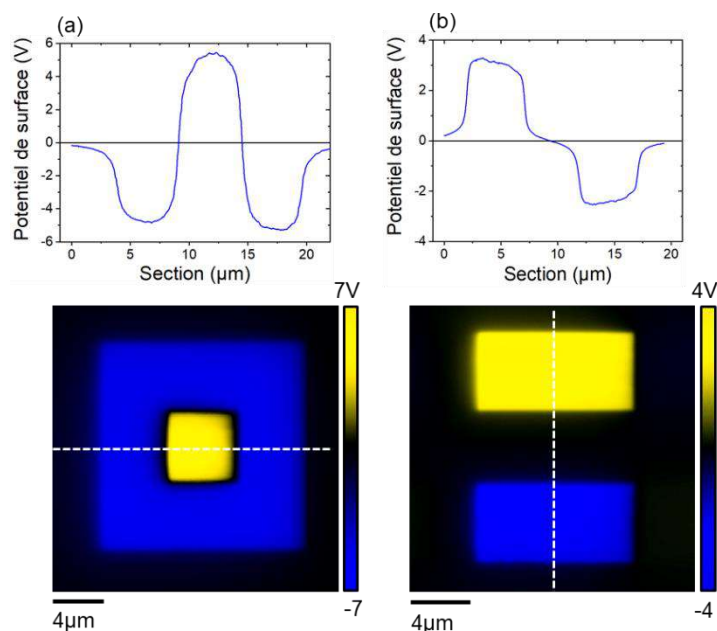
potentiels de surface homogènes de +/-4V sur chaque élément. Une des limitations de l'injection de charges par AFM est la dimension maximale d'un motif de charges qu'il est possible d'atteindre en une séquence d'injection, de  $80 \times 80 \mu\text{m}^2$  seulement. Cette contrainte est imposée par la capacité de déplacement de la pointe sur un scan d'imagerie qui est de  $80 \mu\text{m}$ . D'autre part, une méthode d'injection avancée a été développée dans l'équipe de sorte à réaliser des motifs en demi-teinte avec un contrôle de la tension d'injection en chaque point autorisant des assemblages avec un haut niveau de sécurité pour des applications anti-contrefaçons.<sup>3</sup> Un exemple de réalisation est donné sur la Figure 2.18. Ce motif de charges a été obtenu à partir d'une image en niveaux de gris. Chaque niveau (entre 0 pour le noir et 255 pour le blanc) a été associé à une amplitude de tension de consigne entre -20 et -80V et le pas de déplacement de la pointe entre chaque point a été défini à 500nm. Le motif de charges ainsi créé présente des potentiels de surface allant de -50mV à -2,6 V.



**Figure 2.18** Image de cartographie de potentiel de surface par AM-KFM d'un motif de charges en demi-teinte représentant la Mona-Lisa. Retranscrit de <sup>3</sup>

#### *II.2.4.b Motifs binaires*

La dernière caractéristique avantageuse de l'injection par AFM, est la possibilité d'effectuer des injections de charges de polarités opposées en une seule séquence. Ces charges peuvent être spatialement séparées ou se superposer comme présenté sur la Figure 2.19.



**Figure 2.19** Cartographies de potentiel de surface par AM-KFM de motifs de charges de polarités opposées, injectés par AFM et sections correspondantes.

L'injection de motifs de charges binaires est particulièrement intéressante dans le cadre d'assemblages de nano-objets, elle permet par exemple de déterminer si des nanoparticules présentent une charge de surface non nulle et de connaître le signe de cette charge. Les nanoparticules seront ainsi attirées vers le motif de charges de polarité opposée à leur propre charge de surface si elle en possède une, il s'agira alors d'une interaction électrophorétique. Elles auront par contre la possibilité de s'assembler sur les deux motifs de charges dans le cas d'une charge de surface négligeable, il s'agira dans ce cas d'une interaction diélectrophorétique, comme expliqué et détaillé au §II.4.1.

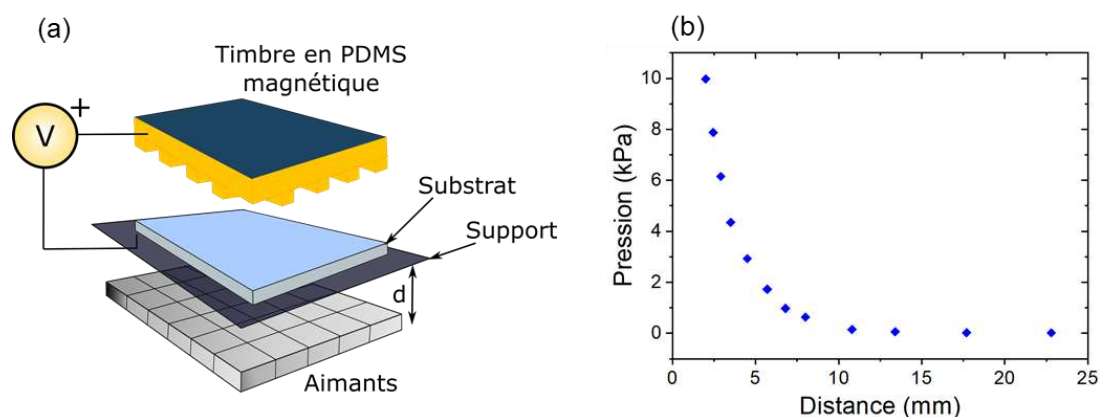
Il est également possible d'assembler deux types de nanoparticules différentes qui présentent des charges de surface opposées, chacune se déposant sur le motif favorable à une interaction électrophorétique. Le motif de charges imbriquées permet de plus de réaliser des assemblages très sélectifs. La sélectivité correspondant au rapport de nanoparticules assemblées sur le motif d'intérêt par rapport aux nanoparticules en dehors de celui-ci. Dans le cas présent, pour des nanoparticules chargées négativement, elles iront se déposer uniquement sur le carré central positif et seront repoussées par le contour négatif ce qui donne naissance à un assemblage de très bonne sélectivité.

## II.3 Injection de charges par e- $\mu$ CP

### II.3.1 Protocole d'injection de charges par e- $\mu$ CP

La deuxième technique d'injection utilisée dans le cadre de ces travaux de recherche est l'injection par microcontact printing électrique. Cette technique a été développée dans les années 2000 par Jacobs et Whitesides<sup>37</sup> et a peu été mise en œuvre dans la littérature. Elle consiste en la polarisation d'un timbre souple et conducteur présentant des motifs micrométriques en surface, qui est placé au contact du film fin d'électret afin d'injecter les charges.

L'élément clé dans le procédé d'injection de charges par e- $\mu$ CP dans un film de PMMA est la mise en contact homogène entre le timbre et le substrat. Il est en effet nécessaire que tous les motifs structurés sur la face métallisée du timbre soient mis en contact de la même manière avec le film d'électret de sorte à assurer une injection de charges équivalente sur toute l'interface de contact. Un instrument commercial appelé Innostamp<sup>®</sup> utilisé pour des applications de tamponnage non électrique a été modifié dans l'équipe afin d'assurer à la fois le bon contact timbre-substrat et de permettre les injections de charges.<sup>38</sup> Un dispositif électrique a été implémenté pour mettre en contact la face arrière du timbre au wafer de Si constituant le substrat, ce qui permet l'application d'une différence de potentiel entre les deux éléments. Une représentation est donnée sur la Figure 2.20a.



**Figure 2.20** (a) Représentation schématique du protocole d'injection de charges par e- $\mu$ CP (b) Variation de la pression appliquée en fonction de la position des aimants dans l'Innostamp<sup>®</sup>.

Le contact homogène entre le timbre et substrat, qui est assuré mécaniquement dans le procédé développé par Jacobs et Whitesides<sup>37</sup> de microcontact printing électrique, a été permis par une interaction magnétique entre le timbre spécifiquement doté d'une semelle magnétique et des aimants positionnés sous le substrat. Les aimants sont disposés à une distance ajustable en-dessous du substrat sur lequel est déposé le timbre microstructuré. La semelle magnétique du timbre (détails dans le §II.3.2) est sensible à la présence des aimants qui vont générer une pression homogène sur celle-ci et assurer un bon contact avec le film de PMMA.<sup>39</sup> L'intensité de la pression appliquée est modulable en fonction de la distance entre les aimants et le timbre magnétique comme présenté à la Figure 2.19b. En fonction de la taille et de la géométrie des motifs topographiquement présents en surface du timbre, une pression plus ou moins importante

sera utilisée. Une fois qu'un contact homogène est assuré entre le timbre et le substrat, il est possible d'appliquer une différence de potentiel entre les deux éléments, la face arrière du timbre ayant été rendue conductrice par un ajout de laque d'argent pour faire la liaison avec la face avant métallisée. Des tensions de consigne continues entre 20 et 80V sont employées pour des durées variables de quelques secondes à plusieurs minutes. Les influences des paramètres d'amplitude et de durée d'application de la tension consigne sont analysées dans le paragraphe II.3.3. Le dispositif magnétique choisi permet de travailler sur des surfaces de dimensions allant jusqu'à celles d'un wafer 4''.

Le choix de polariser le timbre au contact du substrat à l'aide d'une tension continue et non pulsée comme dans le cas de l'AFM s'explique par le fait que la géométrie du timbre ne permet pas d'atteindre des champs électriques aussi forts que par effet de pointe. Les risques d'atteindre le champ de claquage du PMMA sont donc faibles. Il est par ailleurs plus efficace et plus simple d'accumuler des charges à la surface du PMMA en utilisant une tension continue. En effet, en supposant que le système {timbre ; substrat} se comporte comme un condensateur capacitif avec le film de PMMA qui joue le rôle de l'isolant, celui-ci est en charge permanente lorsque des tensions continues sont utilisées, ce qui n'est pas le cas avec des impulsions de tensions. Or, l'objectif est ici d'accumuler le plus de charges possibles à la surface de l'électret pour réaliser les assemblages de NPs par la suite, un chargement continu semble donc préférable. Les tests menés dans l'équipe ont confirmé cette tendance et ont montré que des chargements équivalents pouvaient être atteints en utilisant des tensions continues ou des impulsions de tensions avec un offset, ce qui revient finalement à utiliser des tensions continues en complexifiant le procédé.

### II.3.2 Réalisation de timbres en PDMS

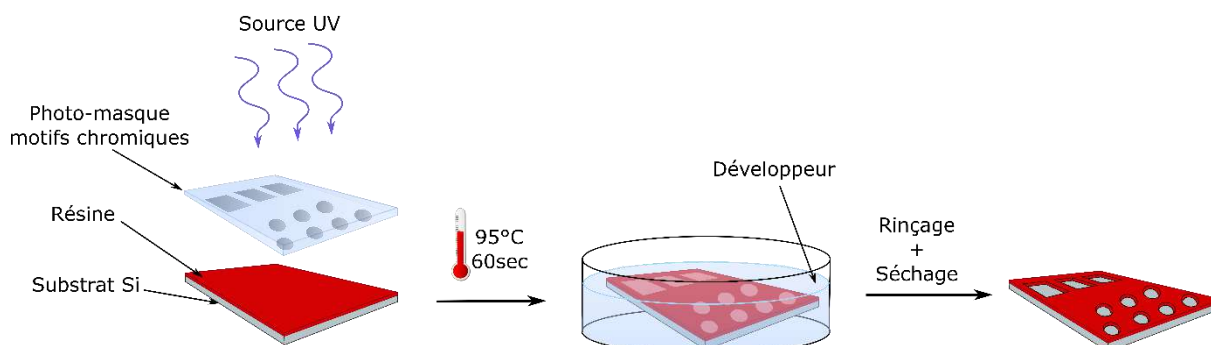
Le timbre en PDMS métallisé par une fine couche d'or a été historiquement développé pour des applications de microcontact printing électrique<sup>40-42</sup> et a été utilisé dans le cadre de ces travaux. Sa fabrication ainsi que la structuration de sa surface ont été optimisées par David Poirot au cours de ses travaux de doctorat dans l'équipe.<sup>43</sup> La fabrication du timbre se décompose en plusieurs étapes.

- La première étape est la réalisation d'un master en résine SU8.

Il est nécessaire dans un premier temps de produire un moule microstructuré réutilisable pour une dizaine de fabrications de timbre. Ce moule peut être formé par diverses techniques de lithographie : photolithographie UV, par faisceaux d'électrons, par nano-impression ... Dans ces travaux, il est obtenu par photolithographie UV d'une résine négative soit au travers d'un masque en verre présentant les motifs d'intérêts chromés en surface, soit par écriture laser. La résine négative utilisée (Micro Chem SU8-3005), réticule au contact des rayons UV pour devenir insoluble à un solvant appelé « développeur » tout en présentant de bonnes propriétés d'adhésion.<sup>44,45</sup> Elle est, dans un premier temps, déposée sur un wafer de silicium par enduction centrifuge puis recuite de sorte à former un film de quelques microns d'épaisseur. Elle est ensuite exposée à des rayons UV au travers du masque ou par écriture laser afin que la réticulation se produise sur la surface de résine en dehors des motifs d'intérêts. Un dernier recuit ainsi qu'une immersion dans le solvant développeur, qui solubilise la résine non réticulée,



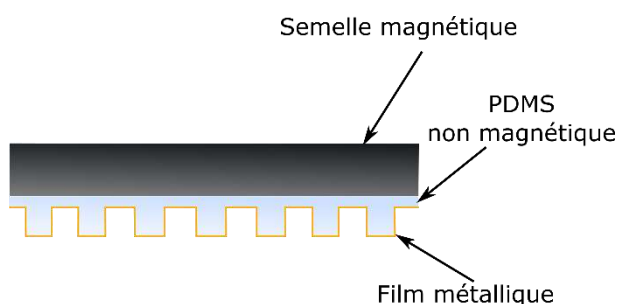
permettent d'obtenir les motifs en négatif dans le film de résine SU8. La Figure 2.21 donne une représentation schématique du procédé de fabrication du master.



**Figure 2.21** Représentation schématique du procédé de photolithographie UV par masquage pour la fabrication du master en résine SU8.

- La seconde étape est le moulage de deux couches de PolyDiMéthylSiloxane (PDMS) dans le master SU-8

Un premier film de quelques centaines de micromètres d'épaisseur de PDMS liquide de composition [10 : 1]<sub>m</sub> en monomère et agent réticulant est moulé directement sur le master SU8 après un dégazage rigoureux afin de minimiser les défauts de surface du futur timbre. Une pré-réticulation à 85°C pendant une trentaine de minutes est effectuée de sorte à rigidifier le film de PDMS sans complètement le polymériser. Une seconde couche qui sert de semelle magnétique composée de PDMS liquide et de poudre de fer à 50%<sub>m</sub> est ensuite déposée sur le film pré-réticulé. Une représentation schématique est donnée sur la Figure 2.22. La réticulation est finalisée par recuit à 85°C pendant 2h. Le PDMS est enfin démoulé manuellement grâce à sa faible adhésion sur la résine<sup>46</sup> et à son élasticité limitant les risques d'arrachement de structure. La semelle magnétique assure le bon contact timbre-substrat comme expliqué précédemment.

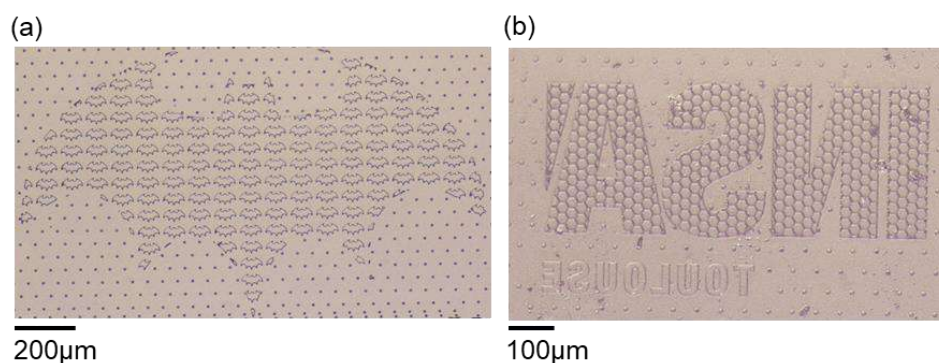


**Figure 2.22** Représentation schématique d'une coupe verticale d'un timbre de PDMS utilisé pour l'injection de charges par e- $\mu$ CP dans ces travaux.

D'autre part, le PDMS étant un matériau de faible résistance mécanique,<sup>47</sup> la conception des motifs doit prendre en compte l'apparition de vaguelettes dans le timbre pour des motifs de trop grandes dimensions ( $>50 \mu\text{m}$ ) et l'écrasement de la structure pour des espacements entre les motifs de plus de  $40 \mu\text{m}$ . Ces contraintes ont été en partie éliminées dans l'équipe par le développement de motifs anti-écrasement et de motifs de remplissage.<sup>43</sup> Ainsi, les géométries des motifs de plus grandes dimensions ont été fractionnés en hexagones de 30 à  $50 \mu\text{m}$  de côté



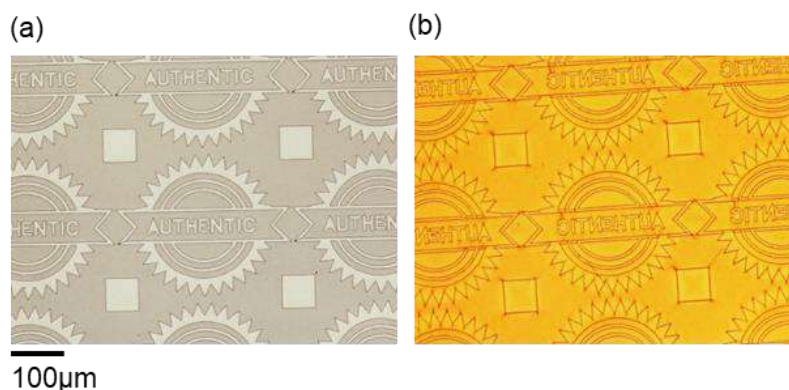
de sorte à limiter les vaguelettes en surface et des plots de  $6\mu\text{m}$  de diamètre ont été disposés entre tous les motifs afin de parer à l'écrasement de la structure en PDMS. La Figure 2.23 présente des images de microscopie optique de timbres en PDMS possédant des motifs de remplissage et des motifs anti-écrasement. Tous les motifs sont ainsi fidèlement reproduits après assemblages de NPs comme montré au §II.3.5.a.



**Figure 2.23** Images de microscopie optique en champ clair de timbres en PDMS (a) représentant un réseau de motifs en forme de « Batman » entouré de plots anti-écrasements (b) le logo « INSA Toulouse » composé de motifs de remplissage et entouré de plots anti-écrasements.

- La dernière étape consiste en la métallisation du timbre en PDMS

Afin de rendre le timbre en PDMS conducteur pour injecter des charges par application de tension entre celui-ci et le substrat, il est nécessaire de métalliser sa face structurée. La difficulté majeure dans le dépôt d'une couche métallique sur un timbre en PDMS est de garder un état de surface lisse pour le film de métal. En effet de nombreuses contraintes dues notamment à la flexibilité du PDMS favorisent la formation de fissures au niveau de la couche de métal.<sup>48,49</sup> Ces fissures appauvrissent les capacités de conduction du timbre et diminuent son efficacité à l'injection. Différents procédés peuvent être mis en œuvre pour le dépôt de la couche métallique sur le PDMS. Les méthodes de dépôt chimique en phase vapeur n'ont pas été utilisées en raison des températures trop importantes qu'il est nécessaire d'atteindre<sup>50</sup> et qui endommageraient irréversiblement le PDMS. Parmi les différentes méthodes de dépôt physique en phase vapeur, les procédés d'évaporation métallique sous vide ont été écartés en raison de la faible adhésion de la couche d'or sur le PDMS obtenue ou de la formation de vaguelettes d'amplitudes micrométriques à la surface du film de métal qui limitent les capacités d'injection du timbre.<sup>43</sup> Le procédé de métallisation a finalement été opéré par pulvérisation par faisceaux d'ions limitant l'échauffement du timbre et la formation de vaguelettes. Les paramètres de dépôt optimaux ont été définis au cours de la thèse de David Poirot dans l'équipe pour obtenir une couche d'or fine et robuste qui ne modifie pas la géométrie des motifs et ne perturbe pas le contact entre le timbre et le substrat. L'adhésion du film d'or de  $50\text{nm}$  d'épaisseur sur le timbre en PDMS a été améliorée par dépôt préalable d'une couche de chrome de  $5\text{-}7\text{nm}$  d'épaisseur présentant une meilleure affinité avec le PDMS. La présence constatée de vaguelettes de faibles amplitudes (centaine de nanomètres) ne perturbe pas la mise en contact avec le substrat. Des images de microscopie optique en champ clair d'un timbre métallisé selon ce procédé sont données sur la Figure 2.24.



**Figure 2.24** Images de microscopie optique en champ clair (a) de motifs moulés dans le master en résine SU8 et (b) du timbre en PDMS métallisé par pulvérisation par faisceaux d'ions qui a été moulé dans ce master.

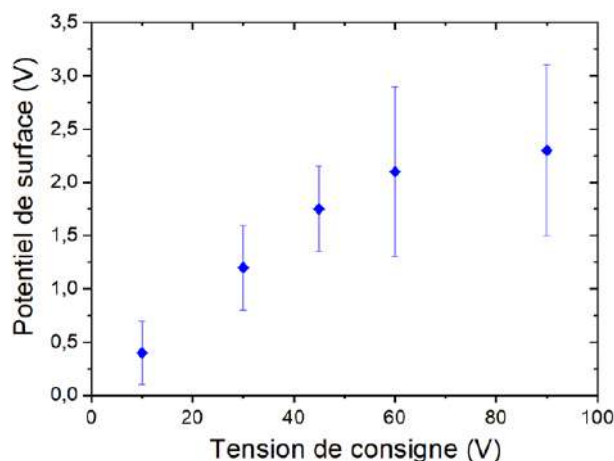
La technique d'injection de charges par e- $\mu$ CP permet de travailler sur des surfaces beaucoup plus grandes, allant jusqu'à celles d'un wafer 4'', que l'injection de charges par AFM, limitée à des dimensions de  $80 \times 80 \mu\text{m}^2$ , tout en reproduisant en parallèle des centaines voire des milliers de fois le même motif sur une seule surface. Le timbre est réutilisable une cinquantaine de fois en moyenne avant que des détériorations de surface soient constatées ou que des motifs de charges ne soient pas injectés correctement.<sup>43</sup>

L'injection par e- $\mu$ CP présente cependant ses propres limitations, le contact bien qu'optimisé entre le timbre et le substrat au cours de l'injection n'est pas rigoureusement parfait ce qui engendre des écarts de potentiels de surface pour des motifs identiques. De plus les contraintes imposées par le procédé de fabrication du timbre choisi, notamment l'étape de photolithographie UV, ne permettent pas de créer des motifs de très haute résolution ( $> 6 \mu\text{m}$  par masquage sur nos équipements). Le prototypage du masque en verre nécessaire à la fabrication du master en résine SU8 demande un temps conséquent pour la conception des motifs (géométrie créée en interne). La création de motifs présentant de nouvelles géométries devient donc chronophage. En comparaison l'injection d'un nouveau motif de charges par AFM peut se faire en quelques minutes à l'aide des scripts pilotant le déplacement de la pointe.

### II.3.3 Contrôle de l'amplitude des charges injectées par e- $\mu$ CP

#### II.3.3.a Effet de l'amplitude de la tension de consigne

L'influence de l'amplitude de la tension de consigne appliquée au cours de l'injection de charges par e- $\mu$ CP sur les potentiels de surface des motifs a été analysée par David Poirot sur des films de 100nm d'épaisseur de PMMA. Des tensions variables continues de 10 à 90V ont été utilisées sur un timbre présentant des motifs en forme de plot de  $2 \mu\text{m}$  de diamètre, obtenu par écriture laser de sorte à maximiser le nombre de motifs étudiés en une seule image par AM-KFM et d'améliorer la reproductibilité des résultats. Les caractérisations d'une trentaine de motifs sont ainsi moyennées sur une image AM-KFM de dimensions  $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ . La Figure 2.25 présente les résultats obtenus.



**Figure 2.25** Variation des potentiels de surface de motifs en forme de plot, de  $2\mu\text{m}$  de diamètre, mesurés par AM-KFM en fonction de la tension de consigne appliquée au cours de l'injection par  $e\text{-}\mu\text{CP}$ .

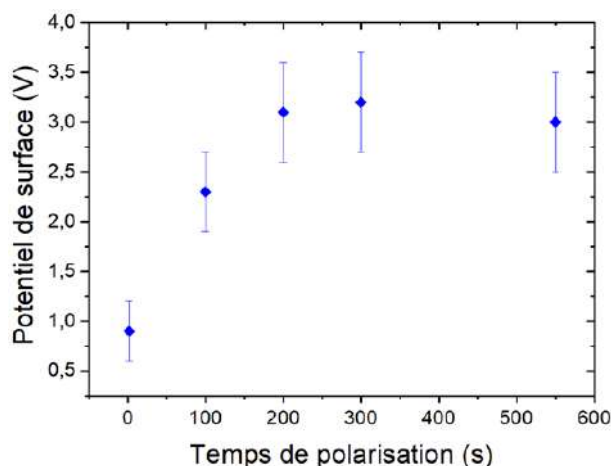
On observe une augmentation du potentiel de surface injecté avec la tension de consigne jusqu'à atteindre une valeur seuil autour de 2,5-3V. Cette augmentation est cohérente avec les résultats obtenus dans le cas d'injections de charges par AFM. De la même manière l'augmentation de l'intensité du champ électrique généré au niveau des motifs permet d'augmenter le transfert des porteurs de charges dans le film de PMMA. La saturation observée est majoritairement dépendante des capacités du générateur utilisé pour ces analyses. En effet pour des tensions de consignes supérieures à 50V la valeur de compliance (100mA), valeur maximale de courant acceptée par le générateur, est atteinte. La valeur de tension est alors automatiquement abaissée par le générateur, ne permettant pas de contrôler finement les paramètres d'injection et limitant le champ électrique généré au niveau des motifs. Des phénomènes de claquage du film de PMMA ont été constatés pour des tensions de consignes continues supérieures à 100V.<sup>43</sup> L'ensemble des injections de charges présentées dans la suite de ce manuscrit ont été réalisées avec des consignes de tension continues inférieures à 50V, correspondantes à des courants pendant la charge inférieurs à 20mA, pour éviter la saturation en courant du générateur tout en injectant des potentiels de surface satisfaisants.

Enfin, le phénomène de chargement étant majoritairement capacitif dans le cas de l' $e\text{-}\mu\text{CP}$ , il n'est pas avantageux de travailler dans des épaisseurs de PMMA supérieures à 100nm. En effet avec l'augmentation de l'épaisseur de l'isolant, il est nécessaire d'augmenter la tension de consigne pour générer un champ électrique suffisant entre le timbre et la contre-électrode pour pouvoir injecter des charges dans le substrat. On augmente alors le risque d'endommager la surface métallisée du timbre et on amoindrit la reproductibilité de l'injection.

C'est une des limites de la technique d' $e\text{-}\mu\text{CP}$  qui n'est pas rencontrée avec les injections de charges par AFM ce qui justifie de la complémentarité des deux techniques. L'effet de pointe présent dans le second cas permet de réaliser des injections dans des films de PMMA épais et d'atteindre des amplitudes de potentiels de surface bien plus importantes (8V dans 300nm de PMMA) que celles obtenues par  $e\text{-}\mu\text{CP}$ .

### II.3.3.b Effet du temps d'application de la tension de consigne

Un autre paramètre important, au cours de l'injection de charges par e- $\mu$ CP, est le temps d'application de la tension de consigne entre le timbre et le substrat, également analysé par David Poirot. La Figure 2.26 fait apparaître la variation du potentiel de surface des motifs générés par le même timbre que pour les analyses du paragraphe précédent en fonction de la durée d'application d'une tension de 40V.



**Figure 2.26** Variation des potentiels de surface de motifs en forme de plot, de  $2\mu\text{m}$  de diamètre, mesurés par AM-KFM en fonction de la durée d'application d'une tension de consigne de 40V pour des injections par e- $\mu$ CP.

On observe que pour des temps de polarisation variant de 10 à 500s, une augmentation du potentiel de surface des charges injectées se produit dans un premier temps jusqu'à atteindre un seuil de saturation autour de 200s. L'augmentation initialement observée, bien que relativement lente pour un phénomène de chargement électrostatique, est cohérente avec un transfert de porteurs de charges de plus en plus important dans le film de PMMA. Un temps d'attente suffisamment long permet donc d'augmenter les potentiels de surface des motifs de charges.

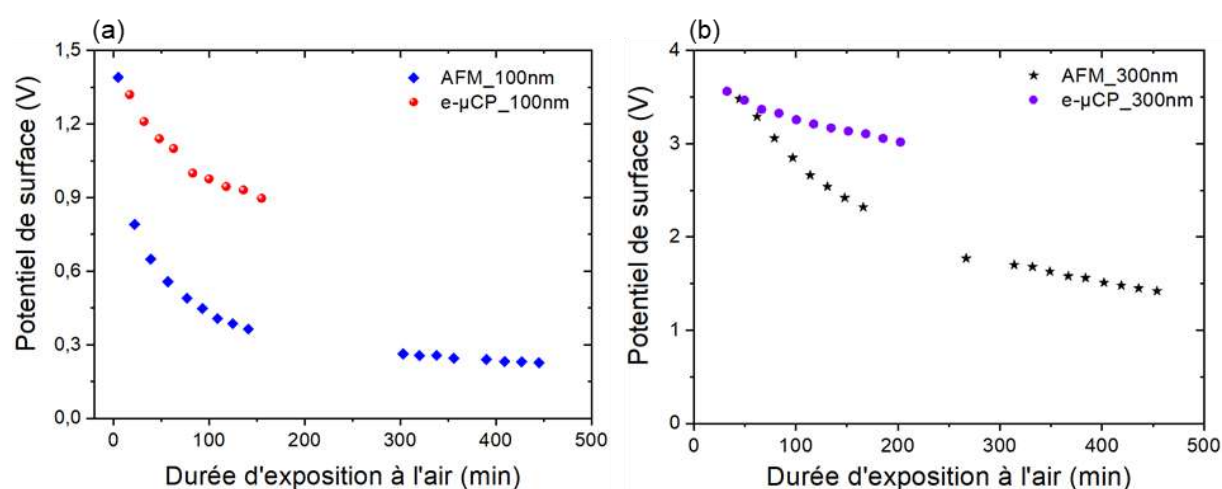
La saturation observée peut être due à une limitation du champ électrique généré au niveau des motifs présents sur le timbre ou bien à une limitation de la mesure AM-KFM. En effet le chargement par e- $\mu$ CP étant majoritairement capacitif il est possible que des charges s'accumulent au cours du temps dans le volume du PMMA. La cartographie de potentiel de surface réalisée ne donne des informations que sur les charges accumulées en surface du substrat. Il est a priori possible qu'une saturation des charges en surface apparaisse au bout de 200s dans le cas d'injection par e- $\mu$ CP mais que des charges en volume non détectables continuent de s'accumuler au sein du PMMA.

Dans la suite, l'application de la tension de consigne de 40V est faite pendant 45-50s de sorte à conserver un procédé de réalisation rapide tout en injectant des potentiels de surface satisfaisants.

## II.3.4 La rétention de charges injectées par e- $\mu$ CP

### II.3.4.a Temps de rétention de charges à l'air

Tout comme pour les injections de charges réalisées par AFM, il est important de quantifier le temps de rétention à l'air de charges injectées par e- $\mu$ CP pour pouvoir assembler des NPs par interactions électrostatiques avec les motifs de charges. Une comparaison qualitative a été menée avec des charges injectées par AFM. Les motifs considérés étant de géométrie proche, des plots de  $2\mu\text{m}$  pour l'e- $\mu$ CP, et des carrés de  $2\mu\text{m}$  de côté pour l'AFM. Les plots utilisés pour l'injection par e- $\mu$ CP ont été obtenus par écriture laser. Les conditions d'injection ont été adaptées afin d'avoir des potentiels de surface juste après injection quasiment identiques entre les deux techniques. La Figure 2.27 présente les résultats obtenus pour 100 et 300nm de film de PMMA.



**Figure 2.27** Evolutions temporelles des potentiels de surface de motifs carrés, de  $2\mu\text{m}$  de côté, obtenus par AFM et de plots, de  $2\mu\text{m}$  de diamètre, obtenus par e- $\mu$ CP au cours de leur exposition à l'air pour un film de (a) 100nm de PMMA (b) 300nm de PMMA. L'incertitude sur la mesure est de 50mV.

On constate une décroissance du potentiel de surface dans le temps pour les deux méthodes d'injections (cf. §II.2.3 pour AFM). La décroissance observée est cependant beaucoup plus lente dans le cas de l'utilisation du timbre en PDMS métallisé. Pour un potentiel de surface initial de 3,4V dans 300nm de PMMA, le potentiel résiduel après 100min est de 2,4V pour des injections par AFM alors qu'il est de 3,2V pour des injections par e- $\mu$ CP. Il est de 0,4V et 0,94 V respectivement pour 100nm de PMMA, avec un potentiel initial de 1,3V. La conservation des potentiels de surface initiaux dans 100nm de PMMA est donc d'environ 30% dans le cas de l'AFM en cohérence avec les résultats du paragraphe II.2.3.a. Cette conservation est de 72% dans le cas du e- $\mu$ CP. En supposant que seules les charges en profondeur, moins sensibles à leur environnement, sont conservées ces résultats prouvent que les mécanismes de stockage de charges sont différents entre les deux techniques d'injection. Ces différences sont probablement liées au phénomène de stockage de charges capacitif évoqué dans le paragraphe précédent. Le mécanisme capacitif mis en jeu dans le contact entre le timbre et le substrat promeut l'injection de charges en volume. Ce phénomène permet d'avoir des potentiels de surface importants pour

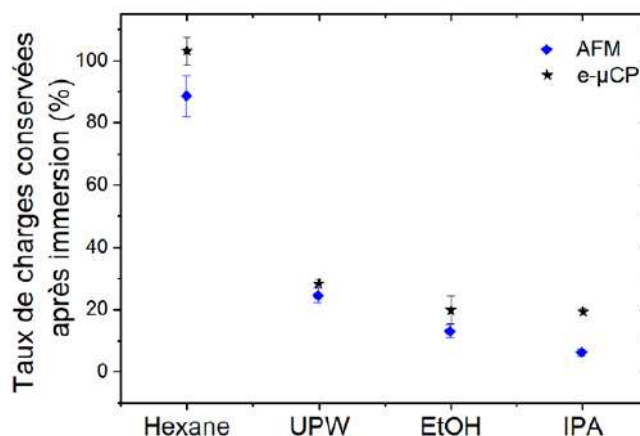


plusieurs heures dans le cas des injections par e- $\mu$ CP. Il est possible par effet de pointe d'obtenir des potentiels de surfaces avec des amplitudes allant jusqu'à 8V par AFM mais celles-ci sont perdues beaucoup plus rapidement que dans le cas du e- $\mu$ CP, puisque les charges associées sont majoritairement en surface du film d'électret. Finalement les charges injectées par e- $\mu$ CP sont plus stables à l'air que les charges injectées par AFM.

### *II.3.4.b Temps de rétention de charges après immersion dans un solvant*

Une comparaison de la rétention de charges à la suite d'immersions dans différents solvants a également été menée entre des charges obtenues par injection par e- $\mu$ CP ou par AFM en vue de réaliser des développements de dispersions colloïdales dans ces solvants. Les motifs de charges utilisés sont en forme de « Batman » de 60 $\mu$ m de long dans le cas e- $\mu$ CP et sont des séries de trois carrés de 10 $\mu$ m de côté dans le cas de l'AFM. Les conditions d'injection ont été adaptées de sorte à avoir des potentiels de surface initiaux quasiment identiques entre les motifs de charges obtenus par les deux méthodes d'injection, d'environ 1,5V. Quatre motifs de charges ont été caractérisés dans chaque cas par imagerie AM-KFM juste après injection, puis encore une fois après immersion de 30s dans un des solvants d'intérêt : l'éthanol, l'isopropanol, l'eau ultrapure ou l'hexane.

Le pourcentage de charges conservées après immersion dans chaque solvant a été quantifié pour les deux méthodes d'injection et est présenté sur la Figure 2.28.



**Figure 2.28** Pourcentage de charges conservées à la suite d'immersions de 30s dans les solvants éthanol (EtOH), isopropanol (IPA), eau ultrapure ou hexane pour des injections de charges par AFM ou par e- $\mu$ CP.

On remarque que l'évolution de la conservation des charges en fonction du solvant d'immersion est la même dans le cas de l'AFM que dans celui du e- $\mu$ CP. Les explications données dans le §II.2.3.b semblent donc généralisables, la polarité du solvant d'immersion ayant la même influence sur les charges obtenues par la technique d'injection en parallèle.

On constate cependant que dans tous les cas et plus particulièrement pour le solvant isopropanol, la conservation des charges positives est meilleure à la suite d'injections par e- $\mu$ CP que par AFM. Ceci est cohérent avec les observations faites à l'air et peut être expliqué

par des phénomènes similaires. Les mécanismes de stockage de charges sont différents entre les deux techniques d'injection, avec un taux de charges en surface du substrat a priori plus important pour les injections par AFM que pour celles par e- $\mu$ CP. La sensibilité des charges à leur environnement est donc plus importante pour la première technique citée, ce qui génère plus de pertes. En somme, les charges injectées par e- $\mu$ CP sont plus stables que celles obtenues par AFM après immersion dans les différents solvants de dispersion testés.

La rétention des charges est donc meilleure par exposition à l'air ou immersion dans les solvants éthanol, isopropanol et hexane lorsqu'elles sont obtenues par e- $\mu$ CP. Il sera donc nécessaire par la suite de sélectionner la technique d'injection de charges en fonction de la sensibilité des nanoparticules analysées aux potentiels de surface des motifs de charges et des applications visées.

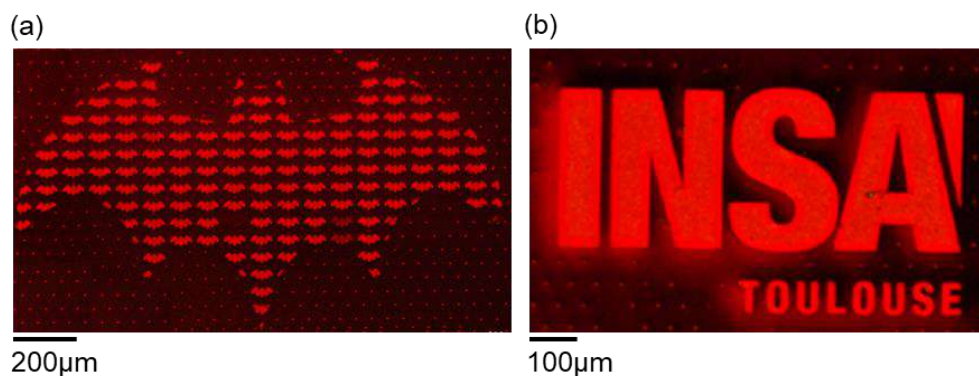
## II.3.5 Caractéristiques des motifs de charges injectés par E- $\mu$ CP

### II.3.5.a Résolution

La résolution des motifs de charges obtenus par e- $\mu$ CP est directement liée à la résolution des timbres en PDMS, la couche de métallisation n'influençant que très peu les dimensions finales des motifs. Dans ces travaux, la fabrication des timbres est effectuée par moulage dans un master de SU8 (cf. §II.3.2), lui-même obtenu par photolithographie UV au travers d'un masque chromique. Les dimensions minimales du timbre sont imposées par la résolution des motifs de chrome et par l'homogénéité du contact entre le masque et la résine au cours de la lithographie. Nos conditions de travail imposent ainsi une dimension minimale de 6 $\mu$ m pour les motifs de charges créés par la suite par e- $\mu$ CP.

Il a été possible de créer dans l'équipe un réseau de plots de 2 $\mu$ m de diamètre en utilisant un procédé d'écriture laser pour la fabrication du master en SU-8 comme présenté dans les paragraphes II.3.3 et II.3.4. Cependant l'objectif des timbres en PDMS utilisés ensuite est de permettre la réalisation d'assemblages de NPs de géométries complexes et variées sur de grandes surfaces. Les temps nécessaires à la conception de plusieurs géométries sur des surfaces de plusieurs dizaines de centimètres carrés par écriture laser sont trop importants. En effet, ils sont la somme des temps d'élaboration des programmes de contrôle de déplacement du laser pour former les nouvelles géométries et des temps de lithographie totaux sur de telles surfaces. La photolithographie UV par masquage a donc été mise en œuvre pour la création des timbres utilisés dans les chapitres suivants. Deux exemples de réalisations d'assemblages utilisant des timbres avec des plots anti-écrasements et des motifs de remplissage, présentés dans le paragraphe II.3.2 et notamment sur la Figure 2.23, sont donnés sur la Figure 2.29. Ces assemblages sont composés de NPs de CdSe@CdS synthétisées dans l'équipe. La dimension minimale est celle des plots anti-écrasement de 6 $\mu$ m de diamètre. On constate que les motifs de remplissage ne sont pas détectables suite à l'assemblage des NPs de CdSe@CdS qui présentent de forts rendements de luminescence engendrant des effets de recouvrement entre les hexagones de remplissage du logo de *l'INSA Toulouse*.





**Figure 2.29** Images de microscopie optique de fluorescence d'assemblages de nanoparticules de CdSe@CdS, synthétisées dans l'équipe, suite à des injections de charges par e- $\mu$ CP avec un timbre représentant (a) un réseau de motifs en forme de « Batman » entouré de plots anti-écrasements (b) le logo « INSA Toulouse » composé de motifs de remplissage et entouré de plots anti-écrasements.

### *II.3.5.b Signe de charges*

Dans les conditions de travail choisies, l'injection de charges négatives est beaucoup moins efficace que l'injection de charges positives, comme il a été démontré précédemment dans l'équipe.<sup>2</sup> Cette différence est probablement due à l'utilisation de wafer de Si dopé P  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  qui favorise le passage du courant au travers du PMMA dans le sens correspondant à l'accumulation de charges positives à la surface de l'électret. L'application de tensions de consigne négatives engendre soit de faibles potentiels de surface ( $< 1\text{V}$ ) soit un claquage du PMMA. Il est possible d'envisager un changement de dopage au niveau du wafer pour favoriser l'injection de charges négatives, cependant les nanoparticules étudiées dans la suite présentent généralement une charge de surface négative, les utilisations faites de l'injection par e- $\mu$ CP ont donc été limitées à la création de potentiels de surface positifs uniquement.

## II.4 L'étape de développement

### II.4.1 Le piégeage de nanoparticules

L'étape de développement est une étape décisive dans l'assemblage de nanoparticules par nanoxérographie. Elle consiste en la mise en contact de la dispersion colloïdale avec les motifs de charges réalisés par AFM ou e- $\mu$ CP. L'interaction des nanoparticules avec les motifs de charges va dépendre de leur nature, taille et du solvant de dispersion. En fonction de la polarité du solvant dans lequel elles sont dispersées, et des ligands de stabilisation utilisés les nanoparticules vont présenter une densité de charges en surface plus ou moins importante. Dans le cas de solvants polaires tels que l'eau, une double couche électrique apparaît à leur surface et leur confère généralement une charge surfacique effective  $Q$  non nulle, comme expliqué dans le Chapitre I (§I.1.4.b). Alors que dans le cas de solvants très peu polaires comme l'hexane, cette couche électrique est quasi infinie, c'est la capacité de déformation du nuage électronique des nanoparticules, dépendante de tous leurs atomes constitutifs,<sup>51</sup> qui va leur conférer un caractère plus ou moins polarisable. Le piégeage des nanoparticules est possible lorsque l'attraction électrique par les motifs de charges est plus importante que toutes les autres forces présentes en solution telles que les forces de frottements visqueuses ou les forces Browniennes. Comme expliqué dans le Chapitre I, le champ électrique émis par les motifs de charges obtenus par injection AFM ou par e- $\mu$ CP génère une force électrique globale qui s'exerce à la fois sur les nanoparticules présentant une charge surfacique effective non nulle et sur les nanoparticules polarisables. Cette force électrique peut être décomposée en deux forces distinctes : La **force électrophorétique**  $\vec{F}_{EP}$  qui s'exerce sur les nanoparticules chargées et la **force diélectrophorétique**  $\vec{F}_{DEP}$  pour les nanoparticules polarisables. L'inhomogénéité du champ électrique généré par les motifs de charges est due à la géométrie finie des motifs de charges et à l'éloignement des nanoparticules en dispersion. Ces forces s'expriment comme suit pour une nanoparticule sphérique de rayon  $R_{NP}$  et de permittivité complexe  $\varepsilon_{NP}^*$ , plongée dans un solvant de permittivité  $\varepsilon_{sol}$  :

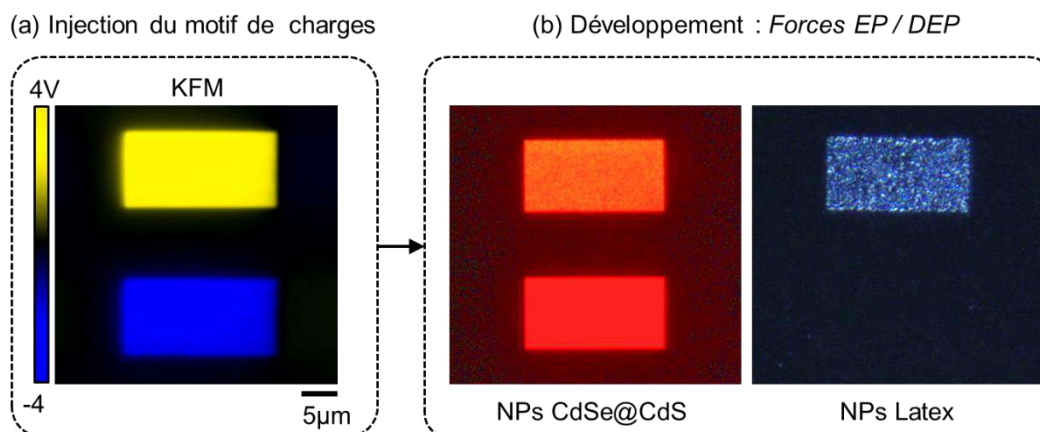
$$\vec{F}_{EP} = Q\vec{E} \quad \text{Equation 2.18}$$

$$\vec{F}_{DEP} = 2\pi\varepsilon_0\varepsilon_{sol}\mathbb{R}\left(\frac{\varepsilon_{NP}^* - \varepsilon_{sol}^*}{\varepsilon_{NP}^* + 2\varepsilon_{sol}^*}\right)R_{NP}^3\vec{\nabla}E^2 \quad \text{Equation 2.19}$$

Avec  $Q$  la charge surfacique effective de la nanoparticule considérée,  $\vec{E}$  le champ électrique généré par les motifs de charges, et  $\varepsilon_0$  est la permittivité du vide.

La force électrophorétique sera attractive dans le cas où le motif de charges possède une polarité opposée à la charge des nanoparticules considérées, elle sera répulsive autrement. La force diélectrophorétique aura un effet positif si les nanoparticules sont plus polarisables que leur milieu de dispersion, ce qui les attirera vers les zones où le champ électrique est le plus fort. Elles seront repoussées par les zones de champs forts autrement (diélectrophorèse négative).<sup>52</sup>

A titre d'exemple la Figure 2.30a présente un assemblage de nanoparticules de latex possédant des groupements carboxylates  $\text{COO}^-$  à leur surface et dispersées dans le solvant éthanol à la suite de leur mise en contact avec deux motifs de charges rectangles de mêmes amplitudes mais de polarités opposées. En comparaison un assemblage de nanoparticules de  $\text{CdSe@CdS}$  de surface quasiment neutre dans l'hexane est présenté sur la Figure 2.30b sur les mêmes motifs de charges. Les immersions des substrats chargés dans les deux dispersions colloïdales ont duré 30s dans les deux cas présentés.



**Figure 2.30** (a) Image de cartographie de potentiel de surface d'un motif de charges composé de deux rectangles de polarités opposées (b) Image de microscopie optique de fluorescence d'un assemblage de Quantum Dots de  $\text{CdSe@CdS}$  de 25nm, neutres, sur ce motif de charges (gauche) et image de microscopie optique en champ sombre d'un assemblage de nanoparticules de latex de 100nm, chargées négativement, sur ce motif de charges (droite).

On constate que les nanoparticules de latex ne se déposent que sur le motif positif alors que les nanocristaux de  $\text{CdSe@CdS}$  se déposent de manière homogène sur les deux carrés de charges de polarités opposées. On retrouve bien l'effet majoritaire de la force électrophorétique pour les nanoparticules chargées, dispersées dans l'éthanol et l'effet majoritaire de la force diélectrophorétique pour les nanoparticules non chargées, dispersées dans l'hexane non polaire.<sup>29</sup> On constate par ailleurs que la sélectivité de l'assemblage est meilleure dans le cas des NPs de Latex que pour les NPs de  $\text{CdSe@CdS}$  qui présentent une certaine affinité avec le PMMA et se déposent également en dehors des motifs de charges.

## II.4.2 Les étapes du développement

Le développement dans un procédé d'assemblage de nanoparticules par nanoxérographie est composé de différentes étapes : la mise en contact avec la dispersion colloïdale étudiée, des étapes supplémentaires éventuelles modulables selon le type de colloïdes étudiés et l'étape de séchage. Ces trois grandes étapes sont présentées dans la suite avec l'influence de certains paramètres clés.

### II.4.2.a Mise en contact avec la dispersion colloïdale

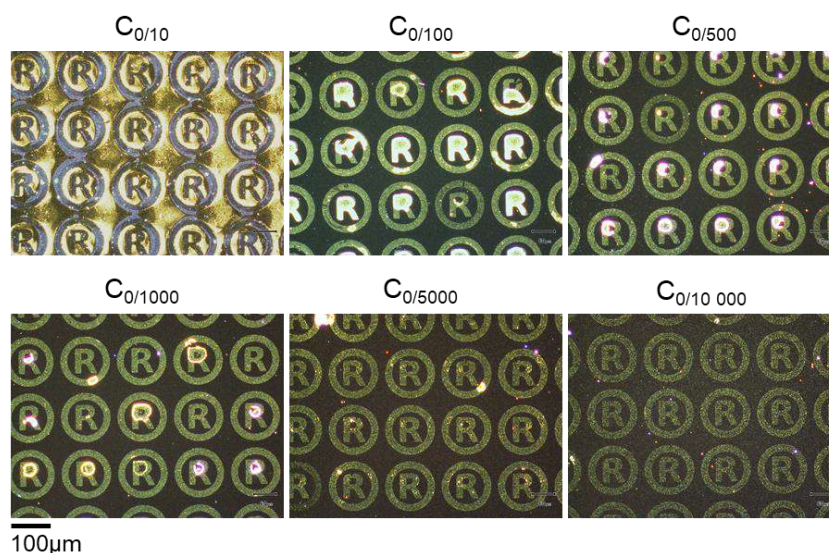
La mise en contact du substrat comportant les motifs de charges avec la dispersion colloïdale est la première étape du développement. C'est une étape indispensable.

Le substrat est immergé manuellement dans un bain contenant la dispersion à une concentration  $C_0$  pendant un temps d'immersion précis appelé le temps de développement. Les nanoparticules vont interagir avec les motifs de charges pendant cette immersion via la prédominance de l'une des deux forces : électrophorétique ou diélectrophorétique. Après écoulement du temps de développement le substrat est retiré manuellement du bain de dispersion.

Différents paramètres sont modulables au cours de cette étape en fonction du type d'assemblage désiré et des NPs considérées : la concentration de la dispersion, la taille des nanoparticules, la durée d'immersion dans la dispersion colloïdale ainsi que le potentiel de surface des motifs de charges.

### i) La concentration de la dispersion

La concentration de la dispersion joue un rôle important sur la densité et la sélectivité des assemblages. Il faut en effet fournir un réservoir en nanoparticules suffisant pour avoir un assemblage de bonne densité. Il ne faut cependant pas saturer le bain d'immersion au risque de déposer des nanoparticules sur toute la surface du substrat par affinité nanoparticule-PMMA. La Figure 2.31 présente l'effet de la concentration de la dispersion sur l'assemblage de nanoparticules de latex de 100nm de diamètre, dispersées dans l'éthanol pour des motifs de charges obtenus par injection e- $\mu$ CP.



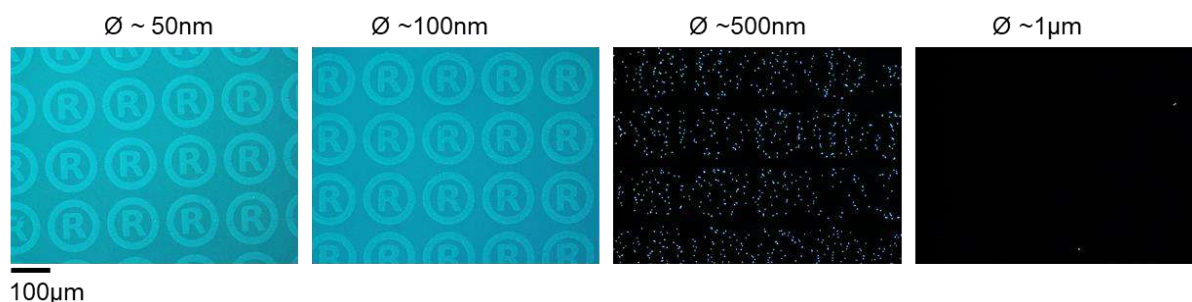
**Figure 2.31** Images de microscopie optique en champ sombre d'assemblages de nanoparticules de latex de 100nm de concentrations variables de  $C_0/10$  à  $C_0/10\ 000$ .

Les assemblages monocouches ont été réalisés par immersion dans le bain de la dispersion d'intérêt pendant 30s suivi d'un séchage naturel du solvant résiduel. La concentration initiale  $C_0$  de la dispersion est de  $4,55 \times 10^{13}$  NPs/mL. On remarque qu'une concentration supérieure à  $C_0/5000$  est nécessaire pour avoir un assemblage dense, facilement observable et reconnaissable par microscopie optique en champ sombre. Cependant une concentration supérieure à  $C_0/100$  engendre des assemblages peu sélectifs, l'excès de nanoparticules dans le bain de dispersion se déposant finalement sur toute la surface du substrat. Ainsi, un intervalle de travail de  $[9,1 \times 10^9 : 4,55 \times 10^{11}]$  NPs/mL sera choisi pour faire des assemblages par simple immersion dans la dispersion de nanoparticules de latex de 100nm. Par ailleurs, on remarque que l'ensemble des assemblages obtenus présente des agrégats de particules, générés au cours de l'évaporation du solvant de dispersion, qui appauvrissent la résolution des assemblages.



### ii) La taille des nanoparticules

Un paramètre important à considérer dans le développement de dispersions colloïdales par nanoxérographie est la taille des particules. En milieu aqueux, il est possible de synthétiser des particules de dimensions variables de quelques nanomètres à quelques micromètres. En effet, les ligands à longues chaînes solubles en milieu polaire permettent de stabiliser de « gros » objets tout en évitant leur agrégation par répulsion stérique. L'influence de la taille des particules sur leur assemblage par nanoxérographie a été étudiée par injection de charges par e- $\mu$ CP. Les résultats sont présentés sur la Figure 2.32 pour des particules de latex, chargées négativement dans l'éthanol, de diamètres variant de 50nm à 1 $\mu$ m.



**Figure 2.32** Images de microscopie optique en fluorescence d'assemblages de particules de latex de diamètres différents, de même concentration massique dans l'éthanol sur des motifs de charges obtenus par injections par e- $\mu$ CP.

Les assemblages ont été obtenus par immersion de 30s dans les dispersions d'intérêts à une concentration massique de 0.005%<sub>m</sub>. On remarque que plus la taille des objets augmente, plus il est difficile voire impossible de les assembler. Les particules de 500nm forment des assemblages avec une densité de particules sur les motifs de charges bien inférieure aux nanoparticules de 50nm par exemple. De plus, aucun assemblage n'est identifiable pour les particules de 1 $\mu$ m de diamètre. La taille des particules semble être le facteur limitant pour leur assemblage par nanoxérographie en milieu polaire.

Ces résultats font écho à une des limitations de la technique d'assemblage par nanoxérographie qui a été relevée au cours du Chapitre I. Cette problématique est adressée en détails au cours du Chapitre IV où une nouvelle méthode de développement a été élaborée pour comprendre les phénomènes mis en jeu dans l'assemblage de particules de plus de 500nm de diamètre par nanoxérographie.

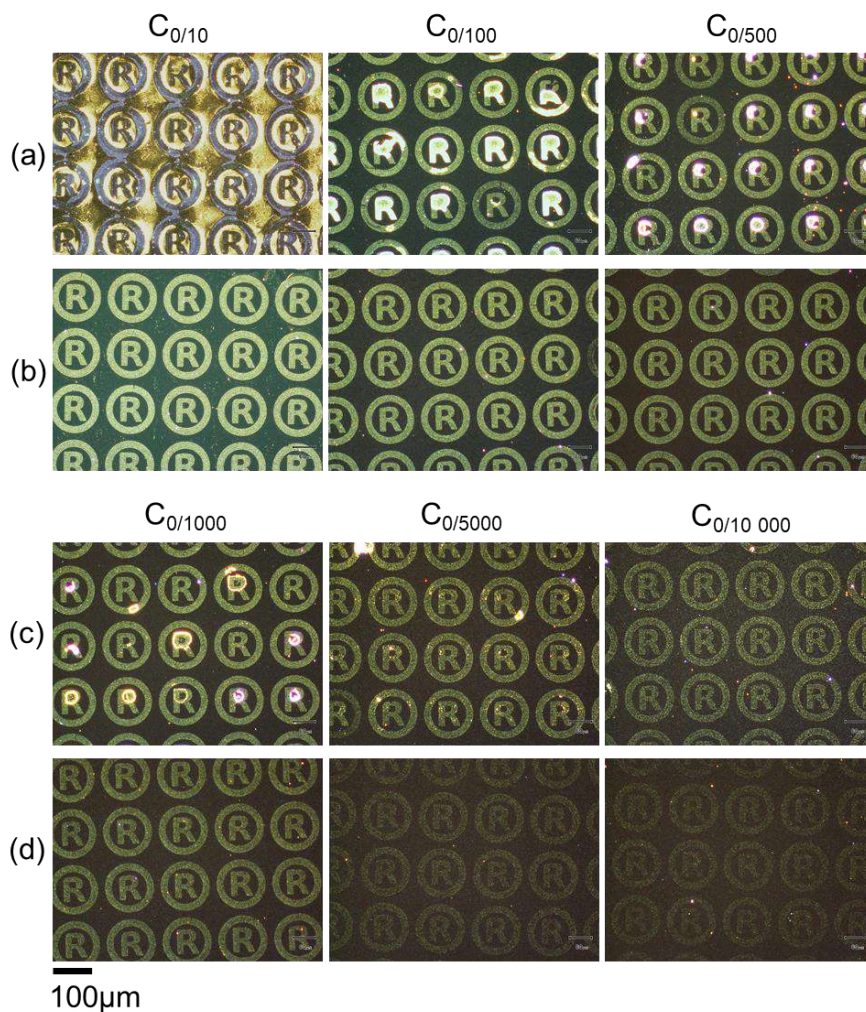
### iii) Les autres paramètres

L'influence de la durée d'immersion du substrat chargé dans la dispersion ainsi que des potentiels de surface est dépendante de la nature des nanoparticules étudiées et de leur solvant de dispersion. Les analyses de ces paramètres seront faites au cas par cas dans la suite. Leur influence notamment sur l'assemblage 3D de nanoparticules sera abordée au Chapitre III. Ceci afin d'adresser un des points peu approfondis de la technique de nanoxérographie, mis en évidence dans le Chapitre I, qui est la généralisation du procédé d'assemblage 3D à d'autres systèmes de nanoparticules que les nanocristaux NaYF<sub>4</sub> dopés aux terres rares.

### *II.4.2.b Les étapes supplémentaires éventuelles*

Différentes étapes, nécessaires, optionnelles ou réhibitoires peuvent être réalisées après la mise en contact avec la dispersion colloïdale. Elles vont dépendre du type de NPs que l'on cherche à assembler. Directement après l'immersion dans la dispersion de colloïdes, sans séchage intermédiaire, il est possible de plonger le substrat chargé dans un second bain de solvant pur. Ce solvant peut être le même que celui dans lequel sont dispersées les nanoparticules, il sert alors de solvant de lavage pour améliorer la sélectivité des assemblages. Il est également possible que cette seconde immersion se produise dans un solvant de polarité différente à celle du solvant colloïdal. Dans ce cas le second bain facilite l'assemblage de nanoparticules en ré-augmentant la portée du champ électrique<sup>53</sup> ou en modifiant la mobilité des nanoparticules, il peut aussi permettre d'améliorer la sélectivité ou de parer aux problèmes d'agrégation mentionnés plus haut.

La Figure 2.33 complète l'exemple donné précédemment sur la Figure 2.31 en comparant les assemblages de nanoparticules de latex de 100nm obtenus par simple immersion du motif de charges dans la dispersion puis séchage naturel du solvant, aux assemblages obtenus dans les mêmes conditions avec ajout d'une étape de lavage dans de l'eau déionisée pendant 10s juste après immersion dans la dispersion de nanoparticules. On observe une nette amélioration de la sélectivité et de la résolution des assemblages formés suite à l'étape de lavage, qui sont homogènes sur toute la surface du substrat étudié.



**Figure 2.33** Images de microscopie optique en champ sombre (a) et (c) d'assemblages de nanoparticules de latex de 100nm de diamètre obtenus par simple immersion dans la dispersion colloïdale à différentes concentrations (b) et (d) des mêmes assemblages avec ajout d'une étape de lavage dans de l'eau déionisée.

#### II.4.2.c Le séchage

L'étape de séchage permet d'éliminer toutes traces de solvant résiduelles et d'assurer la bonne adhésion de l'assemblage de NPs sur le substrat. Dans le cas d'assemblages monocouches non compacts, l'évaporation du solvant engendre la mise en place de forces de Van der Waals entre les nanoparticules et le substrat en plus des forces d'interactions électrostatiques qui assurent l'adhésion de l'assemblage. Dans le cas d'assemblages denses, compacts et multicouches, l'évaporation du solvant permet la mise en place de forces interparticulaires qui assurent la stabilité mécanique des assemblages, sur de longues périodes.

Le séchage peut se faire naturellement ou sous flux d'air comprimé en fonction de la rapidité d'évaporation du dernier solvant d'immersion. Ainsi, le substrat est retiré manuellement du dernier bain dans lequel il a été immergé puis est soit laissé au repos pour que les traces de solvant résiduelles s'évaporent soit soumis à un flux d'air pour retirer le film de solvant qui s'est formé à sa surface.

L'étape d'évaporation du solvant naturelle ou sous flux n'est pas réellement contrôlée au cours du protocole de développement. Or elle semble essentielle, à la fois pour l'agencement des

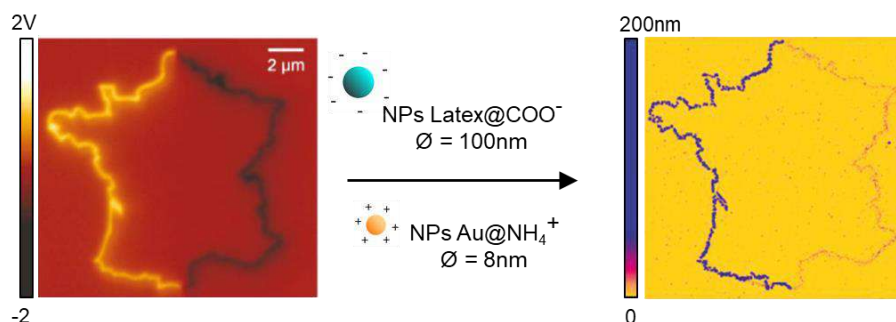


nanoparticules sur le motif de charges et pour la stabilité de l'assemblage formé. La nouvelle méthode de développement détaillée dans le Chapitre IV a permis de contrôler cette phase d'évaporation du solvant et d'évaluer son importance dans l'assemblage de nanoparticules de grandes dimensions (avec un diamètre de plus de 500nm). L'influence réelle de l'évaporation du solvant sur la réalisation d'assemblages multicouches est une problématique adressée dans le Chapitre III.

#### II.4.2.d Le développement pour les assemblages binaires

Comme expliqué au cours du Chapitre I, il est possible de réaliser des assemblages binaires de deux types de nanoparticules différents. On dispose soit de deux dispersions de nanoparticules chargées de manière opposée soit d'une dispersion colloïdale de nanoparticules chargées et d'une dispersion de nanoparticules neutres. Dans le premier cas, on exploite uniquement la force électrophorétique pour assembler chaque type de nanoparticules sur une partie spécifique du motif de charges binaire créé par AFM. Dans le second cas, on exploite d'abord la force électrophorétique pour assembler les nanoparticules chargées sur la partie du motif de charges qui les attire, puis la force diélectrophorétique pour assembler les nanoparticules neutres sur le reste du motif de charges non recouvert par des nanoparticules.

Dans les deux cas, le développement se fait via des immersions successives dans les deux dispersions colloïdales, avec des étapes supplémentaires éventuelles. Dans l'exemple donné en §I.3.2.b et rappelé ci-dessous sur la Figure 2.34.<sup>53</sup> Le substrat comportant le motif de charges est d'abord immergé dans une dispersion de nanoparticules de latex chargées négativement, puis dans un bain d'éthanol pendant 30s puis séché par flux d'azote. Le substrat est ensuite immergé dans une dispersion de nanoparticules d'or stabilisées par un ligand cationique puis dans un bain d'IPA pendant 30s puis séché à nouveau sous flux d'azote.



**Figure 2.34** (a) Cartographie de potentiel de surface par AM-KFM de la carte de France obtenue par injection AFM sous forme binaire (b) Topographie AFM de l'assemblage obtenu par immersions successives dans une dispersion de nanoparticules de latex négatives et de nanoparticules d'or stabilisées par un ligand cationique. Adaptée de <sup>53</sup>

La caractérisation par topographie AFM faite après assemblage montre le dépôt sélectif des deux types de nanoparticules en fonction de leurs charges de surface et ainsi la possibilité de faire de l'assemblage binaire via des immersions successives dans les différentes dispersions colloïdales. Une innovation a été apportée à ce procédé dans le cadre de ces travaux en élaborant un nouveau protocole d'assemblage binaire de nanoparticules différentes par nanoxérographie afin de le réaliser en une seule immersion dans un mélange colloïdal. Cette innovation est présentée dans le Chapitre V.

### II.4.3 La caractérisation topographique des assemblages

#### **i) En mode tapping**

Des caractérisations topographiques par AFM des assemblages de NPs sont réalisées suite à l'étape de développement. Le mode tapping est utilisé dans la plupart des cas selon le principe détaillé au §II.2.1.a.

La résolution en Z de la mesure topographique réalisée en mode tapping est principalement définie par l'électronique de l'AFM utilisé, le contrôleur Nanoscope V a été employé dans le cas des mesures qui seront présentées dans la suite de ce manuscrit, donnant une résolution en Z de l'ordre de l'Angström. La résolution latérale des mesures topographiques est, elle, majoritairement dépendante de la géométrie de la pointe utilisée. Les pointes choisies pour caractériser les assemblages réalisés sont des pointes de type Arrow<sup>TM</sup> NCR de rayon de courbure de 10nm. La résolution en X, Y des images topographiques effectuées est ainsi de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

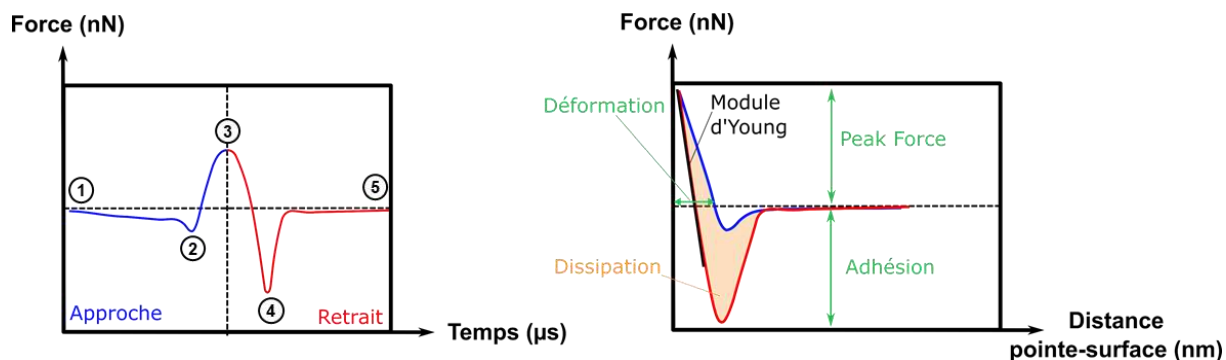
#### **ii) En mode PeakForce<sup>®</sup> tapping**

Le mode PeakForce<sup>®</sup> tapping (PF-tapping<sup>®</sup>) développé par Bruker<sup>®</sup> est un mode oscillant qui a été breveté en 2008. Il combine les avantages du mode contact et du tapping et rend l'imagerie de n'importe quel échantillon simple d'accès pour tout utilisateur. Lorsque l'on utilise le mode PF-tapping<sup>®</sup> avec le module Quantitative NanoMechanics<sup>®</sup> il est possible de caractériser les propriétés mécaniques, de déformation, de dissipation, ou d'adhésion de l'échantillon analysé en même temps que sa topographie de surface.<sup>54</sup> Ces propriétés sont relevées pour chaque point d'imagerie.

Le mode PF-tapping<sup>®</sup> a été utilisé dans le cadre de ces travaux de recherche de manière occasionnelle pour diverses raisons. Un contrôle direct de la force d'interaction entre la pointe et l'échantillon est possible via le réglage du Peak Force Setpoint (explicité ci-dessous), ce qui facilite l'imagerie d'échantillons fragiles ou présentant une forte adhésion.<sup>55</sup> De plus le développement du mode ScanAsyst<sup>TM</sup> par Bruker<sup>®</sup> permet de réaliser des images topographiques de très bonnes résolutions de manière simplifiée, les différents paramètres d'imagerie sont réglés automatiquement et régulièrement pour chaque image. D'autre part, la fréquence d'oscillations de la pointe est fixe et beaucoup plus basse que sa fréquence de résonance, il n'est donc pas nécessaire d'ajuster la fréquence de travail en fonction de la pointe utilisée ou du milieu fluide dans lequel les images de topographie sont réalisées. Le mode Peak Force tapping est ainsi parfaitement adapté pour faire de l'imagerie *in-situ* en liquide d'échantillons, comme montré dans le Chapitre V.

Le fonctionnement du mode PF-tapping<sup>®</sup> est basé sur la réalisation de courbes de force en chaque point X,Y de l'échantillon par oscillations de la pointe AFM à 2kHz en imagerie standard.

Une courbe de force, aussi appelée courbe d'approche-retrait, est obtenue en approchant la pointe AFM de l'échantillon, à l'aide du scanner piézoélectrique en Z, jusqu'à la zone d'interaction puis en la relevant de la surface. La déflexion de la pointe est mesurée en fonction de la position du scanner piézoélectrique en Z. On en déduit ensuite la force normale exercée en fonction de la distance pointe-surface, grâce à la loi de Hooke.<sup>56</sup> Un exemple de cycle Peak Force tapping est donné sur la Figure 2.35. Il est associé aux propriétés de surface de l'échantillon qui peuvent être déduites en chaque point imagé grâce aux informations contenues dans la courbe de force.



**Figure 2.35** (a) Représentation d'un cycle de force en mode Peak Force tapping® (b) Représentation schématisée des propriétés intrinsèques d'un échantillon déductibles de la courbe de force. Adapté de <sup>57</sup>

La pointe est initialement à une position ① de non-interaction avec la surface. Le scanner piézoélectrique Z rapproche ensuite la pointe de l'échantillon fixe (l'échantillon de la pointe fixe selon l'architecture de l'AFM utilisé) jusqu'à interagir avec la surface à la position ② (zone de « snapp-in ») suite à une légère attraction due à des forces de Van der Waals et de capillarité. La phase d'approche se poursuit jusqu'à atteindre une force de contact maximale, à la position ③, correspondante au Setpoint qui est la consigne de force choisie par l'opérateur. L'ajustement de la consigne en Setpoint permet de finement contrôler l'interaction pointe-surface au cours de l'imagerie en Peak Force tapping®. La pointe est ensuite éloignée de la surface pendant la phase de retrait, le décrochage se fait à la position ④ qui est le point de force d'adhésion maximale (Zone de « snapp-out »). L'adhésion de la pointe à cette position ④ dépend de la rigidité de la surface. Elle n'est due qu'à des interactions capillaires avec le film d'eau présent en surface d'échantillons parfaitement rigides. Pour des surfaces plus molles en revanche, l'adhésion de la pointe a différentes origines dépendantes des affinités avec la surface étudiée. La pointe retourne finalement à une position de non-contact en ⑤.

Tout comme pour le mode tapping, un asservissement du scanner piézoélectrique est réalisé via la boucle de rétro-action. Cependant, dans le cas du mode Peak Force tapping® la position du scanner en Z est ajustée de sorte à maintenir la force de contact maximale entre la pointe et la surface, le Peak Force Setpoint, constante à chaque fois qu'une courbe de force est réalisée et que la pointe atteint la position ③. La topographie de surface résulte de l'association de la distance pointe-échantillon ajustée à chaque position X, Y de l'échantillon. L'amplitude d'oscillation de la pointe, appelée, Peak Force amplitude, est modulable au cours de la réalisation d'images de topographie. Lorsqu'elle est augmentée, une interaction pointe-surface de courte durée se produit, ce qui permet le décrochage de la pointe même pour des surfaces qui présentent une forte adhésion. Une amplitude Peak Force faible implique des durées d'interaction pointe-surface plus longues mais limite les perturbations dues aux forces de frottements hydrodynamiques par compression de la lame de fluide sous la pointe.

Pour s'affranchir au mieux des perturbations de mesure notamment dues aux forces de frottements fluides ou aux oscillations non contrôlées du bras de levier juste après décrochage de la surface, une courbe de force est réalisée de manière périodique à une hauteur  $h_{PF}$  appelée hauteur de lift Peak Force.  $h_{PF}$  est sélectionnée pour que la pointe soit à une distance suffisamment importante de l'échantillon pour ne détecter que les interactions parasites. Le

signal relevé est déduit des autres scans réalisés à la surface de l'échantillon, de sorte à n'enregistrer finalement que les contributions topographiques de surface.

Les pointes utilisées pour l'imagerie de topographie en mode Peak Force tapping<sup>®</sup> sont des pointes ScanAsyst Air de fréquence de résonance de 70kHz, de constante de raideur très faible de 0,4 N/m et de rayon de courbure de 2nm ce qui permet d'obtenir des images avec une résolution latérale de l'ordre du nanomètre.

## II.5 Conclusions

Les outils et méthodes, servant de briques élémentaires pour l'assemblage dirigé de nanoparticules par nanoxérographie, ont été présentés et analysés dans ce chapitre. Ce travail a permis d'identifier les paramètres clés existants pour l'assemblage de nanoparticules et d'aller plus loin dans leur compréhension afin de les exploiter dans la suite de ces travaux de recherche.

La première étape d'un protocole d'assemblage par nanoxérographie, analysée dans ce chapitre, est l'injection de charges dans un film de PMMA, choisi comme électret. Elle peut être réalisée par deux méthodes complémentaires, via l'utilisation d'un AFM ou par e- $\mu$ CP.

Lorsque l'AFM est utilisé, la polarisation d'une pointe AFM de 10nm de rayon de courbure permet de faire des injections de charges de manière séquentielle sous application d'impulsions de tension d'amplitudes contrôlées, avec une résolution sub-micrométrique. La densité de charges injectées par motif peut être modulée en faisant varier l'amplitude des impulsions de tension de  $\pm 30$  à  $\pm 80$ V, l'épaisseur du film de PMMA de 25nm à plusieurs centaines de nanomètres ou la forme des motifs de charges. Les potentiels de surface des motifs de charges peuvent ainsi varier de 50mV à plus de 8V en fonction des conditions choisies, ce qui permet de contrôler l'assemblage d'une large gamme de nanoparticules. Il est cependant nécessaire de réaliser la seconde étape du procédé de nanoxérographie, le développement du substrat chargé dans la dispersion colloïdale, dans les quelques minutes qui suivent l'injection de charges en raison des pertes assez rapides à l'air. En effet, environ 40% des charges initialement injectées sont perdues après 15min d'exposition à l'air. Par ailleurs, les programmes développés dans l'équipe pour contrôler le déplacement de la pointe au cours de l'injection permettent de transformer toutes images vectorisées en motifs de charges. Un large choix de géométries de motifs est ainsi disponible avec des dimensions variables de moins d'un micromètre à plusieurs dizaines de micromètres. Il est également possible de faire des injections binaires, positives et négatives, en une seule séquence sur un même substrat. Les injections ne peuvent cependant être faites que sur des dimensions de  $80 \times 80 \mu\text{m}^2$ , il est nécessaire de réaliser plusieurs séquences d'injection de quelques minutes à plusieurs dizaines de minutes à chaque fois pour travailler sur des surfaces plus grandes. Une pointe AFM peut générer une centaine de motifs de charges sans présenter de signe d'endommagement.

Lorsque les injections de charges sont faites par e- $\mu$ CP, une tension de consigne continue est appliquée entre un timbre en PDMS, rendu conducteur par dépôt d'une fine couche d'or à sa surface, et le substrat. Le contact homogène entre ces deux éléments est assuré par interactions magnétiques entre la semelle, spécifiquement conçue, du timbre et des aimants positionnés sous le substrat. Les injections sont faites en parallèle sur des surfaces aussi grandes que celles d'un wafer 4". Le contrôle des densités de charges injectées est fait par modulation de la tension de consigne continue, de 20 à 50V et du temps de polarisation entre le timbre et le substrat, variable de 10s à plusieurs minutes. Il est possible d'injecter des milliers de motifs micrométriques sur une même surface en une seule séquence d'injection d'une durée de quelques dizaines de secondes. Les limitations de géométrie dues au PDMS constituant le timbre ont en partie été éliminées par la mise en place de motifs anti-écrasement et de remplissage. Dans les conditions de travail choisies, les motifs de charges peuvent avoir des dimensions variables de  $6 \mu\text{m}$  à plusieurs centaines de micromètres de large. D'autres dispositifs de photolithographie UV

pourront être mis en œuvre pour de futures expérimentations dans l'équipe pour abaisser les dimensions minimales des motifs créés par e- $\mu$ CP. Cependant la conception de motifs avec de nouvelles géométries demande de fabriquer de nouveaux timbres à partir de nouveaux moules, ce qui exige du temps. Les motifs de charges générés par e- $\mu$ CP présentent toujours la même polarité, et possèdent des potentiels de surface d'amplitude maximale de 4V dans ces travaux. Leur rétention par exposition à l'air est cependant meilleure que dans le cas de l'AFM, puisque seulement 12% de charges initialement injectées sont perdues après 15min d'exposition à l'air. De même leur rétention après immersion de 30s dans différents solvants est meilleure que celle des motifs de charges obtenus par AFM. Par ailleurs, le temps de vie du timbre est un élément à prendre en compte, puisque des détériorations sont observées après une cinquantaine d'utilisations.

Finalement, nous exploiterons la complémentarité des deux techniques d'injection de charges dans la suite de ces travaux en sélectionnant celle qui sera la plus adaptée aux problématiques abordées. L'AFM sera par exemple utilisé pour créer des motifs de charges présentant de forts potentiels de surface et des géométries complexes. L'e- $\mu$ CP sera privilégié pour réaliser des réseaux d'assemblages sur de grandes surfaces.

Le développement qui est la seconde étape du procédé d'assemblage de NPs par nanoxérographie nécessite d'être adapté à chaque type de NPs en fonction de leur composition, de la polarité de leur solvant de dispersion, de leur taille... Jusqu'au début de ces travaux, cette étape était réalisée de manière manuelle sur des durées relativement courtes, de la dizaine de secondes, par immersions successives dans différents bains de dispersions.

La première sous-étape du développement est essentielle puisqu'elle consiste à mettre en contact le substrat chargé avec la dispersion colloïdale d'intérêt. La concentration de la dispersion ainsi que le temps d'immersion sont des paramètres clés dans l'obtention d'assemblages denses, homogènes et sélectifs. Les autres sous-étapes du développement, que sont les immersions dans d'autres solvants de dispersion ou les lavages, peuvent être essentielles, optionnelles ou réductrices en fonction des NPs étudiées, elles devront être adaptées à chaque situation. La réalisation d'assemblages binaires par immersions successives dans différentes dispersions colloïdales est possible. Enfin la dernière étape du développement qui est le séchage, réalisée par évaporation naturelle du solvant ou flux d'air comprimé permet d'obtenir des assemblages de NPs stables pour plusieurs mois.

Pour conclure, les potentialités des deux techniques d'injection de charges utilisées dans notre protocole de nanoxérographie ont été analysées et seront mises à profit de manière complémentaire pour aborder les diverses problématiques des prochains chapitres. Les paramètres clés de l'étape de développement réalisée manuellement jusqu'à présent, par simple immersion dans la dispersion colloïdale d'intérêt, ont été identifiés et laissent envisager plusieurs optimisations. Ces optimisations seront réalisées dans les prochains chapitres en adéquation avec les problématiques adressées qui sont celles préalablement identifiées dans le Chapitre I soit : élargir la gamme de tailles de nanoparticules que l'on peut assembler par nanoxérographie, appliquer le protocole d'assemblage 3D à de nouveaux types de colloïdes et assembler des colloïdes originaux.

---

## II.6 Références

1. Sessler, G. M. Electrets: recent developments. *J. Electrostat.* **51**, 137–145 (2001).
2. Orrit-Prat, J. *et al.* Effect of film thickness on the dielectric properties and charge storage in PMMA thin films. *Proceedings of IEEE International Conference on Solid Dielectrics* (2003)
3. Moutet, P. *Assemblage dirigé de nanoparticules colloïdales par nanoxérographie : développement et application à la réalisation de marquages sécurisés*. Thèse de doctorat en nanophysique, Toulouse, INSA de Toulouse, 2014.
4. Seemann L., *Electrostatic field-directed assembly of particles and molecules from polar solution*. Thèse de doctorat en Sciences, Zurich, ETH, 2009.
5. Mesquida, P. *Charge writing with an atomic force microscope tip and electrostatic attachment of colloidal particles to the charge patterns*. Thèse de Doctorat en Science, Zurich, Swiss Federal Institute of Technology, 2002.
6. Villeneuve-Faure, C., Makasheva, K., Boudou, L. & Teyssedre, G. Charge injection in thin dielectric layers by atomic force microscopy: influence of geometry and material work function of the AFM tip on the injection process. *Nanotechnology* **27**, 245702 (2016).
7. McCarty, L. S. & Whitesides, G. M. Electrostatic Charging Due to Separation of Ions at Interfaces: Contact Electrification of Ionic Electrets. *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 2188–2207 (2008).
8. Knorr, N., Rosselli, S., Miteva, T. & Nelles, G. Biased-probe-induced water ion injection into amorphous polymers investigated by electric force microscopy. *J. Appl. Phys.* **105**, 114111 (2009).
9. Palleau, E. *Assemblage électrostatique dirigé de nanoparticules colloïdales sur des surfaces par nanoxérographie par microscopie à force atomique*. Thèse de doctorat, Toulouse, INSA de Toulouse, 2011.



10. Ma, Y., Cao, X., Feng, X., Ma, Y. & Zou, H. Fabrication of super-hydrophobic film from PMMA with intrinsic water contact angle below 90°. *Polymer* **48**, 7455–7460 (2007).
11. Ziegler, D. *Techniques to quantify local electric potentials and eliminate electrostatic artifacts in atomic force microscopy*. Thèse de doctorat en Sciences, Zurich, Swiss Federal Institute of Technology, 2009.
12. Pelto, J. M. *et al.* Surface Properties and Interaction Forces of Biopolymer-Doped Conductive Polypyrrole Surfaces by Atomic Force Microscopy. *Langmuir* **29**, 6099–6108 (2013).
13. Cordova, G., Lee, B. Y. & Leonenko, Z. Magnetic Force Microscopy for Nanoparticle Characterization. *NanoWorld J.* **2**, 10–14 (2016).
14. Dokukin, M. E. & Sokolov, I. Quantitative Mapping of the Elastic Modulus of Soft Materials with HarmoniX and PeakForce QNM AFM Modes. *Langmuir* **28**, 16060–16071 (2012).
15. Herrier, C. *Fonctionnalisation et structuration par microscopie à force atomique (AFM) de surfaces de silicium hydrogéné*. Thèse de doctorat en cristallographie, Rennes, Université de Rennes 1, 2011.
16. Spinney, P. S., Collins, S. D. & Smith, R. L. Solid-Phase Direct Write (SPDW) of Carbon via Scanning Force Microscopy. *Nano Lett.* **7**, 1512–1515 (2007).
17. Jacobs, H. O., Knapp, H. F. & Stemmer, A. Practical aspects of Kelvin probe force microscopy. *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 1756–1760 (1999).
18. Ling, Q.-D. *et al.* Polymer electronic memories: Materials, devices and mechanisms. *Prog. Polym. Sci.* **33**, 917–978 (2008).
19. Moutet, P. *et al.* Directed Assembly of Single Colloidal Gold Nanowires by AFM Nanoxerography. *Langmuir* **31**, 4106–4112 (2015).

- 
20. Ressier, L. & Le Nader, V. Electrostatic nanopatterning of PMMA by AFM charge writing for directed nano-assembly. *Nanotechnology* **19**, 135301 (2008).
  21. Nonnenmacher, M., O'Boyle, M. P. & Wickramasinghe, H. K. Kelvin probe force microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2921–2923 (1991).
  22. Melitz, W., Shen, J., Kummel, A. C. & Lee, S. Kelvin probe force microscopy and its application. *Surf. Sci. Rep.* **66**, 1–27 (2011).
  23. Peres, L., Bou, A., Cornille, C., Barakel, D. & Torchio, P. Work function measurement of multilayer electrodes using Kelvin probe force microscopy. *J. Phys. Appl. Phys.* **50**, 13LT01 (2017).
  24. Gouveia, R. F., Bernardes, J. S., Ducati, T. R. D. & Galembeck, F. Acid–Base Site Detection and Mapping on Solid Surfaces by Kelvin Force Microscopy (KFM). *Anal. Chem.* **84**, 10191–10198 (2012).
  25. Kelvin, V. Contact electricity of metals. *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **46**, 82–120 (1898).
  26. Li, C. *et al.* PeakForce Kelvin Probe Force Microscopy. *Bruker® Corporation Application Note*, AN140 (2013).
  27. Kaja, K. *et al.* Effects of Experimental Parameters on the Work Function Measurement: A Kelvin Force Microscopy Study. *AIP Conf. Proc.* **1173**, 224–228 (2009).
  28. Baier, R., Leendertz, C., Lux-Steiner, M. C. & Sadewasser, S. Toward quantitative Kelvin probe force microscopy of nanoscale potential distributions. *Phys. Rev. B* **85**, 165436 (2012).
  29. Palleau, E., Sangeetha, N. M. & Ressier, L. Quantification of the electrostatic forces involved in the directed assembly of colloidal nanoparticles by AFM nanoxerography. *Nanotechnology* **22**, 325603 (2011).

- 
30. Ressier, L., Palleau, E., Garcia, C., Viau, G. & Viallet, B. How to Control AFM Nanoxerography for the Templated Monolayered Assembly of 2 nm Colloidal Gold Nanoparticles. *IEEE Trans. Nanotechnol.* **8**, 487–491 (2009).
  31. Makasheva, K. *et al.* Dielectric charging by AFM in tip-to-sample space mode: overview and challenges in revealing the appropriate mechanisms. *Nanotechnology* **26**, 295704 (2015).
  32. Nordheim, L. Electron emission in intense electric fields. *Proc R Soc Lond A* **119**, 173–181 (1928).
  33. Emmerich, F. & Thielemann, C. Observation of thermal discharge in nanopatterned electrets by Kelvin-Probe-Microscopy. *Electrets (ISE), 2011 14th International Symposium* 149–150 (2011).
  34. Ressier, L. & Nader, V. L. Electrostatic nanopatterning of PMMA by AFM charge writing for directed nano-assembly. *Nanotechnology* **19**, 135301 (2008).
  35. Zhang, X. *et al.* Solvent Retention in Thin Spin-Coated Polystyrene and Poly(methyl methacrylate) Homopolymer Films Studied By Neutron Reflectometry. *Macromolecules* **43**, 1117–1123 (2010).
  36. Moutet, P. *et al.* Surface-enhanced spectroscopy on plasmonic oligomers assembled by AFM nanoxerography. *Nanoscale* **7**, 2009–2022 (2015).
  37. Jacobs, H. O. & Whitesides, G. M. Submicrometer patterning of charge in thin-film electrets. *Science* **291**, 1763–1766 (2001).
  38. Lagraulet, A. *et al.* InnoStamp 40<sup>TM</sup> and InnoScan 1100AL<sup>TM</sup>: a complete automated platform for microstructured cell arrays. *Nat. Methods* **12**, 1–3 (2015).
  39. Cau, J.-C., Ludovic, L., Marie, N., Adriana, L. & Vincent, P. Magnetic field assisted microcontact printing: A new concept of fully automated and calibrated process. *Microelectron. Eng.* **110**, 207–214 (2013).

- 
40. Wolfe, D. B. *et al.* Fabrication of planar optical waveguides by electrical microcontact printing. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1623–1625 (2004).
  41. Jacobs, H. O., Campbell, S. A. & Steward, M. G. Approaching Nanoxerography: The Use of Electrostatic Forces to Position Nanoparticles with 100 nm Scale Resolution. *Adv. Mater.* **14**, 1553–1557 (2002).
  42. Kang, M. *et al.* Nanoparticle pattern deposition from gas phase onto charged flat surface. *Microelectron. Eng.* **71**, 229–236 (2004).
  43. Poirot, D. Développement de marqueurs photoluminescents à base de nanocristaux de CdSe/CdS pour l'anti-contrefaçon. (INSA de Toulouse, 2017).
  44. Bogdanov, A. L. Use of SU-8 Negative Photoresist for Optical Mask Manufacturing. *SPIE Proceedings* **3999** (2000)
  45. Wouters, K. & Puers, R. Characterization of the adhesion of SU-8 and Epoclad. *J. Micromechanics Microengineering* **22**, 097002 (2012).
  46. Gates, B. D. *et al.* New Approaches to Nanofabrication: Molding, Printing, and Other Techniques. *Chem. Rev.* **105**, 1171–1196 (2005).
  47. Johnston, I. D., McCluskey, D. K., Tan, C. K. L. & Tracey, M. C. Mechanical characterization of bulk Sylgard 184 for microfluidics and microengineering. *J. Micromechanics Microengineering* **24**, 035017 (2014).
  48. Graudejus, O., Görrn, P. & Wagner, S. Controlling the Morphology of Gold Films on Poly(dimethylsiloxane). *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2**, 1927–1933 (2010).
  49. Chuang, I. L., Vandersypen, L. M., Zhou, X., Leung, D. W. & Lloyd, S. Experimental realization of a quantum algorithm. *Nature* **393**, 143 (1998).
  50. Jen Cho, S., Suri, A., Mei, X. & Ouyang, J. In situ deposition of gold nanostructures with well-defined shapes on unfunctionalized reduced graphene oxide through chemical

- 
- reduction of a dry gold precursor with ethylene glycol vapor. *RSC Adv* **3**, 1201–1209 (2013).
51. Kwaadgras, B. W., Verdult, M., Dijkstra, M. & van Roij, R. Polarizability and alignment of dielectric nanoparticles in an external electric field: Bowls, dumbbells, and cuboids. *J. Chem. Phys.* **135**, 134105 (2011).
52. Hughes, M. P. AC electrokinetics: applications for nanotechnology. *Nanotechnology* **11**, 124–132 (2000).
53. Palleau, E., Sangeetha, N. M., Viau, G., Marty, J.-D. & Rossier, L. Coulomb Force Directed Single and Binary Assembly of Nanoparticles from Aqueous Dispersions by AFM Nanoxerography. *ACS Nano* **5**, 4228–4235 (2011).
54. Lorenzoni, M. *et al.* Nanomechanical properties of solvent cast polystyrene and poly (methyl methacrylate) polymer blends and self-assembled block copolymers. *J. MicroNanolithography MEMS MOEMS* **14**, 033509 (2015).
55. Schillers, H., Medalsy, I., Hu, S., Slade, A. L. & Shaw, J. E. PeakForce Tapping resolves individual microvilli on living cells. *J. Mol. Recognit.* **29**, 95–101 (2016).
56. Álvarez-Asencio, R. Nanotribology, surface interactions and characterization: an AFM study. (Chemical Science and Engineering, KTH Royal Institute of Technology, 2014).
57. Pittenger, B., Erina, N. & Su, C. Atomic Imaging with Peak Force Tapping. *Bruker® Corporation Application Note*, AN128 (2012).

## Chapitre III : Assemblage dirigé 3D par nanoxérographie

<b>III.1 Assemblage dirigé 3D de nanoparticules modèles : les Quantum Dots de CdSe@CdS .....</b>	<b>117</b>
III.1.1 Le cahier des charges de l'assemblage 3D par nanoxérographie .....	117
III.1.2 Choix des nanoparticules modèles .....	118
<i>III.1.2.a Synthèse de Quantum Dots de CdSe@CdS .....</i>	<i>118</i>
<i>III.1.2.b Caractéristiques de photoluminescence des QDs de CdSe@CdS.....</i>	<i>120</i>
<i>III.1.2.c Assemblage dirigé de QDs de CdSe@CdS.....</i>	<i>121</i>
III.1.3 Etude de l'assemblage dirigé 3D de QDs de CdSe@CdS.....	122
<i>III.1.3.a Influence du potentiel de surface des motifs de charges .....</i>	<i>123</i>
<i>III.1.3.b Influence de la concentration de la dispersion.....</i>	<i>125</i>
<i>III.1.3.c Influence de la durée d'immersion .....</i>	<i>126</i>
<i>III.1.3.d L'effet d'une étape de lavage manuelle supplémentaire .....</i>	<i>128</i>
<b>III.2 Une meilleure compréhension de l'assemblage 3D.....</b>	<b>130</b>
III.2.1 La cellule de développement microfluidique Cell_0 .....	130
<i>III.2.1.a Principe .....</i>	<i>130</i>
<i>III.2.1.b Protocole d'assemblage de QDs .....</i>	<i>134</i>
III.2.2 La mise en contact de la dispersion de QDs avec le substrat chargé .....	135
<i>III.2.2.a Influence du temps de séjour au sein de la cellule .....</i>	<i>135</i>
<i>III.2.2.b Influence du débit de la dispersion.....</i>	<i>136</i>
III.2.3 Influence d'une étape de lavage sous pression de solvant contrôlée .....	137
<i>III.2.3.a Effet du débit du solvant de lavage.....</i>	<i>137</i>
<i>III.2.3.b Effet du temps de lavage au sein de la cellule.....</i>	<i>139</i>
III.2.4 Influence du séchage sur la tenue mécanique d'un assemblage.....	140
<i>III.2.4.a Effet du débit d'air .....</i>	<i>140</i>
<i>III.2.4.b Effet du temps de séchage .....</i>	<i>141</i>
III.2.5 Développement d'étiquettes de marquage anti-contrefaçons.....	143
III.2.6 Vers une observation in-situ de l'assemblage 3D de QDs de CdSe@CdS .....	144
<b>III.3 Conclusions .....</b>	<b>148</b>
<b>III.4 Références .....</b>	<b>151</b>

La technique de nanoxérographie permet de réaliser des assemblages monocouches d'une large gamme de nanoparticules, initialement dispersées dans divers solvants, comme évoqué au cours du Chapitre I. Par ailleurs, une nouvelle fonctionnalité de la technique, qui est l'assemblage multicouche de nanoparticules colloïdales, a récemment été découverte dans l'équipe pour le système spécifique des nanocristaux de NaYF<sub>4</sub> dopés aux terres rares. Ces travaux ont donné lieu à la définition d'un ensemble de critères considérés comme essentiels à la réalisation des assemblages 3D.<sup>1</sup>

L'obtention de ces assemblages étant cependant assez récente dans l'équipe, il est nécessaire d'approfondir la compréhension de leurs mécanismes et d'évaluer le caractère générique des critères clés permettant leur réalisation.

L'objectif de ce chapitre est donc de répondre à ces différentes problématiques à l'aide d'un système modèle de nanoparticules qui sont des Quantum Dots cœur-coquille composés de CdSe@CdS. Leur synthèse chimique a été réalisée dans l'équipe de sorte à contrôler l'ensemble de leurs propriétés. Ils possèdent de plus de fortes capacités de photoluminescence ce qui facilite leur caractérisation.

## III.1 Assemblage dirigé 3D de nanoparticules modèles : les Quantum Dots de CdSe@CdS

### III.1.1 Le cahier des charges de l'assemblage 3D par nanoxérographie

Il a été montré que la réalisation d'assemblages 3D pour les nanoparticules (NPs) de NaYF<sub>4</sub> dopés aux terres rares est possible lorsque les interactions entre les nanoparticules et les motifs de charges sont majoritairement dues à la force diélectrophorétique (DEP) et que la force électrophorétique (EP) est minimisée.<sup>1</sup> Les forces DEP et EP présentées au cours du Chapitre I (§I.2.1) sont définies telles que :<sup>2</sup>

$$\vec{F}_{DEP} = 2\pi\epsilon_0\epsilon_{sol}\mathbb{R}\left(\frac{\epsilon_{NP}^* - \epsilon_{sol}^*}{\epsilon_{NP}^* + 2\epsilon_{sol}^*}\right)R_{NP}^3\vec{\nabla}E^2 \quad \text{Equation 3.1}$$

$$\vec{F}_{EP} = Q\vec{E} \quad \text{Equation 3.2}$$

Avec  $Q$  la charge effective d'une nanoparticule  $R_{NP}$  son rayon et  $\epsilon_{NP}^*$  sa permittivité complexe,  $\epsilon_{sol}$  la permittivité du solvant de dispersion,  $\epsilon_{sol}^*$  sa permittivité complexe et  $\epsilon_0$  la permittivité du vide

Le cahier des charges établi pour réaliser des assemblages 3D découle d'une volonté à la fois de maximiser la force DEP, de minimiser la force EP et de bénéficier d'un réservoir suffisant en nanoparticules.



Ces trois conditions impliquent les critères suivants :<sup>1</sup>

(i) Pour maximiser la force DEP

- Les potentiels de surface des motifs de charges doivent être de plusieurs volts, pour maximiser les gradients des champs électriques générés par les motifs de charges, leur signe n'étant pas déterminant
- Le solvant de dispersion doit être très peu polaire afin d'augmenter la portée du champ électrique des motifs de charges<sup>3</sup>
- Il est nécessaire de minimiser le taux de ligands libres en dispersion pour éviter qu'ils ne se déposent sur les motifs de charges et les écrantent, le tout afin de maximiser les amplitudes des champs électriques générés par les motifs de charges
- Les nanoparticules doivent avoir une taille la plus importante possible pour ressentir efficacement l'attraction de la force DEP, son intensité étant proportionnelle au rayon de la particule au cube (cf. Equation 3.1). Dans le cas des NPs de NaYF<sub>4</sub> dopés, des assemblages 3D ont été réalisés pour des colloïdes dont le diamètre était de l'ordre de 25nm. On essaiera de se rapprocher de cette gamme de tailles dans la suite.

(ii) Pour minimiser la Force EP

Les nanoparticules doivent posséder une charge de surface quasiment nulle pour éviter des phénomènes de répulsion coulombienne entre les nanoparticules en dispersion et entre les différentes couches assemblées

(iii) Pour bénéficier d'un réservoir suffisant en nanoparticules

La concentration de la dispersion doit être maximisée (autour de  $10^{12} - 10^{16}$  NPs/mL) pour avoir un réservoir suffisant en nanoparticules pour former l'assemblage 3D

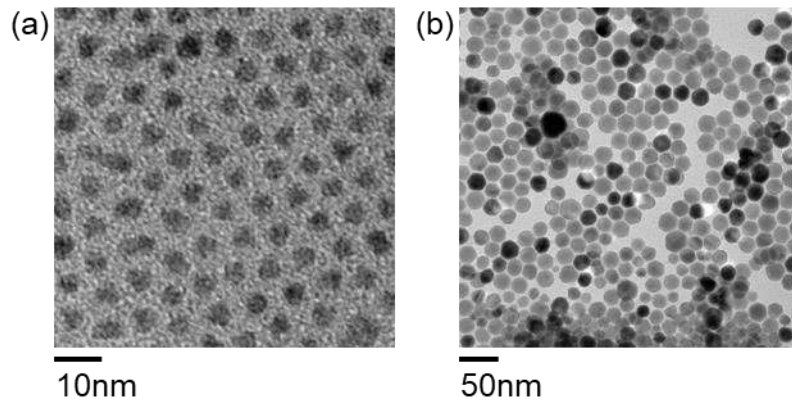
### III.1.2 Choix des nanoparticules modèles

Afin d'étudier l'assemblage 3D d'un nouveau système de colloïdes et d'envisager un suivi *in-situ* de son assemblage, il a été nécessaire de sélectionner des nanoparticules qui répondent à la fois à l'ensemble des critères du cahier des charges donné précédemment et qui soient facilement détectables par microscopie optique. Notre choix s'est porté sur des « boîtes quantiques » ou « Quantum Dots » (QDs) cœur-coquille de type CdSe@CdS, dont la synthèse est bien référencée dans la littérature<sup>4,5</sup> et qui présentent de forts rendements quantiques de photoluminescence.<sup>6,7</sup> La synthèse des QDs de CdSe@CdS a été optimisée à partir de la littérature afin de répondre aux critères mentionnés précédemment et de vérifier si ceux-ci sont généralisables à d'autres types de NPs que les NaYF<sub>4</sub> dopés.

#### III.1.2.a Synthèse de Quantum Dots de CdSe@CdS

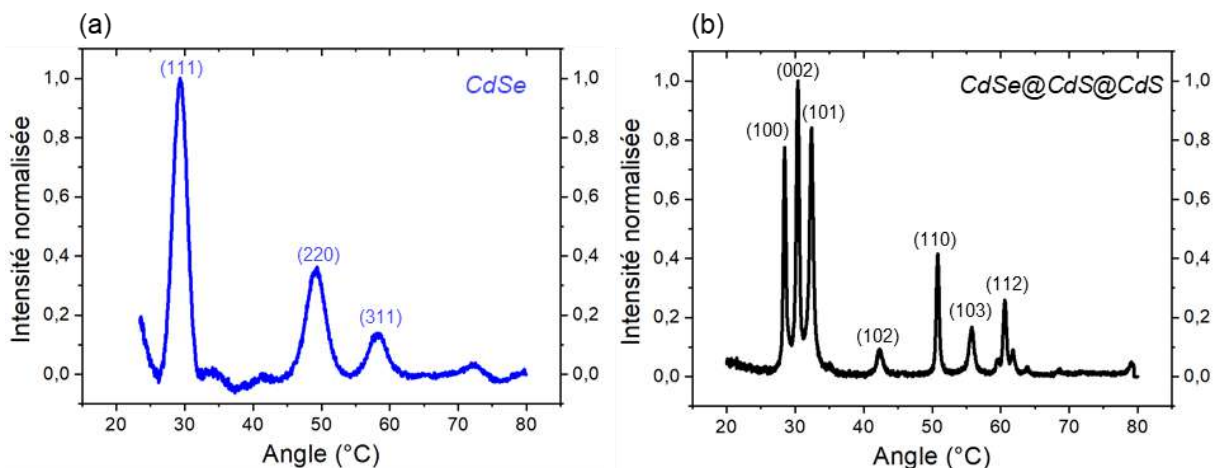
Les QDs utilisés dans la suite ont été élaborés en se basant sur un protocole existant<sup>8</sup> par deux post-doctorants de l'équipe Thomas Alnasser et Louis Vaure en collaboration avec Céline Nayral et Fabien Delpéch, respectivement maître de conférences et professeur dans l'équipe *Nanostructures et Chimie Organométallique (NCO)* du LPCNO. Leur cœur est formé d'un noyau de CdSe d'environ 4nm de diamètre entouré d'une coquille de CdS qui est obtenue par croissances successives donnant naissance à des QDs de diamètre total d'environ 25nm. Ce diamètre est similaire aux NPs de NaYF<sub>4</sub> dopées précédemment utilisées pour l'assemblage 3D.

Les cœurs de CdSe sont obtenus par décomposition de stéarate de cadmium et de sélénium à haute température ( $\sim 310^\circ\text{C}$ ), ils sont ensuite encapsulés par plusieurs coquilles de CdS à la suite d'une décomposition d'oléate de cadmium à haute température également ( $\sim 310^\circ\text{C}$ ). Les QDs de CdSe@CdS finalement synthétisés présentent une morphologie quasi-sphérique et un diamètre total de  $25 \pm 5\text{nm}$  comme montré sur la Figure 3.1.



**Figure 3.1** Images de microscopie électronique en transmission (TEM) de (a) cœurs de CdSe de  $4,3 \pm 0,5\text{nm}$  de diamètre (b) de QDs de CdSe@CdS de  $25 \pm 5\text{nm}$  de diamètre.

Leur concentration a été maximisée autour de  $2 \times 10^{16}$  QDs/mL, ce qui correspond à la gamme de concentrations désirées pour envisager un assemblage 3D par nanoxérographie. Des caractérisations par spectroscopie de rayons X ont permis de confirmer la formation de la coquille de CdS sur les cœurs de CdSe. En effet, une structure cristalline de type *zinc-blende* a été identifiée pour les cœurs de CdSe, et un décalage des pics de diffraction a été mis en évidence suite à la croissance de la coquille de CdS pour faire apparaître une structure de type hexagonale *wurtzite*. Ces résultats, présentés sur la Figure 3.2, correspondent à des résultats déjà observés dans la littérature.<sup>9</sup>



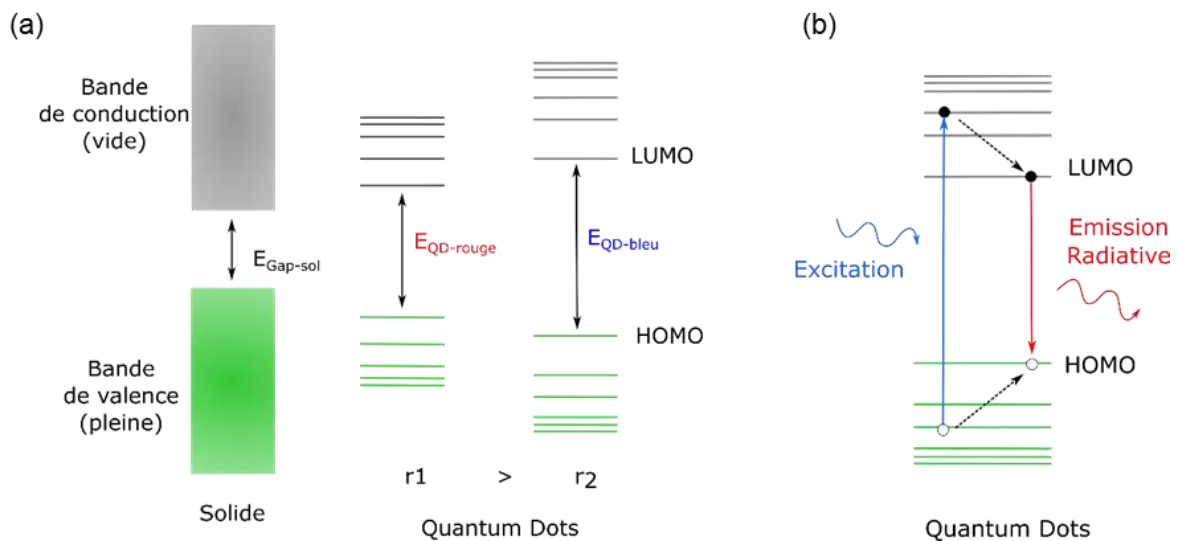
**Figure 3.2** Diffractogrammes de rayons X des QDs de (a) CdSe (b) CdSe@CdS.

La stabilisation des QDs de CdSe@CdS dans l'hexane est assurée par l'adsorption de ligands de surface acide oléique et oleylamine, qui présentent une charge opposée favorisant la neutralisation de la surface des QDs. Afin de minimiser les ligands libres en dispersion, des lavages successifs ont été réalisés dans le solvant de synthèse (chloroforme) et un anti-solvant

(éthanol ou acétone) par centrifugation. Les QDs ont ensuite été redispersés dans l'hexane. Des mesures de mobilités électrophorétiques ont été réalisées afin d'estimer la charge de surface des QDs ainsi synthétisés et lavés. Dans l'hexane, leur mobilité électrophorétique moyenne est de  $-3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  ce qui est suffisamment faible pour que l'on puisse considérer qu'ils présentent une charge de surface quasiment nulle.

### III.1.2.b Caractéristiques de photoluminescence des QDs de CdSe@CdS

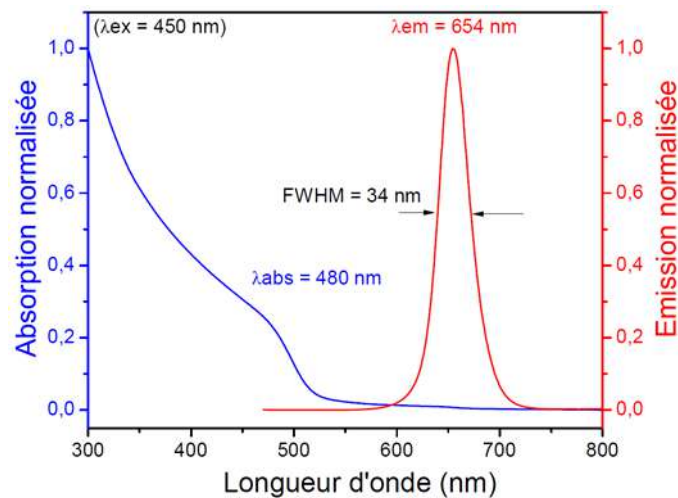
Les QDs choisis sont composés d'éléments semi-conducteurs en configuration cœur-coquille qui sont associés à des phénomènes de confinement quantique des porteurs de charges<sup>10,11</sup> au sein de leur structure, justifiant leur nom de « boîtes quantiques » ou « quantum dots ». En effet pour des semi-conducteurs présentant des dimensions nanométriques, la paire électron-trou, appelée exciton, est de dimension plus importante que celle du matériau massif. Il en résulte une discrétisation des niveaux d'énergie électroniques et l'apparition d'une bande interdite d'énergie spécifique, dépendante de la dimension de l'exciton. La largeur de cette bande est modulable en fonction des dimensions du nanocristal considéré, plus le nanocristal est petit, plus la bande interdite est large et le spectre d'absorption associé est décalé vers les petites longueurs d'onde. Une représentation schématique de ce phénomène est donnée sur la Figure 3.3.a.



**Figure 3.3** Représentation schématique (a) de la discrétisation des niveaux d'énergie des semi-conducteurs en fonction de leur dimension (b) du phénomène d'émission photoluminescente par désexcitation radiative d'un photon.

Par conséquent les QDs de CdSe@CdS de 25nm synthétisés ont la capacité d'absorber des photons qui possèdent une énergie plus importante que leur bande interdite ( $E_{\text{QD}}$ ), ce qui les dote d'un spectre d'excitation large et d'un coefficient d'absorption élevé.<sup>12</sup> L'exciton généré par absorption de photon se désexcite ensuite en émettant un nouveau photon de longueur d'onde spécifique, proportionnelle à la largeur de la bande interdite, on parle de désexcitation radiative. Ce phénomène est représenté de manière schématique sur la Figure 3.3.b.

Une analyse des spectres d'absorption et d'émission des QDs de CdSe@CdS utilisés dans la suite de ce manuscrit a été menée sous excitation à une longueur d'onde de 450nm. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 3.4.



**Figure 3.4** Spectres d'absorption et d'émission des QDs de CdSe@CdS de 25nm de diamètre, synthétisés dans l'équipe.

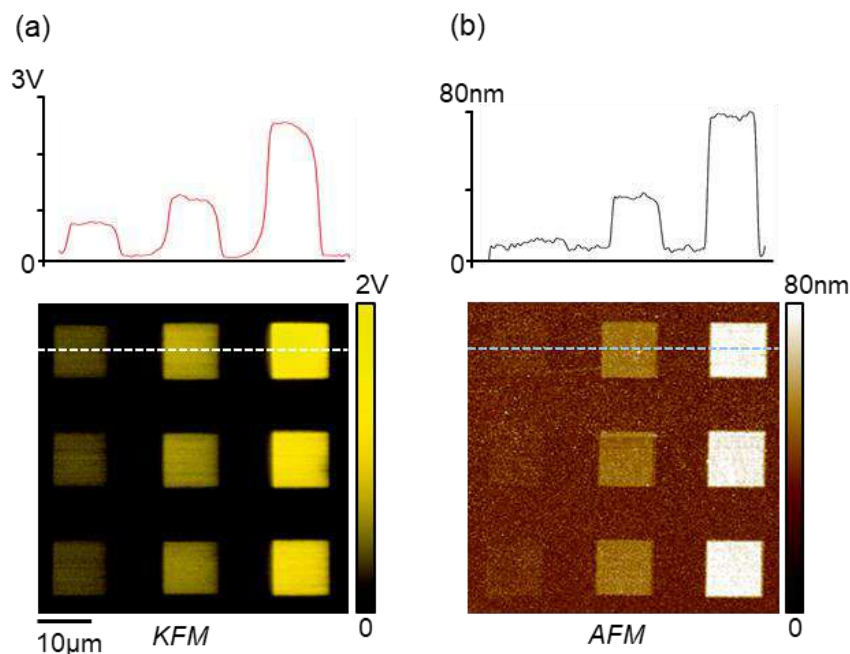
Ils possèdent un spectre d'émission intense, fin et symétrique, comme attendu.<sup>12</sup> Leur signal d'émission de photoluminescence maximale se trouve à 654nm avec une largeur de pic à mi-hauteur de 34nm.

D'autre part l'utilisation d'une coquille de passivation composée d'un semi-conducteur différent de celui du cœur, du CdS encapsulant du CdSe dans notre cas, permet de limiter les phénomènes de photo-oxydation par contact avec l'atmosphère ambiante.<sup>10</sup> La surface des nanocristaux est en effet très sensible à la présence d'oxygène en raison de leurs dimensions nanométriques, ce qui est un avantage pour certaines applications mais un phénomène limitant dans le cadre d'émission photoluminescente. Cette coquille permet également de compenser les défauts de surface du CdSe qui constituent des pièges pour les porteurs de charges et limitent le rendement quantique des nanocristaux non encapsulés en favorisant des désexcitations non radiatives.<sup>13</sup> Finalement, les QDs synthétisés présentent de forts rendements quantiques,<sup>7</sup> autour de 60-70% avec peu de phénomènes de scintillements, grâce à la faible différence entre les paramètres de mailles des deux éléments CdS et CdSe.<sup>10</sup> Ces caractéristiques laissent envisager des détections faciles et rapides, éventuellement permises par un simple éclairage par source LED.

### III.1.2.c Assemblage dirigé de QDs de CdSe@CdS

Afin de vérifier si l'assemblage 3D des QDs de CdSe@CdS par nanoxérographie est possible, trois séries de motifs de charges, en forme de carré de 10 $\mu$ m de côté, ont été obtenues par AFM. Des impulsions de tension avec des consignes de 30, 50 et 80V ont été utilisées. Une cartographie AM-KFM du potentiel de surface des motifs correspondants est donnée sur la Figure 3.5a. Des potentiels de surface de plusieurs volts sont obtenus pour la série de carrés correspondant à la tension de consigne de 80V ce qui est suffisant pour la formation d'assemblages multicouches de NPs de NaYF<sub>4</sub><sup>1</sup> et qui est donc en accord avec le cahier des charges de l'assemblage 3D. Le substrat chargé a ensuite été immergé pendant une durée

arbitraire de 30s dans la dispersion colloïdale a une concentration importante de  $1,2 \times 10^{13}$  QDs/mL. Un séchage naturel du solvant résiduel, correspondant à sa simple évaporation, a suivi. L'assemblage finalement obtenu a été caractérisé par topographie AFM et est présenté sur la Figure 3.5b.



**Figure 3.5** (a) Cartographie de potentiel de surface par AM-KFM du motif de charges composé de carrés positifs injectés par AFM sous les tensions de consigne : 30, 50 et 80V (b) Topographie par AFM de l'assemblage de QDs de CdSe@CdS correspondant.

Les potentiels de surface obtenus suite à l'injection AFM varient de 0,5 à 3V. On constate qu'un assemblage multicouche de QDs d'une épaisseur de  $72 \pm 2$  nm est obtenu pour la série de carrés présentant le potentiel le plus élevé. On confirme donc que les QDs de CdSe@CdS qui remplissent l'ensemble des critères de l'assemblage 3D définis pour les NPs de NaYF<sub>4</sub>, sont eux-aussi capables de s'assembler en multicouches. Le cahier des charges préalablement établi pour l'assemblage 3D du système NaYF<sub>4</sub> est donc validé et de fait également applicable aux QDs de CdSe@CdS.

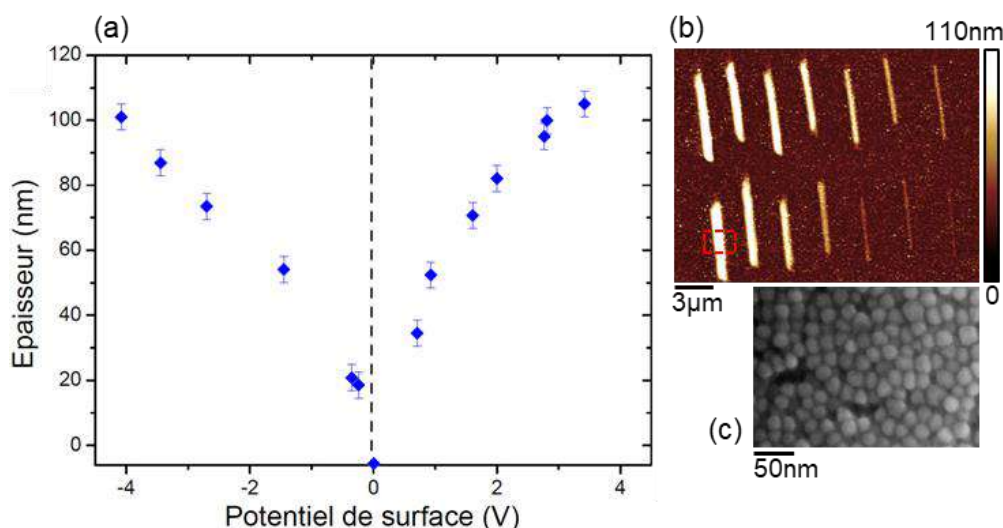
### III.1.3 Etude de l'assemblage dirigé 3D de QDs de CdSe@CdS

Différentes analyses ont été menées afin d'évaluer l'influence des paramètres usuels intervenant dans le protocole de nanoxérogaphie – le potentiel de surface des motifs de charges, la concentration de la dispersion, la durée d'immersion du substrat chargé dans la dispersion colloïdale – sur la création d'assemblages multicouches de QDs de CdSe@CdS. Les résultats sont comparés à ceux qui ont été obtenus précédemment pour les NPs de NaYF<sub>4</sub> dopées. L'ensemble des paramètres étudiés dans la suite de cette partie §III.1.2 découle d'injections de charges réalisées par AFM, qui permettent un meilleur contrôle des potentiels de surface des motifs de charges et autorisent la création de motifs présentant des polarités opposées en une seule séquence sur un même substrat, comme expliqué au Chapitre II (§II.2.4.b). Les potentiels de charges des motifs obtenus par injections AFM sont également plus élevés que dans le cas d'injections par e-μCP.



### III.1.3.a Influence du potentiel de surface des motifs de charges

Le premier paramètre analysé est le potentiel de surface des motifs de charges. Des lignes chargées de  $5\mu\text{m}$  de long ont été réalisées par application d'impulsions de tension variant de  $\pm 30$  à  $\pm 80\text{V}$  dans un film de  $100\text{nm}$  d'épaisseur de PMMA. Les assemblages ont été obtenus par immersion du substrat chargé dans la dispersion de QDs directement suivie d'un séchage naturel du solvant résiduel, aucun lavage n'a été effectué. La durée de l'immersion a été de  $10\text{s}$  avec une concentration de travail  $C_0/100 = 1,2 \times 10^{13}$  QDs/mL. La Figure 3.6a présente les épaisseurs des assemblages de QDs obtenus, analysées par topographie de surface AFM, en fonction des potentiels de surface des motifs de charges.



**Figure 3.6** (a) Courbe de variation de l'épaisseur d'un assemblage 3D de QDs de CdSe@CdS en fonction du potentiel de surface du motif de charges (b) Image de topographie AFM de l'assemblage correspondant (c) Zoom par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) sur la zone encadrée en pointillés rouges.

#### (i) La prédominance des forces DEP

On constate dans un premier temps que l'épaisseur des assemblages obtenus augmente linéairement avec l'amplitude du potentiel de surface des motifs de charges. On obtient ainsi une monocouche assemblée pour les potentiels de surface de plus faibles amplitudes puis on atteint une épaisseur de  $105 \pm 4$  nm pour un potentiel de surface de  $3,4 \pm 0,4\text{V}$  ce qui correspond à environ quatre couches de QDs assemblées. Il n'y a pas d'organisation cristalline particulière dans l'assemblage 3D des NPs comme on peut le constater que la Figure 3.6c qui montre une image de microscopie électronique à balayage (MEB) d'une partie d'assemblage repérée sur la Figure 3.6b. Ainsi, leur agencement est dense et compact mais aléatoire puisqu'il s'établit très rapidement, en quelques dizaines de secondes seulement. Il correspond donc à celui que les NPs adoptent pendant le dépôt, sans qu'il n'y ait de réorganisation possible une fois qu'elles sont déposées à la surface du substrat chargé.

On remarque ensuite sur la Figure 3.6a que les épaisseurs obtenues sont quasiment symétriques pour des potentiels de surface positifs ou négatifs. Ceci atteste des interactions diélectrophorétiques entre les motifs de charges et les QDs qui évoluent avec le carré des gradients de champs électriques et ne dépendent pas de la polarité des motifs de charges (cf.

Equation 3.1). Les interactions électrophorétiques sont négligeables dans ce cas, puisqu'elles sont directement proportionnelles au champ électrique et à la charge des NPs, elles auraient donc conduit à l'assemblage des QDs sur un seul type de motif de charges, positif ou négatif (cf. Equation 3.2). Ces résultats confirment que les QDs présentent une charge de surface quasiment nulle dans l'hexane.

La variation d'épaisseur constatée avec l'amplitude des potentiels de surface des motifs de charges sur la Figure 3.6a peut s'expliquer par le fait que l'augmentation des amplitudes s'associe à une augmentation de l'intensité de la force DEP, qui s'exerce à longue portée dans l'hexane, un solvant non polaire.<sup>3</sup> Un plus grand nombre de QDs devient donc sensible à l'attraction des motifs de charges et s'assemble. Ce phénomène est similaire à ce qui a été observé pour les NPs de NaYF<sub>4</sub> dopés.<sup>14</sup>

### **(ii) Une légère dissymétrie**

Malgré la prédominance des forces DEP dans l'assemblage 3D des QDs, on constate une légère dissymétrie d'assemblages en fonction du signe de charges des motifs. Pour des potentiels de surface d'amplitudes identiques mais de polarités opposées, une épaisseur plus importante est obtenue pour les lignes chargées positivement. Pour un potentiel de +3,4V par exemple, l'épaisseur déposée est de 105nm alors que pour un potentiel de -3,4V, l'assemblage réalisé a une épaisseur de 87nm. Cette dissymétrie peut provenir de la faible charge de surface négative des QDs (mobilité électrophorétique de  $-3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) qui engendre une contribution attractive supplémentaire, électrophorétique dans ce cas, avec les motifs chargés positivement. Il est également possible que la différence de conservation de charges positives et négatives dans l'hexane, constatée dans le Chapitre II (II.2.3.b), engendre cette dissymétrie d'assemblage. En effet, 88% des charges positives initialement injectées sont conservées contre 70% des charges négatives après 30s d'immersion dans l'hexane. Par ailleurs, deux types de ligands de stabilisation sont utilisés dans la synthèse des QDs, l'oleylamine (NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) et l'acide oléique (COO<sup>-</sup>), qui peuvent potentiellement écranter les motifs de charges positifs et négatifs de la même manière ou accentuer la dissymétrie d'assemblage des QDs. En effet, les lavages ont été optimisés pour limiter la quantité de ligands libres dans les dispersions de QDs afin de permettre la réalisation d'assemblages 3D, cependant, ces ligands n'ont pas été entièrement éliminés pour conserver une bonne stabilité colloïdale et leurs proportions en dispersion ne sont pas maîtrisées.

### **(iii) Les disparités quantitatives avec le système NaYF<sub>4</sub> dopé aux terres rares**

L'épaisseur maximale obtenue avec les QDs de CdSe@CdS est moins importante que pour les NPs de NaYF<sub>4</sub> pour des potentiels de surface équivalents. En effet pour un potentiel de surface de 4V, les NPs de NaYF<sub>4</sub> d'un diamètre équivalent aux QDs, de 25nm environ, forment un dépôt de 200nm d'épaisseur pour une concentration de  $3,9 \times 10^{12}$  NPs/mL, plus faible que la concentration utilisée pour les QDs. Cette différence peut s'expliquer par plusieurs paramètres. Tout d'abord, la monodispersité des NPs de NaYF<sub>4</sub> est meilleure<sup>14</sup> que celle des QDs de CdSe@CdS ce qui peut faciliter leur empilement dans l'assemblage multicouche. Par ailleurs, même si les deux systèmes comparés présentent des caractéristiques proches, leur composition et leur structure intrinsèque sont différentes. On peut émettre l'hypothèse que les NPs composées de NaYF<sub>4</sub> et dopées avec des ions lanthanides possédant un grand nombre d'électrons qui présentent une matrice cristalline de type hexagonale sont plus polarisables que

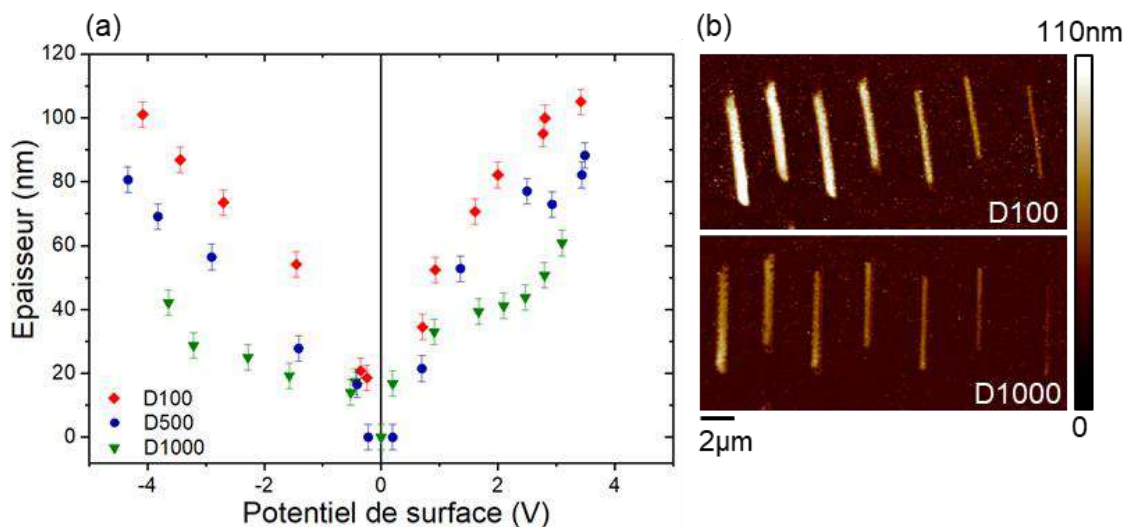


les QDs de CdSe@CdS. Elles seraient dans ce sens plus sensibles à la force DEP. Enfin, il est possible que les dispersions de QDs et de NPs de NaYF<sub>4</sub> ne présentent pas le même taux de ligands libres en dispersion et qu'une plus grande quantité de ces derniers ne se déposent sur les motifs de charges et les écrantent dans le cas des QDs.

Finalement, les similitudes qualitatives entre les systèmes de NPs de NaYF<sub>4</sub> dopées aux terres rares et les QDs ainsi que les épaisseurs d'assemblages atteintes avec ce dernier système modèle sont satisfaisantes pour comprendre les mécanismes mis en jeu dans les assemblages 3D par nanoxérogaphie.

### III.1.3.b Influence de la concentration de la dispersion

La concentration de la dispersion de nanoparticules est un autre paramètre à considérer dans la réalisation d'assemblages dirigés 3D par nanoxérogaphie. Les mêmes lignes de charges que celles décrites au paragraphe précédent ont été utilisées avec des tensions de consigne variables entre  $\pm 30$  et  $\pm 80$ V. Les assemblages ont également été réalisés par immersion du substrat chargé dans la dispersion de QDs pendant 10s, suivie d'un séchage naturel du solvant résiduel, sans lavage. Différentes concentrations ont été testées de  $C_0/100 = 1,2 \times 10^{13}$  QDs/mL à  $C_0/1000 = 1,2 \times 10^{12}$  QDs/mL. Les épaisseurs des assemblages obtenus sont présentées sur la Figure 3.7 en fonction de la concentration de la dispersion et du potentiel de surface des motifs de charges.



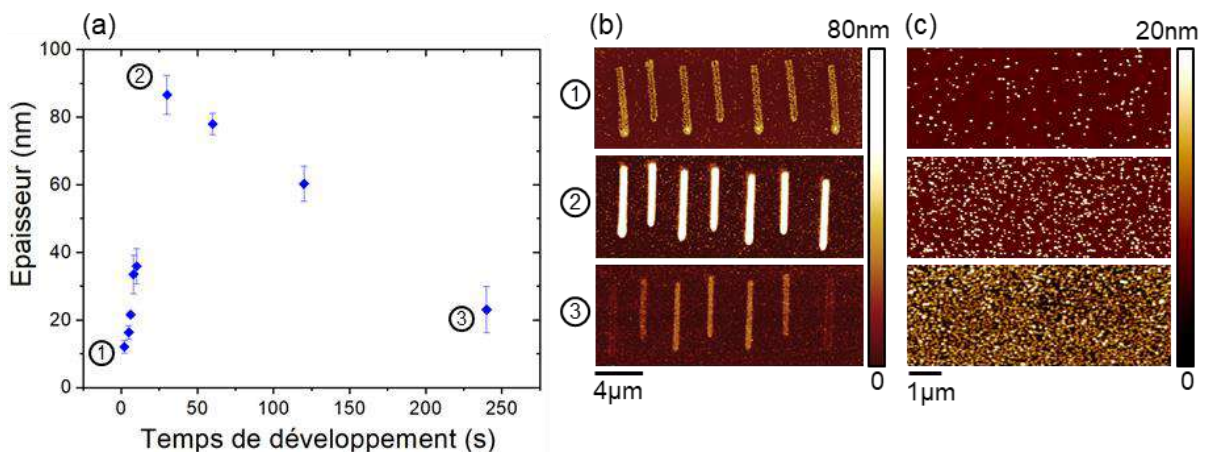
**Figure 3.7** (a) Courbe de variation de l'épaisseur de l'assemblage 3D de QDs de CdSe@CdS en fonction de la concentration de la dispersion et du potentiel de surface des motifs de charges (b) Images de topographie de surface par AFM correspondantes aux concentrations  $C_0/100 = 1,2 \times 10^{13}$  QDs/mL et  $C_0/1000 = 1,2 \times 10^{12}$  QDs/mL.

On vérifie bien que quelle que soit la concentration de la dispersion, l'épaisseur de l'assemblage augmente avec l'amplitude du potentiel de surface du motif de charges, en accord avec les résultats du paragraphe précédent. De même, la dissymétrie précédemment constatée entre les potentiels de surface positifs et négatifs est présente pour toutes les concentrations analysées. On constate ensuite que plus la concentration de la dispersion augmente plus l'épaisseur des assemblages est importante. Pour un potentiel de surface de  $3,4 \pm 0,5$ V, l'assemblage obtenu a une épaisseur de  $40 \pm 4$  nm pour une concentration  $C_0/1000$  et une épaisseur de  $105 \pm 4$  nm

pour une concentration de  $C_0/100$ . Une saturation est atteinte pour des concentrations supérieures à  $C_0/100$ . Cette tendance est similaire à ce qui a été montré pour les NPs de  $\text{NaYF}_4$ .<sup>1</sup> Le réservoir de nanoparticules sensibles aux champs électriques générés par les motifs chargés devient plus important lorsque la concentration augmente. Il est ainsi nécessaire de fournir un réservoir en QDs suffisant pour pouvoir former des assemblages multicouches, il n'est cependant pas avantageux de saturer le bain d'immersion. La saturation du bain équivaut à un réservoir infini de nanoparticules qui entraîne une plus grande consommation de QDs pour réaliser l'assemblage sans en accroître l'épaisseur. De plus, une concentration trop importante entraîne des dépôts de nanoparticules en dehors des motifs de charges qui abaissent la sélectivité des assemblages réalisés. Un compromis sera fait en fonction des applications visées de sorte à garantir des assemblages multicouches présentant une bonne épaisseur tout en étant suffisamment sélectifs.

### III.1.3.c Influence de la durée d'immersion

La durée d'immersion dans la dispersion de nanoparticules est un paramètre clé de l'étape de développement pour l'assemblage de nano-objets par nanoxérographie. Pour les QDs de  $\text{CdSe@CdS}$  une étude a été menée à une concentration de  $C_0/500 = 2,4 \times 10^{12}$  QDs/mL. L'injection de charges par AFM a permis d'obtenir des motifs formant une série de sept lignes de  $5\mu\text{m}$  de long au même potentiel de surface de  $2,0 \pm 0,1\text{V}$  pour assurer la reproductibilité de la mesure. L'étape de développement a été effectuée par immersion dans la dispersion de QDs pendant des durées variables de 5 à 240s, suivie par un séchage naturel sans lavage successif. Une analyse de l'épaisseur assemblée pour chaque durée de développement a été réalisée par topographie de surface AFM. Les résultats sont présentés sur la Figure 3.8a et les images de topographies AFM des trois durées d'immersion identifiées sur le graphe sont présentées sur la Figure 3.8b. Une analyse topographique hors motifs de charges des mêmes assemblages est faite sur la Figure 3.8c.



**Figure 3.8** (a) Courbe de variation de l'épaisseur de l'assemblage 3D de QDs de  $\text{CdSe@CdS}$  en fonction du temps de développement (b) Images de topographie de surface par AFM des assemblages obtenus pour une durée de 5s, 30s et 240s (c) Images de topographie de surface par AFM hors motifs de charges des assemblages présentés en (b).

On constate que les assemblages reproduisent fidèlement les motifs de charges après seulement quelques secondes d'immersion dans le bain de dispersion ce qui démontre la rapidité de l'interaction diélectrophorétique en milieu non polaire pour des nano-objets non chargés. On peut ensuite distinguer deux tendances, dans une première phase l'épaisseur des lignes assemblées augmente avec des durées d'immersion de plus en plus longues jusqu'à la valeur de 30s. L'assemblage correspondant à une durée d'immersion de 5s est ainsi peu dense et monocouche avec une épaisseur moyenne de  $16,3 \pm 2,0$  nm alors qu'il est dense et compact avec une épaisseur de  $86,6 \pm 5,8$  nm pour une immersion de 30s. Dans un second temps, l'épaisseur des assemblages décroît avec la durée d'immersion qui augmente jusqu'à atteindre une monocouche de  $23,0 \pm 6,8$  nm pour 240s d'immersion.

Cette évolution de l'assemblage en fonction de la durée d'immersion suit la même tendance que celle obtenue pour les NPs de NaYF<sub>4</sub> dopées aux terres rares, bien que quantitativement, les épaisseurs des assemblages et les temps de développement optimaux soient différents. Les simulations réalisées pour les NPs de NaYF<sub>4</sub> ont mis en évidence la compétition entre les forces de diffusion dans la dispersion et les forces d'attraction diélectrophorétiques générées par les motifs de charges.<sup>15</sup> Ainsi, pour des temps d'immersion du substrat chargé courts, les forces diélectrophorétiques sont suffisamment importantes pour surpasser les forces de diffusion et permettre l'assemblage des nanoparticules sur les motifs de charges. En revanche, plus le temps d'immersion augmente, plus l'intensité des forces diélectrophorétiques décroît par pertes de charges dans le solvant (voir § II.2.3.b). Au bout d'un certain temps, autour de 30s dans le cas des QDs de CdSe@CdS à la concentration  $C_0/500$ , l'intensité des forces de diffusion surpasse celle des forces diélectrophorétiques ce qui stoppe le dépôt supplémentaire de QDs sur les motifs de charges. Les forces de diffusion finissent par devenir trop importantes face aux forces diélectrophorétiques, ce qui génère une désorption des QDs préalablement assemblés.

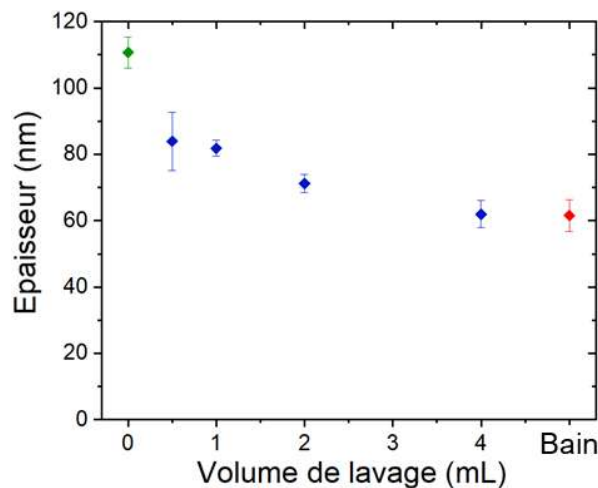
Par ailleurs, comme mentionné plus haut la durée d'immersion donnant naissance à l'assemblage le plus épais est différente entre les deux systèmes, CdSe@CdS et NaYF<sub>4</sub>. Une durée de 30s permet d'obtenir un assemblage dense, compact et le plus épais dans le cas des QDs de CdSe@CdS alors qu'il faut attendre 400s pour atteindre l'assemblage optimal d'une épaisseur de 340nm pour les NPs de NaYF<sub>4</sub>. Cet écart peut s'expliquer comme précédemment par la différence de monodispersité entre les deux systèmes qui accélère éventuellement la désorption des QDs assemblés. De même, si on suppose à nouveau que les NPs de NaYF<sub>4</sub> dopées aux ions lanthanides sont plus polarisables que les QDs, les forces de Van der Waals sont plus importantes pour ce système ce qui facilite l'accumulation des couches de NPs en augmentant la cohésion de l'assemblage et limite leur désorption. La disparité des taux de ligands libres en dispersion entre les deux systèmes peut également jouer un rôle. Les motifs de charges peuvent être écrantés plus rapidement dans le cas des QDs ce qui rend les forces DEP plus rapidement minoritaires devant les forces de diffusion. La légère variation de concentration en colloïdes entre les deux systèmes analysés peut aussi influencer le temps de développement optimal. Il a ainsi été montré un écart de 200s entre les durées d'immersion optimales des NPs de NaYF<sub>4</sub> pour des concentrations  $C_1$  et  $C_1/4$ .<sup>1</sup>

Il est par ailleurs important de noter que la sélectivité des assemblages devient de moins en moins bonne à mesure que la durée d'immersion augmente en raison du dépôt de QDs en dehors des motifs de charges par effet diffusif et affinité avec le substrat PMMA (interactions de Van der Waals et/ou chimisorption). Des images topographiques par AFM hors motifs de charges pour des temps de développement de 5, 30 et 240s, données sur la Figure 3.8c, montrent cette augmentation de dépôt non sélectif. Les QDs de CdSe@CdS utilisés présentent une charge de

surface faible, il y a peu de répulsion interparticulaire à la surface du substrat ce qui favorise la formation du dépôt non sélectif. Une durée d'immersion de 30s dans la dispersion semble être un bon compromis pour la réalisation d'assemblages 3D de QDs de CdSe@CdS denses et sélectifs dans la suite de ces travaux.

### III.1.3.d L'effet d'une étape de lavage manuelle supplémentaire

Enfin, une analyse de l'influence d'une étape de lavage, non réalisée dans le cadre de l'étude de NPs de NaYF<sub>4</sub>, a été menée sur l'assemblage multicouche des QDs de CdSe@CdS. La Figure 3.9 présente l'épaisseur d'assemblage des QDs de CdSe@CdS après une immersion de 30s dans la dispersion colloïdale puis la réalisation d'une étape de lavage manuelle de quelques secondes en ajoutant un volume différent d'hexane pur à la micropipette sur les assemblages juste formés. Un séchage naturel du solvant résiduel a suivi. Le point en rouge correspond à un assemblage par immersion de 30s dans la dispersion de QDs puis immersion dans un bain d'hexane pur pendant 30s, puis évaporation naturelle du solvant. Ce point correspond à une étape de lavage par immersion, ce qui est le protocole usuel pour un développement de nanoxérographie impliquant une étape de lavage. Le point vert correspond au protocole utilisé pour les études précédentes sans étape de lavage.



**Figure 3.9** Variation de l'épaisseur d'assemblages 3D de QDs de CdSe@CdS en fonction du volume de solvant de lavage ajouté à la micropipette pendant l'étape de lavage manuelle. Le marqueur de couleur verte correspond à une expérience de nanoxérographie usuelle sans lavage. Le marqueur de couleur rouge correspond à un lavage par immersion dans un bain d'hexane.

On remarque que plus le volume de lavage est important, plus le nombre de couches assemblées décroît. Ainsi l'épaisseur de l'assemblage est de  $110 \pm 5$  nm dans le cas sans lavage et de  $62 \pm 4$  nm pour un volume de lavage supérieur à 3mL. L'étape de lavage entraîne donc le décrochage de certaines couches supérieures de QDs, de manière plus ou moins importante en fonction du volume de solvant pur utilisé. Ce phénomène qui semble être diffusif est analysé en détail dans la section III.2.

On constate par ailleurs que même pour des volumes de lavage importants, il reste toujours deux couches de nanoparticules directement déposées sur le substrat chargé. Le décrochage des QDs au cours du lavage est donc dépendant de leur position dans l'assemblage multicouche. D'autre part, le marqueur rouge sur la Figure 3.9 correspondant à un lavage par immersion

représente un assemblage d'environ 60nm d'épaisseur équivalente à celle qui est obtenue dans le cas d'un lavage par micropipette avec le plus grand volume testé. Le lavage par simple immersion dans le solvant pur de dispersion a donc une influence équivalente au lavage via l'utilisation de la micropipette causant le plus de pertes de QDs. Cette analyse donne des informations qualitatives quant à l'adhésion des couches de nanoparticules assemblées en 3D. Une étude plus approfondie de ce phénomène est menée dans la section III.2.

En somme, l'assemblage 3D de QDs de CdSe@CdS par nanoxérographie est possible et les différents paramètres de contrôle que sont le potentiel de surface des motifs de charges, la concentration de la dispersion et la durée d'immersion ont un impact sur leur assemblage qualitativement similaire à ce qui a été observé pour le système de NPs de NaYF<sub>4</sub> dopées. Ainsi une augmentation du potentiel de surface des motifs de charges ou de la concentration de la dispersion entraîne une augmentation de l'épaisseur de l'assemblage 3D de QDs formé. La cinétique d'assemblage est composée quant à elle d'une phase de croissance jusqu'à un temps d'assemblage optimal, de 30s, donnant l'épaisseur assemblée la plus importante, puis elle décroît jusqu'à ce que seuls des assemblages monocouches soient formés.

## III.2 Une meilleure compréhension de l'assemblage 3D

Pour aller plus loin dans la compréhension de ces assemblages 3D, il est nécessaire d'affiner le contrôle des paramètres de développement, en maîtrisant parfaitement la mise en contact de la dispersion colloïdale avec le substrat chargé (débit, temps), le débit du solvant au cours de l'étape de lavage et la pression d'air au cours du séchage, et de pouvoir faire un suivi *in-situ* de leur cinétique de dépôt.

Les avancées faites dans le domaine de la microfluidique au cours des dernières années autant en ce qui concerne la synthèse de nano-objets,<sup>16,17</sup> l'assemblage dirigé de particules,<sup>18,19</sup> ou le suivi *in-situ* de phénomènes physico-chimiques tels que l'oxydation de nanoparticules<sup>20</sup> nous ont incités à mettre en place une méthode de développement des dispersions colloïdales par voie microfluidique. Deux cellules ont été développées et optimisées dans l'équipe afin de réaliser des assemblages 3D de QDs de CdSe@CdS.

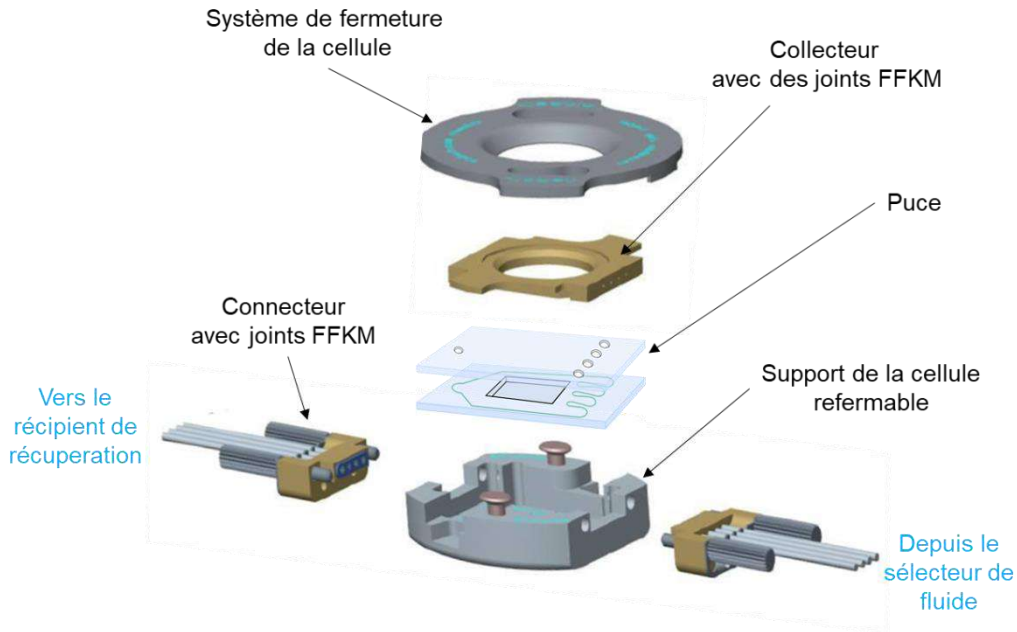
### III.2.1 La cellule de développement microfluidique Cell\_0

#### III.2.1.a Principe

Une cellule microfluidique a été conçue de manière à répondre à plusieurs contraintes. Elle devait tout d'abord permettre le développement de nanoparticules dispersées dans de l'hexane, qui un solvant très volatil, compatible avec peu de matériaux et présentant une certaine toxicité. L'utilisation de PDMS par exemple, un matériau couramment employé dans le prototypage de cellules microfluidiques, n'était pas possible dans ces travaux, puisqu'il se détériore dans l'hexane. Il était d'autre part nécessaire de réaliser des observations au travers de la cellule au cours de l'assemblage des nanoparticules pour pouvoir envisager un suivi de leur cinétique de dépôt sur les motifs de charges, ce qui impliquait d'utiliser un matériau transparent. De plus, il était essentiel de pouvoir ouvrir et refermer facilement la cellule à plusieurs reprises afin de déposer le substrat préalablement chargé par une des deux méthodes d'injection présentées au cours du Chapitre II puis de le retirer de la cellule après assemblage, le tout en conservant une cellule parfaitement étanche. Cette démarche est peu courante dans le domaine des cellules microfluidiques, généralement conçues pour un fonctionnement en flux continu sans ouverture possible du système. Il était finalement nécessaire de pouvoir réaliser des étapes de développement complexes incluant une immersion du substrat dans la dispersion de QDs, puis une étape de lavage dans le solvant pur de dispersion et enfin une étape de séchage.

Afin de répondre à l'ensemble de ces critères une première cellule microfluidique Cell\_0 a été élaborée au cours de ces travaux de recherche. Elle est composée des éléments présentés sur la Figure 3.10 et détaillés ci-dessous.

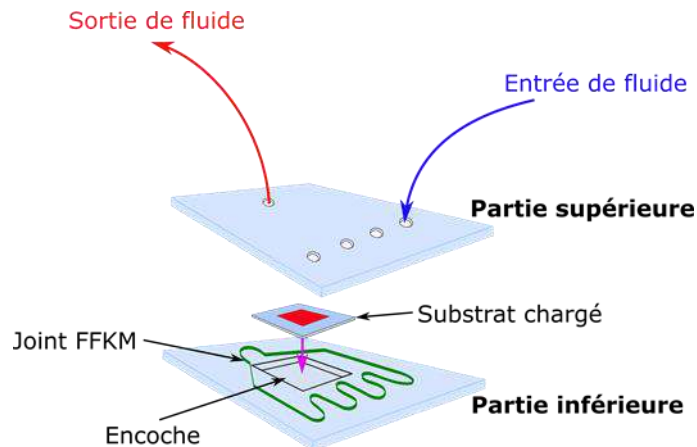




**Figure 3.10** Représentation schématique des divers éléments qui composent la première cellule microfluidique Cell\_0 utilisée pour l'assemblage 3D de QDs de CdSe@CdS. Adaptée de <sup>21</sup>

### i) La puce microfluidique

La puce est l'élément principal de Cell\_0. Une représentation schématique détaillée est donnée sur la Figure 3.11.



**Figure 3.11** Représentation schématique de la puce utilisée dans la cellule microfluidique

Elle est composée d'une partie inférieure qui a dû être élaborée en s'inspirant d'un modèle commercial (Ref 3200072 de Dolomite Microfluidics<sup>®</sup>) pour permettre le positionnement du substrat préalablement chargé à l'intérieur de la puce. Initialement prévue en verre dans le but de résister à l'hexane, cette partie inférieure a finalement été conçue en Plexiglas, matériau moins fragile et plus facilement façonnable, en collaboration avec le département d'ingénierie Chimique et Biomoléculaire de l'Université d'Etat de Caroline du Nord (partenariat avec l'équipe de Mickey Dickey, @NCSU, USA). Une encoche a été creusée par gravure laser aux dimensions exactes du substrat chargé (1cm\*1cm\*500µm) de façon à ce que l'ensemble {substrat, partie inférieure de la puce} forme une surface plane. On évite ainsi la présence d'aspérités dans la puce qui risquent de créer des phénomènes de perturbations de flux, eux-



mêmes gênant la formation des assemblages de QDs. Cette partie inférieure a été dupliquée en plusieurs exemplaires pour pouvoir la remplacer après une vingtaine de cycles de développement en raison de l'endommagement causé par le passage de la dispersion colloïdale. En effet, les QDs présentent une certaine affinité avec le Plexiglas qui engendre la formation de dépôts sur les bords de l'encoche malgré des lavages réguliers de la puce, le positionnement du substrat devient alors difficile et nécessite un changement de cette partie de la puce.

Un joint en élastomère perfluoré (nom commercial : FFKM), a été fabriqué sur mesure (via l'entreprise Laser Micromachining Ltd, UK) pour être disposé entre les parties inférieure et supérieure de la puce en s'adaptant aux orifices d'entrée/sortie de fluide afin d'assurer un contact étanche entre les deux parties. Son épaisseur de 500 $\mu$ m définit la hauteur du canal microfluidique de la puce utilisée. Le matériau composant le joint a été sélectionné pour sa grande résistance chimique,<sup>22</sup> notamment à des composés tels que l'hexane, il est également capable de supporter de fortes pressions sans présenter de déformations.<sup>23</sup> Le joint assure ainsi un très bon contact entre les deux parties de la puce même dans un solvant aussi sensible que l'hexane, tout en permettant leur séparation pour le positionnement et le retrait du substrat avant et après développement.

La partie supérieure de la puce, en verre, accessible commercialement, présente différents orifices d'entrée et de sortie du fluide qui sont reliés au reste de la cellule microfluidique via les connecteurs. Il est possible de connecter différents tuyaux d'entrée sur la puce pour réaliser des développements de plusieurs dispersions colloïdales en même temps. Une seule entrée sera utilisée pour les assemblages présentés dans cette section III.2.

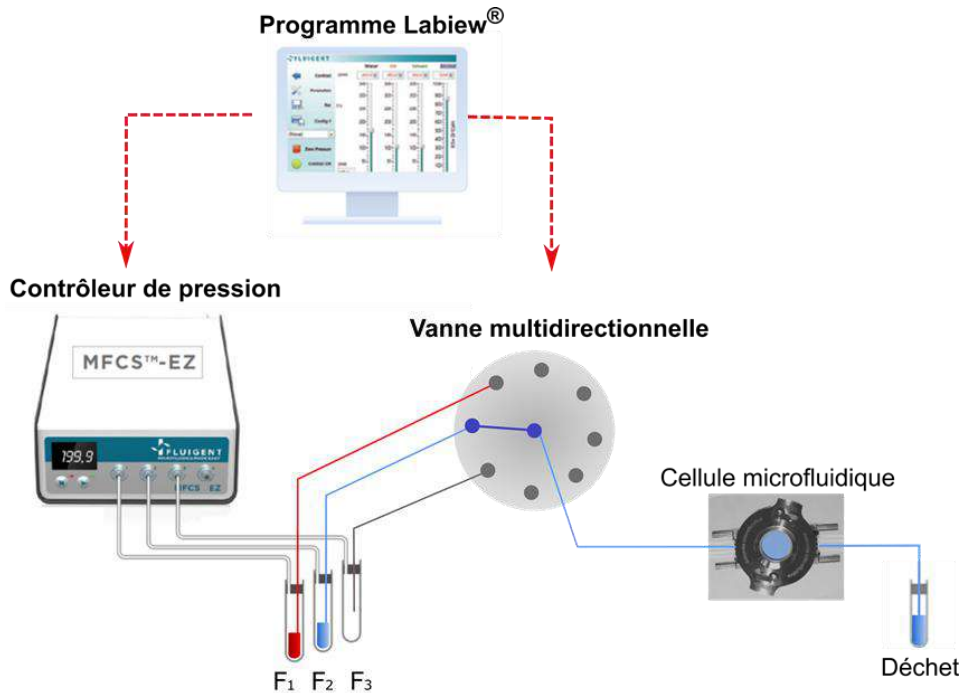
Des joints en FFKM sont présents au niveau des jonctions entre les orifices d'entrée/sortie de fluide et les connecteurs pour assurer l'étanchéité de l'ensemble de la cellule (Voir Figure 3.10).

### **ii) Le système de serrage mécanique**

Le système de serrage est celui du modèle commercial (Réf : Releasable Chip Interface de Dolomite Microfluidics®), il est composé de l'ensemble des éléments représentés sur la Figure 3.10 hormis la puce. Le connecteur d'entrée assure le passage du fluide d'intérêt entre les tuyaux provenant du sélecteur de fluide et le collecteur. Le collecteur présente des voies de passage qui forment un angle de 90° pour pouvoir transférer le fluide vers les orifices d'entrées de la partie supérieure de la puce. Le même contact est réalisé entre l'orifice de sortie de la puce et le connecteur de sortie pour renvoyer le fluide vers un récipient de récupération. L'ensemble de la puce, des connecteurs et du collecteur est maintenu par pression mécanique à l'aide du système de fermeture qui se visse sur le support de la cellule avec une hauteur de serrage ajustable en fonction du solvant de dispersion. Le tout assure une bonne étanchéité, même avec un solvant peu visqueux comme l'hexane.<sup>24</sup> L'épaisseur totale de Cell\_0 est 12,2mm ce qui permet de facilement la manipuler et de pouvoir la placer sous un objectif de microscope. L'ensemble des éléments qui la compose est résistant à l'hexane et permet une ouverture/fermeture en quelques dizaines de secondes de la cellule. La cellule peut facilement être divisée en ses éléments constitutifs ce qui facilite son nettoyage. L'étape de nettoyage est essentielle dans le cadre de développements de dispersions colloïdales de QDs dans l'hexane, puisque ce sont des nanoparticules qui adhèrent sur un grand nombre de surfaces. Les composants de la cellule peuvent rapidement être pollués ce qui empêche l'écoulement des flux et interfère avec l'assemblage des QDs.

### iii) Le banc expérimental de distribution des fluides

L'injection de la dispersion colloïdale ainsi que des divers solvants utiles pour l'étape de développement dans la cellule est permise par l'utilisation de deux contrôleurs de pression (MFCST<sup>TM</sup>) et une vanne multidirectionnelle (M-SWITCH<sup>TM</sup>) de l'entreprise Fluigent<sup>®</sup>. Le tout est automatisé grâce à un programme Labview<sup>®</sup> développé dans l'équipe. Des fioles contenant la dispersion colloïdale (F<sub>1</sub>), le solvant pur de dispersion (F<sub>2</sub>) et de l'air (F<sub>3</sub>) sont disposées à proximité de la cellule et reliées à celle-ci via les différentes entrées de la vanne multidirectionnelle, elles-mêmes connectée aux contrôleurs de pression. Une représentation schématique est donnée sur la Figure 3.12.



**Figure 3.12** Représentation schématique du banc expérimental de distribution des fluides inspirée de <sup>25</sup>

Le premier contrôleur de pression alimenté par le réseau du bâtiment (4,5 bar au maximum) possède des entrées réglées à une pression maximale critique de 7 bar, qui permet la gestion des fluides de développement correspondants à F<sub>1</sub> et F<sub>2</sub>. Le second a une entrée réglée à une pression plus basse de 345 mbar, il est employé pour la mise en pression d'air dans la cellule au cours de l'étape de séchage, via F<sub>3</sub>. Les consignes de pression employées sont toujours inférieures à 800 mbar pour éviter l'apparition de fuites au niveau du joint FFKM de la puce microfluidique au cours du passage des fluides. De plus, l'utilisation de pressions plus importantes que cette pression seuil de 800 mbar entraîne une grande consommation de la dispersion de QDs ce qui nous prive d'un des avantages du développement par voie microfluidique qui permet normalement de travailler avec de faibles quantités de fluides. Le contrôle de la vanne directionnelle sous Labview<sup>®</sup> permet d'injecter successivement les différents fluides dans la cellule et de maîtriser parfaitement l'étape de développement comme détaillé dans le paragraphe suivant.

### ***III.2.1.b Protocole d'assemblage de QDs***

#### **i) Injection de charges**

Toutes les injections de charges effectuées pour les assemblages de QDs de CdSe@CdS par voie microfluidique ont été réalisées par AFM (Chapitre II §II.2). Un contrôle fin des potentiels de surface des motifs de charges, qui peuvent être de plusieurs volts dans ce cas, et une bonne reproductibilité de l'injection ont ainsi été possibles.

L'analyse des différents paramètres de développement offerts par la cellule microfluidique avait pour objectif de comprendre les mécanismes impliqués dans l'assemblage 3D des QDs. Une géométrie simple de motifs de charges était donc suffisante à l'évaluation du changement d'épaisseur des assemblages en fonction des conditions de développement. Des séries de trois carrés de 10 $\mu$ m de côté de mêmes potentiels de surface ont été obtenues par application d'impulsions de tension de 30, 50 et 80V tout comme pour le §III.1.2.c

Seuls les assemblages obtenus sur la série de trois carrés présentant les potentiels de surface les plus importants sont présentés dans la suite en raison de leur plus grande sensibilité aux paramètres d'intérêts. Les caractérisations sont faites par mesure topographique AFM après développement dans la cellule.

#### **ii) Développement**

L'étape de développement a été réalisée pour chaque étude à l'aide d'une dispersion de QDs de CdSe@CdS à une concentration de  $C_0 = 1,2 \times 10^{13}$  QDs/mL. Celle-ci était placée dans la fiole F1, représentée sur la Figure 3.12. De l'hexane pur servant de solvant de lavage se trouvait dans la fiole F2. La fiole F3 était remplie d'air pour pouvoir effectuer l'étape de séchage.

Après injection des motifs de charges par AFM dans un film de 100nm de PMMA, le substrat chargé était placé dans l'encoche dédiée sur la partie inférieure de la puce dans la cellule microfluidique (Voir Figure 3.9)

Un programme Labview<sup>®</sup> a permis d'effectuer le développement en maîtrisant finement ses différentes étapes et leurs durées : la mise en contact de la dispersion colloïdale avec les motifs de charges, l'étape de lavage et le séchage, le tout en automatisant le procédé. Le programme de gestion a ainsi servi à la fois à contrôler la vanne multidirectionnelle afin de choisir la fiole source alimentant la cellule microfluidique et à assurer la gestion des contrôleurs de pression pour maîtriser le type d'écoulement fluide dans la cellule. L'automatisation du développement a été implémentée de sorte à faire des injections de fluides successives dans la cellule, F1 puis F2 puis F3, avec une consigne de pression, convertie en débit dans la suite, et de temps de séjour préalablement sélectionnées pour chaque injection. Aucune intervention de la part de l'opérateur n'est nécessaire après le lancement du programme Labview<sup>®</sup>.

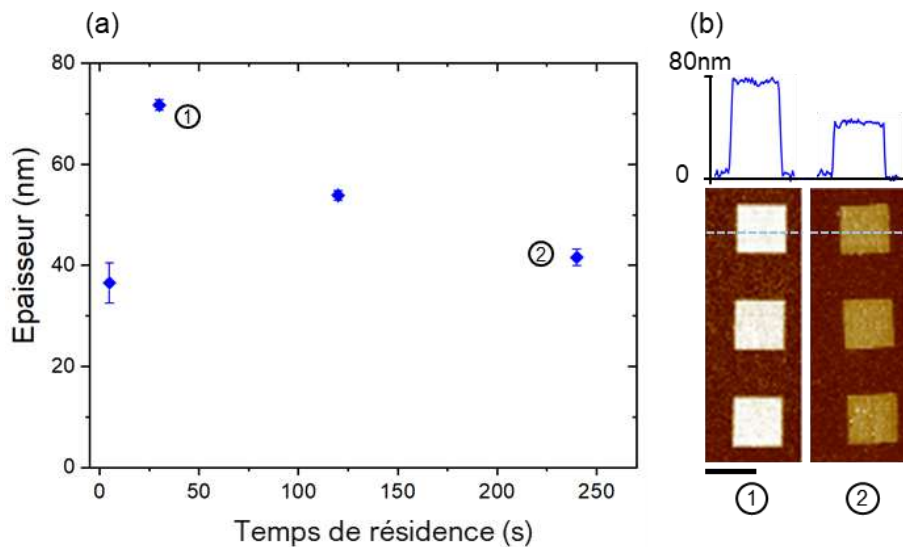
#### **iii) Caractérisation des assemblages**

Différents tests d'observation *in-situ* par microscopie optique ont été menés au cours de la formation des assemblages avec Cell\_0. Malheureusement, l'encombrement de la cellule ainsi que l'épaisseur de la lame de verre constituant sa partie haute n'ont pas permis de déterminer les cinétiques des assemblages 3D des QDs. Le détail de ces problématiques est donné dans la partie III.2.5. Les assemblages ont donc été caractérisés par topographie AFM en mode tapping après l'étape de séchage et le retrait du substrat de la cellule microfluidique.

## III.2.2 La mise en contact de la dispersion de QDs avec le substrat chargé

### III.2.2.a Influence du temps de séjour au sein de la cellule

L'influence du temps de séjour de la dispersion dans la cellule microfluidique Cell\_0 contenant le substrat chargé a été analysée par procédé de développement simple. Seule la dispersion de QDs a été injectée dans la cellule à un débit fixe de 4mL/min (valeur déduite de la consigne en pression de 150mbar appliquée au contrôleur) pour des durées variables de 5 à 250s. Un séchage a directement été effectué ensuite par écoulement d'un flux d'air dans la cellule à une pression contrôlée de 150mbar pendant 45s. Les temps de remplissage et de vidange de la cellule sont négligeables, en raison des fortes consignes de débits et de pression utilisées. L'épaisseur des assemblages obtenus a été quantifiée par mesure topographique AFM, les résultats sont présentés sur la Figure 3.13 en fonction de la durée de séjour de la dispersion dans la Cell\_0.



**Figure 3.13** (a) Courbe de variation de l'épaisseur d'assemblages de QDs de CdSe@CdS en fonction de la durée de séjour de la dispersion dans la cellule microfluidique Cell\_0 (b) Images de topographie par AFM des deux assemblages repérés sur le graphe et sections correspondantes, l'échelle est de 10µm.

On constate une évolution similaire à celle qui a été obtenue dans le §III.1.3.c pour l'assemblage de QDs de CdSe@CdS via un développement classique par immersion du substrat chargé dans le bain de dispersion. En effet pour des durées de séjour courtes dans la cellule, l'assemblage présente une épaisseur moyenne de 40nm alors qu'une épaisseur de 92nm est mesurée pour un temps de séjour de 30s. Une décroissance est ensuite observée avec des durées de séjours de plus en plus longues jusqu'à atteindre à nouveau une épaisseur moyenne de 40nm pour 250s. Ce résultat tend à prouver que les mécanismes d'assemblage mis en jeu dans le cadre d'un développement par voie microfluidique avec Cell\_0 sont les mêmes que ceux impliqués dans un développement classique de nanoxérographie. En effet, les dimensions de Cell\_0, notamment l'épaisseur du film de fluide au-dessus du substrat chargé, sont suffisamment importantes pour pouvoir négliger les phénomènes hydrodynamiques par rapport aux phénomènes diffusifs. Un calcul rapide du nombre adimensionnel de Peclet,<sup>26</sup> exprimé ci-après, pour des nanoparticules de 25nm de diamètre, réparties dans un film d'environ 500µm

d'épaisseur (correspondant à l'épaisseur du joint FFKM dans la puce), renvoie une valeur très inférieure à 1.

$$Pe = \frac{3D_{QD} r_{QD}^3}{4le^3 D_{\infty}} \quad \text{Equation 3.1}$$

Avec  $D_{QD}$  le débit de la dispersion de QDs de 4mL/min,  $r_{QD}$  le rayon des QDs de 12nm,  $l$  la largeur de la puce microfluidique de 15mm,  $e$  la demi-profondeur de la puce de 250µm, et  $D_{\infty}$  le coefficient de diffusion des QDs dans l'hexane qui s'exprime :

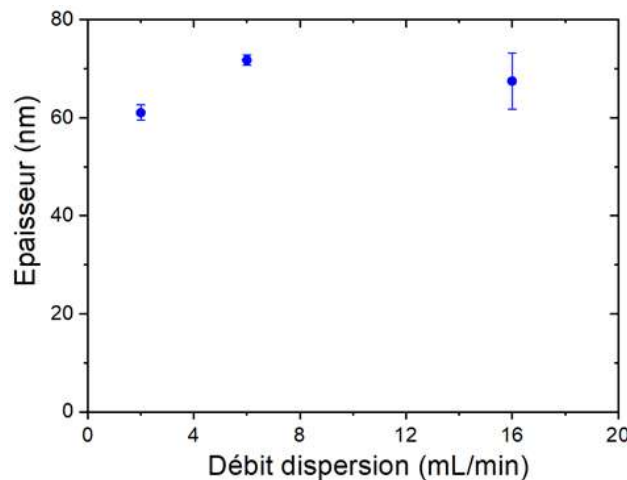
$$D_{\infty} = \frac{k_b T}{6\pi\eta r_c} \quad \text{Equation 3.2}$$

Avec  $k_b$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température et  $\eta$  la viscosité de la dispersion considérée proche de celle de l'hexane.<sup>24</sup>

Ainsi, les phénomènes diffusifs sont qualitativement prédominants par rapport aux phénomènes hydrodynamiques. L'utilisation de la cellule microfluidique pour le développement des QDs de CdSe@CdS permet donc d'obtenir des résultats comparables à ceux que l'on pourrait recueillir par un développement usuel par immersion tout en offrant un meilleur contrôle par automatisation du procédé et l'accès à de nouveaux paramètres d'écoulements fluides.

### III.2.2.b Influence du débit de la dispersion

Une analyse de l'influence du débit de la dispersion de QDs de CdSe@CdS sur l'épaisseur des assemblages obtenus par voie microfluidique est présentée sur la Figure 3.14. Le développement a été effectué par simple mise en contact du substrat chargé avec la dispersion pour une durée de séjour dans la cellule fixée à 30s et des débits variables de 2 à 24mL/min. Un séchage a été fait par écoulement d'un flux d'air de 45s à 150mbar pour chaque développement.



**Figure 3.14** Courbe de variation de l'épaisseur d'assemblages de QDs de CdSe@CdS en fonction du débit de la dispersion pour un temps de séjour de 30s dans la cellule microfluidique Cell\_0.

Des débits supérieurs à 24mL/min (800mbars de pression) n'ont pas pu être testés en raison de la surpression générée à l'intérieur de la puce microfluidique, capable de causer un décollement du joint FFKM et des fuites, comme expliqué au §III.2.1.a. On remarque que dans les conditions de concentrations et de temps de séjour sélectionnées, le débit de la dispersion de colloïdes n'affecte pas l'épaisseur de l'assemblage qui se situe toujours autour de 90nm. L'adsorption des nanoparticules sur les motifs de charges n'est pas dépendante du débit de la dispersion pour la gamme testée, ce qui confirme le résultat exposé dans le paragraphe précédent, le déplacement des QDs de 25nm de diamètre dans l'hexane jusqu'aux motifs de charges est principalement d'origine diffusive.

Cette stabilité de l'épaisseur déposée en fonction du débit de la dispersion colloïdale démontre de la robustesse des assemblages de QDs de CdSe@CdS. Ainsi, lorsque des développements usuels par immersion sont réalisés, la vitesse « d'entrée » du substrat chargé dans le bain colloïdal n'a pas d'influence sur la formation de l'assemblage. Quel que soit l'opérateur, il est possible de produire des assemblages 3D identiques par développement non contrôlé en une seule étape d'immersion. Ceci valide l'utilisation des QDs pour des applications de niveau industriel dans le domaine du marquage anti-contrefaçon,<sup>27</sup> tout comme il a pu l'être démontré pour le système de NPs de NaYF<sub>4</sub> dopées aux terres rares.

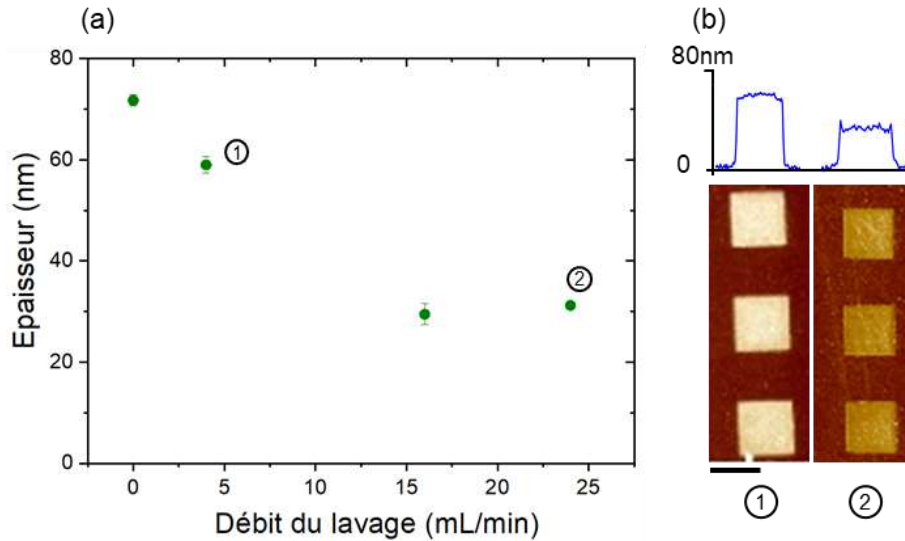
### **III.2.3 Influence d'une étape de lavage sous pression de solvant contrôlée**

#### *III.2.3.a Effet du débit du solvant de lavage*

La réalisation de l'étape de développement par voie microfluidique permet d'étudier finement l'influence d'une sous-étape de lavage sur l'assemblage multicouche des QDs de CdSe@CdS, de sorte à compléter l'analyse réalisée au §III.1.3.d.

Une analyse a été menée en effectuant la mise en contact de la dispersion de QDs avec le substrat chargé dans Cell\_0 sous une consigne de débit de dispersion fixée à 4mL/min pour une durée de séjour de 30s. Une étape de lavage a directement été réalisée ensuite par écoulement d'hexane pur pour une durée fixe de 30s et des débits variables de 0 à 24mL/min. Une dernière étape de séchage a été opérée pendant 45s à 150mbar. La Figure 3.15 présente la variation de l'épaisseur des assemblages mesurée par topographie AFM en fonction du débit du solvant de lavage.





**Figure 3.15** (a) Courbe de variation de l'épaisseur d'assemblages de QDs de CdSe@CdS obtenus par voie microfluidique en fonction du débit du solvant de lavage. (b) Images de topographie par AFM des deux assemblages repérés sur le graphe et sections correspondantes, l'échelle est de 10 μm.

On constate que quel que soit le débit de lavage testé, pour une durée de séjour de l'hexane pur de 30s dans la cellule, il y a une décroissance de l'épaisseur de l'assemblage obtenu en comparaison avec le cas sans lavage. Cette décroissance est d'autant plus marquée que le débit de lavage devient important. Pour un débit de 4mL/min qui correspond à celui utilisé pour la mise en contact de la dispersion de QDs avec le substrat chargé, l'épaisseur moyenne assemblée est de 58nm. En comparaison avec l'épaisseur de 90nm du cas sans lavage, on constate la perte d'environ une couche de QDs de 25nm de diamètre. Lorsque le débit de lavage est supérieur à 15mL/min, l'épaisseur moyenne obtenue est de 30nm. Une monocouche de QDs, au moins, est donc toujours déposée même pour des débits de lavage importants. Les pertes de QDs observées pour les couches supérieures des assemblages indiquent une différence de capacité d'adhésion des QDs en présence du solvant pur de dispersion en fonction de leur positionnement au sein de l'assemblage 3D. Les QDs les plus éloignés du substrat ont tendance à se décrocher en présence de l'hexane. Ce phénomène est comparable à un processus de désorption par diffusion dans le solvant pur, déjà observé pour le système des NPs de NaYF<sub>4</sub> avec un développement par immersion.<sup>15</sup> Les couches les plus impactées étant les couches supérieures en raison de leur surface de contact plus importante avec le solvant pur et de leur éloignement aux motifs de charges qui engendre une interaction plus faible avec le champ électrique généré.<sup>3</sup>

L'augmentation de la perte de couches par augmentation du débit de solvant de lavage peut être due à un effet d'entraînement des nanoparticules décrochées de plus en plus important. En effet pour des débits de plus de 15mL/min, les nanoparticules qui viennent tout juste de se décrocher de l'assemblage se font rapidement entrainer vers l'orifice de sortie de la puce microfluidique, laissant au-dessus de l'assemblage encore existant un solvant quasiment pur. Ce phénomène accroît le gradient de concentration entre l'assemblage et la phase liquide qui correspond à de l'hexane pur. La diffusion des QDs depuis l'assemblage est donc plus importante. Lorsque les débits de lavage sont plus faibles, l'entraînement des QDs arrachés vers la sortie est plus lent. Le fluide qui se trouve juste au-dessus de l'assemblage n'est pas du solvant pur mais une dispersion de QDs très diluée ce qui abaisse le gradient de concentration avec l'assemblage et

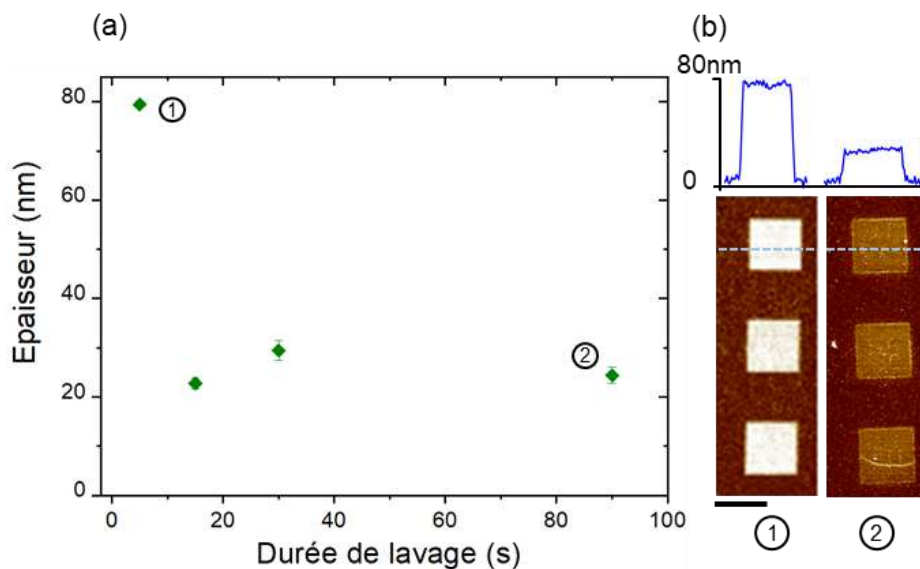


amoindrit l'effet de désorption diffusive. La quantité de QDs perdue étant dans ce cas proportionnelle au gradient de concentrations entre la zone de l'assemblage et la phase fluide au-dessus de celui-ci.

Il est également possible que pour des débits de solvant de lavage importants, l'hexane ait la capacité de diffuser à l'intérieur de l'assemblage multicouche. Un phénomène de solvation des ligands de surface résiduels sur les QDs de CdSe@CdS pourrait favoriser le décrochage des nanoparticules.

### III.2.3.b Effet du temps de lavage au sein de la cellule

Afin d'évaluer la capacité d'adhésion de la première couche de nanoparticules directement déposées sur le substrat chargé, une analyse de l'effet du temps de lavage a été réalisée. Un protocole d'assemblage similaire au paragraphe précédent a été mis en place avec mise en contact de la dispersion de QDs avec le substrat chargé pendant 30s à un débit de 4mL/min. Le lavage a ensuite été effectué à un débit fixe assez important de 16mL/min pour différents temps de lavage variant de 15 à 90s. Les assemblages ont finalement été séchés par l'écoulement d'un flux d'air à 150mbar pendant 45s. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 3.16.



**Figure 3.16** (a) Courbe de variation de l'épaisseur d'assemblages de QDs de CdSe@CdS obtenus par voie microfluidique en fonction du temps de lavage. (b) Images de topographie par AFM des deux assemblages repérés sur le graphe et sections correspondantes, l'échelle est de 10µm.

On constate que quels que soient les temps de lavage utilisés, il reste toujours une monocouche dense et compacte de QDs sur le film de PMMA. Les forces de diffusion qui s'exercent sur les QDs directement déposés sur l'électret, pourtant entourés d'un solvant pur de dispersion, ne sont pas assez importantes pour compenser les forces d'adhésion avec le PMMA chargé. Les QDs assemblés au niveau des couches supérieures de l'assemblage sont en revanche arrachés dès quelques secondes de lavage. Cette différence d'adhésion peut avoir plusieurs origines. Tout d'abord, les forces de Van der Waals qui s'établissent entre les QDs et le film de PMMA à leur contact sont probablement différentes de celles qui peuvent se mettre en place entre les QDs au sein même de l'assemblage. En effet, ces forces de courte portée ont une intensité

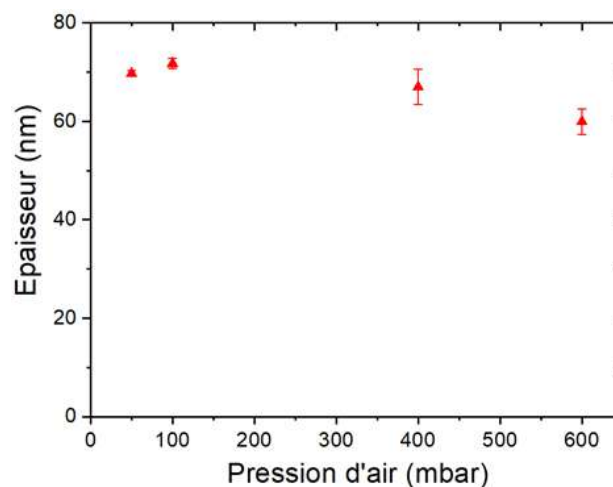
dépendante de la nature et de la composition des objets en interaction mais aussi de la géométrie des objets, elles sont par exemple plus importantes entre une sphère et un plan qu'entre deux sphères identiques<sup>28</sup> dans un cadre de représentation simplifiée. Il reste néanmoins difficile de les évaluer pour un assemblage de QDs de CdSe@CdS multicouche sur un film de PMMA puisqu'elles dépendent de la taille de chaque NP, de la quantité de ligands de surface et de leur nature, de la distance entre le film de PMMA et les QDs analysés...

D'autre part, l'adhésion plus importante de la monocouche de QDs au contact du substrat peut également être expliquée par des interactions électrostatiques suffisantes pour compenser les forces de diffusion, même après immersion dans la dispersion, lavage à l'hexane et séchage. En effet, comme évoqué au cours du Chapitre II (§II.2.3.b), la rétention de charges est bien meilleure dans l'hexane que dans des solvants polaires tels que l'éthanol ou l'eau, le potentiel de surface initial, d'environ 4V dans notre cas, conserve 90% de sa valeur initiale après les quelques minutes nécessaires à l'étude présentée sur la Figure 3.15. La couche de QDs directement déposée sur le film de PMMA est au plus près des charges résiduelles et bénéficie d'une interaction plus forte avec celles-ci. Enfin, on peut supposer que des phénomènes de chimisorption se produisent entre les chaînes polymériques du PMMA et les QDs à leur contact, via les ligands de surface résiduels ou par des phénomènes de coordination à la surface des QDs eux-mêmes, ce qui favorise leur accroche à la surface de l'électret.

### III.2.4 Influence du séchage sur la tenue mécanique d'un assemblage

#### III.2.4.a Effet du débit d'air

L'étape de séchage par écoulement d'un flux d'air à l'intérieur de Cell\_0 peut se faire sous différentes consignes de pressions via les débitmètres alimentant la cellule. Ce débit d'air de séchage affecte directement la vitesse de sortie de la dispersion de QDs mise au contact du substrat chargé. La Figure 3.17 présente ainsi la variation de l'épaisseur d'assemblages de QDs de CdSe@CdS réalisés par voie microfluidique à la suite d'une étape d'immersion du substrat chargé dans la dispersion de QDs pendant 30s à 4mL/min suivie d'une étape de séchage par écoulement d'un flux d'air sous différentes pressions.

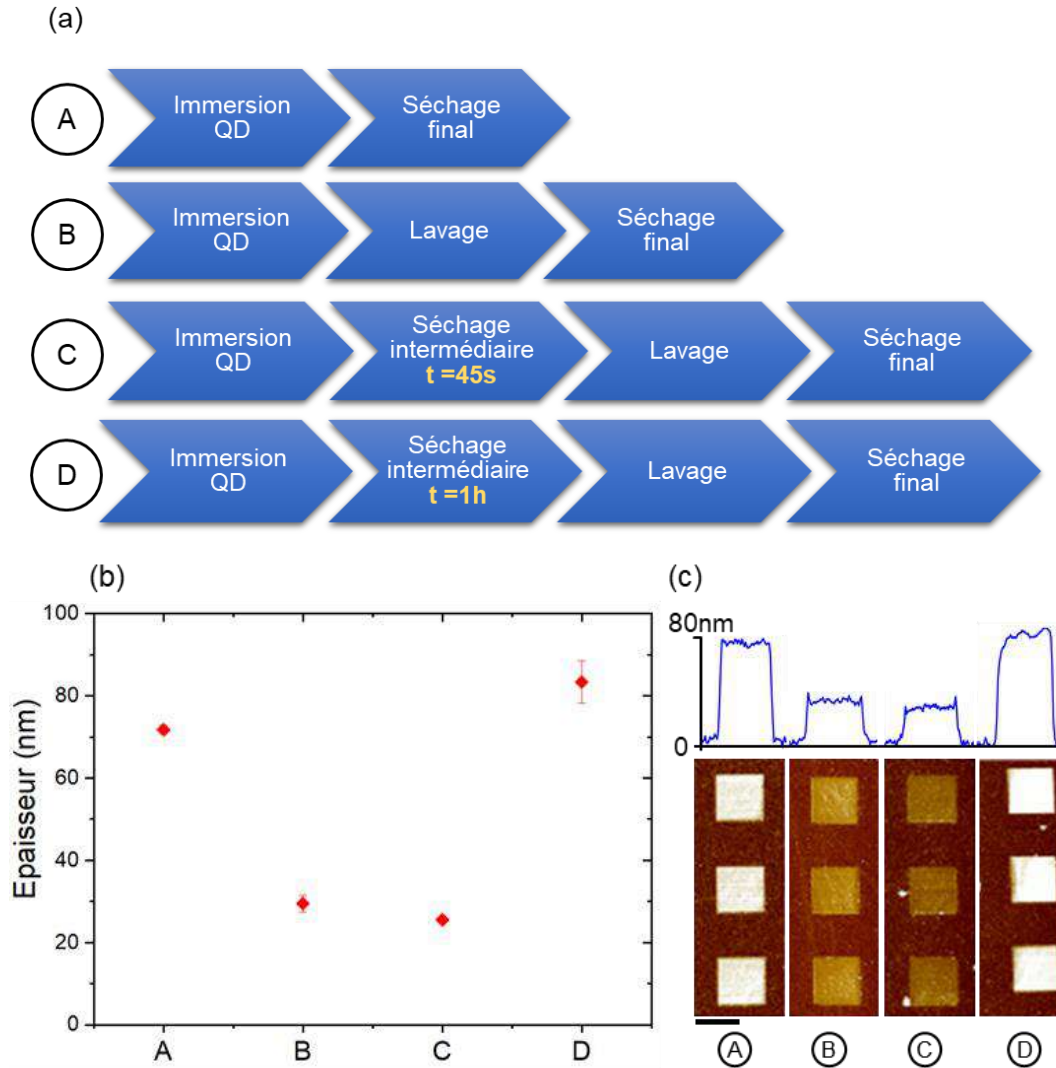


**Figure 3.17** Courbe de variation de l'épaisseur d'assemblages de QDs de CdSe@CdS obtenus par voie microfluidique en fonction de la pression de l'écoulement du flux d'air utilisé pour l'étape de séchage.

On constate que la pression d'air au cours de l'étape de séchage, liée au débit « de sortie » de la dispersion de QDs, n'a pas d'influence sur l'épaisseur des assemblages de QDs formés qui reste à peu près constante pour toutes les pressions analysées. Ce résultat est comparable à ce qui a été obtenu pour l'analyse de l'effet du débit « d'entrée » de la dispersion de QDs dans la puce pour la première étape de développement (§III.2.2.b). Que ce soit en entrant ou en ressortant de la puce microfluidique, le débit de la dispersion n'a pas d'influence sur l'assemblage des QDs. On confirme que les forces de frottements hydrodynamiques et les phénomènes éventuels de collisions entre les QDs dispersés et ceux assemblés sont négligeables. On garantit également que l'assemblage multicouche de QDs est robuste et facilement reproductible, indépendamment de l'opérateur, même dans un cas de développement usuel par immersion où la mise en contact et le retrait du substrat chargé avec la dispersion de QDs ne sont pas contrôlés.

#### *III.2.4.b Effet du temps de séchage*

Une dernière analyse a été menée afin d'étudier l'influence d'une étape de séchage « intermédiaire » sur l'assemblage 3D des QDs. Cette étape de séchage a été mise en place entre la mise en contact de la dispersion colloïdale avec les motifs de charges et l'étape de lavage par écoulement d'hexane pur. Différentes conditions ont été testées et comparées pour obtenir les assemblages présentés sur la Figure 3.18. Dans le cas A, une étape d'immersion du substrat chargé dans la dispersion de QDs à 4mL/min pendant 30s est directement suivie d'une étape de séchage à une pression de 100mbar pendant 45s, c'est le cas de référence. Dans le cas B, une étape de lavage par écoulement d'hexane pur à un débit de 24mL/min est réalisée pendant 30s directement après la mise en contact de la dispersion de QDs avec le substrat chargé dans les mêmes conditions que le cas A, une étape de séchage est finalement réalisée à 100mbar pendant 45s. Le cas C est identique au cas B mis à part qu'une étape de séchage intermédiaire à 100mbar pendant 45s est réalisée entre l'étape d'immersion dans la dispersion de QDs et l'étape de lavage. Enfin le cas D est identique au cas C, excepté que l'étape de séchage intermédiaire dure 1h. Un résumé des différentes étapes de chaque cas est donné sur la Figure 3.18a. Les épaisseurs des assemblages de QDs correspondants sont données sur la Figure 3.18b et leurs images topographiques sont montrées sur la Figure 3.18c.



**Figure 3.18** (a) Descriptif des différents cas de développement permettant d'obtenir les assemblages de QDs en fonction de la présence ou non d'une étape de séchage intermédiaire (b) Courbe de variation de l'épaisseur des assemblages de QDs de CdSe@CdS obtenus par voie microfluidique dans les conditions présentées en (a) et (c) Images de topographie par AFM des assemblages présentés en (b), l'échelle est de  $10\mu m$ .

On constate que la présence et la durée d'une étape de séchage intermédiaire en amont de l'étape de lavage ont un rôle important sur l'assemblage de QDs de CdSe@CdS finalement obtenu.

En effet, en l'absence de cette étape intermédiaire (cas B) on retrouve le résultat présenté dans le §III.2.3.b où l'effet de l'étape de lavage est de détruire l'assemblage multicouche pour ne conserver qu'une monocouche dense et compacte de QDs. Dans le cas D, où l'étape de séchage intermédiaire dure 1h, on constate que l'assemblage finalement obtenu est identique au cas A sans lavage, soit un assemblage multicouche d'environ 80nm d'épaisseur. Enfin dans le cas C, où l'étape de séchage intermédiaire ne dure que 45s, on observe une monocouche dense et compacte identique au cas B, sans séchage intermédiaire.

On en déduit que l'étape de séchage intermédiaire peut rendre l'assemblage de QDs résistant au flux de solvant de lavage à condition qu'elle dure suffisamment longtemps. Ce phénomène peut s'expliquer par différents mécanismes. Les ligands de surface résiduels des QDs assemblés peuvent changer de configuration au cours de l'étape de séchage intermédiaire. Par manque de

solvatation, ils peuvent s'entremêler ou se réarranger pour mener à une coalescence des NPs par exemple comme il a pu l'être observé pour des nanoparticules d'or en milieu aqueux.<sup>29</sup> Ces phénomènes assurent ainsi une meilleure cohésion entre les QDs formant l'assemblage 3D et les rendent ensuite plus résistants aux forces de diffusion en présence du solvant de lavage. Il est possible également que des forces de Van der Waals plus fortes se mettent en place entre les QDs au cours de l'étape de séchage intermédiaire par rapprochement des QDs au départ du solvant de dispersion ou réagencement des ligands. Les forces électrostatiques d'interactions avec les motifs de charges peuvent aussi jouer un rôle pendant l'étape intermédiaire puisqu'elles ne sont pas affaiblies par immersion dans le solvant pur, elles peuvent améliorer l'adhésion au substrat.

Il semble en revanche nécessaire que l'étape de séchage intermédiaire soit suffisamment longue pour que l'ensemble de ces phénomènes puissent se mettre en place, ce qui explique la différence observée entre les cas C et D de la Figure 3.17b.

L'utilisation de la cellule microfluidique Cell\_0 nous a donc permis de finement contrôler chaque paramètre de l'étape de développement et d'évaluer l'impact du lavage et du séchage sur l'assemblage 3D de nanoparticules. Nous avons également pu constater la robustesse de tels assemblages tout en mettant en évidence des phénomènes d'adhésion différents pour les diverses couches de QDs assemblées.

### III.2.5 Développement d'étiquettes de marquage anti-contrefaçons

Les paramètres optimaux d'assemblage déterminés dans la partie III.1 et l'ensemble des résultats obtenus à l'aide de Cell\_0 ont pu être mis à profit pour la réalisation d'étiquettes de marquage à visée applicative dans le domaine de l'anti-contrefaçon. Ces étiquettes ont été développées au cours des travaux de doctorat de David Poirot réalisés dans l'équipe en parallèle des travaux présentés dans ce manuscrit.<sup>27</sup>

En réalisant des injections de charges par e- $\mu$ CP sur des substrats composés de wafer de silicium de 4'' puis en utilisant les paramètres d'assemblages optimaux mis en évidence précédemment - concentration de  $\sim 10^{12}$  -  $10^{13}$  QDs/mL, temps de développement de 30s, potentiel de surface maximal pour des motifs de charges créés par e- $\mu$ CP, pas d'étape de lavage pour éviter la destruction de l'assemblage – il a été possible de former des réseaux d'assemblages de QDs avec des épaisseurs de 70 à 120nm. Ces assemblages de taille micrométrique ont été encapsulés dans un film de polycarbonate transparent pour les protéger de leur environnement. Une étape de transfert a ensuite été élaborée pour les transférer sur de nouveaux supports types documents officiels qui nécessitent des marqueurs d'anti-contrefaçon.

Ces étiquettes de marquage sont facilement détectées par illumination via un flash de smartphone filtré. En effet, les QDs de CdSe@CdS présentent de forts rendements de photoluminescence comme mentionné dans le §III.1.2.b ce qui permet leur détection par une simple source LED de même type que celle générant les flashes de smartphone. Il a par ailleurs été montré que ce signal est d'autant plus intense que l'épaisseur de QDs assemblés est importante, leur assemblage en 3D facilite donc leur détection. De plus, l'intensité du signal émis présente une excellente stabilité puisqu'aucune diminution n'a été constatée après 25h d'éclairage sous une source LED cinq à dix fois plus puissante qu'une source de smartphone.<sup>27</sup> Finalement, les signaux photoluminescents des assemblages de QDs sont détectables même



après leur encapsulation et leur transfert sur des documents officiels ce qui en fait de très bons candidats pour la création d'étiquettes de marquage optiques. L'utilisation du e- $\mu$ CP permet de former plusieurs centaines de motifs d'assemblages grâce à une seule injection ce qui laisse envisager un déploiement industriel.

De ce fait, l'entreprise *Nanolike* a exploité ce procédé pour fabriquer des certificats sécurisés d'obtention de diplôme pour l'INSA de Toulouse.

### III.2.6 Vers une observation *in-situ* de l'assemblage 3D de QDs de CdSe@CdS

Un des objectifs de la réalisation du développement par voie microfluidique est de pouvoir visualiser la formation d'un assemblage 3D *in-situ*. Bien que la cellule développée à partir du modèle commercial Dolomite<sup>®</sup>, Cell\_0, puisse être disposée sous un microscope optique, les différents tests d'observations qui ont été menés n'ont pas permis de faire ce suivi pour les QDs de CdSe@CdS. La contrainte principale était l'épaisseur de la partie supérieure de la puce et l'encombrement du système de serrage qui rendent l'observation plus difficile. De même l'espace de séparation entre les parties inférieure et supérieure de la puce (500 $\mu$ m) est important ce qui complexifie la focalisation optique à la surface du substrat chargé. De plus, les QDs qui se déposent en premier sur les motifs de charges le font en quelques secondes, et ce sont des objets de seulement 25nm de diamètre. Il est donc nécessaire de disposer d'un système d'observation optique très performant, notamment d'une caméra rapide qui nous permette au moins d'évaluer le mouvement collectif des nanoparticules au cours du développement.

Une nouvelle puce microfluidique répondant à l'ensemble des critères évoqués au §III.2.1.a et facilitant un suivi *in-situ* de l'assemblage des QDs a été élaborée par Simon Raffy, post-doctorant de l'équipe. Un banc optique optimisé comportant notamment une nouvelle caméra pour le suivi des assemblages a également été mis en place.

La nouvelle puce microfluidique, Cell\_1, conçue dans l'équipe fait actuellement l'objet d'un dépôt de brevet. La section suivante dédiée à sa présentation se concentre donc seulement sur le concept de fabrication sans en détailler les différentes étapes.

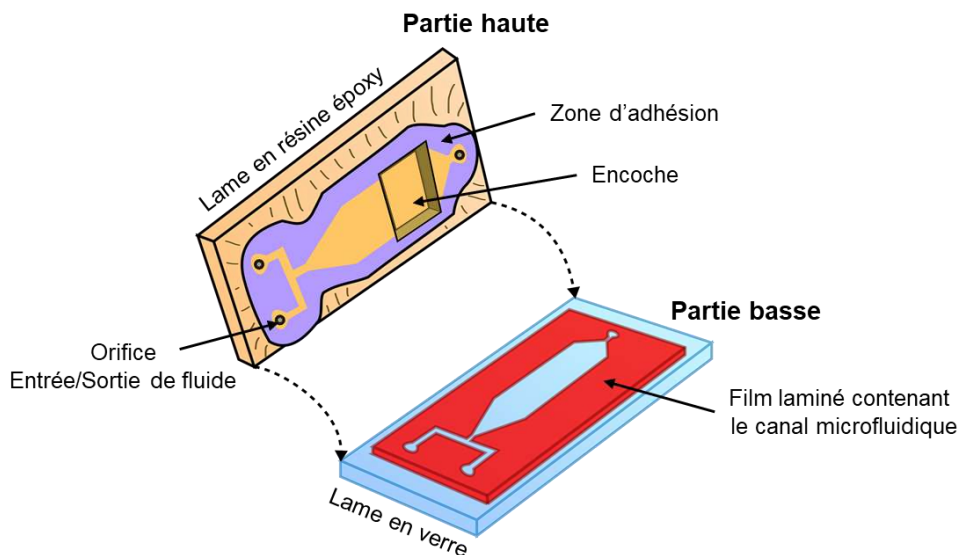
Cell\_1 a été élaborée de sorte à répondre à l'ensemble des critères évoqués dans le §III.2.1.a soit disposer d'une bonne résistance à l'hexane, permettre une ouverture/fermeture du système pour positionner le substrat puis le retirer, être transparente pour le suivi *in-situ* des assemblages, être parfaitement étanche et autoriser la réalisation des diverses étapes du développement (contact avec la dispersion colloïdale, lavage, séchage...). De plus, elle présente une épaisseur bien plus faible que Cell\_0 utilisée en amont pour remédier aux problématiques d'observations des assemblages de nanoparticules.

L'innovation majeure dans le développement de cette nouvelle puce se situe dans le choix du matériau principal la constituant qui est une résine époxy présentant une résistance chimique importante, notamment à l'hexane, sans risques de déformations. Elle autorise la conception de canaux microfluidiques avec des rapports d'aspects (largeur/hauteur des canaux) considérables de plus de mille qui laissent envisager l'observation de nouveaux phénomènes d'assemblage avec implication des forces d'entraînement hydrodynamiques. De tels rapports d'aspects permettent également de fortement diminuer l'épaisseur totale de la puce microfluidique. Les capacités d'adhésion des résines époxy souples permettent en outre de créer des puces

microfluidiques qui peuvent s'ouvrir et se refermer instantanément à de nombreuses reprises, comme souhaité dans le cadre de ces travaux. On peut ainsi envisager plus de vingt cycles de développement de dispersions colloïdales sans endommagements significatifs de la puce.

Finalement, une puce à base de résine époxy combine les avantages de puces rigides à base de silicium ou de verre par exemple permettant d'obtenir des canaux microfluidiques de rapports d'aspects très importants<sup>30</sup> et ceux des puces en plastiques thermofusibles avec de fortes capacités d'adhérence et de bonnes résistances chimiques.<sup>31</sup>

La puce microfluidique élaborée dans ce cadre est entièrement transparente et se compose de deux parties présentées sur la Figure 3.19 et détaillées ensuite. La partie haute composée de résines époxy est représentée en orange et la zone d'adhésion entre la partie haute et la partie basse de la cellule est colorée en violet. Cette zone est en réalité plane et non visible sur la puce. La partie basse est composée d'une lame de verre qui est représentée en bleu et d'un film laminé contenant les canaux microfluidiques en rouge par-dessus.



**Figure 3.19** Représentation schématique de la puce microfluidique à base de résine époxy.

### i) La partie haute de la puce

La partie haute de la puce est obtenue par moulage de résines époxy dans un moule de PDMS préalablement fabriqué, disposant d'une zone biseautée et d'une zone en relief de mêmes dimensions que le substrat avec une épaisseur équivalente au substrat disposé sur un aimant. Cette deuxième zone permet de former l'encoche qui est utilisée ensuite pour positionner le substrat chargé. Le moulage se fait en plusieurs étapes, un film mince de résine époxy souple est d'abord déposé. Ce film est pré-réticulé puis mis en contact avec une épaisseur de plusieurs millimètres de résine époxy rigide. Leur réticulation complète est réalisée en même temps de sorte à ce que les deux couches soient intimement liées et forment une lame de résine transparente.

L'encoche formée au centre de la lame de résine peut accueillir le substrat chargé scotché sur un aimant en vue du développement de la dispersion colloïdale d'intérêt. L'aimant permet de maintenir la position du substrat au cours du passage de fluide par interaction magnétique attractive avec un autre aimant placé en dehors de la puce. L'utilisation d'une résine époxy souple sur la face présentant l'encoche assure une mise contact étanche avec la partie basse de la puce par adhésion. Les zones biseautées permettent l'ouverture et la fermeture de la puce



comme détaillé plus loin. Des orifices d'entrée et de sorties de fluides sont créés dans cette partie haute de la puce par simples micro-perçages de sorte à former des trous de 0,8mm de diamètre. Ils sont connectés au banc expérimental de distribution des fluides via des tuyaux adaptés.

### **ii) La partie basse de la puce**

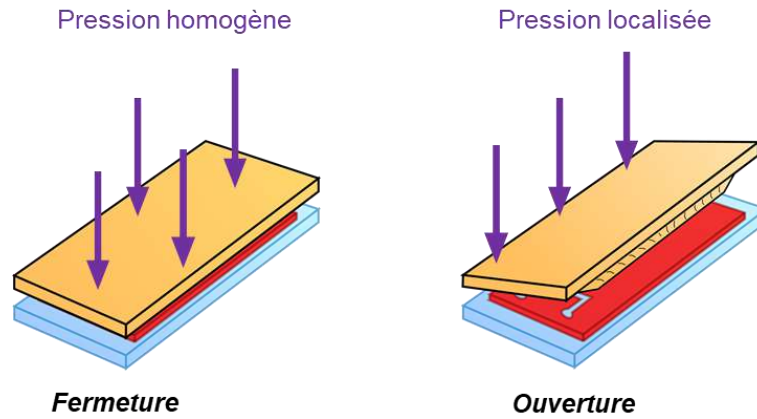
La partie basse de la puce est composée d'une lame en verre sur laquelle un film de résine photosensible négative de 50 $\mu$ m d'épaisseur a été laminé. Les canaux microfluidiques d'intérêts sont obtenus dans ce film par photolithographie UV par masquage. Des tests de mises en contact de la partie base de la puce avec le solvant hexane pour des durées de plusieurs minutes ont montré sa bonne résistance chimique.

Ce procédé offre de nombreuses possibilités pour la géométrie des canaux microfluidiques qui pourra être complexifiée pour de futures expérimentations. L'épaisseur finale des canaux est de seulement 50 $\mu$ m ce qui engendre un espacement partie haute/partie basse de la puce dix fois plus fin que pour Cell\_0 utilisée précédemment. L'observation des assemblages est donc nettement facilitée via l'utilisation de cette nouvelle puce microfluidique.

### **iii) L'ouverture et la fermeture de la puce**

L'ouverture et la fermeture de Cell\_1 peuvent se faire par simple pression manuelle grâce à la capacité d'adhésion de la résine époxy souple constituant la partie haute de la puce et grâce à la présence des biseaux. Une fermeture étanche et homogène est ainsi assurée par l'adhésion résine-film laminé après application d'une pression homogène sur toute la surface de la puce fermée. L'ouverture est permise par application d'une pression manuelle locale en bord de la puce par effet levier avec les biseaux. Cette réversibilité permet de disposer le substrat chargé dans la puce pour le développement par voie microfluidique puis de le récupérer en fin d'assemblage et de réutiliser les parties haute et basse de la puce ensuite. La géométrie des biseaux étant adaptable en fonction du moule en PDMS utilisé pour la création de la partie haute, il est possible de moduler l'adhésion entre les deux parties de la puce et donc la pression de travail pour les assemblages. Dans notre cas, une pression de travail variable de 0 à 1bar pourra être utilisée.

Une représentation schématique de l'ouverture et de la fermeture de la puce est donnée sur la Figure 3.20. Cette méthode est beaucoup plus simple que le système de serrage mis en œuvre pour Cell\_0. Elle permet également de limiter le nombre de constituants de la cellule et de travailler plus rapidement. Cell\_1 présente ainsi une épaisseur globale beaucoup plus faible que Cell\_0 ce qui permet de la disposer sous un grand nombre d'objectifs de microscope (distance de travail de 1,25mm). Elle est complètement transparente ce qui autorise des observations *in-situ* avec des longueurs d'ondes dans tout le domaine visible avec une valeur minimale de 280nm. On peut donc envisager de faire un suivi de l'assemblage de QDs par photoluminescence sous excitation à 450nm.



**Figure 3.20** Représentation schématique de la méthode d'ouverture de la cellule microfluidique à base d'époxy par simple pression manuelle.

Le banc expérimental de distribution des fluides est le même que celui utilisé dans la partie III.2.1. Le banc d'observation optique est lui composé d'objectifs de microscope présentant des caractéristiques en grossissement et ouverture numérique variables de sorte à pouvoir observer à la fois de grandes surfaces ( $G1,25x : 5617 \times 8987 \mu\text{m}^2$ ) et à avoir une ouverture numérique de 0,7 sur la surface de travail usuelle de  $344 \times 550 \mu\text{m}^2$  ( $G20x$ ). Il est composé d'une caméra pouvant effectuer 160 images/s avec un capteur de détection de  $1200 \times 1920$  pixels<sup>2</sup>.

Les caractérisations complètes des capacités de Cell\_1 ainsi que les premiers tests d'assemblages 3D suivis par observation *in-situ* sont actuellement en cours de réalisation.

### III.3 Conclusions

Dans ce chapitre, des assemblages multicouches de quantum dots (QDs) cœur-coquille de CdSe@CdS ont pu être obtenus par nanoxérographie. L'analyse des paramètres usuels de l'assemblage dirigé par nanoxérographie, via l'utilisation de l'AFM comme technique d'injection de charges, a révélé que les QDs ont un comportement d'assemblage qualitativement similaire à celui des NPs de NaYF<sub>4</sub> dopées aux terres rares. Ces dernières étaient les seules découvertes dans l'équipe, à former des assemblages 3D jusqu'alors.

Le procédé de synthèse chimique des QDs de 25nm de diamètre a été adapté afin que toutes les conditions supposées nécessaires à l'obtention d'un assemblage 3D, définies dans les études préalablement menées dans l'équipe, soient remplies. Ainsi les QDs présentent une charge de surface quasiment nulle, la dispersion est fortement concentrée avec  $2 \times 10^{16}$  QDs/mL, le taux de ligands libres en dispersion a été minimisé grâce à des étapes de lavages et le solvant de dispersion utilisé qui est l'hexane est très peu polaire. Par ailleurs, les QDs de CdSe@CdS possèdent de fortes capacités de photoluminescence avec un pic d'émission fin et intense à 654nm et un rendement quantique de plus de 60% facilitant leur observation.

Un assemblage multicouche de QDs a été obtenu par développement par simple immersion dans la dispersion colloïdale pour une durée de 30s avec une épaisseur de plus de 70nm pour un potentiel de surface du motif de charges de 3V environ. Nous avons donc montré que les critères clés identifiés pour l'assemblage 3D en amont de ces travaux le sont également pour les QDs de CdSe@CdS. On peut donc supposer que ces critères sont généralisables à d'autres systèmes de nanoparticules.

Nous avons ensuite mené des analyses pour évaluer l'effet du potentiel de surface des motifs de charges, de la concentration de la dispersion, du temps de développement et d'une étape de lavage manuelle sur l'assemblage multicouche des QDs de CdSe@CdS. Nous avons montré que les QDs ont un comportement d'assemblage qualitativement similaire à celui des NPs de NaYF<sub>4</sub> dopées aux terres rares. En effet, une augmentation du potentiel de surface des motifs de charges ou de la concentration de la dispersion entraîne une épaisseur d'assemblage plus importante et les assemblages obtenus se forment très rapidement, dès 5s de développement. De plus, les cinétiques d'assemblages se décomposent en deux phases. On observe ainsi une première phase d'augmentation de l'épaisseur assemblée avec des temps d'immersion de plus en plus longs jusqu'à obtenir l'assemblage le plus épais à 30s. On constate ensuite une décroissance de l'épaisseur d'assemblage jusqu'à n'obtenir qu'une monocouche déposée pour des durées d'immersion de plus de 200s.

Nous avons cependant identifié des différences notables entre les assemblages 3D des QDs et ceux des NPs de NaYF<sub>4</sub> dopées notamment en ce qui concerne l'épaisseur d'assemblage maximale obtenue ou le temps optimal d'assemblage 3D. Ces disparités peuvent s'expliquer par les différences éventuelles de polarisabilité et de monodispersité entre les deux systèmes ou par leurs taux de ligands libres en dispersion, inégaux.

Un développement par voie microfluidique a été mis en place pour aller plus loin dans la compréhension de l'assemblage 3D des QDs. Une première cellule a été élaborée à partir d'un modèle commercial (proposé par Dolomite Microfluidics®) en sélectionnant les matériaux la constituant de sorte à ce qu'elle résiste à des mises en contact répétées avec de l'hexane pur. La partie supérieure de cette cellule est ainsi composée d'une lame en verre, la partie inférieure est

composée d'une lame en plexiglas, remplaçable, contenant une encoche pour pouvoir placer le substrat chargé. Un système de serrage à base de joints FFKM a été utilisé pour pouvoir ouvrir et refermer la cellule, tout en assurant son étanchéité. Ceci permet de disposer le substrat chargé en amont du développement dans la cellule puis de le récupérer après assemblage. Enfin un programme de contrôle sous Labview® a été élaboré pour contrôler les différentes étapes du développement - mise en contact avec la dispersion colloïdale, lavage par de l'hexane pur, séchage sous air comprimé – sous consignes préalablement définies de débits et de temps de séjour des différents fluides dans la cellule.

Nous avons montré que la cinétique d'assemblage des QDs de CdSe@CdS est la même via un développement par simple immersion et via un développement avec la cellule microfluidique. Les dimensions de la cellule étant suffisamment importantes pour que le mouvement brownien reste majoritaire devant les forces d'entraînement hydrodynamiques. La cellule nous permet donc de simuler un développement par immersion mais en contrôlant finement l'ensemble des paramètres de mise en contact fluides/substrat chargé. Nous avons mis en évidence que le débit de la dispersion colloïdale n'a pas d'influence sur l'assemblage 3D finalement formé ce qui prouve que quels que soient l'opérateur et la façon dont le substrat est immergé dans la dispersion colloïdale au cours d'un développement usuel, le résultat final sera le même. Le procédé d'assemblage 3D des QDs est donc robuste. Nous avons ensuite établi que plus le débit de solvant de dispersion augmente au cours d'une étape de lavage, moins l'épaisseur de l'assemblage est importante. Un temps de lavage de quelques secondes pour un débit d'hexane de 16mL/min suffit à éliminer toutes les couches « supérieures » de l'assemblage 3D, seule la première couche directement en contact avec le substrat reste. Nous avons donc montré que cette étape est destructrice pour l'assemblage 3D en raison de phénomènes de diffusion des QDs dans le solvant pur et mis en évidence que les phénomènes d'adhésion sont différents entre les diverses couches de QDs assemblées. La pression d'air utilisée pour l'étape de séchage n'a pas d'influence sur l'assemblage 3D. En revanche, nous avons constaté que la réalisation d'une étape de séchage suffisamment longue (1h) en amont d'une étape de lavage permet de conserver le caractère 3D de l'assemblage et de le rendre totalement résistant au passage du solvant pur de dispersion. Le réagencement possible des ligands de surface des QDs, ainsi que la mise en place de nouvelles forces de cohésion au sein de l'assemblage au cours du séchage peuvent expliquer ce phénomène.

L'utilisation de la première cellule microfluidique, nous a permis de démontrer l'importance des étapes de lavage et de séchage sur l'assemblage 3D de QDs et d'établir la différence d'adhésion entre les couches déposées.

L'ensemble des résultats établis pour ces assemblages multicouches ont été exploités en parallèle de ce doctorat pour développer des étiquettes de marquage utiles dans le domaine de l'anti-contrefaçon.

Enfin, une seconde cellule microfluidique a été élaborée pour rendre possible l'observation *in-situ* des assemblages 3D et faciliter la compréhension des phénomènes d'adhésion des couches de nanoparticules. L'élément principal constituant la cellule et lui conférant des propriétés remarquables avec des canaux de très grands rapports d'aspect est une résine époxy. Elle permet de minimiser l'épaisseur de la cellule pour faciliter les observations *in-situ* par microscopie optique tout en la rendant résistante à l'hexane et facile à ouvrir et à fermer. Le développement de cette cellule fait aujourd'hui l'objet d'un dépôt de brevet et ses caractérisations complètes

sont en cours. Elle devrait permettre de faire un suivi de cinétique d'assemblage 3D des QDs et ouvrir la voie à de nouveaux assemblages originaux par un contrôle extrêmement fin de la mise en contact entre les fluides de développement et le substrat comportant les motifs de charges. La conception de cellules avec de multiples entrées est également envisagée pour réaliser des assemblages de diverses nanoparticules en une seule étape.

## III.4 Références

1. Moutet, P. Assemblage dirigé de nanoparticules colloïdales par nanoxérographie : développement et application à la réalisation de marquages sécurisés. (INSA de Toulouse, 2014).
2. Hughes, M. P. AC electrokinetics: applications for nanotechnology. *Nanotechnology* **11**, 124–132 (2000).
3. Palleau, E., Sangeetha, N. M., Viau, G., Marty, J.-D. & Ressier, L. Coulomb Force Directed Single and Binary Assembly of Nanoparticles from Aqueous Dispersions by AFM Nanoxerography. *ACS Nano* **5**, 4228–4235 (2011).
4. Mekis, I., Talapin, D. V., Kornowski, A., Haase, M. & Weller, H. One-Pot Synthesis of Highly Luminescent CdSe/CdS Core–Shell Nanocrystals via Organometallic and “Greener” Chemical Approaches. *J. Phys. Chem. B* **107**, 7454–7462 (2003).
5. Nan, W. *et al.* Crystal Structure Control of Zinc-Blende CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals: Synthesis and Structure-Dependent Optical Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 19685–19693 (2012).
6. van Embden, J., Jasieniak, J. & Mulvaney, P. Mapping the Optical Properties of CdSe/CdS Heterostructure Nanocrystals: The Effects of Core Size and Shell Thickness. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 14299–14309 (2009).
7. Gong, K., Martin, J. E., Shea-Rohwer, L. E., Lu, P. & Kelley, D. F. Radiative lifetimes of zincblende CdSe/CdS quantum dots. *J. Phys. Chem. C* **119**, 2231–2238 (2015).
8. Chen, O. *et al.* Compact high-quality CdSe–CdS core–shell nanocrystals with narrow emission linewidths and suppressed blinking. *Nat. Mater.* **12**, 445–451 (2013).
9. Zhai, C. *et al.* One-Pot Synthesis of Biocompatible CdSe/CdS Quantum Dots and Their Applications as Fluorescent Biological Labels. *Nanoscale Res. Lett.* **6**, 31 (2010).



10. Reiss, P., Protiere, M. & Li, L. Core/shell semiconductor nanocrystals. *small* **5**, 154–168 (2009).
11. Maity, P., Debnath, T. & Ghosh, H. N. Ultrafast Charge Carrier Delocalization in CdSe/CdS Quasi-Type II and CdS/CdSe Inverted Type I Core–Shell: A Structural Analysis through Carrier-Quenching Study. *J. Phys. Chem. C* **119**, 26202–26211 (2015).
12. Resch-Genger, U., Grabolle, M., Cavaliere-Jaricot, S., Nitschke, R. & Nann, T. Quantum dots versus organic dyes as fluorescent labels. *Nat. Methods* **5**, 763–775 (2008).
13. Hao, E. *et al.* Synthesis and Optical Properties of CdSe and CdSe/CdS Nanoparticles. *Chem. Mater.* **11**, 3096–3102 (1999).
14. Sangeetha, N. M. *et al.* 3D assembly of upconverting NaYF<sub>4</sub> nanocrystals by AFM nanoxerography: creation of anti-counterfeiting microtags. *Nanoscale* **5**, 9587 (2013).
15. Moutet, P., Deram, P., Sangeetha, N. M. & Rossier, L. Dynamics of Dielectrophoretic-Force-Directed Assembly of NaYF<sub>4</sub> Colloidal Nanocrystals into Tunable Multilayered Micropatterns. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 2988–2993 (2014).
16. Marre, S. & Jensen, K. F. Synthesis of micro and nanostructures in microfluidic systems. *Chem. Soc. Rev.* **39**, 1183 (2010).
17. Ji, X.-H. *et al.* On-demand preparation of quantum dot-encoded microparticles using a droplet microfluidic system. *Lab. Chip* **11**, 2561 (2011).
18. Brugarolas, T., Tu, F. & Lee, D. Directed assembly of particles using microfluidic droplets and bubbles. *Soft Matter* **9**, 9046 (2013).
19. Ni, S., Klein, M. J. K., Spencer, N. D. & Wolf, H. Cascaded Assembly of Complex Multiparticle Patterns. *Langmuir* **30**, 90–95 (2014).
20. Tofighi, G. *et al.* Continuous microfluidic synthesis of colloidal ultrasmall gold nanoparticles: in situ study of the early reaction stages and application for catalysis. *React. Chem. Eng.* **2**, 876–884 (2017).

21. *Resealable Chip Interface*. 9 (The Dolomite Centre Ltd).
22. *DuPont™ Kalrez® 6190*. (Dupont, 2017).
23. *Parofluor® (FFKM) Sealing Compounds for Extreme Chemical and Thermal Requirements*. 16 (Parker Hannifin Corporation, 2017).
24. Kayode Coker, A. *Ludwig's Applied Process Design for Chemical and Petrochemical Plants - 4th Edition*. **2**, (2010).
25. Flow Controller MFCS™-EZ: Microfluidic Flow Control System. *Fluigent*
26. Krishna Darbha, G. *et al.* Deposition of Latex Colloids at Rough Mineral Surfaces: An Analogue Study Using Nanopatterned Surfaces. *Langmuir* **28**, 6606–6617 (2012).
27. Poirot, D. Développement de marqueurs photoluminescents à base de nanocristaux de CdSe/CdS pour l'anti-contrefaçon. (INSA de Toulouse, 2017).
28. Guo, D., Xie, G. & Luo, J. Mechanical properties of nanoparticles: basics and applications. *J. Phys. Appl. Phys.* **47**, 013001 (2014).
29. Anand, U., Lu, J., Loh, D., Aabdin, Z. & Mirsaidov, U. Hydration Layer-Mediated Pairwise Interaction of Nanoparticles. *Nano Lett.* **16**, 786–790 (2016).
30. Mao, P. *Fabrication and Characterization of Nanofluidic Channels for Studying Molecular Dynamics in Confined Environments*. (Massachusetts Institute of Technology, 2005).
31. Ren, K., Dai, W., Zhou, J., Su, J. & Wu, H. Whole-Teflon microfluidic chips. in *Proceedings of the National Academy of Sciences* **108**, 8162–8166 (2011).

## Chapitre IV : Assemblage dirigé de particules micrométriques par nanoxérographie

---

<b>IV.1 Choix des particules modèles et du procédé de nanoxérographie..</b>	<b>155</b>
IV.1.1 Des particules de latex modèles .....	155
IV.1.2 Choix de la méthode d'injection .....	156
<i>IV.1.2.a Les motifs de charges</i> .....	156
<i>IV.1.2.b La rétention de charges</i> .....	157
IV.1.3 Paramètres clés influençant l'assemblage lors du développement par immersion .....	159
<i>IV.1.3.a Assemblage de particules de 100nm</i> .....	159
<i>IV.1.3.b Assemblage de particules de 1µm</i> .....	160
IV.1.4 Mise en place d'une nouvelle méthode de développement.....	162
<i>IV.1.4.a Peignage de la goutte de dispersion</i> .....	162
<i>IV.1.4.b Elaboration d'une méthode d'analyse de la densité des assemblages</i> .....	164
<b>IV.2 Assemblage de particules micrométriques par nanoxérographie par flux convectifs (NFC) .....</b>	<b>167</b>
IV.2.1 Influence du temps de contact statique .....	167
<i>IV.2.1.a Résultats d'assemblages</i> .....	167
<i>IV.2.1.b Simulations numériques</i> .....	168
IV.2.2 Influence de la vitesse de peignage de la goutte de dispersion .....	174
<i>IV.2.2.a Simulations numériques</i> .....	174
<i>IV.2.2.b Résultats d'assemblages</i> .....	177
IV.2.3 Influence de la concentration de la dispersion .....	179
IV.2.4 Influence de la température du substrat .....	181
<b>IV.3 Effet de la taille des particules .....</b>	<b>183</b>
IV.3.1 Assemblage dirigé de particules de 100nm par NFC.....	183
IV.3.2 Assemblage dirigé de particules de 500nm par NFC.....	185
IV.3.3 Assemblage dirigé de particules de 4,3µm par NFC .....	187
IV.3.4 Assemblages dirigés de particules de 10µm par NFC .....	189
<b>IV.4 Conclusions .....</b>	<b>192</b>
<b>IV.5 Références .....</b>	<b>194</b>

La technique de nanoxérographie offre de nombreuses possibilités d'assemblage dirigé de nanoparticules colloïdales comme il a pu l'être évoqué au cours des Chapitres I et II. En revanche, elle se heurte à certaines limitations comme la gamme de tailles de particules que l'on peut assembler qui est relativement restreinte. On a ainsi pu constater dans la littérature que de nombreux travaux concernent des assemblages de nanoparticules de quelques nanomètres<sup>1,2</sup> à environ 300nm<sup>3</sup> mais très peu abordent l'assemblage dirigé de nanoparticules de plus de 500nm de diamètre par nanoxérographie. Seuls des assemblages de quelques colloïdes micrométriques anisotropes<sup>4,5</sup> ou dispersés dans des solvants très peu polaires ont pu être ponctuellement obtenus par cette technique.<sup>6,7</sup> Par ailleurs, peu de travaux ont été consacrés à la compréhension analytique des mécanismes mis en jeu au cours de l'assemblage des particules par nanoxérographie. L'analyse des forces électrophorétique et diélectrophorétique qui s'exercent sur les particules<sup>8</sup> a été abordée tout comme l'effet des forces de diffusion au cours d'un assemblage 3D,<sup>9</sup> cependant certains mécanismes restent encore à éclaircir.

Ce chapitre a pour but de comprendre les phénomènes physiques mis en jeu dans l'assemblage dirigé de particules de plus de 500nm de diamètre par nanoxérographie. Dans ce cadre, une série de particules modèles présentant des tailles variables de la centaine de nanomètres à plusieurs micromètres a été sélectionnée. Une analyse de leur comportement d'assemblage a été menée par une approche expérimentale couplée à des simulations numériques, au travers d'une collaboration mise en place avec Yannick Hallez, enseignant chercheur au *Laboratoire de Génie Chimique (LGC)*.

## IV.1 Choix des particules modèles et du procédé de nanoxérographie

### IV.1.1 Des particules de latex modèles

Afin d'évaluer l'influence de la taille des colloïdes sur leur possible assemblage par nanoxérographie, des particules de latex présentant les mêmes caractéristiques physico-chimiques pour des diamètres différents de 100nm, 500nm, 1 $\mu$ m, 4,3 $\mu$ m ou 10 $\mu$ m ont été sélectionnées. Ces particules commercialisées par Polyscience<sup>®</sup> sont composées de polystyrène et comportent des groupements carboxylates COO<sup>-</sup> en surface qui permettent d'envisager des assemblages dirigés par interactions électrophorétiques avec des motifs de charges positifs obtenus par une des deux techniques d'injection présentées dans le Chapitre II. Des mesures de mobilité électrophorétique  $\mu_e$  des particules ont été effectuées dans le solvant isopropanol (IPA), qui sert de solvant de dispersion dans la suite et ont confirmé la charge de surface négative de ces colloïdes. Les valeurs obtenues, pour une fraction volumique de  $3,6 \times 10^{-4}$ , sont comprises entre  $-6 \times 10^{-5}$  et  $-3 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/Vs pour toutes les particules de latex utilisées, autorisant leur assemblage avec des motifs positivement chargés comme il l'a déjà été montré au §II.4.1. Les particules choisies sont sphériques et monodisperses (coefficient de variation en taille de 3% seulement). De plus, elles présentent des propriétés luminescentes grâce à l'ajout d'un fluorophore dérivé de la fluorescéine dans leur structure interne au cours de leur synthèse, ce qui permet leur détection par microscopie optique de fluorescence une fois assemblées. Toutes les particules utilisées présentent les mêmes propriétés de luminescence d'après les données du fournisseur.<sup>10</sup> Leur longueur d'onde d'absorption maximale est de 441nm et leur longueur

d'onde d'émission maximale est de 486nm<sup>11</sup> pour un spectre d'excitation assez large. Les particules de latex sélectionnées ont été utilisées en tant que traceurs biologiques<sup>12</sup> dans la littérature ce qui atteste de la bonne intensité de leur signal de luminescence. Elles constituent donc des modèles, facilement détectables, pour analyser l'assemblage de particules par nanoxérographie en milieu polaire.

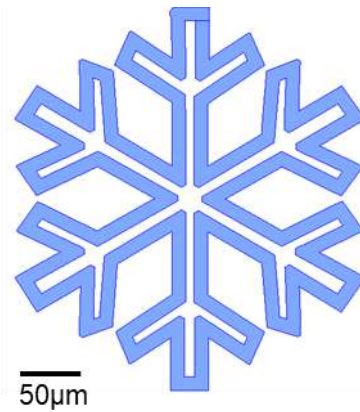
Préalablement à toute expérience décrite dans ce travail, une centrifugation est réalisée sur les dispersions de particules de latex utilisées. Elle permet d'éliminer une partie des ligands et autres espèces en excès éventuellement présentes dans les dispersions commerciales. Ceci limite le possible écrantage des motifs de charges lors des assemblages par nanoxérographie.

### IV.1.2 Choix de la méthode d'injection

L'injection de charges par e- $\mu$ CP a été choisie pour réaliser les assemblages de particules de latex de 100nm à 10 $\mu$ m de diamètre, sélectionnées comme modèles dans ce chapitre. Bien que cette technique présente des limitations en amplitudes de potentiels de surface des motifs de charges qu'il est possible de générer, elle a été utilisée préférentiellement à l'AFM pour plusieurs raisons, détaillées ci-dessous.

#### IV.1.2.a Les motifs de charges

Premièrement, la caractérisation par microscopie optique des assemblages de particules de grandes dimensions est facilitée via l'utilisation de la technique d'injection de charges en parallèle, d'e- $\mu$ CP. En effet, celle-ci permet de créer des réseaux de motifs de charges, de plusieurs centaines de micromètres de large, sur des dimensions de plusieurs centimètres carrés (voir §II.4), en moins d'une minute d'injection. Au contraire, les injections de charges par AFM, séquentielles, ne permettent de réaliser des motifs de charges que sur des dimensions de 80\*80 $\mu$ m<sup>2</sup> (voir §II.3) et demandent plusieurs dizaines de minutes, parfois beaucoup plus, pour de la réplication de motifs de charges. Il devient difficile d'envisager la caractérisation d'assemblages de particules de grandes dimensions, 1, 4,3 ou 10 $\mu$ m de diamètres, dans ce cas. Les motifs de charges utilisés dans la suite sont des flocons de 280 $\mu$ m de long qui forment un réseau 16\*16. Leur dimension importante facilite ainsi le repérage et le suivi *in-situ* des assemblages par microscopie optique. De plus, ce sont des motifs complexes, composés de détails fins comme leurs branches de 10 $\mu$ m de côté sur lesquelles un nombre limité de particules seulement peut se déposer. Ils combinent ainsi des possibilités d'assemblages de géométries originales et de grandes dimensions. Une image vectorielle du motif de charges est donnée sur la Figure 4.1.

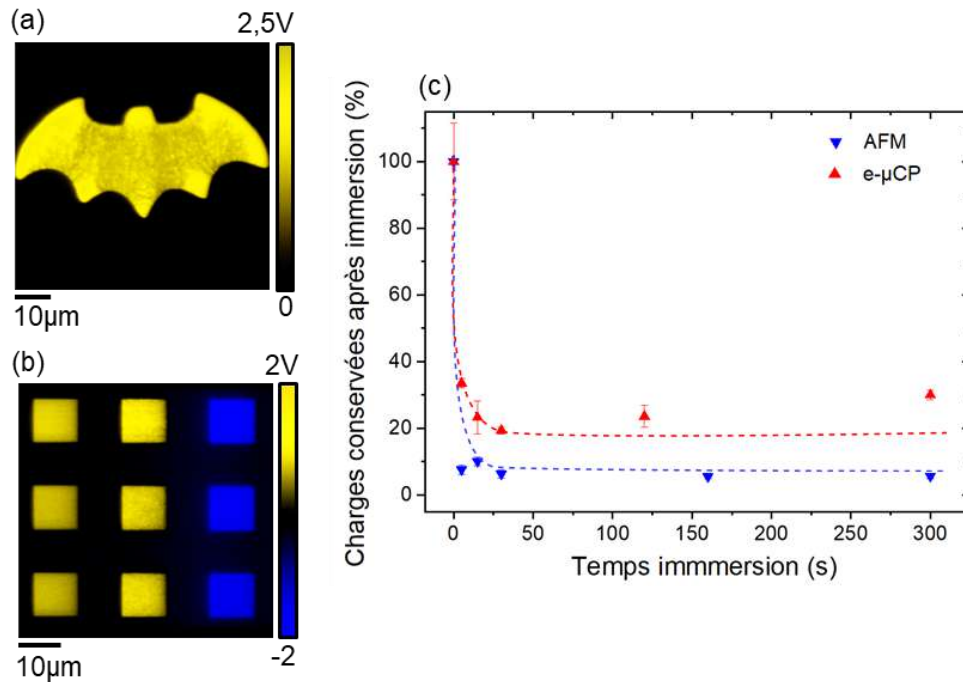


**Figure 4.1** Image vectorielle du motif de charges en forme de flocon utilisé pour les assemblages de nanoparticules modèles.

#### *IV.1.2.b La rétention de charges*

Deuxièmement, la technique d'injection par e- $\mu$ CP apporte une meilleure rétention des charges injectées, que ce soit après exposition à l'air ou immersions dans différents solvants, que la technique d'injection par AFM comme montré au §II.3.4.b. Or, il est important de conserver des potentiels de surfaces les plus élevés possibles pour favoriser les interactions électrostatiques entre les particules d'intérêts et les motifs de charges au cours d'un assemblage.

Une analyse de la rétention des charges a été menée dans le cas spécifique d'immersions du substrat chargé dans un bain d'isopropanol pour différentes durées. Ces conditions correspondent à celles utilisées pour la réalisation d'assemblages dans la suite de ce chapitre. La cinétique de pertes de charges à la suite d'immersions de 0 à 300s dans un bain d'IPA a été étudiée pour des injections réalisées par e- $\mu$ CP dans 100nm de PMMA, et comparée à celle obtenue dans le cas d'injections par AFM. Les potentiels de surface ont été caractérisés par imagerie AM-KFM directement après injection des charges, puis suite aux différentes immersions des substrats chargés. Le pourcentage de charges conservées après immersion a été quantifié dans chaque cas. Les mesures ont été réalisées sur 4 motifs en forme de « Batman » pour les injections de charges par e- $\mu$ CP et sur trois motifs en forme de carré pour les injections par AFM. Les résultats moyennés sont donnés sur la Figure 4.2c en parallèle des images de cartographie de potentiel par AM-KFM des motifs de charges utilisés (sur la Figure 4.2a pour l'e- $\mu$ CP, sur la Figure 4.2b pour l'AFM).



**Figure 4.2** Cartographies de potentiel de surface en mode AM-KFM des motifs de charges étudiés pour la technique (a) de e-μCP, directement après injection (b) d'AFM, directement après injection (c) Comparaison de la cinétique de rétention de charges par injection AFM ou e-μCP en fonction de la durée d'immersion du substrat chargé dans le bain d'IPA.

Le potentiel de surface des motifs de charges obtenus par e-μCP directement après injection est de  $1,2 \pm 0,1$  V, celui des carrés obtenus par AFM est de  $1,6 \pm 0,1$  V sous la tension de consigne de +50V. On peut donc considérer que les densités de charges engendrées après injection par les deux techniques sont comparables. On constate pour les deux techniques, une perte de plus de 60% de l'amplitude du potentiel de surface des motifs de charges dès 5s d'immersion dans le bain d'IPA. Pour des durées d'immersion de plus de 15s, le pourcentage de charges conservées reste à peu près constant dans les deux cas, d'environ 25% pour l'e-μCP et d'environ 8% pour l'AFM. Quelle que soit la technique d'injection, il semble donc que la durée d'immersion du substrat dans le bain de solvant n'ait plus d'influence sur l'amplitude des potentiels de surface lorsqu'elle est de plus de 10s. Que le substrat chargé soit immergé 15s ou 300s ne changera donc pas l'intensité des forces électrostatiques générées par les motifs de charges.

En revanche, on remarque que la perte de charges est plus marquée dans le cas des injections par AFM, avec une conservation de seulement 6 à 10% des charges initialement présentes contre 20 à 30% pour les injections par e-μCP après 15s d'immersion. L'utilisation du e-μCP permet donc de conserver des potentiels de surface d'amplitudes deux à trois fois plus élevées après immersion dans l'IPA. Cette disparité est cohérente avec les résultats du §II.3.4.a suite à une exposition des motifs de charges à l'air et peut être expliquée par les mêmes phénomènes de stockage de charges. Il a ainsi été montré que les injections de charges réalisées par AFM permettent une conservation de seulement 30% de l'amplitude initiale des potentiels de surface des motifs de charges contre 70% pour l'e-μCP, à l'air. Les charges de surface étant plus sensibles à l'environnement du substrat, il a été supposé que les injections par AFM conduisent à un stockage de charges majoritairement en surface de l'électret. Leur perte est donc plus



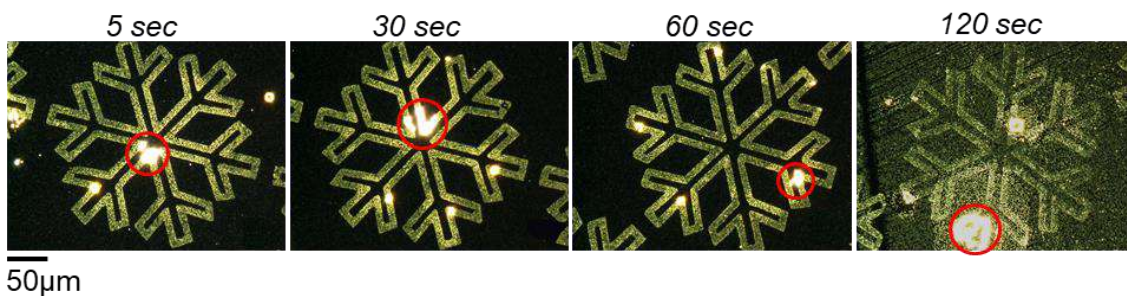
importante que les charges obtenues par e- $\mu$ CP. Cette disparité de répartition des charges entre les deux techniques d'injection peut également expliquer la différence de conservation de charges constatée après immersion dans le solvant IPA.

Pour conclure, la technique d'injection par e- $\mu$ CP sera utilisée dans la suite préférentiellement à l'injection par AFM. Les possibilités qu'elle offre en termes de dimensions des motifs de charges (plusieurs centaines de micromètres), de réplique de motifs sur des surfaces allant jusqu'à celles d'un wafer quatre pouces et de rapidité (injection de charges en une minute) sont adaptées à l'étude de particules de plus de 500nm de diamètre. Elle apporte en plus une meilleure rétention des charges que la technique d'injection par AFM que ce soit par exposition à l'air ou suite à une immersion de plusieurs minutes dans l'IPA.

### IV.1.3 Paramètres clés influençant l'assemblage lors du développement par immersion

#### IV.1.3.a Assemblage de particules de 100nm

Les particules de latex de 100nm de diamètre ont été assemblées en appliquant le protocole de nanoxérographie détaillé dans le Chapitre II afin d'identifier les paramètres influant sur l'assemblage de particules de tailles usuelles dans le solvant IPA. Une analyse de l'effet de la concentration a été menée au §II.4.2.a et nous a permis de définir un intervalle de travail de  $[9,1 \times 10^9 : 4,5 \times 10^{11}]$  Ps/mL (Ps/mL pour particules par mL dans la suite). Une concentration de  $6,8 \times 10^{10}$  Ps/mL a ainsi été choisie pour réaliser les assemblages présentés dans la suite. L'importance de la durée d'immersion du substrat chargé dans la dispersion colloïdale au cours de l'étape de développement du procédé de nanoxérographie a été mise en évidence dans le Chapitre III dans le cas d'un solvant de dispersion non polaire. Une analyse similaire a donc été effectuée pour les particules de latex de 100nm dispersées dans un solvant polaire. L'effet de la durée d'immersion a été étudié en plongeant le substrat chargé par e- $\mu$ CP dans la dispersion colloïdale pendant des durées variables de 5 à 120s, un séchage naturel du solvant résiduel a suivi. Aucune étape de lavage n'a été mise en place pour ne pas modifier la densité d'assemblage acquise au cours de l'immersion. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 4.3.

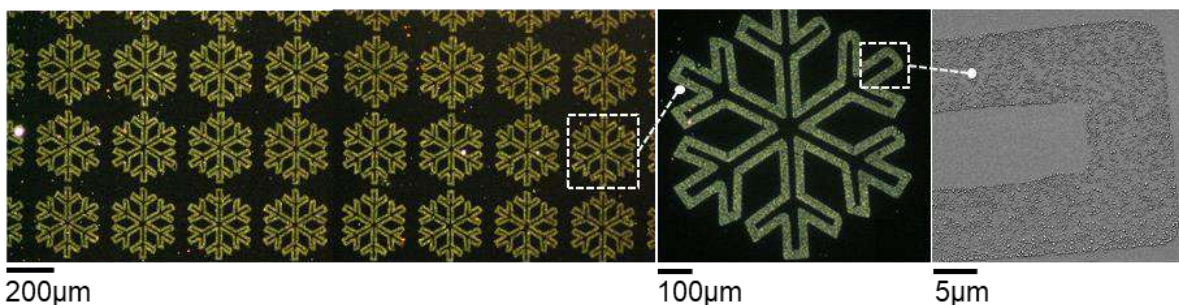


**Figure 4.3** Images de microscopie optique en champ sombre d'assemblages de particules de latex de 100nm obtenus par immersion dans un bain contenant la dispersion colloïdale à une concentration de  $6,8 \times 10^{10}$  Ps/mL pour différentes durées d'immersion. Les cercles rouges repèrent les zones d'agrégats les plus importantes.

En raison des dimensions des motifs de charges, de l'ordre de  $300\mu\text{m}$  de long, des caractérisations topographiques complètes par AFM ne sont pas envisageables, des analyses qualitatives ont donc été menées par microscopie optique en champ sombre. On constate que quelle que soit la durée d'immersion, des assemblages monocouches (vérifiés par section AFM et imagerie MEB) de particules de latex de  $100\text{nm}$  apparaissent sur les motifs de charges avec une bonne densité. Les particules étant négativement chargées, l'assemblage se fait par interactions électrophorétiques et la répulsion coulombienne entre les nanoparticules prévient la formation de multicouches. On note également une bonne sélectivité exceptée pour une durée d'immersion de  $120\text{s}$ , où un dépôt de particules se forme tout autour des motifs de charges. Ce dépôt non sélectif est probablement dû à l'affinité entre le film de PMMA et les ligands de surface  $\text{COO}^-$  des particules de latex. Puisqu'aucune étape de lavage n'est mise en place dans cette étude, l'évaporation naturelle du solvant de dispersion, l'IPA, entraîne la formation d'agrégats visibles sur tous les flocons assemblés (cercles rouges sur la Figure 4.3), comme expliqué au §II.4.2.

La durée d'immersion du substrat chargé dans la dispersion colloïdale ne semble donc pas modifier les assemblages de particules de  $100\text{nm}$  qui se forment dès  $5\text{s}$  d'immersion, mis à part la présence de dépôts non sélectifs pour des durées d'immersion de plusieurs minutes.

L'ajout d'une étape de lavage dans de l'eau déionisée à la suite de l'immersion dans la dispersion colloïdale permet d'obtenir des assemblages bien résolus, de bonne densité et sélectivité comme montré sur la Figure 4.4. Les agrégats de particules dus à l'évaporation du solvant IPA n'apparaissent plus. Ce résultat est typique d'un procédé d'assemblage par nanoxérographie de particules de petites dimensions.



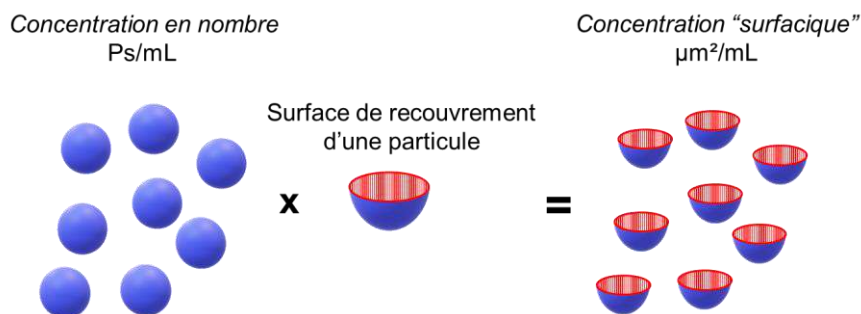
**Figure 4.4** (Gauche et centre) Images de microscopie optique en champ sombre et zoom (droite) par microscopie électronique à balayage d'assemblages de particules de latex de  $100\text{nm}$  par optimisation de l'étape de développement.

#### *IV.1.3.b Assemblage de particules de $1\mu\text{m}$*

En comparaison des analyses présentées ci-dessus pour les particules de  $100\text{nm}$ , une étude a été réalisée pour les particules de latex de  $1\mu\text{m}$ . Il a été montré dans le Chapitre II (§II.4.2.b) que ces particules ne peuvent pas être assemblées par le protocole de nanoxérographie usuel en utilisant une durée d'immersion de  $30\text{s}$ . Différents tests ont donc été menés pour des durées d'immersion plus importantes à une concentration  $C_0 = 6,82 \times 10^8 \text{ Ps/mL}$  soit une concentration « surfacique » identique à celle des particules de  $100\text{nm}$ .

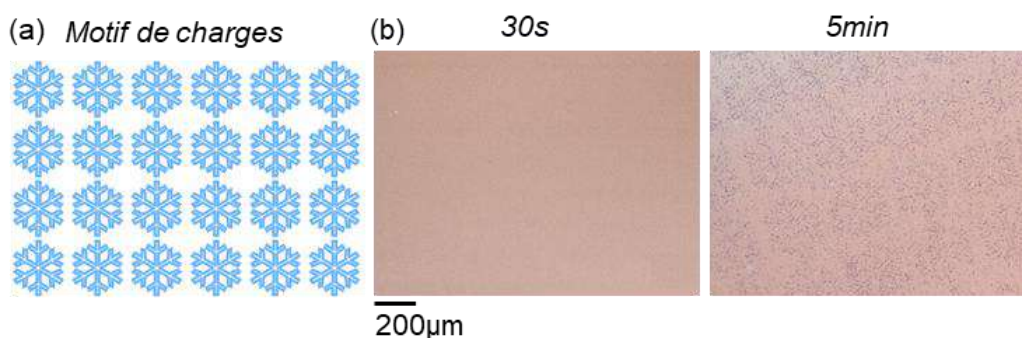
Chaque nanoparticule a la capacité de recouvrir le motif de charge sur une surface correspondante à sa section dans le plan central. Chaque concentration en nombre de particules correspond ainsi à une surface de recouvrement potentielle par unité de volume, quantité appelée concentration « surfacique » (Figure 4.5). La comparaison d'assemblages de particules

de tailles différentes se fait dans ce chapitre pour des dispersions présentant des concentrations surfaciques identiques pouvant donner naissance à des taux de recouvrement (surface occupée par les nanoparticules assemblées/surface du motif de charges) des motifs de charges identiques.



**Figure 4.5** Représentation schématique de la concentration surfacique d'une dispersion colloïdale.

Lorsque le substrat chargé est immergé dans la dispersion de particules de  $1\mu\text{m}$  pendant plusieurs minutes, on remarque la formation d'un début d'assemblage sur les motifs de charges. Une comparaison des résultats obtenus pour 30s et 5min d'immersion est donnée sur la Figure 4.6 en parallèle d'une image vectorielle du motif de charges utilisé pour les assemblages.



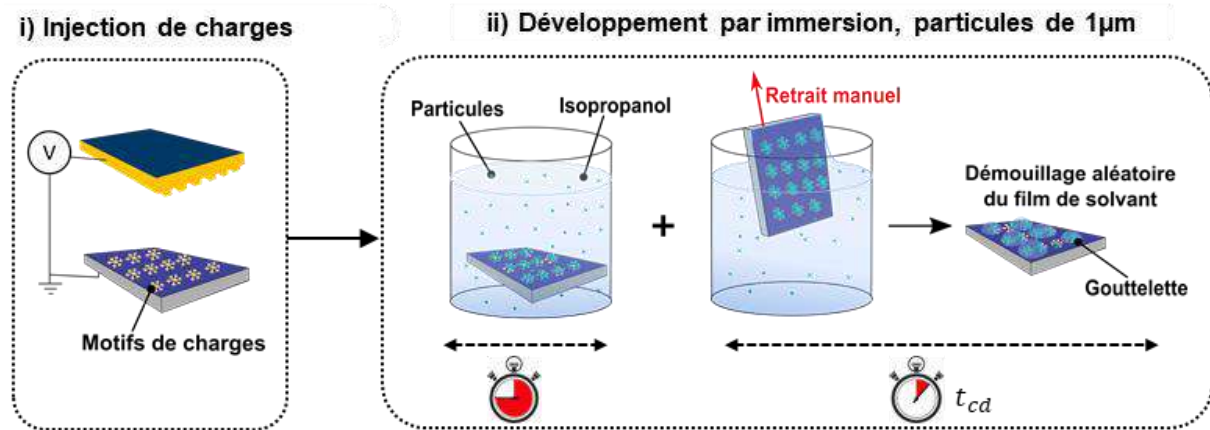
**Figure 4.6** (a) Image vectorielle du motif de charges en forme d'un réseau de flocons utilisé pour les assemblages (b) Images de microscopie optique en champ clair d'assemblages de particules de latex de  $1\mu\text{m}$  pour des durées d'immersion du substrat chargé dans la dispersion colloïdale de 30s ou 5min.

Les motifs assemblés pour 5min d'immersion sont difficilement identifiables en raison de leur faible densité et de la mauvaise sélectivité sur le substrat. Il semble cependant qu'à la différence des particules de latex de 100nm, la durée d'immersion du substrat chargé ait une influence importante sur la possibilité même de faire des assemblages de particules micrométriques.

D'autre part, des tests de reproductibilité ont été menés dans les mêmes conditions de développement avec immersion dans la dispersion pendant une durée fixe, de 5min, puis retrait manuel du substrat chargé et séchage naturel du solvant. Des résultats différents et non comparables ont été obtenus. La formation des assemblages, peu sélectifs, n'est pas garantie et la présence d'agrégats de particules de  $1\mu\text{m}$  a été constatée sur certains substrats. D'autres encore n'ont abouti à aucun assemblage de particules.

Il semble que l'étape d'évaporation du solvant qui n'est pas contrôlée au cours du retrait manuel du substrat depuis la dispersion joue un rôle important dans ces résultats. En effet, la phase de retrait s'associe à la formation d'un film de solvant à la surface du substrat, qui s'évapore plus

ou moins rapidement en formant des gouttelettes dont la morphologie dépend des conditions de température et d'humidité (20°C et 40%<sub>H2O</sub> ici). Les divers fronts de solvant générés par l'évaporation des gouttelettes se propagent ensuite à la surface du substrat de manière aléatoire. Une représentation schématique décomposée de l'étape de développement par immersion pour des particules micrométriques est donnée sur la Figure 4.7.



**Figure 4.7** Représentation schématique du procédé de nanoxérographie pour des particules micrométriques avec démouillage aléatoire du solvant résiduel sur le substrat chargé et définition des temps de contact statique  $t_{cs}$  et dynamique  $t_{cd}$ .

Il est possible de définir deux temps de contact entre le substrat chargé et la dispersion colloïdale, le temps de contact statique  $t_{cs}$ , qui correspond au temps d'immersion usuel d'un procédé de nanoxérographie et qui est parfaitement contrôlable, et le temps de contact dynamique  $t_{cd}$  qui s'écoule entre le début du retrait manuel du substrat depuis le bain colloïdal et la fin de l'évaporation du solvant résiduel.  $t_{cd}$  est très court et non modulable dans un procédé de développement par immersion. L'évaporation du solvant résiduel au cours de  $t_{cd}$  via la constitution de gouttelettes peut entraîner la formation d'agrégats ou la destruction d'éventuels assemblages de particules par entraînements capillaires ou hydrodynamiques. Finalement, à la fois le temps d'immersion et la manière dont le solvant s'évapore tout au long du procédé de développement de nanoxérographie semblent être des paramètres clés dans l'assemblage des particules micrométriques.

## IV.1.4 Mise en place d'une nouvelle méthode de développement

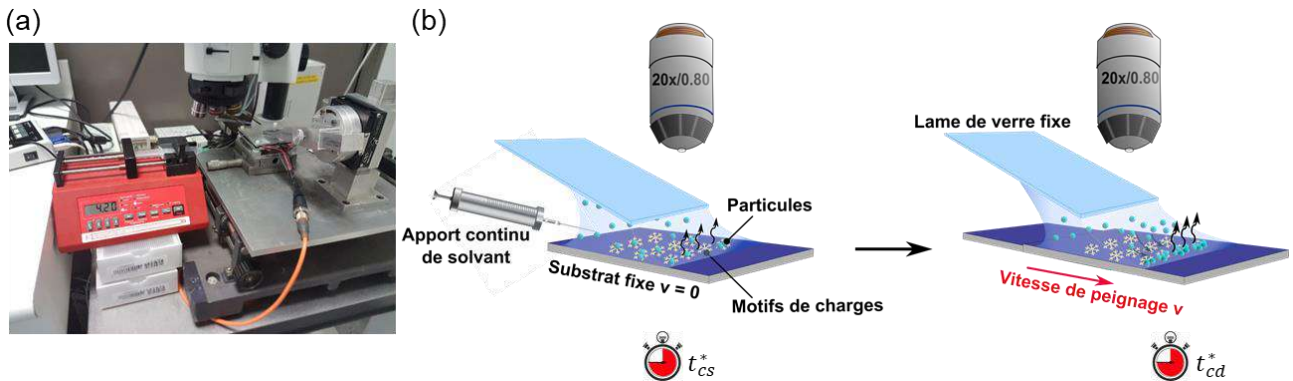
### IV.1.4.a Peignage de la goutte de dispersion

Une nouvelle méthode de développement a été mise en place afin de maîtriser la phase d'évaporation du solvant au cours du procédé de nanoxérographie et d'avoir la possibilité de moduler les deux temps de contact, statique et dynamique. Ce nouveau procédé que l'on a appelé la « nanoxérographie par flux convectifs » (NFC) s'inspire d'une autre technique d'assemblage de particules utilisée dans l'équipe, l'assemblage convectif par translation d'une goutte de dispersion colloïdale (« Convective Self Assembly », CSA).<sup>13-15</sup> Cette méthode s'appuie sur la création d'un ménisque par étirement de la goutte de dispersion colloïdale. L'évaporation locale du solvant en bord de ménisque engendre l'apparition de flux convectifs entraînant les particules depuis le centre de la goutte vers le front de solvant. Un ensemble de forces de capillarité et de frottements génère alors un dépôt des particules sur la surface du



substrat au niveau du front de solvant. Il est possible de former des films continus de particules<sup>16,17</sup> ou des lignes espacées de manière périodique<sup>13,18</sup> selon les conditions de travail choisies.

La NFC permet à la fois de contrôler la forme du front d'évaporation de solvant, ce qui devrait prévenir la formation d'agrégats, et de réguler la vitesse d'évaporation du solvant donnant ainsi accès à de nouveaux paramètres d'analyse. Une photographie du banc de manipulation implémenté dans le cadre de ce travail ainsi qu'une représentation schématique de la méthode de « développement par flux convectifs », mise en place après une injection de charges par e- $\mu$ CP, sont données sur la Figure 4.8.



**Figure 4.8** (a) Photographie du banc de manipulation utilisé pour l'assemblage de particules par NFC (b) Représentation schématique du protocole de développement par flux convectifs.

Le banc de manipulation utilisé est constitué d'une lame de verre fixe, inclinée à un angle de 20° au-dessus du substrat préalablement chargé par e- $\mu$ CP. Le substrat est lui-même positionné sur une plaque métallique qui peut être translattée et est munie d'un régulateur de température ajustable sur un intervalle de [17 : 25]°C. Le tout est placé sous l'objectif d'un microscope optique qui permet de faire du suivi d'assemblages et de cinétiques *in-situ*.

La première étape du développement par flux convectifs consiste à déposer une goutte de 15 $\mu$ L de la dispersion colloïdale d'intérêt entre la lame de verre et le substrat fixe, pendant une durée  $t_{cs}^*$ . Un pousse-seringue fournit un apport continu de solvant via une aiguille positionnée juste derrière la goutte de dispersion pendant  $t_{cs}^*$ . Ainsi, une fois que la goutte est déposée, elle est alimentée en solvant pur de dispersion de sorte à compenser la perte par évaporation naturelle et à conserver un volume de goutte constant. Le débit du pousse-seringue a été réglé à 1,11 $\mu$ L/min à la suite d'une quantification empirique du taux d'évaporation naturelle du solvant. Le temps de contact statique  $t_{cs}$ , que l'on peut modifier par développement usuel par immersion est ainsi reproduit et renommé  $t_{cs}^*$  avec cette nouvelle méthode de développement.

Une fois que  $t_{cs}^*$  est écoulé, l'aiguille est retirée et la deuxième phase de développement est déclenchée. Le substrat est mis en mouvement de translation sous la lame de verre à une vitesse  $v$  qui correspond à la vitesse de peignage de la goutte de dispersion entraînée par le déplacement du substrat. La ligne triple, définie comme l'interface liquide/air/solide en bord de ménisque, se déplace elle aussi le long de la surface chargée. Dès lors, des flux convectifs de particules sont générés entre le centre de la goutte de dispersion et la ligne triple en raison de l'écoulement de solvant qui apparait par évaporation en bord de ménisque.<sup>19</sup> Lorsque les particules se concentrent suffisamment à la ligne triple elles peuvent se déposer sur le substrat par le biais des forces capillaires, de frottements ou d'interactions électrostatiques dans les zones où le substrat est chargé. Les motifs de charges d'intérêts sont en contact avec la goutte de dispersion

pour un temps de contact dynamique  $t_{cd}^*$ , qui est dans ce cas modulable en fonction de la vitesse de peignage de la goutte, au contraire de  $t_{cd}$  dans le cas d'un développement par immersion. Pour des vitesses rapides, le temps de contact dynamique sera de quelques secondes ce qui équivaut à reproduire le développement usuel par retrait manuel du substrat depuis le bain de dispersion. Pour des vitesses de peignage de goutte lentes, de quelques micromètres par seconde par exemple, le temps de contact dynamique pourra être de plusieurs minutes.

La NFC offre donc bien un contrôle sur les deux temps de contact qui pourront être ajustés de quelques secondes à plusieurs minutes, ce qui n'était pas permis dans le cas d'un développement par immersion (Figure 4.7). De plus l'étirement de la goutte de dispersion sous contrôle de la lame de verre évite la concentration inhomogène des particules sur certaines zones du substrat, ce qui assure la formation d'assemblages de manière reproductible, sans agrégats.

#### *IV.1.4.b Elaboration d'une méthode d'analyse de la densité des assemblages*

Une méthode d'analyse de la densité de particules déposées par millimètre carré de motif de charges et par millimètre carré en dehors de ceux-ci a été mise en place par Simon Raffy, post-doctorant dans l'équipe.

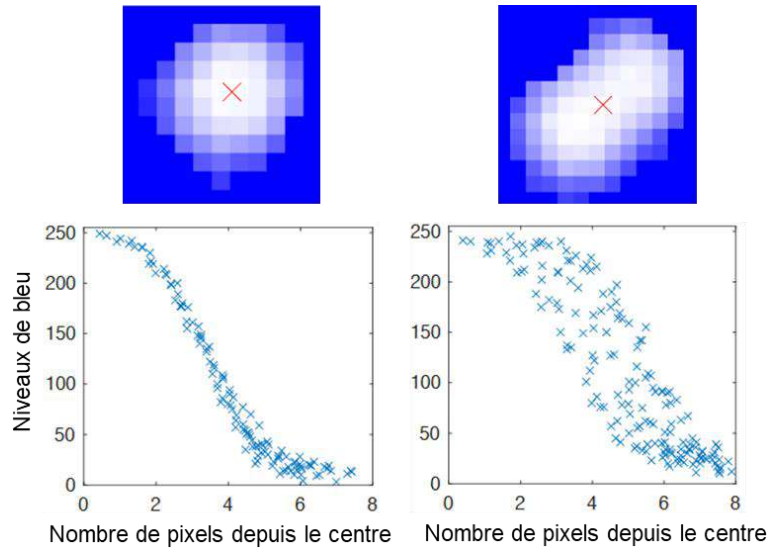
L'analyse est basée sur des images de microscopie optique en fluorescence de quatre motifs d'assemblages obtenus, sous un objectif G20x pour l'analyse sur motifs de charges et un objectif G50x hors motifs. Les matrices bleues des images RGB 8bits réalisées sont extraites sur 255 niveaux, 255 étant le niveau blanc.

Pour analyser dans un premier temps les particules déposées sur les motifs de charges, les images correspondantes aux assemblages sont multipliées par une image logique du motif en forme de flocon de  $280\mu\text{m}$  de long (composée de 1 sur le flocon, de 0 en dehors). Ainsi, seules les particules appartenant au motif de charges sont conservées. Une représentation de la sélection de particules est donnée sur la Figure 4.9.



**Figure 4.9** Méthode de sélection des particules déposées sur les motifs de charges uniquement.

Afin d'identifier les contours utiles de chaque objet et de différencier les particules isolées de celles qui sont agglomérées, une condition logique est appliquée sur toute l'image, de sorte à ne conserver que les niveaux supérieurs à la moitié du niveau de bleu maximal de l'image. Les profils de niveaux de bleu de chaque objet identifié (particule unique et agrégat) sont ensuite extraits. Une boucle de calcul est appliquée sur chaque profil pour déterminer le centre statistique des objets, correspondant au niveau de bleu maximal « local ». Il est ensuite possible, pour un objet identifié, d'associer à chacun de ses niveaux de bleu le nombre de pixels en X et en Y qui le sépare du centre. La Figure 4.10 présente deux exemples d'objets avec leurs profils en niveaux de bleu tracés selon la méthode décrite.



**Figure 4.10** Profils de niveaux de bleu d'une particule isolée (gauche) et de deux particules agglomérées (droite) en fonction du nombre de pixels distants du centre statistique.

On constate que les objets correspondant à des particules uniques possèdent des profils fins de forme Gaussienne alors que les autres objets ont des profils élargis présentant une hystérésis. Il est ainsi possible de séparer les particules isolées des autres objets.

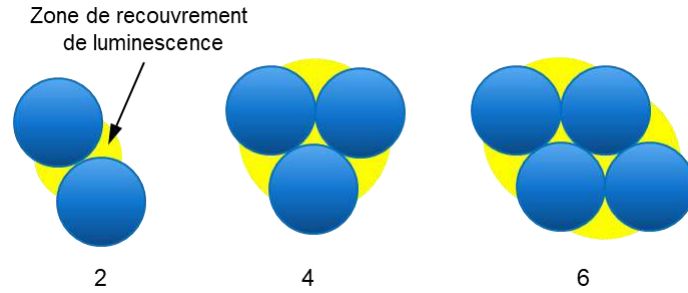
Connaissant la dimension d'un pixel et le rayon  $R$  d'une particule, il est possible d'en déduire le nombre de pixels équivalent au rayon d'une particule  $N_R$ . Pour un objet donné, on peut alors en déduire le niveau de bleu correspondant à un « nombre de pixels depuis le centre » égal à  $N_R$  appelé  $n_b(N_p)$ . En faisant la moyenne des  $n_b(N_p)$  de toutes les particules uniques d'une image, on obtient une valeur de seuil définissant le contour réel de chaque objet. Ces contours permettent de calculer l'aire en pixel carré de chaque objet. En divisant les aires des objets par l'aire de la coupe transversale d'une particule (donnée fournisseur), on en déduit le nombre moyen de particules  $\mathbb{N}_0$  par objet et donc en les sommant le nombre moyen de particules  $\mathbb{N}$  par image analysée. En connaissant l'aire d'un flocon, on peut en déduire la densité de particules par motif de charges en  $\text{Ps}/\text{mm}^2$ .

Pour les objets présentant un grand nombre de particules, des chevauchements de luminescence sont possibles. Ceux-ci génèrent une surestimation du nombre de pixels par objet et perturbent l'estimation de  $\mathbb{N}$ , une représentation schématique du phénomène est donnée sur la Figure 4.11. Un correctif a donc été appliqué en éliminant les pixels interparticulaires pour chaque objet sous hypothèse d'un agencement hexagonal compact des particules soit

$$\mathbb{N}_{0,\text{cor}} = \mathbb{N}_0 - 2 * \alpha * (\mathbb{N}_0 - 1) \quad \text{Equation 4.1}$$

Où  $\alpha$  est un facteur correctif dont la valeur a été ajustée analytiquement à 0,065.





**Figure 4.11** Représentations schématiques des zones de recouvrement de luminescence pour des agrégats de 2, 3 ou 4 particules. Le nombre de zones de recouvrement est donné pour chaque agrégat, en lien avec l'Equation 4.1.

L'erreur d'estimation du nombre de particules par objet devient plus grande avec le nombre de particules croissant. Le même principe d'analyse a été appliqué en dehors des motifs de charges sans multiplier l'image de base par une image logique en forme de flocon.

Cette méthode d'analyse a été mise en place pour caractériser les assemblages des particules de 500nm et 1 $\mu$ m. Il n'a cependant pas été possible de la déployer pour les particules de 100nm en raison des limitations de la caméra CCD utilisée. En effet, ces particules présentent des dimensions inférieures à celles d'un pixel du détecteur, il n'est donc pas possible de les distinguer. Seules des analyses qualitatives par microscopie optique en champ sombre ou des analyses topographiques par AFM sur des parties de motifs ont été effectuées. Les particules de 4,3 $\mu$ m ont quant à elles été directement comptées sur les images obtenues suite à l'application de la méthode de sélection présentée sur la Figure 4.8, puisqu'elles sont facilement détectables par microscopie optique en champ clair.

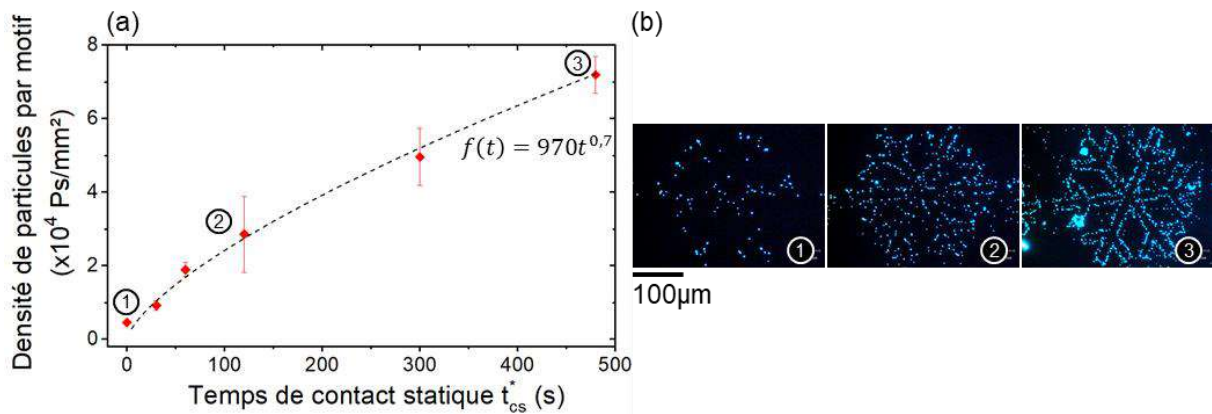
## IV.2 Assemblage de particules micrométriques par nanoxérographie par flux convectifs (NFC)

### IV.2.1 Influence du temps de contact statique

#### IV.2.1.a Résultats d'assemblages

La capacité de la technique de NFC et les différents paramètres d'assemblage auxquels elle donne accès ont été analysés avec les particules de latex de  $1\mu\text{m}$ . Celles-ci constituent de bons modèles puisqu'il n'est pas possible de les assembler par le procédé de nanoxérographie par immersion (§IV.1.3.b) et que leur éventuel assemblage sur des motifs de charges électrostatiques permettrait d'élargir d'un facteur dix la gamme de tailles de particules que l'on peut assembler.

Le premier paramètre analysé en NFC est le temps de contact statique,  $t_{cs}^*$  identifié en §IV.1.3.b, comme un des paramètres essentiels dans l'assemblage de particules micrométriques par nanoxérographie. Des tests ont été réalisés à la suite d'injections de charges par e- $\mu$ CP, pour des temps de contact statique variables de 0 à 480s. La vitesse de peignage de la goutte de dispersion a été fixée à  $80\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ , de sorte à avoir un temps de contact dynamique court, de 31s, qui permet de simuler qualitativement un développement de nanoxérographie par immersion dans le bain de dispersion. La température de travail a été réglée à  $20^\circ\text{C}$  avec une concentration de particules dans la dispersion de  $C_0 = 6,825 \times 10^8$  Ps/mL. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 4.12.



**Figure 4.12** (a) Courbe de variation de la densité de particules de  $1\mu\text{m}$  assemblées par motif de charges en fonction du temps de contact statique à la suite d'un développement par flux convectifs (b) Images de microscopie optique de fluorescence des assemblages correspondants aux points repérés sur le graphe (a).

On observe tout d'abord la formation de motifs de particules denses et sélectifs pour certains temps de contact statiques, ce qui valide la possibilité de réaliser des assemblages dirigés de particules micrométriques par NFC. On note ensuite qu'il est possible d'assembler des particules de  $1\mu\text{m}$  de diamètre sur des motifs de charges présentant des potentiels de surface aussi faibles que 300mV, comme on a pu le mesurer lors de l'analyse du §IV.1.2. Contrairement à ce que l'on aurait pu imaginer, il ne semble donc pas nécessaire de disposer de potentiels de surface de plusieurs volts pour assembler des particules de grandes dimensions dans un milieu

polaire tel que l'IPA. Les conditions sont bien différentes de celles nécessaires à un assemblage 3D de nanoparticules en milieu non polaire, identifiées au cours du Chapitre III.

On constate par ailleurs une nette augmentation de la densité de particules par motif de charges lorsque le temps de contact statique augmente. Les images de microscopie optique en fluorescence présentées sur la Figure 4.12b attestent de cette augmentation. L'assemblage correspondant à un temps de contact statique nul  $t_{cs}^* = 0$ , présente un motif de particules de faible densité, difficilement identifiable. Au contraire, l'assemblage correspondant à  $t_{cs}^* = 440s$  fait apparaître un motif de particules dense, dont la forme de flocon est facilement reconnaissable. La densité de particules par motif dans ce cas est dix-huit fois supérieure à un assemblage obtenu avec  $t_{cs}^* = 0$ . On remarque que même pour un temps de contact statique relativement court, de seulement une minute, l'assemblage formé présente une densité de particules par motif quatre à cinq fois supérieure au cas sans temps de contact statique.

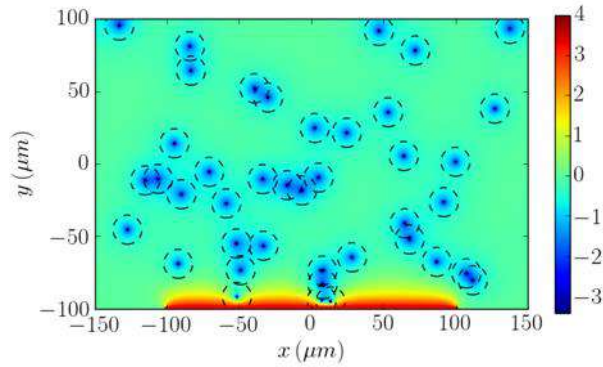
Il a été possible d'ajuster la croissance de la courbe de la Figure 4.12a en fonction de  $t_{cs}^*$  par une courbe de tendance de la forme  $f(t) = At^b$  avec  $A = 970 \pm 192 Ps.mm^{-2}.s^{-1}$  et  $b = 0,70 \pm 0,04$ . Cette courbe a une allure proche d'une fonction  $\sim \sqrt{t}$  qui est caractéristique d'une cinétique de déplacement diffusive pour les particules étudiées.<sup>20</sup> Il semble donc que les particules de latex de  $1\mu m$  de diamètre aient besoin d'un temps de contact statique suffisamment long pour pouvoir atteindre la zone où elles sont sensibles aux motifs de charges en raison de leur déplacement majoritairement diffusif au sein de la dispersion colloïdale.

#### *IV.2.1.b Simulations numériques*

##### **i) Elaboration d'un modèle de simulation**

Un premier modèle de simulation numérique a été élaboré par Yannick Hallez, enseignant chercheur au *Laboratoire de Génie Chimique* de Toulouse, afin de modéliser le déplacement des particules de latex de  $1\mu m$  de diamètre au-dessus des motifs de charges. L'objectif était de valider ou de rejeter l'hypothèse avancée dans le paragraphe précédent supposant un déplacement principalement diffusif des particules micrométriques dans la dispersion.

Un domaine numérique 3D de dimension  $l_x * l_y * l_z = 300*200*2\mu m^3$  contenant quelques dizaines de particules spatialement disposées de manière aléatoire a été mis en place. Le diamètre des particules a été fixé à  $1\mu m$  et un motif de charges de  $200\mu m$  de long a été modélisé en  $y = -100\mu m$  dans le domaine numérique. Une représentation schématique est donnée sur la Figure 4.13. Les particules sont représentées par des points entourés de cercles en pointillés délimitant la double couche électrique des particules. Cette double couche définie en §I.1.4.b est composée d'une couche d'ions adsorbés à la surface de chaque particule (couche de Stern) et d'une couche d'ions mobiles en interactions électrostatiques avec la particule (couche diffuse). Ses dimensions sont caractérisées par la longueur de Debye  $\kappa^{-1}$ . La double couche électrique joue souvent un rôle essentiel dans la stabilité colloïdale des dispersions via la mise en place de répulsions électrostatiques entre les particules.



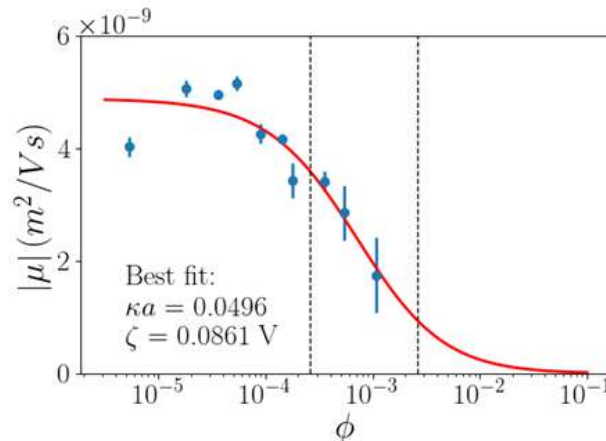
**Figure 4.13** Représentation schématique d'une configuration numérique de particules de latex négatives de  $1\mu\text{m}$  placées au-dessus d'un motif de charges positif de  $200\mu\text{m}$  de long. Les particules sont représentées par des points noirs. Le champ de potentiel électrique (sans dimensions) est représenté en couleur, l'échelle numérique étant donnée à droite du domaine. Les cercles en pointillés représentent la taille de la double couche électrique associée à la longueur de Debye.

Le mouvement des particules a été modélisé à l'aide d'un algorithme de la dynamique Brownienne.<sup>21</sup> La force électrostatique exercée sur chaque particule a été déduite des champs de potentiels électriques existants dans le domaine de simulation. Ces champs de potentiels sont de faible intensité ( $< 40\text{mV}$ ) loin des particules,<sup>8</sup> ce qui permet d'approximer l'équation de Poisson-Boltzmann par l'approximation de Debye-Hückel en vue de leur résolution. Ils ont donc été obtenus par résolution de l'approximation de Debye-Huckel en phase fluide telle que :<sup>22</sup>

$$\Delta\psi = \kappa^2\psi \quad \text{Equation 4.2}$$

Et des conditions aux limites dites « effectives ». Ici  $\psi$  est le potentiel électrique normalisé par  $\frac{kT}{e}$  où  $k$  est la constante de Boltzmann,  $T$  est la température et  $e$  la charge électrique de coulomb,  $\kappa$  est l'inverse de la longueur de Debye des particules, déterminée expérimentalement.

Les potentiels électriques effectifs à la surface des particules ainsi qu'à la surface du motif de charges sont constants ce qui permet de fixer des conditions aux limites pour la résolution de l'Equation 4.2. En effet, un cas de régulation de charges mis en évidence dans les travaux de Hallet *et al.*<sup>23</sup> a permis de déterminer expérimentalement le potentiel de surface effectif des particules par quantification de leur mobilité électrophorétique dans l'IPA pour différentes fractions volumiques  $\Phi$ , variant de  $10^{-5}$  à  $10^{-2}$ . Le graphe correspondant à cette variation est donné sur la Figure 4.14.



**Figure 4.14** Variation de la mobilité électrophorétique absolue des particules de latex de  $1\mu\text{m}$  en fonction de leur fraction volumique dans l'IPA.

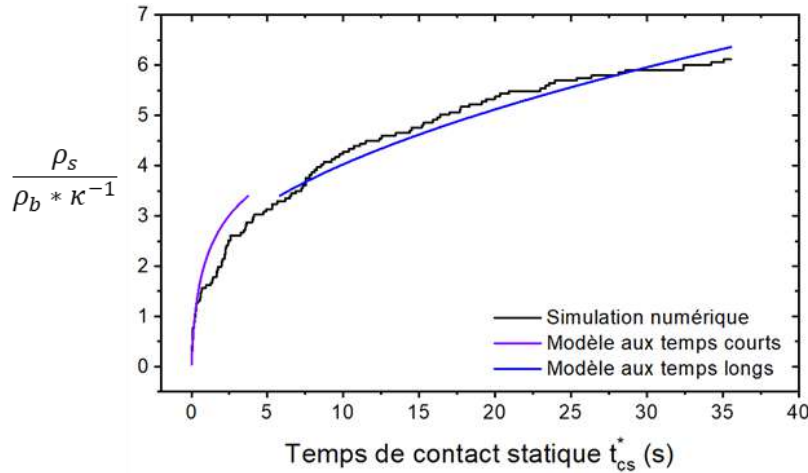
La décroissance de la mobilité électrophorétique avec l'augmentation de la fraction volumique de la dispersion colloïdale a pu être ajustée par un modèle développé par Oshima<sup>24</sup> ce qui a permis d'obtenir  $\psi_s = -3,41$  et la longueur de Debye des particules dans le solvant IPA,  $\kappa^{-1} \approx 10\mu\text{m}$ . La valeur de la longueur de Debye qui correspond à la zone d'interactions électrostatiques entre les particules correspond à dix fois le diamètre d'une particule ce qui indique que leur coefficient de diffusion collective est très important et a un rôle non négligeable dans leur déplacement au-dessus des motifs de charges.

D'autre part, le potentiel de surface effectif du motif de charges a été fixé à  $\psi_p \approx 4$  en raison du phénomène de saturation de charges observé pour des surfaces planes chargées de grandes dimensions.<sup>25</sup> Dans les conditions ainsi définies, pour une dispersion de particules diluée, la résolution de l'équation de Debye-Huckel permet d'estimer le mouvement des particules de manière quantitative.

La résolution de l'Equation 4.2 a été effectuée par la méthode des différences finies, adaptée des travaux préalablement effectués par Yannick Hallez,<sup>26,27</sup> pour imposer la condition aux limites à la surface des particules qui sont en mouvement dans le domaine numérique. La grille de résolution utilisée est composée de  $1200 \times 600 \times 16$  cellules qui permettent de résoudre les trajectoires des particules indépendamment des paramètres de maille.

### ii) Résultats théoriques

Les simulations numériques réalisées par la méthode présentée au paragraphe précédent ont permis de définir deux phases de déplacement des particules de latex de  $1\mu\text{m}$  au-dessus du motif de charges pendant la période  $t_{cs}^*$ , sans translation du substrat chargé. Une phase très courte où l'attraction électrostatique vers le motif de charges est majoritaire et ne concerne que les particules les plus proches du motif et une deuxième phase où les diffusions Brownienne et collective jouent un rôle important. La Figure 4.15 présente les résultats d'une simulation numérique réalisée pour une densité de particules en dispersion  $\rho_b = 6,83 \times 10^8 \text{mL}^{-1}$ . La densité de particules piégées par le motif de charges numérique  $\rho_s$ , normalisée par  $\rho_b \kappa^{-1}$  est évaluée en fonction de  $t_{cs}^*$ .



**Figure 4.15** Variation de la densité de particules piégées par le motif de charges numérique, normalisée par  $\rho_b \kappa^{-1}$ , en fonction de  $t_{cs}^*$  pour une densité de particules en dispersion  $\rho_b = 6,83 \times 10^8 \text{ mL}^{-1}$ . La simulation est faite dans le cadre d'un procédé de nanoxérographie classique par immersion du substrat chargé dans le bain de dispersion. Variations des densités de particules piégées théoriques aux temps courts (courbe violette) et aux temps longs (courbe bleue) en fonction de  $t_{cs}^*$ .

On constate que la courbe de simulation numérique présente une allure proche de celle des expériences montrées sur la Figure 4.12a ce qui valide la cohérence des deux résultats. L'échelle de temps utilisée pour les simulations est plus courte que celle des expériences et la densité de particules simulée  $\rho_s$  est plus grande que la densité de particules réellement déposée au cours des expériences. Ceci s'explique car le motif de charges 2D simulé dans le domaine numérique est une bande de  $200 \mu\text{m}$  de large quasiment infinie générant un champ électrostatique plus fort et à plus longue portée que le motif de charges réel. Les simulations nous permettent tout de même de modéliser qualitativement le mouvement des particules de  $1 \mu\text{m}$ .

Deux modèles théoriques ont été élaborés pour expliquer l'allure de la courbe de simulation, un modèle au temps courts et un aux temps longs.

Au cours de la première phase de déplacement, les particules se trouvant à une distance du motif de charges plus petite que leur longueur de Debye,  $\kappa^{-1}$ , sont supposées se déplacer jusqu'au motif sous l'effet des forces électrostatiques seulement. Ce déplacement se produit sur une période cent à mille fois plus petite que la période nécessaire à ces particules pour atteindre le motif de charges par diffusion seulement. Le mouvement des particules peut alors être modélisé par l'équation d'advection/transport suivante :

$$\partial_t \rho + \partial_y(\rho u) = 0 \quad \text{Equation 4.3}$$

Où  $u$  est la vitesse de migration des particules induite par l'attraction du motif de charges sous la force électrostatique  $F$  telle que  $u = mF$  avec  $m^{-1}$  la résistance hydrodynamique. Le rôle de la diffusion a été négligé et la force d'interaction particule-substrat a été exprimée telle que :<sup>28</sup>

$$F(y) \simeq \alpha 4\pi\epsilon \left(\frac{kT}{e}\right)^2 \kappa \alpha \psi_p \psi_s e^{-\kappa(y-a)} \quad \text{Equation 4.4}$$



Où  $\alpha$  est un facteur correctif dont la valeur a été ajustée analytiquement à 1,6 pour rendre cette expression valide pour  $y < 2 * \kappa^{-1}$ , la zone d'intérêt dans cette étude.

L'expression de la force d'interaction électrostatique particule – substrat  $F$  a été déterminée par résolution d'une simulation numérique 3D dans le modèle Debye-Huckel d'une seule particule au-dessus du motif de charges et adaptation du modèle de superposition linéaire (LSA).<sup>28</sup>

La résolution de l'équation 4.3 donne ainsi :

$$\rho = \rho_b \left( \frac{t}{\tau} e^{-\kappa y} + 1 \right)^{-1} \quad \text{Equation 4.5}$$

Où le temps caractéristique de migration des particules sur la distance de Debye, sous l'attraction de la force  $F$ , est  $\tau = \kappa^{-1}/(mF(0))$ .

La densité de particules piégées sur le substrat  $\rho_s$  augmente grâce au flux de particules au niveau du substrat soit :

$$\frac{d\rho_s}{dt} = j(y = 0) = \rho(t, y = 0)|u(0)| = \rho(t, y = 0)m|F(0)| \quad \text{Equation 4.6}$$

On en déduit finalement :

$$\rho_s = \rho_b \kappa^{-1} \ln(1 + t/\tau) \quad \text{Equation 4.7}$$

Cette variation théorique de la densité  $\rho_s$  aux temps courts est représentée sur la Figure 4.14 par la courbe violette. Cette courbe suit la même tendance que la courbe de simulation numérique et que les résultats expérimentaux (voir Figure 4.12a). Ceci prouve que le déplacement des particules est principalement dû à des effets électrostatiques pour des temps de contact statiques courts (< 5s). On remarque d'autre part que la densité de particules déposées sur le motif de charges est proportionnelle à la longueur de Debye et à la densité de particules en dispersion  $\rho_b$ .

Au cours de la deuxième phase, l'adsorption des particules sur le motif de charges est plus lente puisqu'elles doivent d'abord se déplacer jusqu'à une distance  $y < \kappa^{-1}$  avant de ressentir l'attraction électrostatique vers le motif, dont l'amplitude de potentiel de surface a baissé. Les données expérimentales présentées sur la Figure 4.12 mettent en évidence une croissance de la densité de particules sur le motif de charges selon une fonction  $\sim \sqrt{t}$  ce qui laisse supposer un mécanisme de déplacement diffusif.

On peut donc envisager une modélisation du déplacement des particules durant cette seconde phase comme un mécanisme purement diffusif 1D, avec un coefficient de diffusion  $D$ , tel que :

$$\partial_t \rho = \partial_y (D \partial_y \rho) \quad \text{Equation 4.8}$$

Avec des conditions aux limites telles que  $\rho(t, 0^+) = 0$ , qui supposent que les particules très proches du motif de charges se déposent directement et ne contribuent plus à la densité de particules  $\rho$ , et  $\rho(t, \infty) = \rho_b$  la densité de particules en dispersion.

On en déduit la solution :

$$\rho = \rho_b \operatorname{erf}(y/(2\sqrt{Dt})) \quad \text{Equation 4.9}$$

La densité de particules adsorbées sur le motif de charges augmente en raison du flux diffusif au niveau du substrat soit, en négligeant l'épaisseur du film pour  $y < \kappa^{-1}$  dans cette seconde phase de déplacement :

$$\partial_t \rho_s = j(y=0) = D \partial_y \rho|_{y=0} \quad \text{Equation 4.10}$$

Ce qui résulte pour des temps de contact statiques longs à :

$$\rho_s = 2\rho_b \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} + \rho_0 \quad \text{Equation 4.11}$$

Où  $\rho_0$  est une constante d'intégration qui dépend de la densité de particules assemblées sur le motif de charges au début du régime diffusif.

La variation théorique de la densité de particules piégées par le motif de charges au cours de cette seconde phase de déplacement des particules est représentée par la courbe bleue sur la Figure 4.14. Cette variation évolue bien en  $\sim \sqrt{t}$  ce qui est cohérent avec l'expérience, montrée sur la Figure 4.12a. Le coefficient de diffusion  $D$  utilisé pour les simulations est en réalité plus grand de deux ordres de grandeur que  $D_0 = kT/6\pi\eta a$  le coefficient de diffusion de Stokes-Einstein (avec  $a$  le rayon des particules étudiées). Cette différence est due aux interactions électrostatiques répulsives entre les particules de latex qui sont chargées négativement ce qui génère des phénomènes de diffusion collective. Dans ce second régime de déplacement, on remarque que la densité de particules déposées est toujours proportionnelle à la densité de particules en dispersion et que le potentiel de surface du motif de charges n'a pas d'influence majoritaire comme supposé dans le §IV.2.1.a. En effet, ce dernier n'a d'impact que sur la valeur de  $\rho_0$  dépendante de la quantité de particules déposées pendant la première phase de déplacement des particules.

Finalement, les résultats obtenus via l'expérience et via les simulations numériques sont cohérents et confirment que le paramètre limitant l'assemblage de particules de latex de  $1\mu\text{m}$  est leur diffusion, principalement collective dans le milieu de dispersion. L'importance de la diffusion collective étant dépendante de la concentration de la dispersion, une étude sera menée dans la suite pour évaluer l'effet de ce paramètre sur l'assemblage des particules de  $1\mu\text{m}$ . Un temps de contact statique de plusieurs minutes est nécessaire à la réalisation d'assemblages denses, au contraire de ce qui a été observé pour les particules de  $100\text{nm}$  de diamètre qui n'ont besoin que de quelques secondes pour atteindre le motif de charges (§IV.1.3.a). Malgré tout, la modulation du temps de contact statique sous contrôle du front d'évaporation du solvant par la technique de NFC permet de réaliser des assemblages de particules de  $1\mu\text{m}$  de bonne densité et sélectivité, ce qui élargit d'un facteur dix la gamme de tailles de particules que l'on peut assembler par nanoxérographie.

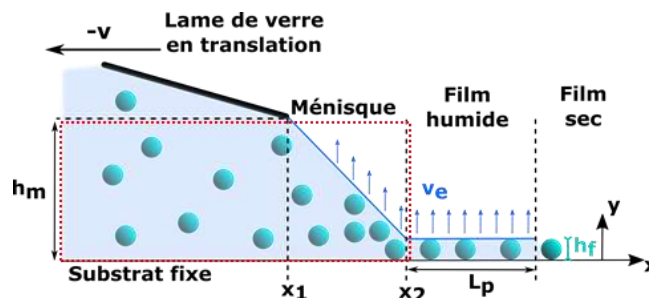
## IV.2.2 Influence de la vitesse de peignage de la goutte de dispersion

### IV.2.2.a Simulations numériques

#### i) Adaptation du modèle de simulation

Au cours de l'assemblage de particules de  $1\mu\text{m}$  par NFC, la vitesse de peignage de la goutte représente un paramètre de contrôle important, puisqu'elle impacte directement le temps de contact dynamique qui n'est pas modulable dans un procédé de développement par immersion. Comme mentionné au §IV.1.4.a, l'étirement de la goutte de dispersion par translation du substrat sous la consigne  $v$  s'associe à l'évaporation locale du solvant en bord de ménisque. Des flux convectifs de particules se mettent alors en place entre le centre de la goutte et la ligne triple entraînant la concentration des particules à l'interface air/liquide/solide et finalement leur dépôt sous l'action des forces hydrodynamiques, capillaires, et électrostatiques dans les zones chargées du substrat. La modification de  $v$  affecte le taux d'évaporation du solvant en bord de ménisque ce qui engendre de nouveaux phénomènes au sein de la goutte de dispersion et modifie le mode de déplacement des particules de  $1\mu\text{m}$ .

Par conséquent, des simulations numériques ont été réalisées afin d'évaluer qualitativement le mode de déplacement des particules de  $1\mu\text{m}$  au-dessus d'un motif de charges au cours d'un procédé NFC impliquant une évaporation locale du solvant. Une configuration différente de celle utilisée pour les assemblages expérimentaux a été sélectionnée pour simplifier le modèle de simulation. La Figure 4.16 présente cette configuration.



**Figure 4.16** Représentation schématique de la configuration utilisée pour les simulations numériques du déplacement des particules au cours d'un développement par flux convectifs. Le rectangle rouge représente le domaine de simulation choisi.

La lame est considérée en mouvement de translation à la vitesse  $-v$  alors que le substrat est gardé fixe. Le domaine numérique étudié est restreint à  $y < h_m$  (rectangle rouge sur la Figure 4.16) où  $h_m$  est la hauteur de la lame de verre, qui n'est finalement pas incluse dans les analyses, seul son déplacement compte. Le déplacement des particules est analysé en utilisant les mêmes modélisations Brownienne et électrostatique que dans le paragraphe IV.2.1.b et en rajoutant une composante 2D de flux de solvant  $\vec{u}$ . Les particules sont ainsi soumises à une force d'entraînement moyenne :

$$\vec{F}_e = -6\pi\eta a(\vec{u}_p - \vec{u}) \quad \text{Equation 4.12}$$

Avec  $\vec{u}_p$  la vitesse d'une particule et  $\eta$  la viscosité du solvant IPA. La dispersion colloïdale est considérée diluée ce qui permet de négliger les interactions hydrodynamiques entre les particules. On considère que les particules qui se trouvent dans la zone de film humide ( $x >$

$x_2$ ) sont piégées sur le substrat. Il est donc nécessaire de résoudre le champ de vitesses  $\vec{u}$  pour les autres zones représentées sur la Figure 4.16 ( $x < x_2$ ).

### ii) Résultats théoriques

Le champ de vitesses  $\vec{u}$  entraînant les particules au sein de la goutte de dispersion est la somme de  $\vec{u}_m$  et  $\vec{u}_e$  où  $\vec{u}_m$  est le flux de solvant généré par le déplacement du ménisque seulement, sans évaporation de solvant, qui est supposé homogène de forme  $\vec{u}_m = (-v, 0)$ .  $\vec{u}_e$  est le flux induit par l'évaporation de solvant qui existe que le ménisque soit en mouvement de translation ou non.

Dans la zone de film humide, les particules sont suffisamment éloignées les unes des autres et la longueur  $L_p$  est grande devant la hauteur de film  $h_f$  qui correspond au diamètre des particules ( $h_f = 2a = 1\mu m$ ), il est donc possible d'appliquer l'approximation de lubrification à l'équation de Navier Stokes.<sup>29</sup> Les gradients de vitesses sont ainsi supposés beaucoup plus grands selon l'axe  $y$  que selon l'axe  $x$ . En imposant une condition de non-glissement à l'interface liquide-substrat et une condition de glissement à la surface libre (interface liquide-air) on en déduit les équations suivantes :

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \eta \frac{\partial^2 u_e}{\partial y^2} \quad \text{Equation 4.13}$$

$$\frac{\partial p}{\partial y} = 0 \quad \text{Equation 4.14}$$

$$\left. \frac{\partial u}{\partial y} \right|_{y=h_f} = 0 \text{ et } u(0) = 0 \quad \text{Equation 4.15}$$

La solution est donnée par :

$$\vec{u}_e(x_2, y) = \begin{bmatrix} -\frac{3Q_e}{2h_f^3} y(y - 2h_f) \\ 0 \end{bmatrix} \quad \text{Equation 4.16}$$

Où  $Q_e = v_e L_p$  est le flux total induit par évaporation du solvant par unité de longueur de film sec à la position  $x_2$  et  $v_e$  est le taux d'évaporation dû à des phénomènes thermodynamiques. La longueur de film humide  $L_p$ , de l'ordre du millimètre, est définie à la fois par la pression des forces capillaires à l'interface avec le film sec et par les phénomènes de dissipations visqueuses dans le film.<sup>30</sup>

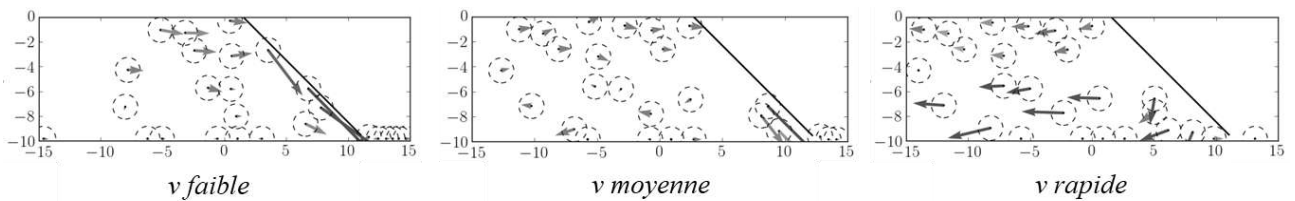
Il est difficile d'imposer une condition aux limites en  $y = h_m$  pour le film de solvant se trouvant sous la lame de verre ( $x < x_1$ ). Une simplification du problème a donc été réalisée en considérant que le champ de vitesses  $\vec{u}_e$  était de la même forme que pour l'Equation 4.16 et en remplaçant  $h_f$  par  $h_m$ . On néglige dans cette situation le flux de solvant qui s'évapore le long du ménisque, mais on modélise qualitativement le déplacement des particules.

Finalemment dans la zone correspondant au ménisque ( $x_1 \leq x \leq x_2$ ) la forme du champ de vitesses sera conservée en sachant que l'approximation de lubrification n'est pas rigoureusement applicable puisque l'épaisseur de film n'est pas négligeable devant la longueur du ménisque. Ce choix d'approximation nous permet tout de même de modéliser qualitativement la forme du champ de vitesses et d'obtenir une solution analytique approximée. La longueur  $h_f$  est remplacée par la hauteur moyenne du ménisque  $h(x) = h_m + (x_1 - x) * \tan \theta$  où  $\theta$  est l'angle que fait le ménisque avec le substrat, supposé de  $45^\circ$ , soit  $h(x) = h_m + (x_1 - x)$ . La composante verticale du champ de vitesses est alors déterminée par la résolution de l'équation de continuité  $\nabla \cdot \vec{u}_e = \vec{0}$  (écoulement incompressible). On obtient ainsi :

$$\vec{u}_e \left( \begin{matrix} x_1 \leq x \leq x_2 \\ y \end{matrix} \right) = -\frac{3Q_e}{2h(x)^3} y(y - 2h(x)) \left( \begin{matrix} 1 \\ -\frac{y}{h(x)} \end{matrix} \right) \quad \text{Equation 4.17}$$

L'intérêt de cette modélisation est de pouvoir comparer l'effet du champ de vitesses dû à l'évaporation de solvant  $\vec{u}_e$  qui entraîne les particules vers le bord du ménisque à l'effet du champ de vitesses  $\vec{u}_m$  dû au déplacement du ménisque qui entraîne les particules vers les  $x$  de plus en plus petits et ne permet pas le dépôt des particules sur le substrat.

Les résultats des simulations ainsi réalisées sont présentés sur la Figure 4.17 pour des vitesses de peignage de la goutte de dispersion, faibles ( $v < 5 \mu m \cdot s^{-1}$ ), moyennes ( $5 \leq v \leq 20 \mu m \cdot s^{-1}$ ) et rapides ( $v > 20 \mu m \cdot s^{-1}$ ).



**Figure 4.17** Configuration obtenue en milieu de simulation numérique pour le déplacement des particules de latex au-dessus d'un substrat chargé au cours d'un développement par flux convectifs pour différentes vitesses de peignage de la goutte de dispersion. Les flèches représentent les vecteurs vitesses instantanées des particules, leur longueur est proportionnelle à l'amplitude de la vitesse. Les cercles en pointillés représentent la limite de la double couche électrique des particules.

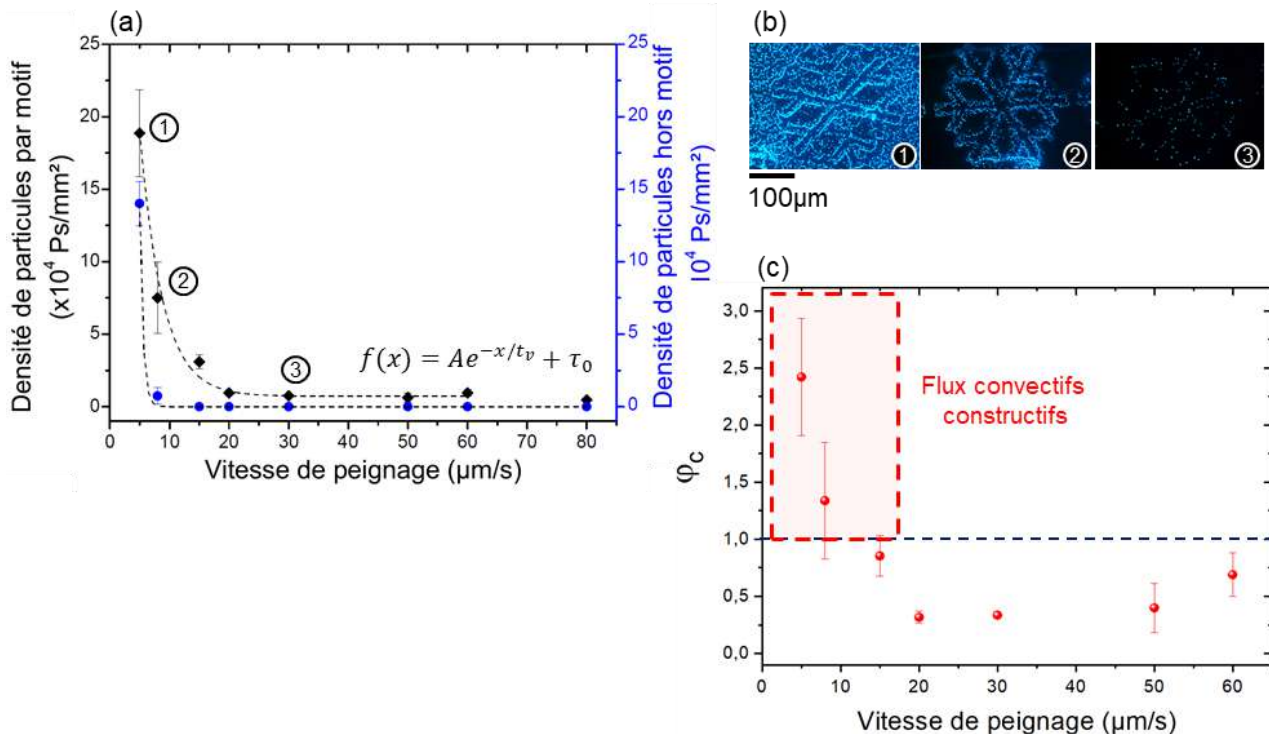
On remarque que le flux convectif contribue à améliorer l'assemblage en rapprochant les particules des motifs de charges, lorsque  $|\vec{u}_e| > |\vec{u}_m|$ , ce qui permet de définir une première zone de « flux convectifs constructifs ». En effet pour des vitesses de peignage de la goutte colloïdale faibles, le flux d'entraînement hydrodynamique est principalement dû à l'évaporation du film de solvant, ce qui dirige les particules vers le substrat chargé. Ainsi les particules qui ne diffusent pas assez rapidement pour atteindre la zone  $y < \kappa^{-1}$  où elles ressentent l'attraction des motifs de charges se trouvent entraînées par le flux convectif jusqu'à cette zone, ce qui permet d'augmenter la densité des assemblages. Au contraire pour  $|\vec{u}_e| < |\vec{u}_m|$  soit pour des vitesses de peignage élevées, l'entraînement hydrodynamique est majoritairement dû aux déplacements de la lame de verre et du ménisque qui entraînent latéralement les particules, ne permettant pas leur dépôt sur les motifs de charges. Les flux convectifs ne compensent pas la

faible diffusion des particules de  $1\mu\text{m}$  à ces vitesses élevées, on se trouve alors dans une zone de « flux convectifs non constructifs ». Dans le cas où  $|\vec{u}_e|$  et  $|\vec{u}_m|$  sont du même ordre de grandeur, les particules sont mises en mouvement de rotation sous le ménisque et se déplacent vers ou à l'opposé du substrat chargé en fonction de leur position  $y$  dans le film de solvant. En effet  $|\vec{u}_e|$  varie en fonction de  $y$ , il devient donc inférieur ou supérieur à  $|\vec{u}_m|$  en fonction de la position de la particule étudiée. Les flux convectifs aident au dépôt de certaines particules seulement, dans ces conditions.

Des simulations numériques quantitatives de la densité de particules déposées en fonction de la vitesse de peignage de la goutte n'ont pas été menées en raison de l'impossibilité de traiter tous les autres paramètres influant (concentration de la dispersion, température, interactions interparticulaires hydrodynamiques...) dans un temps de calcul raisonnable.

### IV.2.2.b Résultats d'assemblages

Afin de vérifier les résultats mis en évidence par les simulations numériques, notamment l'existence des deux zones de flux convectifs « constructifs » et « non constructifs », un ensemble d'assemblages de particules de latex de  $1\mu\text{m}$  a été réalisé par NFC à une concentration de dispersion fixée à  $C_0$ , avec un temps de contact statique nul ( $t_{cs}^* = 0$ ), et une vitesse de peignage de la goutte variable de  $5$  à  $80\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Les densités de particules sur et hors motifs de charges ont été quantifiées en utilisant la méthode d'analyse présentée dans le paragraphe IV.1.4.b. Les résultats obtenus ainsi que les images de microscopie optique en fluorescence de certains assemblages sont présentés sur la Figure 4.18.



**Figure 4.18** (a) Variation des densités de particules sur et en dehors des motifs de charges en fonction de la vitesse de peignage de la goutte (b) Images de microscopie optique de fluorescence des assemblages numérotées sur le graphe (a) et (c) Ratio de la densité totale de particules déposées sur les motifs de charges avec flux convectifs sur la densité de particules



qui aurait été obtenu sans flux convectifs d'après la Figure 4.12 en fonction de  $v$ . La zone délimitée en rouge représente la zone de flux convectifs constructifs.

On constate que plus la vitesse augmente, plus la densité de particules par motif de charges diminue jusqu'à atteindre un seuil d'environ 7000-8000 Ps.mm<sup>-2</sup> pour des vitesses de peignage de la goutte supérieures à 20µm.s<sup>-1</sup>. La densité de particules en dehors des motifs de charges subit elle aussi une décroissance lorsque la vitesse de peignage de la goutte augmente et atteint une valeur nulle pour des vitesses supérieures à 15µm.s<sup>-1</sup>. Les images de microscopie optique en fluorescence présentées sur la Figure 4.18b montrent cette tendance. En effet, pour une vitesse de peignage de goutte de 5µm.s<sup>-1</sup>, l'assemblage obtenu est dense mais très peu sélectif. A l'opposé pour une vitesse de 30µm.s<sup>-1</sup>, il est difficile de visualiser l'assemblage qui n'est composé que de peu de particules. Enfin l'assemblage obtenu pour une vitesse de peignage de 8µm.s<sup>-1</sup> représente un bon compromis avec une densité satisfaisante qui permet d'identifier rapidement le motif assemblé et une très bonne sélectivité.

A l'aide de l'observation *in-situ* de la formation des assemblages par microscopie optique, on remarque que pour des vitesses inférieures à 20µm.s<sup>-1</sup>, le ménisque de solvant au niveau de la ligne triple est capable de s'accrocher à des particules de latex déjà déposées sur les motifs de charges, ce qui génère un étirement du ménisque et une évaporation locale de solvant comme envisagé dans les simulations numériques présentées dans le paragraphe précédent. Ainsi un dépôt supplémentaire de particules va se produire sous l'action combinée de phénomènes hydrodynamiques et électrostatiques selon un processus inspiré du CSA dit « topographique ».<sup>31.32</sup> Les particules servant de point d'ancrage au solvant ont été déposées en amont du passage du ménisque grâce à leur proximité avec les motifs de charges, comme décrit dans §IV.2.1.b avec le modèle de déplacement aux temps courts pour  $\gamma < \kappa^{-1}$ .

Chaque vitesse de peignage de la goutte,  $v$ , est associée à un temps de contact dynamique  $t_{cd}^*$  correspondant dans le cas d'un procédé de NFC au temps écoulé entre le début du peignage de la goutte et le passage du ménisque au-dessus des motifs de charges étudiés. A l'aide de la Figure 4.12, on est capable de déterminer pour chaque  $t_{cd}^*$  la densité de particules qui aurait été obtenue sans la présence de flux convectifs au sein de la goutte. On peut donc en déduire pour chaque  $v$  le ratio,  $\varphi_c$ , de la densité de particules totale déposée par motif de charges sous l'action des flux convectifs sur cette densité calculée sans flux convectifs. La Figure 4.18c présente la variation de  $\varphi_c$  en fonction de  $v$ .

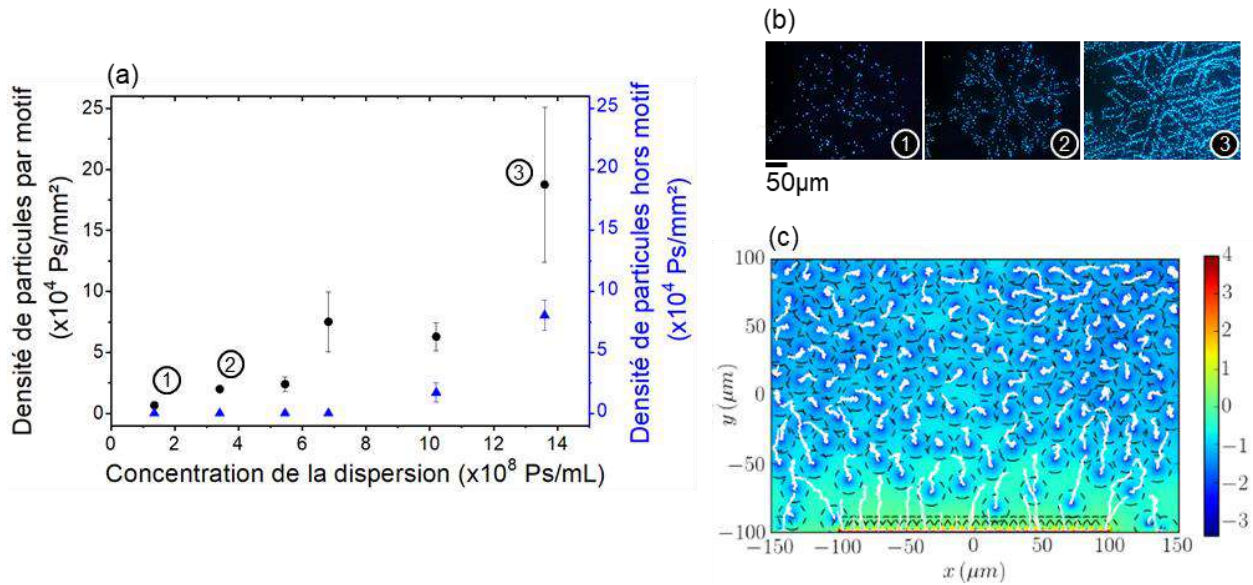
On constate que  $\varphi_c < 1$  pour des vitesses de peignage de la goutte de dispersion  $v \geq 15\mu\text{m.s}^{-1}$ , ce qui signifie que les flux convectifs ne sont pas constructifs pour cette gamme de vitesses voire même qu'ils génèrent une diminution de la densité de particules déposées. Avec  $t_{cs}^* = 0$ , les particules n'ont pas le temps de diffuser jusqu'aux motifs de charges et seules celles présentes dans le film de solvant  $\gamma < \kappa^{-1}$  se déposent ce qui engendre de faibles densités de particules assemblées. De plus, il semble que les flux convectifs présents localement au niveau des motifs de charges soient capables d'entraîner les particules loin de ces derniers au lieu de les en rapprocher. Au contraire pour  $\varphi_c > 1$ , soit  $v \leq 15\mu\text{m.s}^{-1}$ , les flux convectifs sont constructifs et permettent d'augmenter la densité de particules déposées par rapport au cas supposé d'un déplacement des particules uniquement diffusif. On retrouve donc bien les deux régimes « constructifs » et « non-constructifs » mis en évidence par les simulations numériques avec une frontière de séparation à une vitesse de peignage de la goutte de dispersion d'environ 15µm.s<sup>-1</sup>. Cette vitesse correspond à celle que l'on trouve théoriquement dans le cas où  $|\vec{u}_e|$  et  $|\vec{u}_m|$  sont du même ordre de grandeur.

Par ailleurs, on remarque que la contribution des flux convectifs est réellement significative pour des vitesses inférieures à  $10\mu\text{m.s}^{-1}$ . Or, en comparant ce résultat aux courbes présentées sur la Figure 4.18a, on constate que la sélectivité des assemblages, définie comme l'écart entre les densités de particules sur et hors motif de charges, devient de moins en moins bonne lorsque la vitesse de peignage de la goutte diminue depuis la valeur de  $10\mu\text{m.s}^{-1}$ . En effet, la diminution de  $v$  est synonyme d'une plus grande concentration de particules en bord de ménisque et de leur dépôt, via les forces de capillarités et de frottements notamment en dehors des motifs de charges, de plus en plus important selon un procédé de CSA usuel. Un bon compromis pour bénéficier de la contribution convective pour l'assemblage des particules de  $1\mu\text{m}$  tout en conservant une bonne sélectivité semble donc être une vitesse de  $8\mu\text{m.s}^{-1}$  qui permet d'obtenir une densité de particules déposées sur le motif de charges équivalente à la meilleure obtenue en faisant varier le temps de contact statique (Figure 4.12a). On obtient ainsi un assemblage de même densité pour une durée totale plus courte, puisque  $t_{cs}^* = 480\text{s}$  et  $t_{cd}^* = 31\text{s}$  dans le meilleur cas de la Figure 4.12a alors que  $t_{cs}^* = 0\text{s}$  et  $t_{cd}^* = 310\text{s}$  dans le cas présent avec  $v = 8\mu\text{m.s}^{-1}$ .

Finalement, les résultats obtenus par les simulations numériques corroborent les résultats expérimentaux et mettent en évidence la compensation de la mauvaise diffusion des particules de  $1\mu\text{m}$  par les flux convectifs au sein de la goutte de dispersion pour  $v < 15\mu\text{m.s}^{-1}$ . La vitesse de peignage de la goutte optimale de  $8\mu\text{m.s}^{-1}$ , pour conserver une bonne sélectivité des assemblages, a été utilisée dans la suite de ces travaux pour l'analyse des particules de  $1\mu\text{m}$ .

### IV.2.3 Influence de la concentration de la dispersion

La concentration de la dispersion est un paramètre important de l'assemblage de particules par nanoxérographie comme il a pu l'être démontré pour un développement par immersion dans le Chapitre II (Voir §II.4). Une analyse de son effet a donc été menée sur l'assemblage de particules de latex de  $1\mu\text{m}$  par NFC. Le temps de contact statique a été fixé à  $t_{cs}^* = 0$ , avec une vitesse de peignage de la goutte de dispersion à  $8\mu\text{m.s}^{-1}$  qui correspond à  $t_{cd}^* = 310\text{s}$ . La concentration a été modifiée de  $C = C_0/5 = 1,2 \times 10^8 \text{ Ps/mL}$  à  $C = 2C_0 = 1,2 \times 10^9 \text{ Ps/mL}$ . Les variations des densités de particules sur et hors motifs obtenues sont données sur la Figure 4.19a en fonction de  $C$ .



**Figure 4.19** (a) Variations des densités de particules sur et hors motifs en fonction de la concentration de la dispersion (b) Images de microscopie optique en fluorescence des assemblages numérotés sur le graphe (a) et (c) Simulation numérique de la densité des particules et de leurs trajectoires au-dessus d'un motif de charges à la concentration  $1,4 \times 10^9$  Ps/mL sans mouvement de convection. Les particules sont représentées par des points entourés de cercles délimitant leur double couche électrique. Leurs trajectoires sont représentées par les lignes blanches. L'échelle numérique de droite définit l'intensité des potentiels électriques dans le domaine numérique.

On remarque que plus la concentration augmente plus la densité de particules déposées sur les motifs de charges augmente avec une incertitude importante pour la concentration la plus élevée à cause d'une inhomogénéité des assemblages sur le substrat correspondant. La densité de particules hors motifs est nulle pour des concentrations inférieures à  $C_0 = 6 \times 10^8$  Ps/mL puis augmente, elle aussi, avec la concentration. Les images de microscopie optique en fluorescence montrées à la Figure 4.19b attestent de ce phénomène avec un motif peu reconnaissable en raison de sa faible densité en particules pour la concentration la plus faible et à l'opposé un motif très dense mais peu sélectif pour la concentration la plus importante.

Comme il a pu l'être évoqué dans le cadre d'un développement usuel par immersion (Chapitre III), en augmentant la quantité de particules dans la goutte de dispersion on augmente la probabilité de trouver des particules dans le film de solvant  $y < \kappa^{-1}$  où elles sont sensibles aux champs électriques des motifs de charges. On augmente ainsi le taux de particules déposées sur les motifs par interactions électrostatiques (cf. §IV.2.1.b).

Par ailleurs, des simulations numériques ont été réalisées en suivant le procédé détaillé dans le paragraphe IV.2.1.b pour analyser les phénomènes de diffusion dans une goutte de dispersion de forte concentration, non peignée. Une représentation de la configuration en particules obtenue à la fin de la simulation est donnée sur la Figure 4.19c pour une concentration de  $1,4 \times 10^9$  Ps/mL. On remarque que pour cette concentration élevée, les limites des doubles couches électriques des particules se recouvrent ce qui accroît la valeur du coefficient de diffusion effectif  $D$  par répulsion coulombienne interparticulaire. L'exaltation de la diffusion collective, déjà observé pour des particules chargées dans des solvants polaires,<sup>33</sup> favorise l'assemblage de particules supplémentaires. De plus la simulation numérique met en évidence le non-écranage du motif de charges par la première couche de particules déposées. Ainsi les

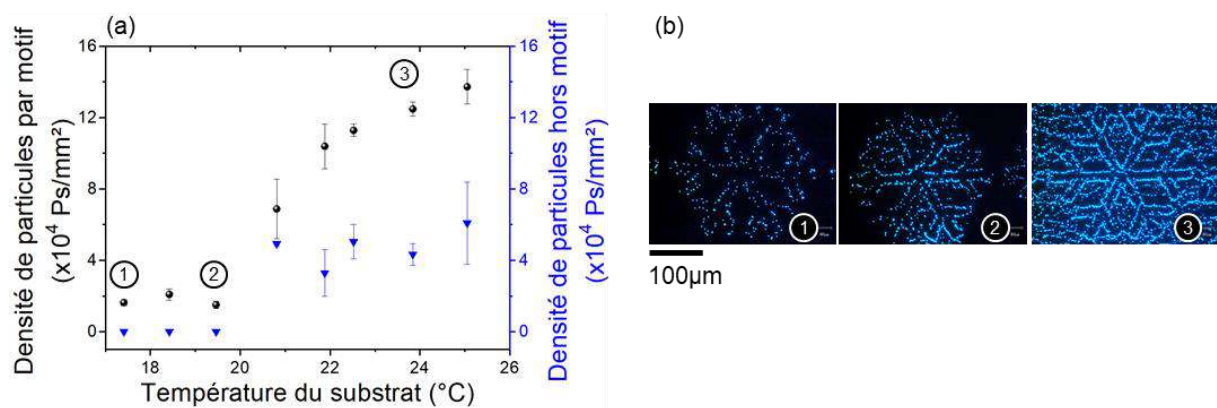
particules se situant initialement dans la zone  $y < \kappa^{-1}$  se déposent très rapidement sur le motif de charges comme expliqué précédemment mais n'écrantent pas complètement le potentiel de surface positif du motif qui génère un champ électrique suffisant pour attirer de nouvelles particules.

Les phénomènes de convection, existants pour la vitesse de peignage de la goutte choisie, deviennent également plus importants avec la concentration de la dispersion comme il a pu l'être observé dans le cas d'autoassemblages par CSA.<sup>34</sup> Ils participent donc aux dépôts des particules sur les motifs de charges mais en dehors également pour des concentrations suffisamment importantes (supérieures à  $C_0$ ).

Finalement une concentration de travail égale à  $C_0 = 6,825 \times 10^8$  Ps/mL permet de réaliser des assemblages denses et de bonnes sélectivités pour une vitesse de peignage de la goutte de dispersion de  $8 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ .

#### IV.2.4 Influence de la température du substrat

La température du substrat modifie le taux d'évaporation du solvant au sein de la goutte de dispersion et donc le mode de déplacement des particules au cours d'un assemblage par NFC. Grâce au système de régulation en température de la platine sur laquelle est déposé le substrat, il a été possible d'analyser l'effet de ce paramètre sur l'assemblage des particules de latex de  $1 \mu\text{m}$  par développement par flux convectifs. Des conditions de développement ont été fixées, soit une concentration de dispersion  $C_0$  et une vitesse de peignage de la goutte colloïdale de  $8 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Aucun temps de contact statique n'a été appliqué ce qui a donné un temps de contact total  $t_{ct}^* = t_{cd}^* = 310\text{s}$ . Les évolutions des densités de particules sur et hors motifs de charges sont données sur la Figure 4.20a. Certains assemblages sont présentés via des images de microscopie optique de fluorescence sur la Figure 4.20b.



**Figure 4.20** (a) Variation de la densité de particules sur et en dehors des motifs de charges en fonction de la température du substrat (b) Images de microscopie optique de fluorescence des assemblages numérotés sur le graphe (a).

On remarque que les densités de particules sur et hors motifs de charges évoluent de la même manière. Un plateau existe pour chacune d'entre elles pour des températures inférieures à  $20^\circ\text{C}$ , autour de  $1,75 \times 10^4$  Ps. $\text{mm}^{-2}$  pour la densité de particules sur motifs et à 0 hors motifs de charges. Ensuite, les deux densités augmentent avec la température. La densité de particules hors motif de charges reste toujours inférieure à celle sur motif, ce qui prouve que la capacité de piégeage

électrostatique des particules par les motifs de charges est conservée quelle que soit la température de la platine, assimilée ici à celle du substrat en raison de sa faible épaisseur.

L'observation *in-situ* des assemblages par microscopie optique permet de constater l'accélération des flux convectifs qui existent au sein de la goutte de dispersion pour des températures supérieures à 20°C. Ce phénomène semble être à l'origine de l'augmentation des deux densités de particules. En effet, le taux d'évaporation du solvant augmente avec la différence<sup>35</sup> de température entre le haut de la goutte, assimilée dans ce cas à la température ambiante (20°C), et le bord de la goutte, le substrat ici. Or, seul le substrat est chauffé pour les analyses présentées sur la Figure 4.20, le taux d'évaporation de solvant augmente donc avec la température du substrat ce qui provoque l'accélération des flux convectifs entraînant les particules vers le substrat. De plus, l'augmentation de la densité de particules hors motifs de charges à partir du même seuil de température que celle sur les motifs atteste que le phénomène prédominant est un déplacement par convection, générant un dépôt supplémentaire de particules sur toute la surface du substrat. D'autre part, la baisse de la viscosité du solvant et l'augmentation du coefficient de diffusion  $D_0$  des particules facilitent également leur déplacement vers la ligne triple.

Finalement, une température de travail légèrement inférieure à 20°C pour une vitesse de peignage de la goutte de  $8\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ , permet d'obtenir des assemblages de densités satisfaisantes tout en évitant la prédominance des effets de convection qui appauvrissent la sélectivité des assemblages.



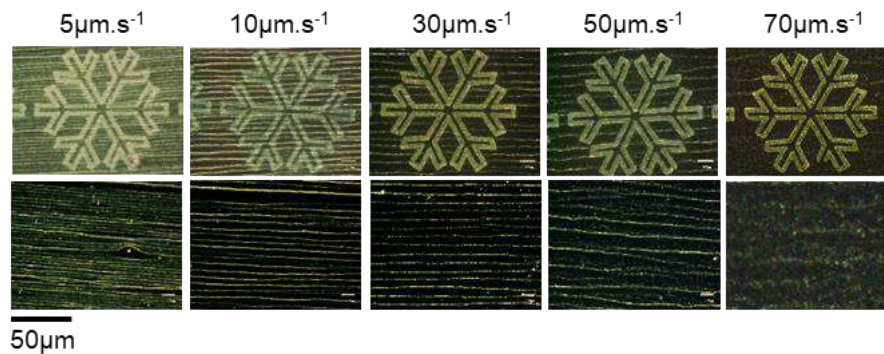
## IV.3 Effet de la taille des particules

### IV.3.1 Assemblage dirigé de particules de 100nm par NFC

Afin de comprendre l'impact de la taille des particules sur les mécanismes mis en jeu dans leur assemblage dirigé par nanoxérographie, des études ont été menées sur des particules de latex de 100nm, 500nm et 4,3 $\mu$ m qui présentent les mêmes propriétés que les particules de 1 $\mu$ m précédemment analysées comme mentionné au §IV.1.1.

Tout d'abord, des tests d'assemblages par NFC ont été menés sur les particules de 100nm de diamètre. En raison de leur faible dimension, il a été impossible d'analyser les assemblages obtenus par la méthode présentée dans le §IV.1.4.b puisque les capacités de détection de la caméra CCD utilisée sont limitées. Seules des comparaisons qualitatives ont donc été effectuées avec une concentration de travail de  $C_1 = 6,825 \times 10^{10}$  Ps/mL, qui est une concentration pouvant donner naissance à des taux de recouvrement surfacique identiques à ceux obtenus pour les particules de 1 $\mu$ m à la concentration  $C_0$ .

Des vitesses de peignage de la goutte de dispersion différentes ont été utilisées de 5 à 70 $\mu$ m.s<sup>-1</sup> avec un temps de contact statique nul  $t_{cs}^* = 0$ . Les assemblages obtenus sont présentés sur la Figure 4.21.

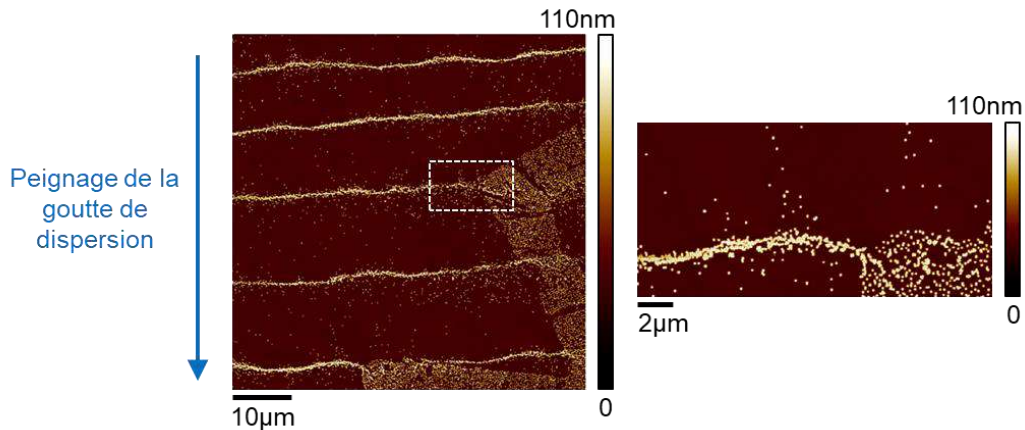


**Figure 4.21** Images de microscopie optique en champ sombre des assemblages de particules de latex de 100nm sur les motifs de charges (haut) et en dehors des motifs de charges (bas) par développement par flux convectifs en fonction de la vitesse de peignage de la goutte de dispersion.

On constate que quelle que soit la vitesse de peignage de la goutte utilisée, les assemblages de particules obtenus sur les motifs de charges positifs sont reconnaissables et denses. La vitesse de peignage de la goutte et donc le temps de contact dynamique ne semble pas influencer sur la densité des assemblages de particules de 100nm au contraire de ce qui a pu être observé pour les particules de 1 $\mu$ m.

D'autre part, on remarque sur la Figure 4.21 que des lignes de particules de 100nm se déposent sur l'ensemble du substrat, en dehors des motifs de charges, avec une distance de séparation périodique dépendante de la vitesse de peignage de la goutte utilisée : plus la vitesse est lente plus les lignes sont rapprochées. Des analyses par topographie AFM présentées à la Figure 4.22 montrent que les lignes de particules sont déposées en dehors des motifs en forme de flocons, sans qu'il n'y ait de superposition.



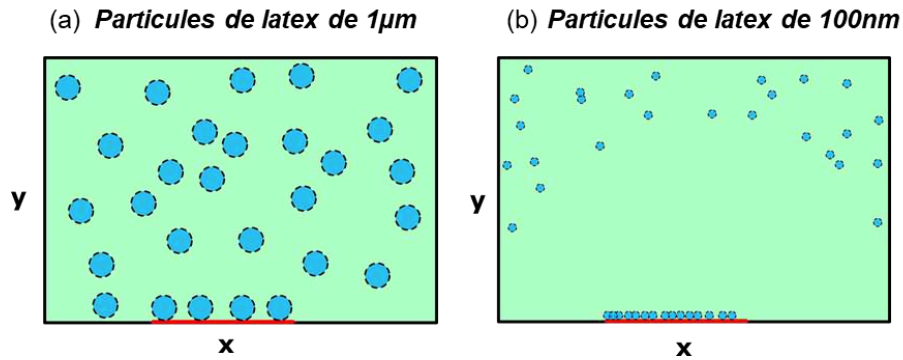


**Figure 4.22** Images de topographie par AFM d'une partie d'un assemblage de particules de latex de 100nm obtenu par développement par flux convectifs avec une vitesse de peignage de la goutte à  $10\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . La direction du peignage de la goutte de dispersion est représentée par une flèche bleue.

La présence des lignes de particules hors motifs seulement prouve qu'elles ne se sont pas formées à la suite d'un phénomène de CSA topographique par ancrage sur les assemblages électrostatiques de particules, mais plutôt qu'elles résultent d'un procédé de dépôt par CSA classique qui donne naissance dans ces conditions de concentration et de vitesses à un phénomène d'adhérence-glissement (stick and slip).<sup>13,18,36</sup> Ce phénomène se produit lorsque la ligne triple reste accrochée localement sur des particules déjà déposées pour une courte durée puis se décroche de manière cyclique. Il s'agit d'une situation intermédiaire entre la formation d'un film continu de particules et la formation d'anneaux concentriques par évaporation naturelle d'une goutte de dispersion.<sup>37</sup> Des lignes parallèles au déplacement du ménisque se forment avec un espacement dépendant de la concentration, de la vitesse de peignage de la goutte et des conditions environnementales (température, humidité).

Finalement, la contribution des flux convectifs génère un dépôt de particules indépendant de la présence des motifs de charges, qui évolue en fonction de la vitesse de peignage de la goutte. Les assemblages en forme de flocon obtenus semblent donc résulter d'un mode de déplacement entièrement diffusif de la part des particules de 100nm. Cette contribution diffusive étant elle indépendante de  $v$ . Ces résultats sont complètement différents de ce qui ont été mis en évidence pour les particules de  $1\mu\text{m}$ .

Le mode de diffusion des particules semble ici encore être le paramètre clé qui explique la différence constatée entre les deux tailles de particules. En effet, en ne considérant que le déplacement des particules dû à de la diffusion Brownienne, sachant que  $D_0$  est inversement proportionnel à la taille des particules, on en déduit que pour une distance de déplacement caractéristique sur un temps  $t$  donnée par  $\sqrt{D_0 t}$ , les particules de latex de 100nm auront la capacité de se déplacer sur une distance trois fois plus grande que les particules de  $1\mu\text{m}$ . Une représentation schématique de la différence de capacité de diffusion entre les particules de 100nm et de  $1\mu\text{m}$  est donnée à la Figure 4.23.



**Figure 4.23** Représentation schématique de la capacité de diffusion brownienne de particules de latex de (a) 1µm et (b) 100nm pour un temps donné  $t$ .

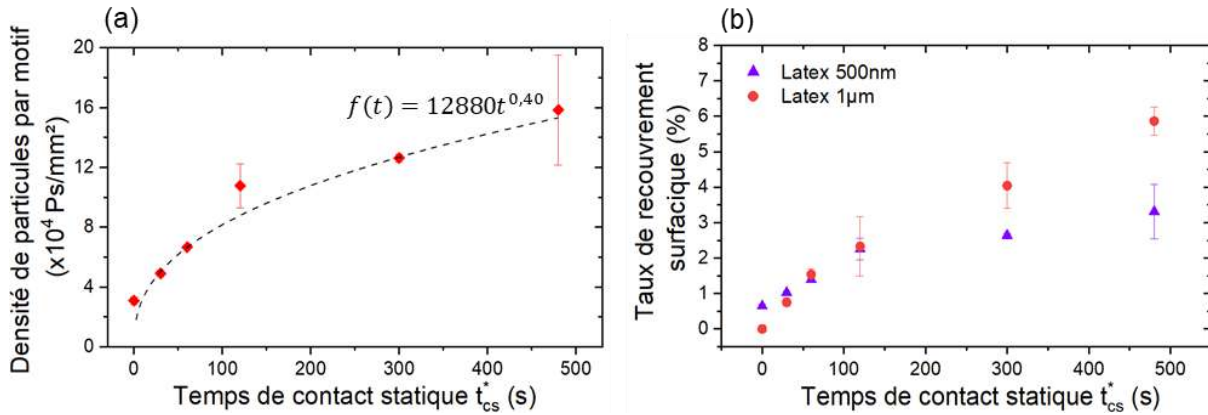
Ainsi, pour deux dispersions colloïdales de mêmes concentrations, les particules les plus petites auront la capacité de se rapprocher des motifs de charges par diffusion Brownienne beaucoup plus rapidement que les particules de 1µm, ce qui facilite leur assemblage. Le temps de contact statique devient donc limitant pour assembler des particules dont le diamètre est supérieur à 100nm, au moins, en raison de leur faible capacité de diffusion dans la dispersion. Par conséquent, l'exploitation des flux convectifs pour exalter le dépôt de particules n'est pas nécessaire pour des particules de 100nm mais devient intéressant pour l'assemblage de particules de 1µm.

Finalement, la taille des particules joue donc un rôle essentiel dans le procédé d'assemblage dirigé par nanoxérographie, puisqu'elle affecte directement les capacités de diffusion Brownienne et collective des particules qui constituent les paramètres limitants dans leur déplacement vers les motifs de charges.

On remarque enfin que le développement par flux convectifs permet de s'abstenir de l'étape de lavage dans un bain d'eau déionisée habituellement utilisée pour un développement par immersion avec les particules de 100nm. Les phénomènes d'agrégation observés dans le §IV.1.3.a sont parés grâce au contrôle du front de solvant d'évaporation puisque la concentration en particules devient homogène au niveau de la ligne triple, linéaire. En utilisant une vitesse de peignage de la goutte suffisamment importante ( $v > 70\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) pour ne pas déposer de lignes de particules par phénomène d'adhérence-glisement, on peut former des assemblages denses, sélectifs, sans agrégats en une seule étape de développement.

### IV.3.2 Assemblage dirigé de particules de 500nm par NFC

Les particules de latex de 500nm ont été analysées à la suite des particules de 100nm afin de comparer leur comportement d'assemblage par développement par flux convectifs avec les particules de latex de 1µm. Des assemblages ont été réalisés en faisant varier le temps de contact statique de 0 à 480s. La concentration de la dispersion a été fixée à  $C_2 = 2,73 \times 10^9$  Ps/mL, même « concentration surfacique » que les particules de 1µm avec une régulation de la température de la platine à 20°C et une vitesse de peignage de la goutte de dispersion de  $80\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . La Figure 4.24a présente la variation de la densité de particules de 500nm en fonction du temps de contact statique. Le programme d'analyse utilisé pour déterminer le nombre de particules par motif de charges a été adapté de même que les conditions d'imagerie optique afin de pouvoir analyser des particules à la limite des capacités de détection de la caméra CCD utilisée.



**Figure 4.24** (a) Variation de la densité de particules de 500nm par motif de charges en fonction du temps de contact statique (b) Variation du taux de recouvrement surfacique des motifs de charges par des particules de latex de 1µm ou de 500nm en fonction du temps de contact statique.

On observe une croissance de la densité de particules déposées sur les motifs de charges en fonction du temps de contact statique très similaire à celle observée pour les particules de latex de 1µm avec un motif très peu dense pour un temps de contact statique nul et un motif cinq fois plus dense pour  $t_{cs}^* = 480s$ .

Une courbe de tendance de la forme  $(t) = At^b$  avec  $A = 12880 \pm 716 Ps.mm^{-2}.s^{-1}$  et  $b = 0,40 \pm 0,01$  a permis d'ajuster la croissance de la densité de particules de 500nm en fonction de  $t_{cs}^*$ . Tout comme pour les particules de 1µm, cette courbe a une allure proche d'une fonction  $\sim \sqrt{t}$  qui est caractéristique d'un mode de déplacement par diffusion.

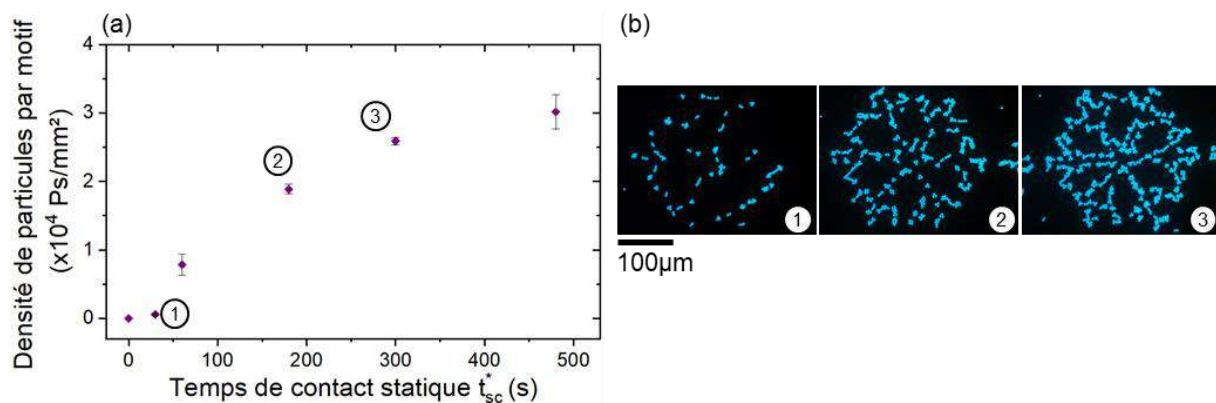
Il semble donc que les particules de latex de 500nm aient un mode de déplacement jusqu'à la zone où elles sont sensibles aux motifs de charges similaire à celui des particules de 1µm. La Figure 4.24b présente le taux de recouvrement surfacique, défini comme la surface occupée par les particules assemblées sur la surface totale d'un motif de charges en forme de flocon, des particules de 1µm et de celles de 500nm en fonction du temps de contact statique pour des conditions de travail identiques. On remarque que le taux de recouvrement des particules de 500nm est plus important que celui des particules de 1µm pour  $t_{cs}^* < 60s$  puis que la tendance s'inverse pour des temps de contact statiques plus longs.

Cette tendance peut s'expliquer par les capacités de diffusion différentes de ces particules de tailles distinctes. La capacité de diffusion Brownienne des particules de 500nm est légèrement plus importante que celle des particules de 1µm, en raison de leur dimension deux fois plus petite, ce qui leur permet de parcourir une distance plus grande pour un temps  $t$  donné. En revanche, les phénomènes de diffusion collective sont probablement moins prononcés pour ces particules deux fois plus petites, puisque le volume d'espace qu'elles occupent est plus faible, ce qui est moins favorable à des recouvrements de leurs doubles couches électriques et donc abaisse leur coefficient de diffusion collective. Il est donc possible que la meilleure diffusion brownienne des particules de 500nm favorise leur assemblage aux temps de contacts statiques courts mais que leur moins bonne diffusion collective à des temps plus longs engendre des densités de particules par motifs moins importantes que pour les particules de 1µm.

Finalement, les particules de 500nm présentent un comportement d'assemblage très proche de celui des particules de 1µm.

### IV.3.3 Assemblage dirigé de particules de 4,3 $\mu\text{m}$ par NFC

Une étude de l'assemblage dirigé par flux convectifs de particules de latex de 4,3 $\mu\text{m}$  de diamètre a été menée pour comparaison avec l'assemblage des particules de 1 $\mu\text{m}$  et pour identifier la limite haute en taille de particules qu'il est possible d'assembler par NFC. La concentration de la suspension colloïdale a été fixée à  $C_3 = 4,99 \times 10^8$  Ps/mL, une « concentration surfacique » identique à celle utilisée pour les particules de 1 $\mu\text{m}$ . Le temps de contact statique a été varié de 0 à 300s pour une température du substrat fixée à 20°C et une vitesse de peignage de la goutte de dispersion de 80 $\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Les assemblages obtenus ont été caractérisés en comptant directement les particules déposées sur les motifs de charges. Leur dimension permettant de facilement les identifier par microscopie optique en champ clair. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 4.25.

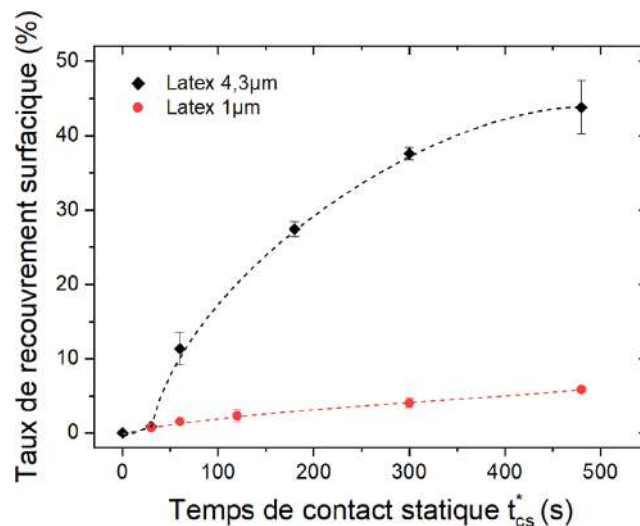


**Figure 4.25** (a) Courbe de variation de la densité de particules de 4,3 $\mu\text{m}$  assemblées par motif de charges en fonction du temps de contact statique à la suite d'un développement par flux convectifs. (b) Images de microscopie optique de fluorescence des assemblages repérés sur le graphe (a).

On constate tout d'abord que l'assemblage de particules de 4,3 $\mu\text{m}$  de diamètre est possible avec une bonne densité et une bonne sélectivité pour des temps de contact statique  $t_{cs}^* > 60\text{s}$ . Ce résultat permet d'élargir encore le champ des possibilités pour l'assemblage de particules par nanoxérographie en utilisant le développement par flux convectifs. La gamme de particules de latex chargées négativement que l'on peut assembler de manière dirigée inclue maintenant des particules dont le diamètre est quarante fois plus grand que ce qu'il était possible de faire jusqu'à présent. On peut supposer que la méthode peut être généralisée à des particules chargées dans des solvants de polarités proches de celle de l'IPA.

Il est en revanche important de mentionner que le contrôle du front de solvant est limité dans le cas des particules de 4,3 $\mu\text{m}$ . En effet, une fois que quelques particules sont déposées sur les motifs de charges, leur capacité d'accroche du front de solvant est tellement importante que peu importe la vitesse de peignage de la goutte de dispersion, le film fin de solvant qui se forme par étirement de la goutte reste accroché aux particules en surface et s'évapore naturellement sans former de front de solvant linéaire. La courbe de variation présentée sur la Figure 4.25a est obtenue sans phénomène de flux convectifs comme vérifié par observations *in-situ* mais n'est pas rigoureusement comparable aux expériences menées précédemment pour les particules de diamètres plus petits.

L'allure de la courbe est tout de même qualitativement similaire à celle obtenue précédemment pour les particules de 500nm et de 1µm de diamètre, proche d'une fonction  $\sim \sqrt{t}$ . On peut donc supposer, que les phénomènes de diffusions Brownienne et collective sont là encore majoritaires dans le déplacement des particules de 4,3µm de diamètre jusqu'aux motifs de charges. En revanche, une contribution non négligeable des effets de sédimentation est à prendre en compte dans l'assemblage de ces particules. En effet, la vitesse de sédimentation d'une particule est proportionnelle au carré de son rayon<sup>38</sup> et donc seize fois plus importante pour celle de 4,3µm de diamètre ( $v_{sed}(4.3\mu m) = 1,31\mu m.s^{-1}$ ) que pour celle de 1µm ( $v_{sed}(1\mu m) = 0,071\mu m.s^{-1}$ ), les deux types de particules présentant la même densité et étant dispersés dans le même solvant. Ainsi, la différence importante de taux de recouvrement surfacique (surface recouverte par les particules / surface d'un motif de charges en forme de flocon) entre les particules de 4,3µm et celle de 1µm, qui est présentée sur la Figure 4.26, est probablement due à une sédimentation des particules de 4,3µm.



**Figure 4.26** Variation du taux de recouvrement surfacique des motifs de charges par des particules de latex de 1µm ou de 4,3µm en fonction du temps de contact statique.

Pour des temps de contact statiques de moins de 60s, les taux de recouvrement surfaciques sont comparables, les particules de 4,3µm ont ensuite une capacité d'assemblage sur les motifs de charges beaucoup plus importante que les particules de 1µm. Leur vitesse de sédimentation leur permet en effet de parcourir une distance de 100µm en 76s seulement contre 1408s pour les particules de 1µm. La faible capacité de diffusion des particules de 4,3µm est donc largement compensée par leur sédimentation au contraire des particules de 1µm. Ainsi, il ne semble pas nécessaire d'exploiter les flux convectifs pour augmenter la densité d'assemblage des particules de 4,3µm, un temps de contact statique de plusieurs minutes suffit à obtenir des assemblages de fortes densités et de bonnes sélectivités puisque les flux convectifs non présents ne génèrent pas de dépôts de particules hors motifs de charges.

D'autre part, l'influence de la vitesse de peignage de la goutte de dispersion est difficile à caractériser pour ces particules de grande dimension en raison de la perte de contrôle du front de solvant par accrochage sur les particules déjà déposées sur la surface du substrat, comme mentionné en amont. Des tests à temps de contact statique nul, ont cependant permis de déterminer une vitesse critique de  $5\mu m.s^{-1}$  dans les conditions de travail choisies, pour laquelle les phénomènes de convection combinés à ceux de sédimentation engendrent le dépôt d'un film

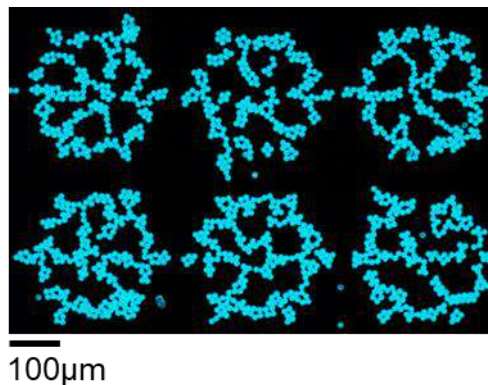


monocouche quasi continu de particules sur le substrat. Il est donc nécessaire de travailler à des vitesses de peignage de la goutte plus importantes. Aucun arrachement de particules n'a été constaté par observations *in-situ* des assemblages même pour des vitesses de  $80\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ , cependant l'évaporation du film de solvant dans les zones chargées entraîne un roulement des particules à la surface du substrat quelle que soit la vitesse de peignage de goutte choisie. Ce roulement de particules provoque leur réagencement à la surface et parfois leur déplacement en dehors des motifs de charges, ce qui peut finalement amoindrir la densité de particules assemblées. Ce phénomène au cours de l'évaporation du solvant est dû à des effets d'entrainements hydrodynamiques forts sur les particules de  $4,3\mu\text{m}$  et à des interactions capillaires particules-particules et particules-solvant importantes. L'utilisation d'un temps de contact statique de plusieurs dizaines de secondes permet de densifier les assemblages ce qui limite le roulement des particules au passage du ménisque grâce à leur stabilisation par la présence des autres particules qui les entourent.

#### IV.3.4 Assemblages dirigés de particules de $10\mu\text{m}$ par NFC

Des tests d'assemblage par NFC ont également été menés sur des particules de latex de  $10\mu\text{m}$  de diamètre à une concentration  $C_4 = 6,825 \times 10^6 \text{ Ps}\cdot\text{mL}^{-1}$  identique à la concentration surfacique utilisée pour les particules de  $1\mu\text{m}$  de diamètre. La température du substrat a été fixée à  $20^\circ\text{C}$ . En comparaison des assemblages réalisés avec des particules de  $1\mu\text{m}$ , les conditions de travail sont ici relativement restreintes.

En effet, pour des temps de contact statique non nuls, les assemblages visibles par microscopie optique *in-situ* semblent se faire détruire par des flux convectifs en forme de rouleaux, contenant des particules dispersées, qui sont présents au-dessus des motifs de charges. Par ailleurs, à  $t_{cs}^* = 0$ , l'intervalle de travail possible en vitesses de peignage de la goutte de suspension colloïdale semble limité puisque des vitesses de moins de  $10\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  entraînent la formation d'un film monocouche de particules mais aucun assemblage ne se forme pour des vitesses  $v$  de plus de  $20\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Il a été possible de former des assemblages pour une vitesse de peignage de la goutte de  $15\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  et un temps de contact statique nul comme montré sur la Figure 4.27.

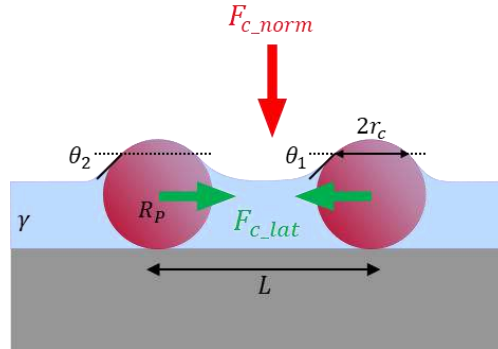


**Figure 4.27** Image de microscopie optique en fluorescence d'un assemblage de particules de latex de  $10\mu\text{m}$  obtenu par NFC sur des motifs de charges en forme de flocon de  $280\mu\text{m}$  de long.

La résolution des assemblages n'est pas optimale et leur reproductibilité sur toute la surface du substrat chargé n'est pas garantie. Ceci s'explique par un roulement important des particules



déposées à la surface du substrat lors du passage du ménisque, phénomène visible par microscopie optique *in-situ*. Il semble que les forces capillaires normales à la surface du substrat,  $F_{c\_norm}$ , et latérales entre les particules voisines,<sup>39</sup>  $F_{c\_lat}$ , soient très intenses pour ces particules de grandes dimensions. Ces forces capillaires sont représentées schématiquement sur la Figure 4.28 pour deux particules de rayon identique  $R_p$ .



**Figure 4.28** Représentation schématique des forces capillaires normales  $F_{c\_norm}$  et des forces capillaires d'immersion latérales  $F_{c\_lat}$  entre deux nanoparticules de même diamètre  $R_p$  séparées par la distance  $L$ .

Elles peuvent être exprimées comme suit :<sup>20</sup>

$$F_{c\_norm} = -2\pi\gamma R_p (\cos \theta_1 + \cos \theta_2) \quad \text{Equation 4.18}$$

$$F_{c\_lat} = \frac{-2\pi\gamma r_c^2 (\sin^2 \theta_1)}{L} \quad \text{Equation 4.19}$$

Avec  $\gamma$  la tension superficielle du solvant,  $\theta_1$  et  $\theta_2$  les angles caractéristiques de déformation du liquide représentés sur la Figure 4.28,  $r_c$  le rayon de la ligne de contact du solvant à la surface des nanoparticules tel que  $r_c \ll R_p$ , et  $L$  la distance de séparation centre à centre des particules.

On constate que les forces capillaires normale et latérales varient, respectivement, linéairement et au carré de la taille des particules en interaction. On comprend ainsi pourquoi les particules de  $10\mu\text{m}$  sont beaucoup plus sensibles à ces forces de capillarité que les particules de  $1\mu\text{m}$  de diamètre. La prédominance des forces capillaires pour les particules de  $10\mu\text{m}$  les pousse à rouler sur la surface du substrat, même dans les zones chargées, ce qui appauvrit la densité et la sélectivité des assemblages formés.

Par ailleurs, les branches des flocons, initialement choisis comme motifs de charges pour analyser en détails les particules de  $1\mu\text{m}$ , sont de  $10\mu\text{m}$  soit de la même dimension que le diamètre des particules étudiées dans ce paragraphe. Il en résulte qu'un faible roulement suffit pour que les particules assemblées se trouvent en dehors des motifs de charges.

L'assemblage de particules de  $10\mu\text{m}$  par NFC est donc possible ce qui permet d'élargir d'un facteur cent la gamme de tailles de particules que l'on peut assembler par nanoxérographie. Des optimisations sont à apporter en revanche pour pallier la prédominance des forces capillaires vis-à-vis des forces électrostatiques. Il paraît notamment judicieux d'utiliser des motifs de

charges de dimensions beaucoup plus importantes que celles des flocons pour limiter la baisse de densité par roulement des particules en dehors des motifs. Les timbres en PDMS ne permettant pas de créer des motifs adaptés (voir §II.3.2), il pourrait être intéressant de se tourner vers des timbres à base de Copolymère Cyclo-Oléfine (COC, Topas 8007) développés pendant les travaux de doctorat de David Poirot et actuellement en cours de caractérisations dans l'équipe. Une étude de l'effet du potentiel de surface des motifs de charges pourrait également permettre de déterminer le potentiel minimal nécessaire pour ancrer suffisamment les particules sur le motif de charges et éviter leur roulement par capillarité.

## IV.4 Conclusions

L'assemblage par nanoxérographie de particules modèles de latex de 100nm, 500nm, 1 $\mu$ m, 4,3 $\mu$ m et 10 $\mu$ m en milieu polaire a été analysé dans ce chapitre d'un point de vue expérimental et théorique. Ce travail a été accompli en collaboration avec Yannick Hallez, enseignant-chercheur du *Laboratoire de Génie Chimique* qui a modélisé le déplacement des particules et leurs interactions avec les motifs de charges au cours d'un assemblage.

Une nouvelle méthode de développement par flux convectifs a été implémentée afin de parfaitement maîtriser la phase d'évaporation du solvant de dispersion. Cette phase s'est en effet avérée critique et destructrice dans l'assemblage de particules de plus de 500nm de diamètre via le procédé de développement usuel par immersion. Le procédé développé, appelé nanoxérographie par flux convectifs (NFC), consiste à déposer une goutte d'une dizaine microlitres de la dispersion colloïdale étudiée entre le substrat chargé, lui-même positionné sur une platine à température régulée, et une lame de verre fixe. Après écoulement d'un temps d'attente  $t_{cs}^*$  défini comme le temps de contact statique, le substrat est mis en mouvement de translation sous la lame de verre à une vitesse  $v$  variable de 2 à 100 $\mu$ m.s<sup>-1</sup>. Les motifs de charges se trouvent en contact avec la dispersion pour un temps de contact dynamique  $t_{cd}^*$  dépendant de  $v$ . L'injection de charges par e- $\mu$ CP a été choisie afin de disposer d'un réseau de motifs de charges de grandes dimensions, rendant les futurs assemblages observables par microscopie optique et présentant de meilleures rétentions de charges que les motifs créés par AFM.

Le couplage des simulations numériques et des expériences a mis en évidence le rôle majeur du temps de contact statique dans l'assemblage de particules de grandes dimensions. Il a par la suite été prouvé que le mode de déplacement majoritaire des particules micrométriques est un mode diffusif. Il est donc nécessaire de leur laisser suffisamment de temps pour atteindre la zone où elles ressentent l'attraction des motifs de charges (assemblage de particules de 1 $\mu$ m dense pour  $t_{cs}^* = 300$ s), tout en s'assurant que le front d'évaporation du solvant est linéaire. D'autre part, il a été montré par les deux approches théoriques et expérimentales que la faible capacité de diffusion des particules micrométriques peut être compensée via les flux convectifs qui s'établissent au sein de la goutte de dispersion au cours de son peignage. L'utilisation de vitesses de peignage de la goutte inférieures à 15 $\mu$ m.s<sup>-1</sup>, identifiée comme la vitesse seuil pour des particules de 1 $\mu$ m, permet d'augmenter la densité de particules déposées sur les motifs de charges. Elles sont en effet entraînées par les flux convectifs vers la surface du substrat, phénomène qui a été dénommé comme « constructif » pour l'assemblage. Il a en revanche été établi que pour des vitesses supérieures à la vitesse seuil, le déplacement latéral du ménisque prédomine sur les flux convectifs et entraîne les particules loin des motifs de charges. Une vitesse de travail optimale de 8 $\mu$ m.s<sup>-1</sup> a été déterminée pour obtenir des assemblages sélectifs de particules de 1 $\mu$ m, densifiés par les flux convectifs.

Par ailleurs, l'établissement des flux convectifs entraînant les particules dépend des paramètres de concentration de la dispersion colloïdale et de la température du substrat. Il a été montré qu'une augmentation de l'un de ces deux paramètres s'associe à une augmentation du dépôt de particules micrométriques sur et en dehors des motifs de charges, par augmentation du coefficient de diffusion collective dans le premier cas et accélération des flux convectifs dans

le second. Une concentration et une température de travail ont été ajustées à  $C_0 = 6,825 \times 10^8$  Ps/mL et  $T_0 = 20^\circ\text{C}$  pour les particules de  $1\mu\text{m}$ .

Le procédé de NFC a par la suite été appliqué à des particules modèles de différentes dimensions : 100nm, 500nm,  $4,3\mu\text{m}$  et  $10\mu\text{m}$ . Il a été démontré que les particules de 100nm qui se situent dans la gamme de tailles usuelles d'assemblages par nanoxérographie sont capables de se déposer sur les motifs de charges en quelques secondes seulement. Leur capacité de diffusion brownienne leur permet de se déplacer sur des distances trois fois plus grandes que des particules de  $1\mu\text{m}$  sur le même intervalle de temps. Il a ainsi été établi que leur assemblage reste uniforme quels que soient les temps de contact statique et dynamique choisis. Le coefficient de diffusion de Stokes-Einstein des particules est seulement dépendant de leur dimension. Ceci explique qu'il soit possible d'assembler des particules de dimensions inférieures à 500nm qui possèdent des compositions et morphologies très variées par nanoxérographie. En revanche, dès que cette limite en taille est dépassée, les capacités de diffusion des particules deviennent limitantes via le procédé de développement par immersion. Les particules de 500nm ont montré un comportement similaire à celui des particules de  $1\mu\text{m}$ . Les particules de  $4,3\mu\text{m}$  ont pu être assemblées de manière dense et sélective par NFC, ce qui élargit d'un facteur quarante la gamme de tailles de particules qui s'assemblent par nanoxérographie. Cette avancée majeure a par ailleurs mis en évidence des phénomènes de sédimentation en plus du mode de déplacement majoritairement diffusif de ces particules de plusieurs micromètres de diamètre. La sédimentation aide dans ce cas à compenser la mauvaise diffusion des particules au même titre que les flux convectifs dans le cas de faibles vitesses de peignage de la goutte de suspension colloïdale pour les particules de  $1\mu\text{m}$ . Une perte de reproductibilité a en revanche été constatée pour des temps de contact statique de plus de 300s à cause de la sédimentation trop importante des particules dans ce cas. Enfin, des conditions de travail spécifiques ont été identifiées pour assembler des particules de latex de  $10\mu\text{m}$  de diamètre par NFC. La sédimentation de telles particules semble être un moteur dans leur assemblage, en revanche la prédominance des forces capillaires normales et latérales au passage du ménisque appauvrit la résolution des assemblages. Des optimisations doivent être apportées au niveau des dimensions et probablement des potentiels de surface des motifs de charges utilisés, mais ce dernier résultat nous a permis de fortement agrandir le champ des possibles pour l'assemblage de particules par nanoxérographie. Une gamme de tailles de particules cent fois plus grandes qu'avant la réalisation de ces travaux est désormais accessible.

Pour conclure, l'utilisation de la méthode d'injections de charges par e- $\mu$ CP et la mise en place d'un nouveau protocole de développement via la méthode NFC ont permis de lever un verrou technologique de la technique de nanoxérographie en élargissant sensiblement la gamme de tailles ( $\times 100$ ) des particules qu'elle permet d'assembler. La versatilité de la technique de nanoxérographie concerne désormais la composition, la morphologie mais aussi la taille des nanoparticules que l'on peut assembler.

L'ensemble de ces travaux a fait l'objet d'une publication soumise dans la revue *The Journal of Physical Chemistry Letters*. Par ailleurs, l'optimisation de nouveaux timbres en COC pour l'injection de charges par e- $\mu$ CP devrait ouvrir la voie à de nombreuses perspectives d'applications.

## IV.5 Références

1. Seemann, L. Electrostatic field-directed assembly of particles and molecules from polar solution. (ETH ZURICH, 2009).
2. Tzeng, S.-D., Lin, K.-J., Hu, J.-C., Chen, L.-J. & Gwo, S. Templated Self-Assembly of Colloidal Nanoparticles Controlled by Electrostatic Nanopatterning on a Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si Electret. *Adv. Mater.* **18**, 1147–1151 (2006).
3. Naujoks, N. & Stemmer, A. Micro- and nanoxerography in liquids – controlling pattern definition. *Microelectron. Eng.* **78–79**, 331–337 (2005).
4. Seemann, L., Stemmer, A. & Naujoks, N. Local Surface Charges Direct the Deposition of Carbon Nanotubes and Fullerenes into Nanoscale Patterns. *Nano Lett.* **7**, 3007–3012 (2007).
5. Moutet, P. *et al.* Directed Assembly of Single Colloidal Gold Nanowires by AFM Nanoxerography. *Langmuir* **31**, 4106–4112 (2015).
6. Fudouzi, H., Kobayashi, M. & Shinya, N. Assembly of Microsized Colloidal Particles on Electrostatic Regions Patterned through Ion Beam Irradiation. *Langmuir* **18**, 7648–7652 (2002).
7. Barry, C. R., Steward, M. G., Lwin, N. Z. & Jacobs, H. O. Printing nanoparticles from the liquid and gas phases using nanoxerography. *Nanotechnology* **14**, 1057–1063 (2003).
8. Palleau, E., Sangeetha, N. M. & Rossier, L. Quantification of the electrostatic forces involved in the directed assembly of colloidal nanoparticles by AFM nanoxerography. *Nanotechnology* **22**, 325603 (2011).
9. Moutet, P., Deram, P., Sangeetha, N. M. & Rossier, L. Dynamics of Dielectrophoretic-Force-Directed Assembly of NaYF<sub>4</sub> Colloidal Nanocrystals into Tunable Multilayered Micropatterns. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 2988–2993 (2014).

10. Fluoresbrite®. Fluoresbrite® YG Microspheres 0.10µm. *Polyscience, Inc* Available at: <http://www.polysciences.com/default/catalog/product/view/id/43683/s/fluoresbrite-yg-microspheres-010m/category/282/>. (Accessed: 16th April 2018)
11. *Fluoresbrite® Microparticles*. 2 (Polyscience, Inc, 2016).
12. Sanders, R. W., Porter, K. G., Bennett, S. J. & DeBiase, A. E. Seasonal patterns of bacterivory by flagellates, ciliates, rotifers, and cladocerans in a freshwater planktonic community. *Limnol. Oceanogr.* **34**, 673–687 (1989).
13. Farcau, C., Moreira, H., Viallet, B., Grisolia, J. & Ressler, L. Tunable Conductive Nanoparticle Wire Arrays Fabricated by Convective Self-Assembly on Nonpatterned Substrates. *ACS Nano* **4**, 7275–7282 (2010).
14. Malaquin, L., Kraus, T., Schmid, H., Delamarche, E. & Wolf, H. Controlled Particle Placement through Convective and Capillary Assembly. *Langmuir* **23**, 11513–11521 (2007).
15. Prevo, B. G., Kuncicky, D. M. & Velev, O. D. Engineered deposition of coatings from nano- and micro-particles: A brief review of convective assembly at high volume fraction. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **311**, 2–10 (2007).
16. Born, P., Munoz, A., Cavalius, C. & Kraus, T. Crystallization Mechanisms in Convective Particle Assembly. *Langmuir* **28**, 8300–8308 (2012).
17. Kumnorkaew, P. & Gilchrist, J. F. Effect of Nanoparticle Concentration on the Convective Deposition of Binary Suspensions. *Langmuir* **25**, 6070–6075 (2009).
18. Lawrence, J. *et al.* Highly Conductive Ribbons Prepared by Stick–Slip Assembly of Organosoluble Gold Nanoparticles. *ACS Nano* **8**, 1173–1179 (2014).
19. Doumenc, F., Salmon, J.-B. & Guerrier, B. Modeling Flow Coating of Colloidal Dispersions in the Evaporative Regime: Prediction of Deposit Thickness. *Langmuir* **32**, 13657–13668 (2016).



20. Li, Q., Jonas, U., Zhao, X. S. & Kappl, M. The forces at work in colloidal self-assembly: a review on fundamental interactions between colloidal particles. *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* **3**, 255–268 (2008).
21. Fernandes, M. X. & de la Torre, J. G. Brownian Dynamics Simulation of Rigid Particles of Arbitrary Shape in External Fields. *Biophys. J.* **83**, 3039–3048 (2002).
22. Bozic, A. L. & Podgornik, R. Symmetry effects in electrostatic interactions between two arbitrarily charged spherical shells in the Debye-Hückel approximation. *J. Chem. Phys.* **138**, 074902 (2013).
23. Hallett, J. E., Gillespie, D. A. J., Richardson, R. M. & Bartlett, P. Charge regulation of nonpolar colloids. *Soft Matter* **14**, 331–343 (2018).
24. Ohshima, H. Electrophoretic Mobility of Spherical Colloidal Particles in Concentrated Suspensions. *J. Colloid Interface Sci.* **188**, 481–485 (1997).
25. Russel, W. B., Saville, D. A. & Schowalter, W. R. *Colloidal Dispersions*. (Cambridge University Press, 1989).
26. Hallez, Y., Diatta, J. & Meireles, M. Quantitative Assessment of the Accuracy of the Poisson–Boltzmann Cell Model for Salty Suspensions. *Langmuir* **30**, 6721–6729 (2014).
27. Hallez, Y. & Meireles, M. Modeling the Electrostatics of Hollow Shell Suspensions: Ion Distribution, Pair Interactions, and Many-Body Effects. *Langmuir* **32**, 10430–10444 (2016).
28. Bell, G. M., Levine, S. & McCartney, L. N. Approximate methods of determining the double-layer free energy of interaction between two charged colloidal spheres. *J. Colloid Interface Sci.* **33**, 335–359 (1970).
29. Morris, S., Sellier, M. & Behadili, A. R. A. Comparison of Lubrication Approximation and Navier-Stokes Solutions for Dam-Break Flows in Thin Films. 17

30. Goehring, L., Clegg, W. J. & Routh, A. F. Solidification and Ordering during Directional Drying of a Colloidal Dispersion. *Langmuir* **26**, 9269–9275 (2010).
31. Flauraud, V. *et al.* Nanoscale topographical control of capillary assembly of nanoparticles. *Nat. Nanotechnol.* **12**, 73–80 (2016).
32. Liberman, V. *et al.* A Nanoparticle Convective Directed Assembly Process for the Fabrication of Periodic Surface Enhanced Raman Spectroscopy Substrates. *Adv. Mater.* **22**, 4298–4302 (2010).
33. Noguera-Marín, D., Moraila-Martínez, C. L., Cabrerizo-Vílchez, M. & Rodríguez-Valverde, M. A. Impact of the collective diffusion of charged nanoparticles in the convective/capillary deposition directed by receding contact lines. *Eur. Phys. J. E* **39**, (2016).
34. Fustin, C.-A., Glasser, G., Spiess, H. W. & Jonas, U. Parameters Influencing the Templated Growth of Colloidal Crystals on Chemically Patterned Surfaces. *Langmuir* **20**, 9114–9123 (2004).
35. Bhardwaj, R., Longtin, J. P. & Attinger, D. Interfacial temperature measurements, high-speed visualization and finite-element simulations of droplet impact and evaporation on a solid surface. *Int. J. Heat Mass Transf.* **53**, 3733–3744 (2010).
36. Kim, H. S. Macroscopic Patterning via Dynamic Self-assembly and Wrinkling Instability. (University of Massachusetts Amherst, 2012).
37. Wang, X. *et al.* Transparent arrays of silver nanowire rings driven by evaporation of sessile droplets. *J. Phys. Appl. Phys.* **50**, 455302 (2017).
38. Di Meglio, J.-M. D. Colloïdes et nanosciences. *Tech. Ing.* 19 (2007).
39. Kralchevsky, P. A. & Denkov, N. D. Capillary forces and structuring in layers of colloid particles. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **6**, 383–401 (2001).

## Chapitre V : Assemblage dirigé de colloïdes mous par nanoxérographie

---

<b>V.1 Assemblages de colloïdes mous.....</b>	<b>199</b>
V.1.1 Choix des colloïdes : les nanogels.....	199
<i>V.1.1.a Synthèse chimique des nanogels anioniques.....</i>	<i>199</i>
<i>V.1.1.b Sensibilité au pH.....</i>	<i>201</i>
V.1.2 Assemblage dirigé de nanogels anioniques.....	203
<i>V.1.2.a Choix de la méthode d'injection.....</i>	<i>203</i>
<i>V.1.2.b Optimisation de l'étape de développement.....</i>	<i>206</i>
<i>V.1.2.c Contrôle de l'adsorption non spécifique de nanogels.....</i>	<i>207</i>
<b>V.2 Assemblages interactifs de nanogels .....</b>	<b>210</b>
V.2.1 Sensibilité au stimulus après assemblage.....	210
<i>V.2.1.a Topographie AFM in-situ en mode Peak Force® tapping.....</i>	<i>210</i>
<i>V.2.1.b Sensibilité des nanogels assemblés.....</i>	<i>212</i>
<i>V.2.1.c Absorption de molécules fluorescentes.....</i>	<i>214</i>
V.2.2 Réalisation d'assemblages interactifs de nanogels.....	215
<i>V.2.2.a Modulation de la réponse fluorescente des assemblages.....</i>	<i>215</i>
<i>V.2.2.b Réversibilité des assemblages.....</i>	<i>217</i>
<i>V.2.2.c Recyclage.....</i>	<i>219</i>
<b>V.3 Assemblages binaires de nanogels.....</b>	<b>220</b>
V.3.1 Les nanogels cationiques.....	220
<i>V.3.1.a Synthèse chimique.....</i>	<i>220</i>
<i>V.3.1.b Assemblage dirigé.....</i>	<i>221</i>
<i>V.3.1.c Identification des nanogels cationiques.....</i>	<i>224</i>
V.3.2 Assemblages binaires d'un mélange de dispersions.....	226
<b>V.4 Conclusions .....</b>	<b>230</b>
<b>V.5 Références.....</b>	<b>233</b>

La technique de nanoxérographie, développée dans l'équipe depuis une dizaine d'années offre la possibilité d'assembler une large gamme de nanoparticules colloïdales, qui disposent de différentes morphologies, compositions et divers états de charges. Les chapitres précédents nous ont permis d'étendre ce champ des possibles en développant l'assemblage de particules de grande dimension et l'assemblage en 3D. En revanche, une catégorie de nanoparticules aux propriétés originales est restée peu considérée jusqu'à présent pour d'éventuels assemblages dirigés par nanoxérographie. Il s'agit des colloïdes mous et interactifs<sup>1</sup> avec leur environnement que l'on retrouve principalement dans des applications biologiques.<sup>2,3</sup> Ces colloïdes sont souvent composés de chaînes polymériques qui leur confèrent des propriétés mécaniques spécifiques et la capacité de changer de morphologie ou de caractéristiques physico-chimiques en fonction de leur milieu de dispersion. Ces propriétés offrent de nombreuses perspectives d'applications. Cependant, elles en font aussi des colloïdes difficiles à assembler, puisqu'ils ne peuvent pas être dispersés dans n'importe quel milieu et sont sensibles à leur environnement. Par ailleurs, il est nécessaire de développer des protocoles spécifiques pour qu'ils puissent conserver leurs propriétés une fois assemblés sur des surfaces solides. Parmi ces colloïdes mous, les nanogels<sup>4,5</sup> sont au centre de nombreuses recherches depuis quelques années puisqu'ils associent les caractéristiques de nanoparticules à celles des hydrogels macroscopiques. Ils présentent ainsi une forte sensibilité à des paramètres environnementaux<sup>6,7</sup> comme la température ou le pH tout en étant biocompatibles et faciles à synthétiser. L'objectif de ce chapitre est d'assembler différents types de nanogels par nanoxérographie tout en conservant leurs propriétés originales une fois assemblés sur le substrat. Sur la base de ce travail, nous présenterons les applications développées en termes de marquages interactifs avec l'environnement pour le domaine de l'anti-contrefaçon.

## V.1 Assemblages de colloïdes mous

### V.1.1 Choix des colloïdes : les nanogels

Les nanogels employés dans la suite de ces travaux étant essentiellement utilisés dans le domaine biologique, ils sont dispersés dans des milieux biocompatibles aqueux, qui sont généralement synonymes de nanoparticules chargées. Deux synthèses ont donc été menées dans l'eau afin d'obtenir des nanogels chargés négativement ou positivement. Leur charge de surface non nulle a permis de réaliser des assemblages par interactions électrophorétiques avec les motifs de charges (voir §II.4.1). Ainsi, en jouant sur les phénomènes de répulsion ou d'attraction coulombienne via le choix de la polarité et de la géométrie des motifs de charges, il a été possible de former des assemblages de deux types de nanogels, de haute résolution.

#### *V.1.1.a Synthèse chimique des nanogels anioniques*

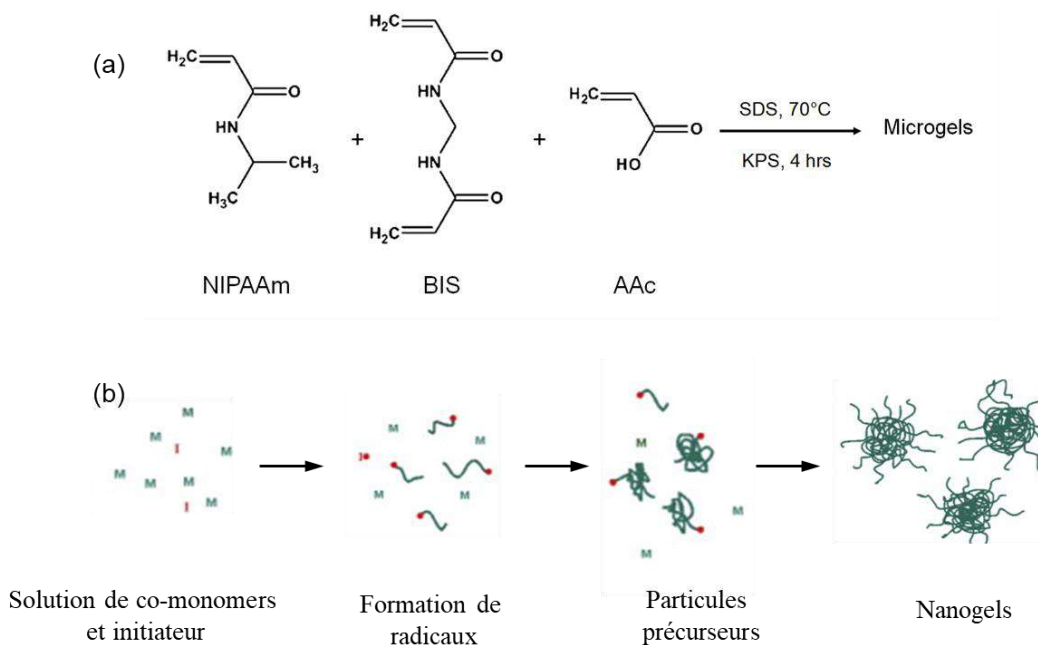
Le procédé de synthèse des nanogels anioniques a été optimisé à partir de la littérature<sup>8</sup> par Daniel Morales, post-doctorant de l'équipe, puis mis en œuvre dans le cadre de ces travaux de sorte à obtenir des nanogels de moins de 500nm de diamètre pour pouvoir les assembler par la méthode de développement par immersion usuelle (voir Chapitre IV) et présentant une charge de surface négative suffisante pour être sensibles aux interactions électrophorétiques générées par des motifs de charges positifs (voir Chapitre II).

Le poly(N-Isopropylacrylamide), qui est un monomère très courant dans la synthèse des nanogels,<sup>9</sup> a été sélectionné comme brique élémentaire dans ces travaux. Il est facile de le copolymériser avec d'autres monomères pour former des nanogels qui présentent des propriétés de gonflement/dégonflement très marquées en fonction de certains paramètres environnementaux, comme la température ou le pH. Dans ce cadre, la synthèse des nanogels utilisés dans la suite a été effectuée par copolymérisation avec de l'acide acrylique qui permet à la fois de conférer une charge de surface négative aux nanogels et de les rendre significativement sensibles au pH. Un procédé de polymérisation radicalaire par précipitation en phase aqueuse a été utilisé.<sup>10,11</sup> Cette méthode permet de former des nanogels monodisperses et de contrôler leur taille tout en exaltant leur sensibilité au pH en ajustant les quantités des différents réactifs<sup>8</sup> qui sont données dans le Tableau 5.1. Un mélange de N-Isopropylacrylamide (NIPAAm), de N,N'-méthylènebisacrylamide (BAAm) qui est un agent réticulant, du dodécyl sulfate de sodium (SDS) qui sert de surfactant, et d'acide acrylique (AAc) a été placé sous atmosphère d'azote et chauffé sous agitation magnétique à 70°C pendant 30min. Du persulfate de potassium (KPS) jouant le rôle d'initiateur radicalaire a ensuite été ajouté à un flux constant de 5mL/h. La solution obtenue après 4h de chauffage à 70°C et d'agitation magnétique a été refroidie naturellement. Les nanogels ainsi synthétisés ont été lavés pour éliminer les composés de réaction en excès par dialyse dans de l'eau ultrapure pendant plusieurs jours puis centrifugation dans de l'acétone. Cette étape permet de limiter la quantité de ligands libres en dispersion qui peuvent écranter les motifs de charges lors de l'assemblage des nanogels. La quantité de SDS ajoutée a été choisie afin de ne pas dépasser la concentration micellaire critique.

Nom	Abrév.	Formule	CAS	Quantité utilisée
<b><i>Solution principale</i></b>				
Eau déionisée	EDI	H <sub>2</sub> O	7732-18-5	30mL
N-isopropylacryl-amide	NIPAAm	(C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> NO) <sub>n</sub>	28408-65-3	0,532g
Acide acrylique	AAc	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	79-10-7	20μL
N,N'-méthylènebisacrylamide	BAAm	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	110-26-9	0,035g
Dodécyl sulfate de sodium	SDS	NaC <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SO <sub>4</sub>	151-21-3	0,015g
<b><i>Initiateur</i></b>				
Eau déionisée	EDI	H <sub>2</sub> O	7732-18-5	30mL
Persulfate de potassium	KPS	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	7727-21-1	0,045g

**Tableau 5.1** Quantités de réactifs utilisées pour la synthèse des nanogels anioniques.

Le schéma de réaction est donné sur la Figure 5.1a et la Figure 5.1b présente le principe d'une polymérisation radicalaire par précipitation. Ainsi, après initiation de la réaction par le persulfate de potassium, les radicaux formés sur les chaînes des co-monomères (NIPAAm et AAc) réagissent entre eux avec l'aide de l'agent réticulant (BAAm) jusqu'à atteindre une taille critique, pour laquelle ils se replient sur eux-mêmes et forment des particules « précurseurs ». Ces précurseurs se développent ensuite en se liant à d'autres précurseurs ou à des radicaux en cours de croissance. L'utilisation du surfactant SDS permet de stabiliser les particules de nanogels au cours de leur formation et de contrôler leur taille.

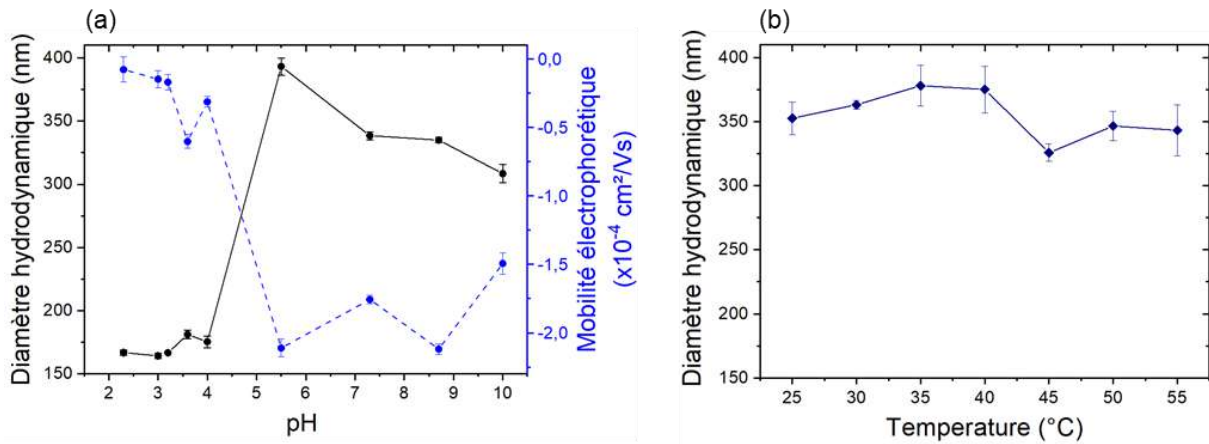


**Figure 5.1** (a) Schéma de la réaction de synthèse des nanogels anioniques utilisés dans ces travaux (b) Représentation schématique d'une polymérisation radicalaire par précipitation inspirée de <sup>11</sup>

### V.1.1.b Sensibilité au pH

C'est la capacité de variation du volume des nanogels en fonction d'un stimulus extérieur, le pH dans notre cas, qui les rend très intéressants pour de nombreuses applications en détection de composés,<sup>13</sup> en optique,<sup>12</sup> en purification d'eau<sup>13</sup> et surtout pour du relargage en vue de délivrance médicamenteuse<sup>14,15</sup> (« Drug delivery »). Les nanogels anioniques (NG(-)) synthétisés selon le protocole présenté dans le paragraphe précédent possèdent une forte sensibilité au pH, grâce à l'ajout d'AAc, qui s'exprime par leur rétractation en milieu acide comme il a pu l'être démontré dans la littérature.<sup>9,16</sup> Afin de confirmer cette propriété, des mesures de leur mobilité électrophorétique et de leur diamètre hydrodynamique par diffusion dynamique de la lumière ont été effectuées à différents pH. Ces mesures ont été effectuées par utilisation d'un Delsa<sup>TM</sup> Nano Zeta Potential and Submicron Particle Size Analyzer commercialisé par Beckman Coulter<sup>®</sup>. Les résultats, présentés sur la Figure 5.2a, ont été obtenus par moyenne de cinq mesures faites sur un même échantillon en imposant un temps d'équilibrage de 30s entre chaque mesure. Les analyses ont été effectuées avec des concentrations massiques de NG(-) comprises entre 0,02 et 0,07%<sub>m</sub> à une température 25°C (équilibrage thermique de 5min pour chaque échantillon). Les mesures de diamètres hydrodynamiques ont été réalisées en collectant la lumière diffractée à un angle de 15° et en analysant la fonction de corrélation par la méthode CONTIN afin de définir la distribution des coefficients de diffusion du soluté. Les diamètres hydrodynamiques équivalents ont été déterminés en utilisant l'équation de Stokes-Einstein. Les mesures de mobilité électrophorétique ont été réalisées par électrophorèse laser Doppler.





**Figure 5.2** (a) Variations de la mobilité électrophorétique et du diamètre hydrodynamique des NG(-) en fonction du pH de leur milieu de dispersion à 25°C (b) Variation du diamètre hydrodynamique des NG(-) en fonction de la température de leur milieu de dispersion à pH neutre.

On constate que le diamètre hydrodynamique des NG(-) présente une forte variation entre pH 4 et pH 5,5. Ils possèdent ainsi un diamètre moyen autour de 170nm pour des pH acides, atteignent  $393 \pm 3$  nm pour pH 5,5 puis conservent un diamètre supérieur à 300nm pour des pH basiques. On remarque également que leur mobilité électrophorétique moyenne devient de plus en plus négative lorsque le pH augmente et que la variation maximale de leur mobilité électrophorétique coïncide avec la variation maximale de leur diamètre hydrodynamique. Ces observations sont justifiées par l'ajout de l'acide acrylique au cours de la synthèse des NG(-). Les groupements carboxyles COOH apportés par l'AAC et présents en surface des NG(-) se déprotonent pour former des groupements COO<sup>-</sup> lorsque le pH du milieu de dispersion devient supérieur au pKa de AAC, autour de 4,8.<sup>17</sup> Ainsi, pour des pH > 4,8, la forme ionisée des groupements de surface génère de la répulsion coulombienne qui augmente le volume global des NG(-) et crée une charge de surface négative pour les nanoparticules. Au contraire pour des pH < 4,8 la forme protonée des COOH permet une rétractation des chaînes polymériques, qui ne se repoussent pas, ce qui génère des particules plus petites qui présentent une surface quasiment neutre. Les NG(-) peuvent ainsi se replier sur eux-mêmes pour occuper un volume d'espace sept fois plus petit lorsqu'ils sont dispersés dans un milieu acide en comparaison de leur volume en milieu basique.

D'autre part, les nanogels composés de p(NIPAAm) sont généralement sensibles à la température et présentent une température de changement de phase autour de 32-40°C.<sup>18,19</sup> Ils sont alors capables de se rétracter pour des températures supérieures à cette valeur limite, ce qui en fait des briques élémentaires pour des applications biologiques.<sup>19,20</sup> Dans le cadre de ces travaux, la sensibilité à la température ne sera pas exploitée, seule leur réponse au pH sera utilisée. Toutes les expériences seront donc réalisées à température ambiante, autour de 21°C, en-dessous de la température de changement de phase des nanogels.

Une analyse de la variation du diamètre hydrodynamique des NG(-) synthétisés en fonction de la température de leur milieu de dispersion a tout de même été réalisée pour évaluer leur gonflement en cas d'échauffement au cours d'une expérience. En effet, un risque d'augmentation de la température existe lors de leur caractérisation en liquide par AFM *in-situ*. Ces analyses sont faites après assemblage des nanogels sur les substrats comme détaillé plus

loin (voir §V.2.1.a). Or, l'imagerie topographique d'un échantillon en milieu liquide se fait par dépôt d'une goutte de solvant d'intérêt entre la surface étudiée et la pointe AFM puis suivi des oscillations et du déplacement de la pointe par faisceau laser (§II.2.1.b). La focalisation du laser dans la goutte de petit volume (cinquantaine de microlitres) initialement à température ambiante peut éventuellement entraîner un échauffement local de l'échantillon. L'analyse a été faite pour une dispersion de NG(-) aqueuse à pH neutre. Les résultats sont donnés sur la Figure 5.2b comme moyennes de cinq mesures par température avec des temps d'équilibration de 5min entre chaque mesure. On constate une légère variation du diamètre hydrodynamique moyen des NG(-) autour de 40°C, qui subit une décroissance d'environ 60nm quand la température augmente. Ce changement de volume est beaucoup plus faible que ce qui peut être obtenu par variation du pH du milieu, il se situe de plus à une température assez élevée qui ne devrait pas être atteinte même lors des caractérisations par AFM *in-situ*. Cette faible variation du diamètre hydrodynamique des NG(-) en fonction de la température peut s'expliquer par la présence d'acide acrylique dans leur structure qui modifie la sensibilité du p(NIPAM) à ce paramètre environnemental.

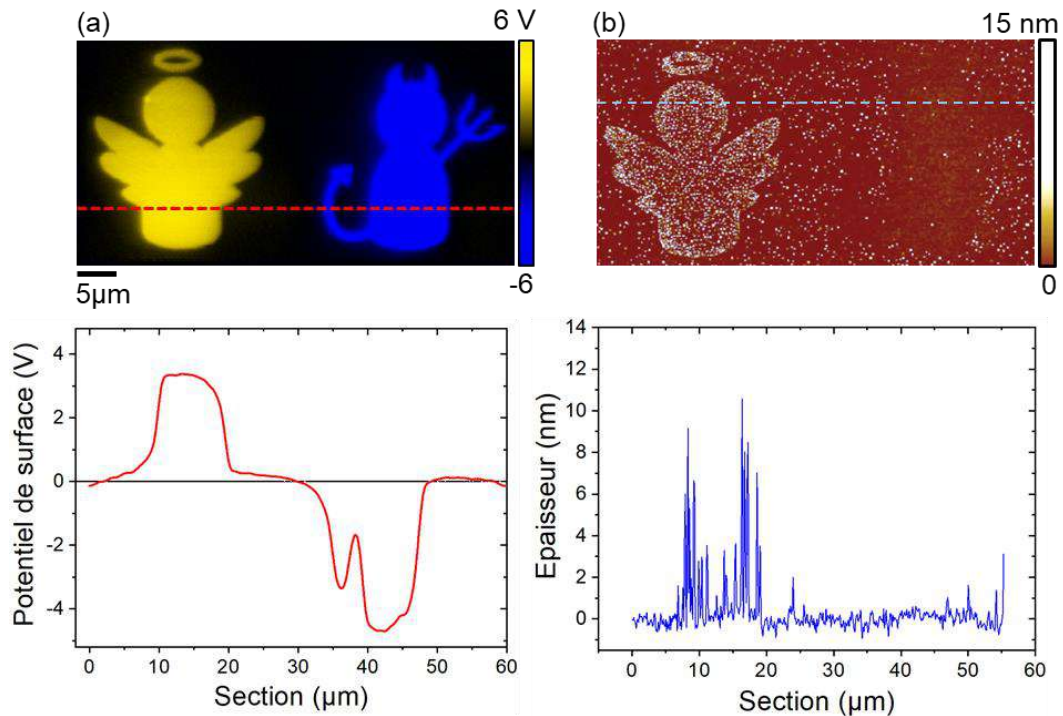
Enfin, les NG(-) synthétisés présentent une très bonne réponse au pH tout en étant solubles dans l'eau, biocompatibles et de taille moyenne adaptée à des assemblages par nanoxérographie. Leur sensibilité à la température est faible et ne sera pas exploitée.

## V.1.2 Assemblage dirigé de nanogels anioniques

### V.1.2.a Choix de la méthode d'injection

Les deux méthodes d'injection de charges, par AFM et par e- $\mu$ CP, ont été utilisées pour l'assemblage de nanogels dans ce chapitre. Tous les assemblages ont été formés sur des substrats comportant un film de PMMA de 100nm d'épaisseur. L'AFM a été utilisé pour former des motifs de géométries complexes et pour analyser finement le comportement d'assemblage des nanogels en fonction de la polarité ou de l'amplitude des potentiels de surface des motifs de charges.

Une première étude a été menée pour vérifier la prédominance des forces électrophorétiques devant les forces diélectrophorétiques pour ces colloïdes chargés en milieu aqueux. Ainsi un assemblage de NG(-) a été réalisé sur un motif de charges binaire obtenu grâce à l'utilisation de l'AFM. Un « Ange » chargé positivement avec un potentiel de surface d'environ +4V et un « Démon » chargé négativement avec un potentiel de surface d'environ -4V ont été formés sur le même substrat sous les consignes d'impulsion de tensions de +80 et -80V. L'assemblage des NG(-) a été effectué selon le procédé optimisé dans le §V.1.2.b soit par immersion de 30s dans la dispersion de NG(-) à la concentration  $C = 1,76 \times 10^{11}$  NGs/mL et à pH légèrement acide, puis immersion de 15s dans de l'éthanol et enfin une dernière immersion de 15s dans de l'eau déionisée. Une caractérisation par topographie AFM a suivie, les résultats correspondants sont présentés sur la Figure 5.3.



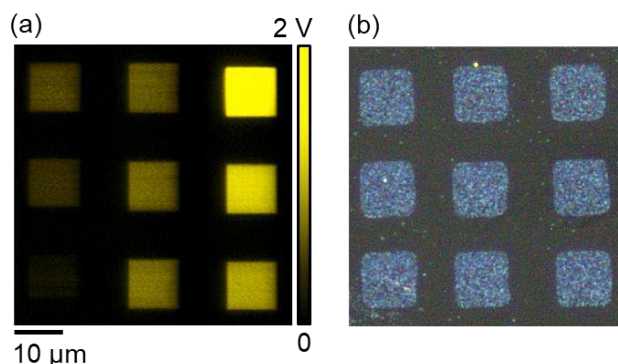
**Figure 5.3** (a) Cartographie par AM-KFM du motif de charges binaire en forme d' « Ange & Démon » obtenu par injection AFM sous les tensions de consigne de +80 et -80V et section correspondante (b) Image de topographie AFM de l'assemblage de NG(-) correspondant avec section.

On constate tout d'abord que l'assemblage dirigé des NG(-) par nanoxérographie est possible malgré leurs structures polymériques « molles » ce qui élargit encore les possibilités offertes par la technique d'assemblage de particules choisie. On note ensuite grâce à l'image topographique sur la Figure 5.3b que les NG(-) se trouvent bien déposés en monocouche non compacte sur le motif en forme d' « Ange » seulement et qu'ils ont été repoussés par le motif en forme de « Démon ». L'attraction par le motif de charge présentant un signe opposé à leur propre charge de surface ainsi que leur assemblage monocouche sont caractéristiques des forces électrophorétiques. La contribution de forces diélectrophorétiques aurait mené au dépôt de NG(-) sur le « Démon » chargé négativement et éventuellement à la formation d'un assemblage multicouche (voir §II.4.1). Les motifs de charges utilisés dans la suite pour les assemblages des NG(-) seront donc toujours chargés positivement.

Enfin, l'épaisseur des NG(-) mesurée à l'air est d'environ 10nm, ce qui en fait des nanoparticules dix à douze fois plus petites que dans leur milieu de dispersion aqueux comme en témoignent les mesures de diamètres hydrodynamiques réalisées dans le §V.1.1.b. Il est difficile de comparer directement une mesure d'épaisseur topographique par AFM à une mesure de diamètre hydrodynamique, l'une étant directe l'autre impliquant certaines approximations, on peut tout de même en conclure que la capacité de rétraction des NG(-) par déshydratation est très prononcée.

Une seconde étude a été menée par AFM pour évaluer à la fois la possibilité de réaliser des assemblages de nanogels sur des motifs de charges présentant des potentiels de surfaces faibles et pour comparer les assemblages obtenus pour des potentiels très différents. L'analyse a été menée sur des motifs carrés de 10μm de côté, obtenus par injection AFM sous des tensions de consigne variables de 20 à 80V. Les potentiels de surface correspondants ont été caractérisés

par cartographie AM-KFM, les résultats étant donnés sur la Figure 5.4a. Le développement a été effectué selon la méthode présentée au §V.1.2.b avec une dispersion de NG(-) à la concentration  $C_0 = 3,53 \times 10^{13}$  NGs/mL. Une image de microscopie optique en champ sombre est donnée sur la Figure 5.4b.



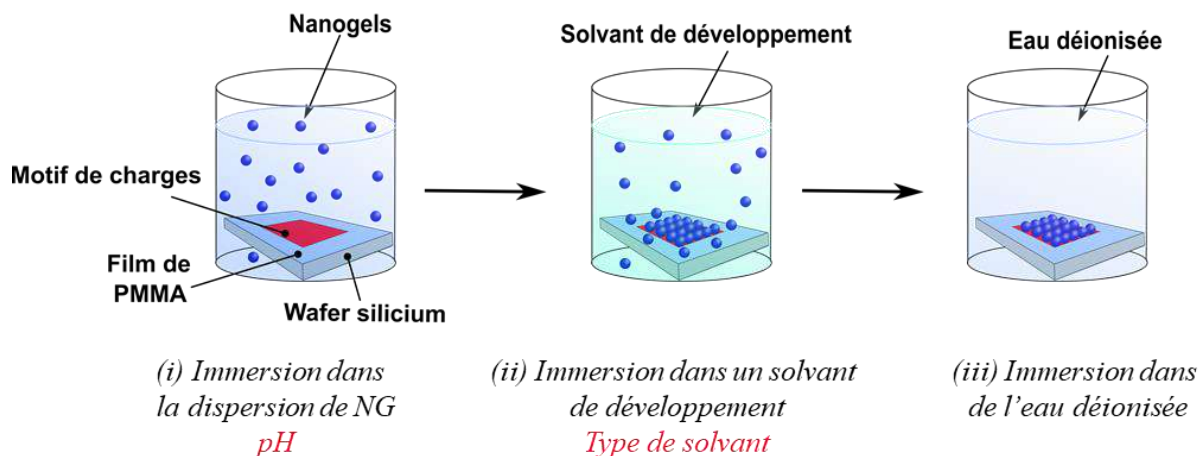
**Figure 5.4** (a) Cartographie de potentiel de surface par AM-KFM des motifs de charges de forme carrée utilisés pour l'assemblage de NG(-) (b) Image de microscopie optique en champ sombre de l'assemblage de NG(-) correspondant.

Les injections de charges réalisées par AFM dans le film de 100nm de PMMA ont permis d'obtenir des potentiels de surface échelonnés de 200 mV à 3 V. Tous les motifs de charges ont donné naissance à des assemblages de NG(-) qui sont monocouches quel que soit le potentiel de surface du motif de charges et présentent une bonne densité et une bonne sélectivité. Comme mentionné précédemment, puisque ce sont des nanoparticules chargées en milieu aqueux et que les forces électrophorétiques sont prédominantes, il ne sera possible de réaliser que des assemblages monocouches non compacts. Il semble en revanche que les assemblages de ces NG(-) soient peu dépendant de l'amplitude des potentiels de surface des motifs de charges, ceux-ci étant capables de s'assembler même pour des amplitudes de potentiels aussi faibles que 200mV. La densité des assemblages est quasiment identique pour tous les potentiels de surface testés. En somme, l'amplitude du potentiel de surface des motifs de charges n'est pas limitante et sa variation d'un motif de charges à un autre ne modifie pas l'assemblage formé.

Ces deux études menées par AFM valident la possibilité d'utiliser la technique d'injection de charges par e- $\mu$ CP pour assembler des NG(-). En effet, ceux-ci s'assemblent sur des motifs de charges positifs et ne nécessitent pas de forts potentiels de surface (voir les limites de la technique au §II.3). L'e- $\mu$ CP a donc été mis en œuvre pour les analyses ou applications nécessitant de faire des assemblages sur de grandes surfaces présentant un grand nombre de motifs de charges. Des réseaux de motifs en forme de disque de 50 $\mu$ m de large sont notamment utilisés dans le paragraphe suivant pour pouvoir comparer les assemblages formés en fonction des solvants choisis pour réaliser l'étape de développement.

### V.1.2.b Optimisation de l'étape de développement

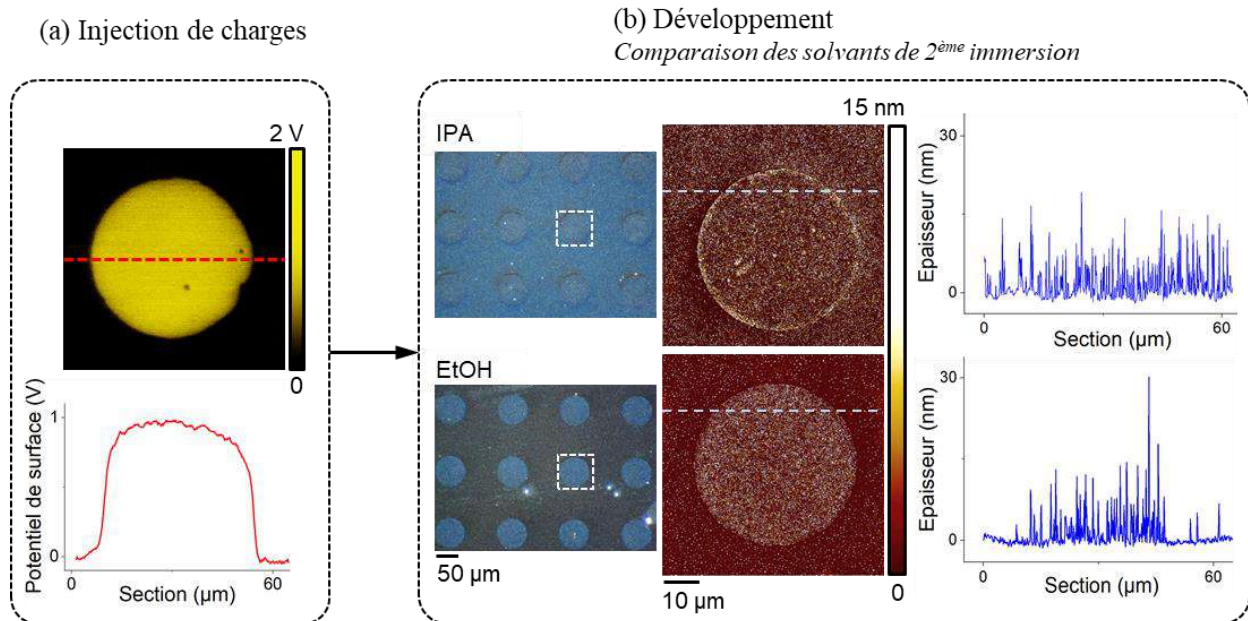
L'étape de développement a été optimisée pour pouvoir réaliser des assemblages de NG(-) denses et sélectifs. Différentes sous-étapes ont été nécessaires, la première consistant en l'immersion du substrat chargé, par une des deux techniques d'injection de charges, dans la dispersion colloïdale à la concentration fixée  $C_0 = 3,53 \times 10^{13}$  NGs/mL pendant 30s. Les NG(-) étant sensibles au pH de leur milieu de dispersion, cette étape a été réalisée à pH légèrement acide pour augmenter la densité des assemblages. Une étude détaillée de l'effet du pH est donnée dans le paragraphe suivant. Le substrat a ensuite été immergé pendant 15s dans un bain de solvant de type alcool qui facilite le retrait des NG(-) déposés de manière non sélective tout en permettant de conserver un dépôt dense sur les motifs de charges. Différents solvants ont été testés pour cette étape, comme présenté ci-après. Enfin une dernière immersion de 15s dans de l'eau déionisée permet d'éliminer les traces du solvant alcool tout en évitant les agrégations et arrachements de NG(-). En effet, le séchage direct sous air comprimé du film de solvant alcool formé après la deuxième immersion entraîne une dégradation des motifs assemblés, les NG(-) se faisant entrainer par le départ du solvant. La dernière immersion dans l'eau déionisée est donc essentielle pour assurer la stabilité des assemblages réalisés. Une représentation schématique du procédé de développement est donnée sur la Figure 5.5. Les paramètres d'assemblage analysés sont mentionnés en rouge.



**Figure 5.5** Représentation schématique du procédé de développement multi-étape utilisé pour l'assemblage de NG(-). Les paramètres à ajuster sont écrits en rouge.

Le solvant utilisé, éthanol (EtOH) ou isopropanol (IPA), pour la deuxième immersion a été sélectionné suite à une analyse topographique des assemblages de NG(-) obtenus selon la méthode de développement donnée ci-dessus avec chacun des deux solvants. Les résultats sont présentés sur la Figure 5.6. L'injection de charges a été faite par e- $\mu$ CP comme mentionné dans le paragraphe précédent pour disposer d'un réseau de motifs de charges de grandes dimensions et pouvoir comparer plus facilement les résultats obtenus entre les deux solvants testés. Les motifs utilisés sont en forme de disque de  $50\mu\text{m}$  de côté et présentent un potentiel de surface d'environ 1V comme montré sur la Figure 5.6a.





**Figure 5.6** (a) Cartographie AM-KFM du motif de charges en forme de cercle obtenu par injection par e- $\mu$ CP avec la section correspondante (b) Images de microscopie optique en champ sombre et zooms par topographie AFM des assemblages de NG(-) obtenus en fonction du solvant utilisé pour la deuxième immersion de l'étape de développement avec sections correspondantes.

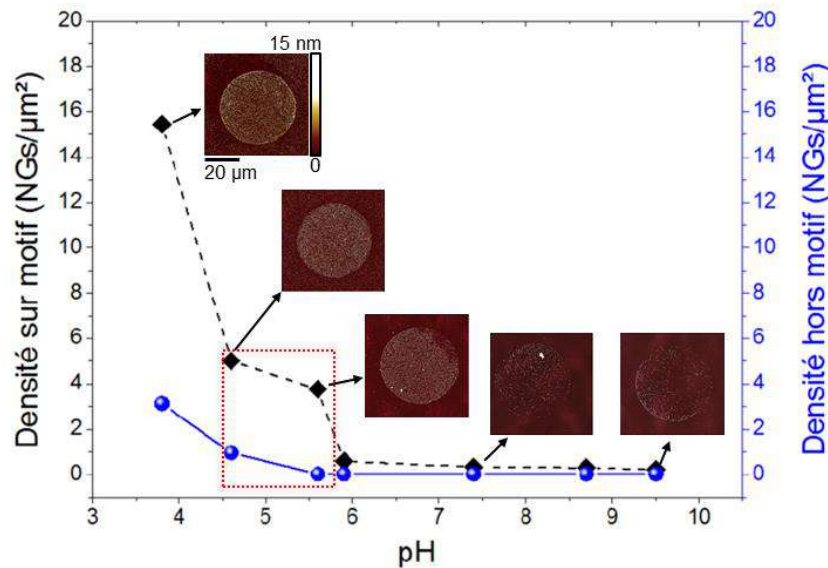
On vérifie dans un premier temps que les assemblages se forment dans les deux cas sur les motifs de charges positifs et sont monocouches comme vérifié par mesures topographiques. Ceci qui est cohérent avec les résultats du paragraphe précédent. On remarque ensuite que l'utilisation de l'IPA ne permet pas de réaliser des assemblages sélectifs au contraire de ceux obtenus par utilisation d'EtOH. En effet, dans les deux cas, les images de topographie par AFM permettent d'identifier l'assemblage de NG(-) sur les motifs de charges mais l'utilisation d'IPA est, elle, synonyme d'un dépôt de NG(-) en dehors des motifs de charges également. Cette différence est probablement due à une certaine solvation des NG(-) par le solvant EtOH, ce qui autorise le décrochage des nanoparticules dans les zones non chargées. L'interaction électrostatique avec les disques de charges positifs est suffisamment forte pour assurer l'adhésion des NG(-) même au cours de l'immersion dans l'EtOH. L'IPA, en revanche, engendre la formation d'agrégats sur certaines zones du substrat mais ne solubilise apparemment pas suffisamment les NG(-) qui restent déposer en grand nombre sur le substrat de manière non sélective. Finalement, l'EtOH sera utilisé comme solvant de développement dans toute la suite des travaux présentés sur les NG(-).

### V.1.2.c Contrôle de l'adsorption non spécifique de nanogels

Comme mentionné dans le paragraphe précédent, il est possible d'ajuster le pH de la dispersion colloïdale de NG(-) pour la première immersion de l'étape de développement ((i) de la Figure 5.3) pour améliorer la densité et la sélectivité des assemblages réalisés. Des tests d'assemblages de NG(-) ont ainsi été effectués selon le protocole donné au paragraphe précédent pour la même concentration de travail  $C_0$  dans des dispersions aqueuses de différents pH, variant de 3,8 à 9,5. Le solvant EtOH a été utilisé pour la deuxième immersion de l'étape de développement. Les motifs de charges étant en forme de disque de 50 $\mu$ m de diamètre, obtenus par injection par e-



$\mu$ CP. La Figure 5.7 présente les densités de NG(-) sur et en dehors des motifs de charges déterminées par caractérisation topographique AFM à l'air après assemblage en fonction du pH de la dispersion colloïdale utilisé pour le développement.

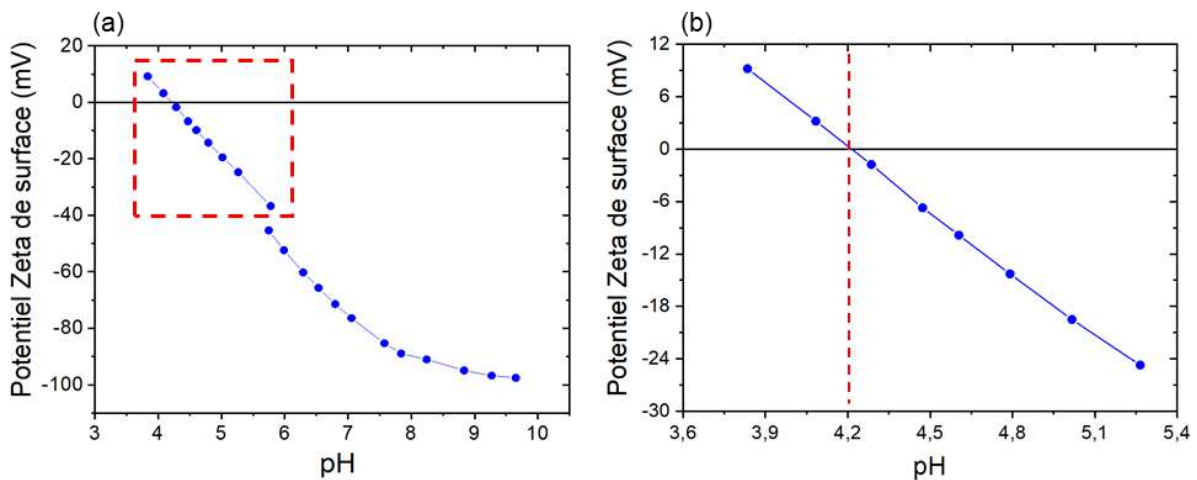


**Figure 5.7** Variations des densités de NG(-) sur et hors motifs de charges en fonction du pH du milieu de dispersion. Les vignettes présentent les images de topographie AFM des assemblages correspondants.

On constate que les deux densités de NG(-) sur et hors motifs de charges diminuent lorsque le pH de la dispersion colloïdale augmente. Ceci est cohérent avec les variations de la mobilité électrophorétique et du diamètre hydrodynamique des NG(-) en fonction du pH (cf. Figure 5.2a). En effet, plus le pH augmente, plus leur charge de surface devient négative et plus ils occupent un volume d'espace important. La répulsion coulombienne entre les NG(-) devient donc de plus en plus importante lorsque le pH devient de plus en plus basique. Ainsi, la distance entre les NG(-) déposés devient plus grande et la densité que ce soit sur les motifs de charges ou en dehors des motifs décroît. Au cours du Chapitre IV, il a également été montré que la taille des particules dans des solvants polaires joue un rôle important sur leur assemblage. Par développement par immersion, il n'est pas possible de contrôler la phase d'évaporation du solvant, il est donc plus facile d'assembler des particules de diamètre plus petit qui diffusent plus rapidement vers les motifs de charges. Les NG(-) en milieu acide présente un diamètre deux fois plus petit que lorsqu'ils se trouvent en milieu basique, leur coefficient de diffusion brownienne est donc plus important et il est plus probable qu'ils se rapprochent des motifs de charges.

D'autre part, on observe que la densité de NG(-) déposés en dehors des motifs de charges est toujours inférieure à la densité de NG(-) assemblés sur les motifs. Les disques de charges positifs assurent donc toujours le rôle de pièges électrostatiques pour les NG(-) quelles que soient les conditions de pH de la dispersion colloïdale. L'écart entre les deux densités donne une estimation de la sélectivité des assemblages réalisés. Celle-ci devient significative pour des  $\text{pH} < 5,7$  et subit une forte croissance pour des  $\text{pH} \leq 4,6$ , ce qui est en accord avec le changement de mobilité électrophorétique des NG(-) qui devient quasiment nulle pour cette gamme de pH. La quasi neutralisation de la surface des NG(-) réduit fortement leur répulsion interparticulaire ce qui favorise leur dépôt. De plus, l'augmentation plus importante de la

densité de NG(-) sur les motifs de charges pour ces pH suppose l'apparition d'une contribution diélectrophorétique dans les interactions avec les motifs chargés. En revanche, les assemblages réalisés pour des pH inférieurs à 4 sont peu reproductibles en raison de la forte concentration d'ions dans les dispersions colloïdales qui interagissent avec le film de PMMA et génèrent des défauts de surface par interactions chimiques. Il semble donc intéressant de travailler dans une gamme de pH compris entre 4 et 5,9 pour générer des assemblages à la fois denses et sélectifs. Pour affiner encore l'intervalle de travail de pH optimal pour l'assemblage de NG(-), une étude de l'influence du pH sur la charge de surface du film de PMMA a été menée. Celle-ci a été réalisée par passage d'un flux d'électrolytes dans une cellule de mesure contenant le substrat non chargé avec l'aide de l'entreprise Anton Paar®. Les résultats sont présentés sur la Figure 5.8.



**Figure 5.8** (a) Variation du potentiel zêta de surface du film de 100nm de PMMA en fonction du pH de leur milieu environnant (b) Zoom sur la gamme de pH d'intérêt, repérée par un cadre rouge sur le graphe en (a).

On constate que le film de PMMA présente une sensibilité non négligeable au pH de la dispersion dans laquelle il se trouve immergé. Ainsi, il présente une charge de surface majoritairement positive pour des  $\text{pH} \leq 4,2$ , ce qui amoindrit la sélectivité des assemblages de NG(-) réalisés dans ces conditions. En effet, les nanogels se retrouvent également attirés par le PMMA en dehors des disques de charges, à la fois par attraction électrophorétique puisque leur charge de surface bien que très faible est toujours négative et par interaction diélectrophorétique comme sur les motifs de charges.

Finalement l'intervalle de travail de pH idéal pour l'assemblage de NG(-) est  $[4,2 ; 5,7]$  pour la dispersion colloïdale. Une bonne densité et une bonne sélectivité sont ainsi assurées. Tous les assemblages de NG(-) réalisés dans la suite le seront dans ces conditions de pH.

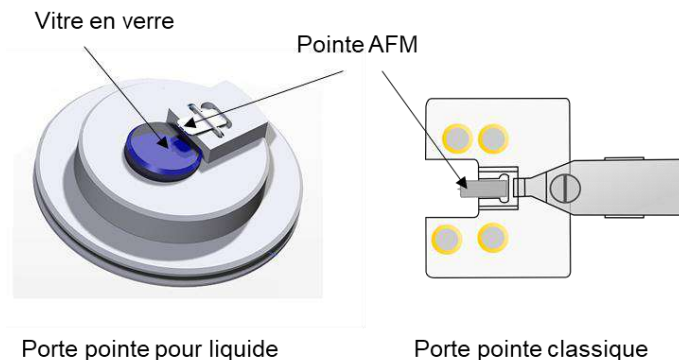
## V.2 Assemblages interactifs de nanogels

### V.2.1 Sensibilité au stimulus après assemblage

#### V.2.1.a Topographie AFM *in-situ* en mode Peak Force<sup>®</sup> tapping

Une des questions légitimes qui se pose dans l'assemblage de nanoparticules sensibles à un stimulus extérieur est la conservation de leurs capacités de réponse au stimulus après dépôt sur le substrat. Cette question reste peu abordée dans la littérature.<sup>21-23</sup> Dans le cas des NG(-), la contrainte physique imposée par la présence du substrat et l'attraction électrostatique rémanente des motifs de charges peuvent annihiler leur capacité de gonflement en présence d'un milieu aqueux basique. Il est ainsi nécessaire d'évaluer la variation de leur épaisseur en fonction du pH du milieu dans lequel ils sont immergés après assemblage afin de pouvoir ensuite exploiter ces propriétés pour de nouvelles applications. Une méthode de caractérisation par topographie AFM *in-situ* a été adoptée pour analyser le possible changement d'épaisseur des NG(-) assemblés.

La mesure *in-situ* a été faite en mode Peak Force<sup>®</sup> tapping selon le principe présenté dans le §II.4.4 dans une goutte d'eau dont on a fait varier le pH. Cette mesure nécessite l'utilisation d'un porte-pointe adapté, présenté sur la Figure 5.9 en comparaison du porte-pointe classique pour des mesures à l'air.

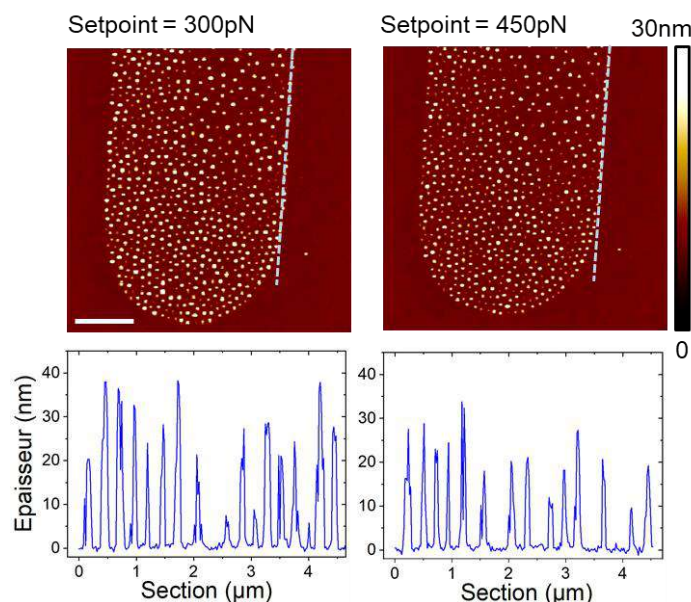


**Figure 5.9** Représentation schématique d'un porte-pointe AFM pour des mesures topographiques *in-situ* en comparaison d'un porte-pointe classique pour des mesures à l'air.

Ce porte-pointe est muni d'une vitre en verre qui permet le passage du laser pour la détection du mouvement de la pointe, tout en constituant une barrière entre la tête du microscope et la goutte d'eau, elle-même déposée sur le substrat de sorte à immerger également la pointe AFM. Les pointes sélectionnées pour ces mesures sont des pointes ScanAsyst Air qui sont constituées de nitrure de silicium qui possède une bonne résistance<sup>24</sup> à un environnement acide ou basique sur la période de caractérisation totale des assemblages, de quelques heures. Cette propriété est importante puisque l'analyse du comportement des NG(-) assemblés doit être faite pour une gamme de pH variant de 3 à 9.

D'autre part, les mesures *in-situ* nécessitent d'adapter les conditions d'imagerie du mode PF-tapping. La vitesse de scan est diminuée pour limiter les perturbations hydrodynamiques dues au déplacement de la pointe dans un milieu fluide assez visqueux. De même la *Peak Force amplitude* doit être ajustée pour limiter les phénomènes de compression des NG(-) par la lame de fluide qui les sépare de la pointe, tout en assurant une interaction de courte durée avec celle-ci. Le *Setpoint*, qui est la consigne de force d'interaction pointe-substrat, doit être réglé de sorte

à avoir une interaction la plus douce possible avec les nanogels qui sont des colloïdes mous, éventuellement sous une forme gonflée dans le milieu de dispersion étudié, probablement sensibles à la présence de la pointe. Une comparaison d'images topographiques *in-situ* obtenues avec un setpoint de 300 ou 450pN dans de l'eau déionisée à pH neutre est donnée sur la Figure 5.10, la *Peak Force amplitude* a été fixée à 100nm et la vitesse de scan à  $10\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Les NG(-) ont été assemblés par le protocole défini au §V.1.2.a sur des motifs de charges obtenus par injection e- $\mu$ CP.



**Figure 5.10** Images de topographie AFM *in-situ* en mode Peak Force<sup>®</sup> tapping sous différentes consignes de *Setpoint* de NG(-) assemblés sur des motifs de charges obtenus par e- $\mu$ CP et sections correspondantes. L'échelle est de  $2\mu\text{m}$ .

On observe que les NG(-) présentent une épaisseur de 26,9nm dans le cas du *Setpoint* le plus important, ce qui est plus faible que leur épaisseur de 35nm dans l'autre cas. On confirme qu'une interaction trop forte avec la pointe perturbe leur gonflement et risque d'occulter leur réponse en fonction du pH du milieu de dispersion. Il est donc nécessaire de sélectionner la valeur de *Setpoint* la plus petite possible sans générer de décrochage de la pointe et de réaliser l'ensemble des caractérisations *in-situ* en conservant les mêmes paramètres d'imagerie afin de pouvoir faire des analyses comparatives des épaisseurs de NG(-). La valeur de 300pN a été choisie pour la suite.

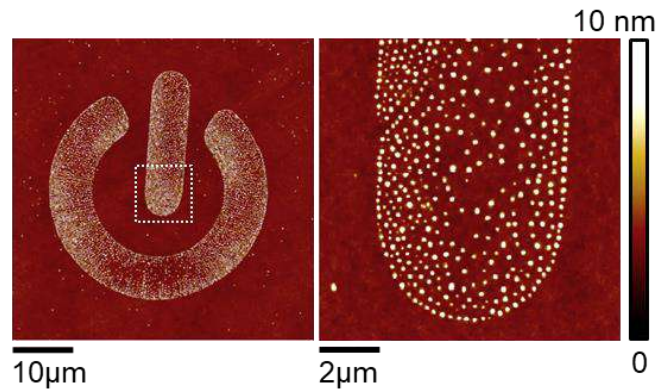
Il est également important de mentionner que les caractérisations *in-situ* peuvent durer plusieurs dizaines de minutes et qu'un échauffement local du fluide est possible sous le faisceau laser qui permet de détecter le mouvement de la pointe. Les NG(-) présentent une température de transition de phase assez élevée ( $\sim 40^\circ\text{C}$ ) comme montré dans le §V.1.1 avec une sensibilité à la température relativement faible par rapport à leur sensibilité au pH. Leur température de transition peut varier avec le pH mais il a été montré dans la littérature qu'elle reste généralement supérieure à  $32^\circ\text{C}$  et supérieure à  $35^\circ\text{C}$  pour des pH de plus de 3,5.<sup>9</sup> L'échauffement éventuel causé par le faisceau laser est supposé assez faible puisque la puissance de sortie du laser du Dimension Icon<sup>®</sup> est inférieure à 1mW à 670nm,<sup>25</sup> une longueur d'onde où l'eau dans laquelle seront faites les mesures absorbe peu.<sup>26</sup> Il est donc peu probable

que la goutte d'eau déposée à température ambiante ( $\sim 21^\circ\text{C}$ ) pour les mesures *in-situ* subisse un échauffement suffisant (de plus de  $10^\circ\text{C}$ ) pour causer un changement de volume des nanogels par variation de la température. Les variations d'épaisseurs des nanogels seront donc considérées comme uniquement liées aux changements de pH de leur milieu environnant.

Enfin l'ensemble des caractérisations par AFM *in-situ* a été fait suite à des injections de charges par e- $\mu\text{CP}$  qui permettent de multiplier le nombre de motifs sur une même surface et facilitent leur détection dans la goutte d'eau. Les grandes dimensions des motifs multiplient également les chances de repérer des assemblages, ce qui reste complexe dans le cadre d'analyses AFM *in-situ*.

### V.2.1.b Sensibilité des nanogels assemblés

Le protocole d'analyse AFM *in-situ* présenté dans le paragraphe précédent a été mis en place sur des motifs de  $40\mu\text{m}$  de large en forme de « bouton veille ». Une image de topographie AFM en mode PF-tapping à l'air a d'abord été réalisée comme présentée sur la Figure 5.11 pour évaluer l'épaisseur des NG(-) assemblés dans un état déshydraté.

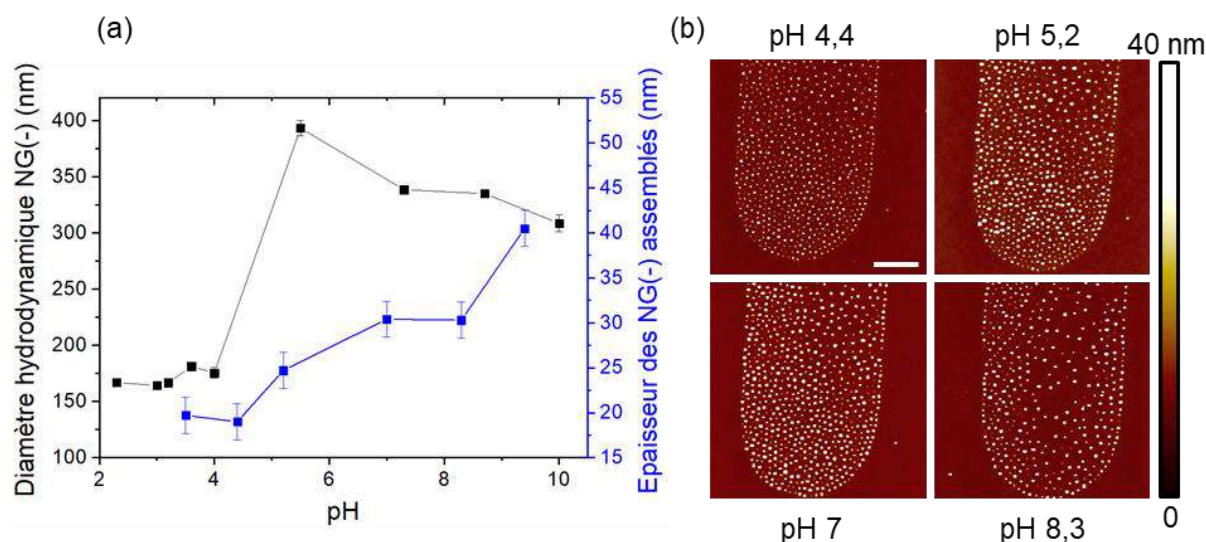


**Figure 5.11** Images de topographie AFM en mode Peak Force tapping à l'air de l'assemblage de NG(-) choisi pour des analyses *in-situ* dans des milieux aqueux de différents pH

L'épaisseur moyenne mesurée à l'air pour les NG(-) étudiés est de  $13 \pm 2$  nm, ce qui est cohérent avec les mesures réalisées au §V1.2.a et confirme leur très grande capacité de rétractation par déshydratation. On peut ainsi envisager de l'exploiter pour absorber/désorber des espèces chimiques par hydratation/déshydratation des assemblages réalisés.

Les mesures de topographie AFM *in-situ* ont ensuite été réalisées sur divers échantillons présentant les mêmes motifs de NG(-). Une goutte d'eau de pH contrôlé entre 3 et 9 a été déposée sur chaque assemblage et l'épaisseur moyenne des NG(-), assemblés sur le substrat chargé, a été quantifiée. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 5.12a en comparaison du diamètre hydrodynamique des NG(-) dispersés dans des milieux aqueux présentant les mêmes variations en pH que celles testées lors des analyses *in-situ*. Des images de topographies AFM *in-situ* correspondantes à certaines mesures sont données sur la Figure 5.12b.





**Figure 5.12** (a) Variation de l'épaisseur des NG(-) absorbés à la surface du substrat chargé en fonction du pH de la goutte d'eau déposée et variation de leur diamètre hydrodynamique en fonction du pH de leur milieu de dispersion (b) Images de topographie AFM *in-situ* en mode Peak Force<sup>®</sup> tapping des assemblages de NG(-) immergés dans des gouttes d'eau de pH 4,4 ; 5,2 ; 7 et 8,3. L'échelle est de 2 μm.

On constate dans un premier temps que quelle que soit la valeur de pH de la goutte d'eau déposée sur les NG(-), leur épaisseur mesurée par AFM *in-situ* est toujours plus importante que leur épaisseur à l'air ( $13 \pm 2$  nm). Les NG(-) conservent donc leur capacité de gonflement par réhydratation même après assemblage sur le substrat chargé. On remarque ensuite que l'épaisseur moyenne des NG(-) assemblés varie de manière non négligeable avec le pH, ce qui valide la conservation de leurs propriétés de changement de morphologie et de leur sensibilité au pH une fois déposés sur le substrat. Leur épaisseur croît lorsque le pH augmente en passant de  $19 \pm 2$  nm pour un pH de 3,5 à  $40 \pm 2$  nm pour un pH de 9,4. Cette évolution est cohérente avec la variation de leur diamètre hydrodynamique en fonction du pH de leur milieu de dispersion et peut être expliquée de la même manière. L'augmentation du pH, notamment à partir de 4,8 correspondant au pKa de l'AAc, engendre la déprotonation des groupements COOH constitutifs des NG(-) qui prennent ainsi la forme ionique COO<sup>-</sup>. Les chaînes polymériques chargées se repoussent par interactions coulombiennes ce qui entraîne le gonflement des NG(-). Ainsi l'accroche de ces NG(-) sur le film de PMMA chargé n'annihile pas leurs capacités de réponse au pH de leur milieu de dispersion, ce qui va permettre de les faire gonfler ou dégonfler en fonction de leur environnement. L'épaisseur moyenne maximale atteinte par les NG(-) de  $40 \pm 2$  nm reste tout de même cinq à dix fois plus petite que leur diamètre hydrodynamique en milieu aqueux. La comparaison reste difficilement quantitative en raison des techniques de mesures utilisées, basées sur des principes physiques différents, on peut tout de même supposer que l'accroche des NG(-) sur le substrat chargé limite leur gonflement, notamment en raison de leur étalement en surface.<sup>23</sup>

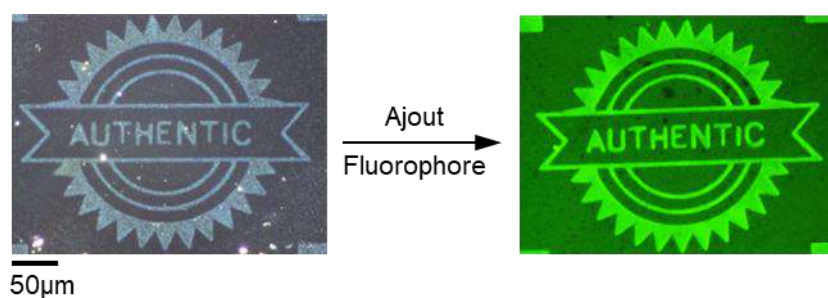
D'autre part, il est également important de noter qu'aucun décrochage de NG(-) n'a été constaté au cours des mesures topographiques *in-situ*, ce qui confirme que ceux-ci sont assemblés via des interactions fortes avec le substrat et valide la stabilité des assemblages même après immersion dans des milieux de pH fortement acide ou basique. Les conditions d'imagerie sont également validées puisqu'elles n'entraînent pas d'endommagements des assemblages. En



revanche la mesure réalisée au pH le plus basique, 9,4, entraîne une dégradation du film de PMMA qui présente des défauts de surface en fin de caractérisation, non présents initialement. Il est donc difficile de travailler pour plusieurs dizaines de minutes dans un milieu de pH fortement basique, en raison de la sensibilité du substrat dans ce cas.

### V.2.1.c Absorption de molécules fluorescentes

La sensibilité des NG(-) au pH du milieu dans lequel ils sont immergés étant conservée même après assemblage sur le substrat chargé, il est possible de l'exploiter pour des applications optiques. Dans ce but, un assemblage de NG(-) a été effectué selon le protocole donné dans le §V.1.2.a sur des motifs de charges obtenus par e- $\mu$ CP en forme de vignette présentant le mot « AUTHENTIC » de 320 $\mu$ m de long. Cet assemblage est visible seulement par microscopie optique en champ sombre comme montré sur la Figure 5.13, les NG(-) étant des nanoparticules transparentes. A ce stade, aucun signal n'est détecté par microscopie de fluorescence. Une goutte de 100 $\mu$ L d'eau à pH neutre contenant un dérivé de la rhodamine ( $10 \times 10^{-3}$  M,  $\lambda_{em} = 551$  nm) a été déposée sur l'assemblage pour une durée de 1min puis séchée sous flux d'air comprimé. Le résultat obtenu a été observé par microscopie optique de fluorescence et est présenté sur la Figure 5.13.



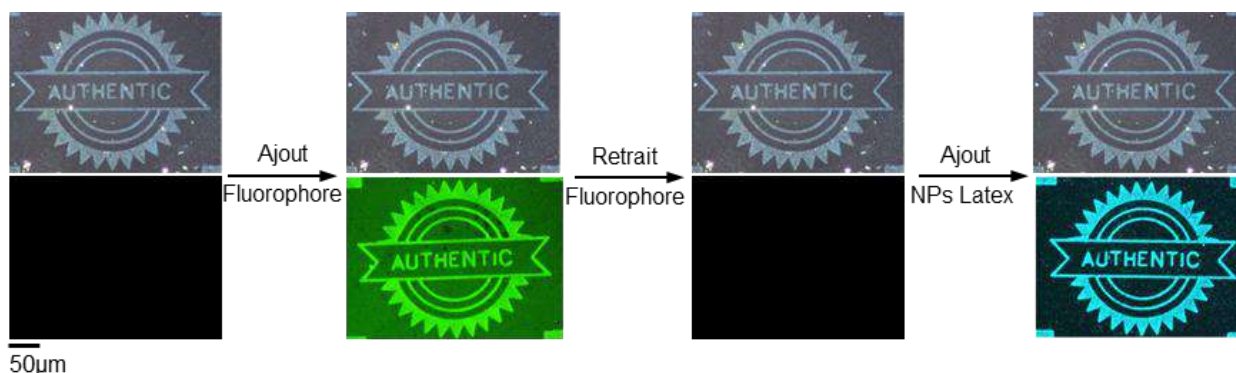
**Figure 5.13** Image de microscopie optique en champ sombre de l'assemblage de NG(-) directement après développement dans la dispersion colloïdale (gauche) et image de microscopie optique de fluorescence après dépôt de l'agent fluorophore (droite).

On constate que l'assemblage de NG(-) émet un signal de fluorescence intense après dépôt de l'agent fluorophore. L'émission étant sélective et provenant uniquement du dépôt de NG(-). En revanche, lorsque le dépôt de molécules fluorescentes est réalisé à pH acide, aucun signal de fluorescence n'est détecté au niveau de l'assemblage qui reste seulement détectable par microscopie en champ sombre. On peut donc supposer que les molécules fluorescentes de rhodamine sont bien absorbées par les NG(-) assemblés, qui se trouvent sous leur forme gonflée à pH neutre. En effet ceux-ci ont une épaisseur de  $30 \pm 2$  nm à pH neutre contre  $19 \pm 2$  nm à pH acide ce qui favorise l'absorption des molécules hôtes pour des pH neutres ou basiques seulement. D'autre part, les molécules de fluorophore sont présentes en large excès dans la goutte d'eau, ce qui promeut leur diffusion dans la structure interne des colloïdes mous, entourés par celles-ci. Elles restent ensuite absorbées dans les NG(-) après séchage sous flux d'air. Il est ainsi possible de rendre les assemblages de NG(-) fluorescents via un procédé extrêmement simple, peu coûteux et sans modification des motifs assemblés, ce qui est très avantageux pour des applications anti-contrefaçons.

## V.2.2 Réalisation d'assemblages interactifs de nanogels

### V.2.2.a Modulation de la réponse fluorescente des assemblages

A l'aide des résultats établis précédemment il est possible d'envisager une nouvelle méthode de marquage anti-contrefaçon en utilisant des assemblages de NG(-) de manière interactive. On a montré que les NG(-) assemblés sont capables d'absorber des molécules fluorescentes dans un milieu à pH neutre. On peut donc envisager de modifier à nouveau les conditions de pH pour désorber les molécules de fluorophore et retrouver un assemblage de NG(-) invisible par microscopie optique de fluorescence. De plus, les NG(-) présentent des groupements COOH à leur surface qui peuvent interagir avec d'autres groupements chimiques dans des conditions de pH acide pour former des liaisons ester par exemple. Il est envisageable de créer une séquence de marquage optique en exploitant à la fois les propriétés de gonflement des NG(-) et leurs groupements carboxyles réactifs. Un exemple d'enchaînement de coloration/décoloration fluorescente de l'assemblage est donné sur la Figure 5.14.

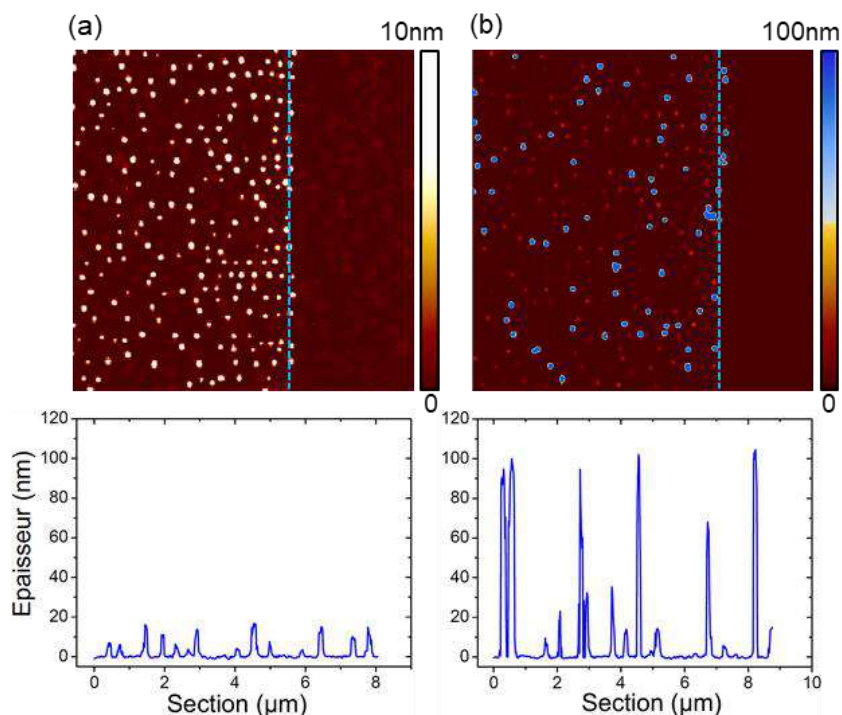


**Figure 5.14** Suivi d'un assemblage de NG(-) suite à l'ajout d'un agent fluorophore, son retrait puis à l'ajout de nanoparticules de latex de 100nm de diamètre. Images de microscopie optique en champ sombre en haut et images de microscopie optique de fluorescence en bas.

Un assemblage de NG(-) a été obtenu selon le même protocole que le paragraphe précédent. Le même agent fluorophore a été déposé sur les NG(-) dans les mêmes conditions pour donner naissance à un assemblage présentant une réponse en fluorescence de couleur verte. L'agent fluorophore a ensuite été retiré en ajoutant une goutte de 100µL de solution aqueuse à pH 10,6 pendant 30s sur l'assemblage de NG(-) suivi d'une immersion de 10s dans un bain contenant un mélange [EtOH : eau déionisée] = [1 : 1] puis par une dernière immersion dans un bain d'eau déionisée pure pendant 10s. Ces différentes étapes favorisent la désorption des molécules de fluorophores en entraînant un gonflement important des NG(-) dans le milieu basique puis en solubilisant les molécules hôtes fluorescentes par immersion dans le mélange EtOH/eau. La désorption du fluorophore est probablement favorisée par un phénomène de diffusion osmotique vers le mélange de solvants purs en plus d'une bonne solubilité dans ce mélange. L'image de microscopie optique en fluorescence réalisée à la suite de cette étape confirme le retrait des molécules fluorescentes. L'image de microscopie optique en champ sombre correspondante assure quant à elle que l'assemblage de NG(-) est conservé, sans modification de sa densité ou de sa sélectivité ce qui rend le processus d'absorption/désorption du fluorophore réversible et reproductible.

Enfin, des nanoparticules de latex de 100nm de diamètre préalablement utilisées dans le Chapitre IV, fluorescentes ( $\lambda_{em} = 486$  nm) et présentant des groupements carboxylates sur leurs

ligands de surface ont été ajoutées sur les assemblages de NG(-). Une goutte de 100 $\mu$ L de la dispersion de nanoparticules de latex à la concentration  $C_1 = 2,27 \times 10^{11}$  NPs/mL et à un pH de 3,4 a été déposée sur l'assemblage de NG(-) pour une durée de 30s, suivi d'un séchage sous flux d'air comprimé. Une caractérisation par microscopie optique de fluorescence après dépôt de la goutte de nanoparticules a montré un signal de fluorescence intense sur les motifs d'assemblages de NG(-), comme montré sur la Figure 5.14, la longueur d'onde d'émission étant caractéristique des nanoparticules de latex utilisées. Une analyse par topographie AFM a été menée avant et après dépôt des NPs de latex pour évaluer le type d'accroche sur l'assemblage de NG(-). Les images correspondantes sont données sur la Figure 5.15.

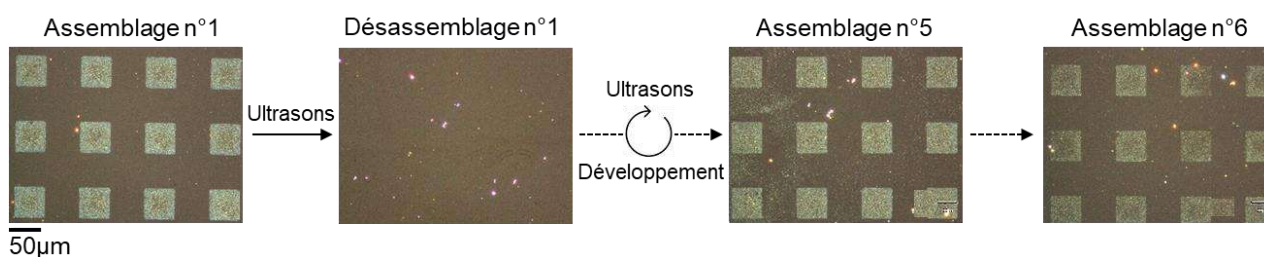


**Figure 5.15** Images de topographie AFM d'un assemblage de NG(-), obtenu suite à des injections de charges par e- $\mu$ CP (a) avant dépôt des NPs de latex de 100nm (b) après dépôt, l'échelle ayant été modifiée pour faciliter le repérage des nanoparticules de latex, avec les sections correspondantes.

La même zone d'assemblage de NG(-) a été caractérisée avant et après dépôt des NPs de latex ce qui permet de comparer la position des NPs à celles des NG(-) qui ne se déplacent pas à la surface du substrat suite à l'immersion dans la dispersion de NPs comme on peut le constater sur les images de la Figure 5.15. On vérifie bien que les NPs sont déposées sur les NG(-) et non pas entre ces derniers comme on aurait pu l'envisager. Des charges résiduelles de surface suite à l'injection par e- $\mu$ CP sont en effet encore présentes entre les NG(-), mais elles ne sont visiblement pas suffisamment importantes pour attirer les NPs de latex de 100nm dans ces conditions. Le mécanisme d'accroche des nanoparticules de latex sur les NG(-) reste à élucider, il est possible que des interactions de type Van der Waals se produisent entre les différents groupements carboxyles des NG(-) et des NPs pour donner naissance à des interactions électrostatiques ou de chimisorption. Il se peut également que des réactions chimiques se produisent grâce à la présence des ions acides dans la goutte de dispersion colloïdale de NPs.

### V.2.2.b Réversibilité des assemblages

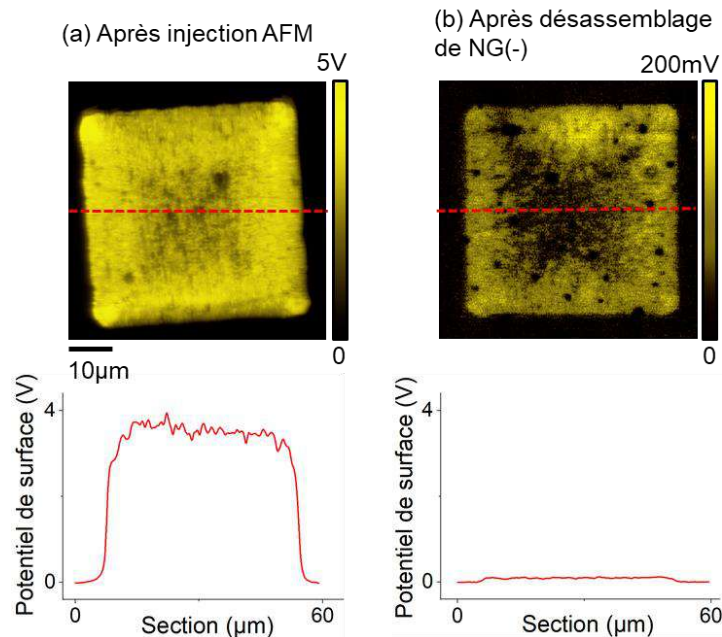
La sensibilité des NG(-) au potentiel de surface des motifs de charges est une autre de leurs propriétés qu'il est intéressant d'exploiter. Comme montré dans le §V.1.2.a, les NG(-) peuvent être assemblés sur des potentiels de surface aussi faibles que 200mV. Or, la technique d'injection de charges par e- $\mu$ CP offre une conservation des charges à la suite d'immersions dans les solvants eau déionisée ou éthanol meilleure que celle offerte par la méthode d'injection par AFM (voir II.3.4.b). Un protocole a donc été mis en place pour rendre l'assemblage des NG(-) réversible, en les décrochant des motifs de charges grâce à des ultrasons puis en les réassemblant sur les mêmes motifs de charges via une nouvelle étape de développement du procédé de nanoxérographie. Aucune étape d'injection supplémentaire n'est nécessaire. La Figure 5.16 présente un cycle d'assemblage/désassemblage de NG(-) sur les mêmes motifs de charges, obtenus après une seule injection par e- $\mu$ CP.



**Figure 5.16** Images de microscopie optique en champ sombre d'un cycle d'assemblage/désassemblage de NG(-) sur des motifs de charges de forme carrée, de 50 $\mu$ m de côté, obtenus par injection par e- $\mu$ CP.

Le premier assemblage a été obtenu par développement selon le protocole donné dans le §V.1.2.a directement après injection par e- $\mu$ CP. Les motifs de NG(-), de forme carrée de 50 $\mu$ m de côté, réalisés présentent une bonne densité et une bonne sélectivité comme on peut le constater sur l'image de microscopie optique en champ sombre correspondante. Un décrochage des NG(-) a ensuite été permis par immersion dans un bain d'éthanol sous ultrasons pendant 15s et élimination du solvant résiduel sous flux d'air comprimé. L'image de microscopie en champ sombre correspondante au « désassemblage n°1 » sur la Figure 5.16 confirme la disparition de l'assemblage n°1 de NG(-). Le décrochage des NG(-) par utilisation des ultrasons dans l'éthanol peut être expliqué par plusieurs mécanismes. Les interactions NG(-)/substrat chargé peuvent être affaiblies ou rompues de manière similaire à ce qui a pu être constaté dans le cas de liaisons ioniques assurées par la présence d'ions  $\text{Ca}^{2+}$ .<sup>27</sup> Des ruptures de liaisons chimiques peuvent également se produire dans la structure interne des NG(-) et les modifier voire les endommager<sup>28</sup> ou des ruptures de liaisons physico-chimiques éventuelles avec le substrat peuvent avoir lieu. Le flux d'air comprimé utilisé pour éliminer le solvant résiduel participe aussi à l'entraînement des NG(-) hors des motifs de charges. Une analyse du potentiel de surface des motifs de charges juste après injection et après le premier désassemblage de nanogels a été effectuée pour évaluer la perte de charges qui en découle. Les résultats sont présentés sur la Figure 5.17.





**Figure 5.17** Cartographies de potentiel de surface par AM-KFM du motif de charges obtenu par e- $\mu$ CP (a) juste après injection (b) après un assemblage-désassemblage de NG(-).

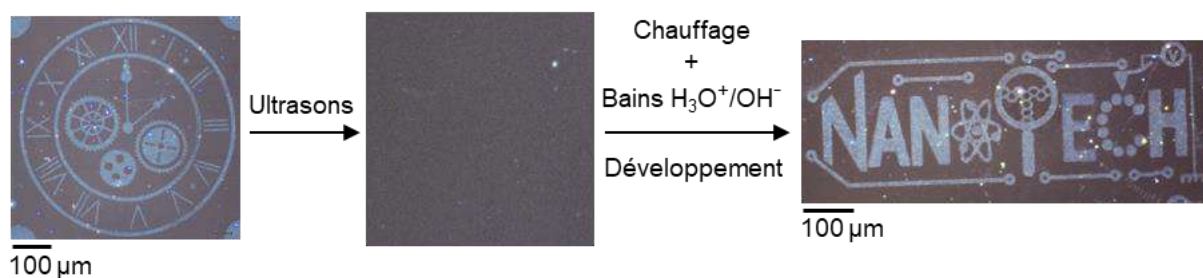
On constate une forte décroissance du potentiel de surface après assemblage et désassemblage des NG(-) en accord avec les analyses de conservation de charges à la suite d'immersions de 30s dans différents solvants, menées dans le Chapitre II (§II.3.4.b). Pour un potentiel de surface initial de 3V, 100mV (soit 3,33%) seulement sont conservés après le développement et le retrait des NG(-). La perte de charges est plus marquée que dans les analyses du §II.3.4.b en raison des immersions successives dans les différents solvants et de la présence des NG(-) dans le premier bain d'immersion qui interagissent plus fortement avec les motifs de charges et entraînent plus de pertes qu'un solvant pur.

Un réassemblage de la dispersion de NG(-) a tout de même été possible directement après le premier désassemblage via le protocole de développement du §V.1.2.a. Le cycle assemblage-désassemblage a ainsi pu être mis en place six fois, comme montré sur la Figure 5.16, avant que les motifs de charges ne deviennent trop peu chargés pour attirer à nouveau les NG(-). On confirme ainsi la très forte sensibilité des NG(-) aux potentiels de surface et donc aux gradients des champs électriques des motifs de charges, comme évoqués dans le §V.1.2.a. Cette sensibilité peut s'expliquer par leur probable étalement à la surface du PMMA, grâce à leur structure molle,<sup>23</sup> qui favorise les interactions électrophorétiques avec les motifs de charges. Leur surface de contact spécifique devient ainsi plus importante et les groupements carboxyles présents dans la structure interne des NG(-) peuvent interagir avec les motifs de charges en plus de ceux présents à leur surface. Par ailleurs, la surface du PMMA présente des traces d'endommagement au bout du 6<sup>ème</sup> cycle à cause des immersions successives dans les différents solvants. De longues durées d'immersions du film de PMMA dans l'éthanol notamment génèrent des défauts de surface par solvation du film de polymère et modification de sa structure.

La possibilité de rendre l'assemblage de NG(-) « invisible » par désassemblage puis de le faire réapparaître par un nouvel assemblage, sans injection intermédiaire offre ici encore des perspectives intéressantes pour des applications anti-contrefaçons à plusieurs niveaux de sécurité.

### V.2.2.c Recyclage

La dernière fonctionnalité développée pour les assemblages de NG(-) est la possibilité de recycler le substrat. On peut ainsi réaliser un assemblage puis le désassembler, comme présenté dans le paragraphe précédent, et ensuite annihiler les charges résiduelles pour réaliser une nouvelle injection générant des motifs de charges différents de la première et faire un nouvel assemblage de NG(-). Cette méthode est mise à profit dans l'exemple donné sur la Figure 5.18 avec un suivi par microscopie optique en champ sombre des différentes étapes.



**Figure 5.18** Suivi par microscopie optique en champ sombre d'un assemblage de NG(-) sur un motif de charges en forme d'horloge, puis désassemblage et annihilation des charges résiduelles par chauffage et immersions successives dans des bains fortement acides puis basiques et enfin réalisation d'une nouvelle injection de charges pour obtenir un assemblage de NG(-) en forme du logo de l'équipe « *Nanotech* ».

Un assemblage en forme d'horloge de 500μm de large a été obtenu par une première injection de charges par e-μCP puis développement selon le protocole du §V.1.2.a. Celui-ci a ensuite été désassemblé selon la méthode présentée dans le paragraphe précédent puis les charges ont été annihilées par chauffage du substrat à 120°C<sup>29</sup> pendant 1min puis immersions successives de quelques secondes dans un premier bain aqueux fortement basique puis dans un second bain fortement acide et enfin dans un bain d'eau déionisée pendant 2min. Une nouvelle injection de charges par e-μCP a alors été possible avec un timbre présentant d'autres motifs de charges, le logo de l'équipe « *Nanotech* » dans le cas présenté sur la Figure 5.18, permettant un nouvel assemblage de NG(-) par le développement usuel. Un même substrat peut donc être réutilisé pour créer de nouveaux assemblages de NG(-), ce qui permet de limiter les coûts.

Enfin, l'ajout d'un fluorophore, son retrait, le changement de réponse en fluorescence de l'assemblage par ajout de nanoparticules de latex, le désassemblage permettant de rendre les motifs « invisibles » puis de les faire réapparaître par réassemblage et enfin le recyclage du substrat sont autant de propriétés que de niveaux de sécurité possibles pour développer des marqueurs anti-contrefaçons interactifs. L'ensemble des travaux et résultats présentés autour des nanogels anioniques a fait l'objet d'une publication dans *Advanced Materials Technologies*.<sup>30</sup>



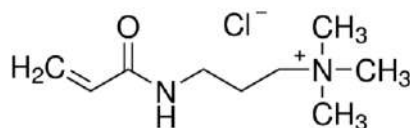
## V.3 Assemblages binaires de nanogels

### V.3.1 Les nanogels cationiques

#### V.3.1.a Synthèse chimique

Les propriétés particulières des nanogels anioniques de type p(NIPAAm-co-AAc) ayant été exploitées pour réaliser des assemblages interactifs, nous sommes intéressés à l'assemblage de nanogels cationiques (NG(+)) présentant des propriétés différentes des NG(-). Les objectifs étaient premièrement de vérifier que l'assemblage d'autres types nanogels est possible par nanoxérographie puis de combiner les propriétés des deux types de nanogels pour élargir les applications d'assemblages de colloïdes mous.

Tout comme pour les nanogels anioniques, la synthèse des NG(+) a été réalisée dans le cadre de ces travaux pour maîtriser l'ensemble des paramètres d'assemblage (taille, solvant, ligands, etc...) selon un procédé en deux étapes inspiré de la littérature.<sup>31</sup> La méthode de synthèse choisie permet d'obtenir des nanogels de moins de 500nm de diamètres, peu sensibles au changement de pH de leur milieu de dispersion au contraire des NG(-) précédemment utilisés. Elle consiste en la formation de nanogels composés uniquement de poly(N-isopropylacrylamide) dans un premier temps, puis en leur réaction avec du chlorure de (3-acrylamidopropyl)triméthylammonium (APTAC), dont la formule chimique semi-développée est donnée sur la Figure 5.19, pour leur conférer une charge de surface positive.

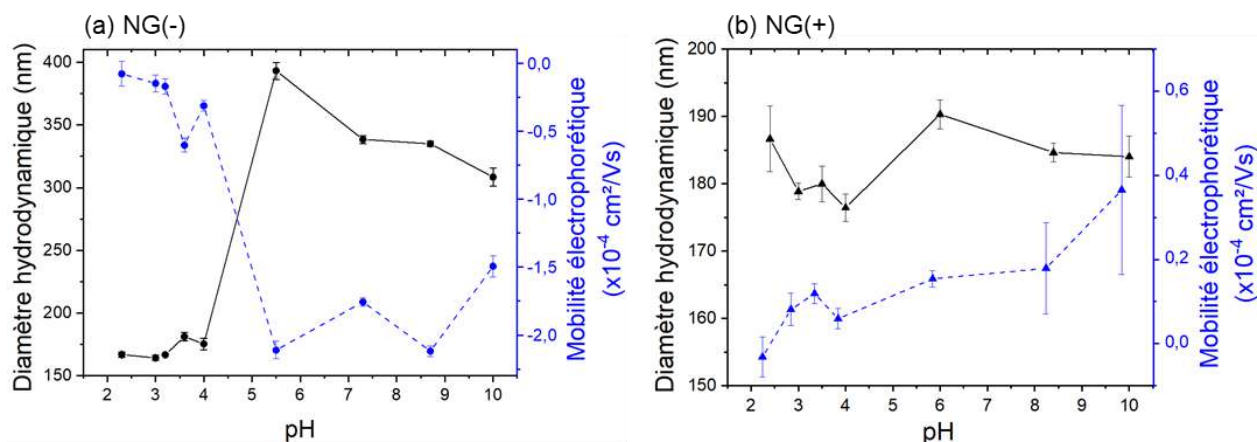


**Figure 5.19** Formule chimique semi-développée du co-monomère utilisé pour la synthèse des NG(+), le chlorure de (3-acrylamidopropyl)triméthylammonium (APTAC).

La première étape de synthèse a été identique à la synthèse des NG(-) sans utilisation du co-monomère AAc ce qui a donné naissance à des nanogels non chargés, présentant des caractéristiques de taille identiques à celles des NG(-) à pH acide. Une purification par dialyse a été effectuée en fin de synthèse afin d'éliminer les réactifs en excès qui peuvent perturber les prochaines étapes de synthèse. Les nanogels obtenus ont été séchés à l'étuve à 100°C pendant une nuit pour ensuite être immergés dans une solution aqueuse (15mL d'eau ultrapure) contenant le co-monomère APTAC (0,1M), l'agent réticulant BAAM (5mM) et du KPS (18,5mM) pendant 4h à 25°C. Cette étape permet de réhydrater les nanogels composés uniquement de p(NIPAAm) dans le co-monomère et ainsi de favoriser les polymérisations multiples dans l'étape suivante.

Un catalyseur de réaction, du N,N,N',N'-tetraméthylethane-1,2-diamine (TEMED) a été introduit (50mM) dans la dispersion qui a ensuite été chauffée à 60°C pendant 4h dans un bain d'huile. La synthèse des NG(+) a finalement été permise par interpénétration des réseaux de polymères au cours de la réaction en présence du catalyseur. Une dernière étape de purification par dialyse a été effectuée pour éliminer les composés (réactifs et ligands) en excès et éviter d'écranter des motifs de charges au cours de l'assemblage de ces nanogels par nanoxérographie. Des mesures de mobilités électrophorétiques et diamètres hydrodynamiques ont été réalisées en fonction du pH du milieu de dispersion des NG(+) pour évaluer leur sensibilité à ce stimulus.

Les résultats obtenus sont comparés à ceux recueillis dans le §V.1.1.b pour les NG(-) sur la Figure 5.20. Chaque résultat est la moyenne de cinq mesures faites à une température de 25°C pour une concentration massique de nanogels comprise entre 0,02 et 0,07%<sub>m</sub>.



**Figure 5.20** Variations de la mobilité électrophorétique et du diamètre hydrodynamique en fonction du pH du milieu de dispersion (a) des NG(-) (b) des NG(+)

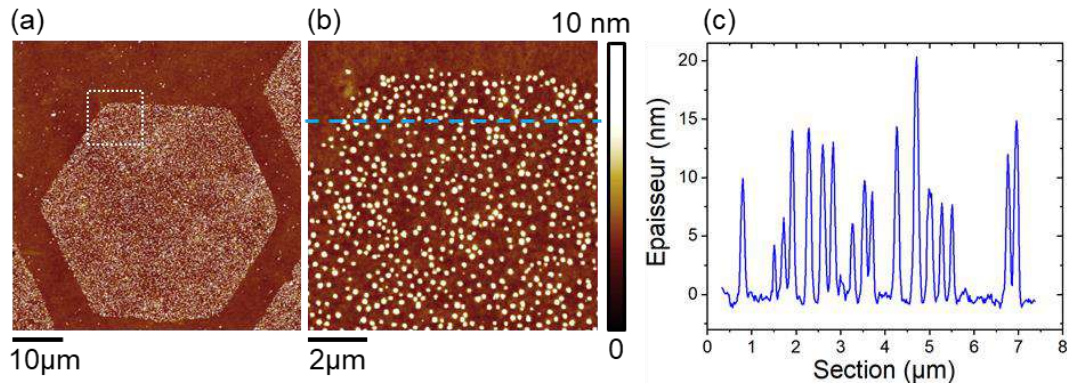
On constate que le diamètre hydrodynamique des NG(+) varie très peu en fonction du pH de leur milieu de dispersion et reste proche de 180nm. De même leur mobilité électrophorétique augmente légèrement lorsque le pH devient plus basique mais reste comprise entre  $0,1 \times 10^{-4}$  et  $0,4 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/Vs. Ceci est cohérent avec la composition des NG(+) puisque l'APTAC utilisé pour leur conférer une charge de surface positive est constitué d'une amine quaternaire non sensible au pH, contrairement aux groupements carboxyles que possèdent les NG(-). Finalement, à l'opposé des NG(-), les NG(+) sont très peu sensibles aux variations de pH de leur milieu de dispersion, comme souhaité.

La sensibilité à la température des NG(+) n'a pas été évaluée. Leur composant majoritaire est du p(NIPAAm) comme pour les NG(-) avec une température de transition autour de 32°C, or l'ajout de co-monomères ioniques fait généralement augmenter cette température critique,<sup>32</sup> ce qui laisse envisager des changements de volume des NG(+) pour des températures supérieures à 32°C. Toutes les expériences sont réalisées à température ambiante autour de 21°C, les modifications de volume éventuelles des NG(+) seront donc seulement dues au pH. L'échauffement possible au cours des caractérisations par AFM *in-situ* sera considéré comme insuffisant pour causer une transition de phase des NG(+) tout comme pour les NG(-).

### V.3.1.b Assemblage dirigé

L'assemblage dirigé des NG(+) a été réalisé par interactions électrophorétiques avec des motifs de charges négatifs. Le même procédé de développement que celui utilisé pour les NG(-) a été mis en œuvre, soit une immersion de 30s dans la dispersion aqueuse de NG(+) à une concentration fixée  $C_1 = 1,94 \times 10^{11}$  NGs/mL puis une immersion de 15s dans un bain d'éthanol et finalement une immersion de 15s dans un bain d'eau déionisée. Le pH de la dispersion colloïdale n'ayant a priori pas d'influence sur l'assemblage des NG(+), il a été fixé à pH 7 pour la suite des travaux réalisés avec les NG(+). Des motifs de charges négatifs, en forme d'hexagone de 50μm de côté, générés par injection par e-μCP ont été employés pour tester l'assemblage des NG(+). La difficulté de former des motifs de charges négatifs par e-μCP (voir

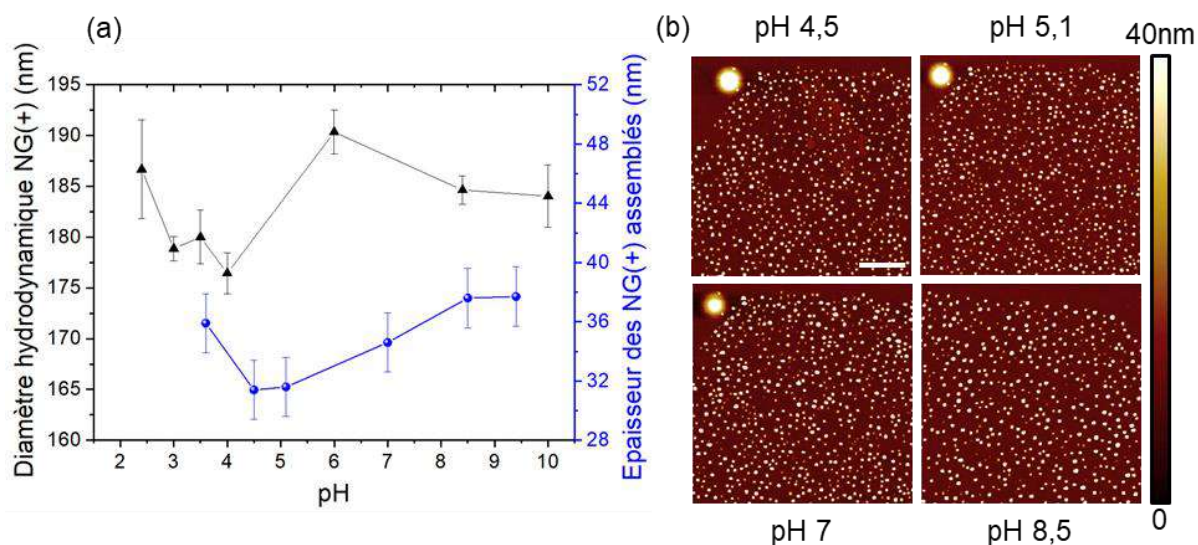
§II.3.5) n'a pas été une limitation dans le cas des NG(+), qui peuvent s'assembler comme les NG(-) sur des motifs de charges présentant des amplitudes de potentiels aussi faibles que 200mV. Le dépôt de nanogels cationiques résultant a été caractérisé par topographie AFM en mode Peak Force<sup>®</sup> tapping. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 5.21.



**Figure 5.21** (a) Image de topographie AFM à l'air en mode Peak Force<sup>®</sup> tapping du motif de NG(+) choisi pour des analyses *in-situ* dans des milieux aqueux de différents pH (b) Zoom sur la zone repérée en (a) et (c) Section correspondante.

On constate dans un premier temps qu'il est possible d'assembler les NG(+) de manière dirigée par nanoxérographie, même si ceux-ci ont été synthétisés selon un autre protocole et présentent des caractéristiques différentes de celles de NG(-). On note ensuite que la qualité d'assemblage est la même que celle obtenue pour les NG(-) dans des conditions de développement optimisées en pH, soit une bonne densité et une bonne sélectivité. De même l'assemblage est monocouche et non compact, comme on le constate que les Figures 5.21b et c, en raison des forces de répulsions coulombiennes qui existent entre les nanoparticules générant de l'espacement interparticulaire au sein des assemblages et dans la dispersion. L'épaisseur moyenne des NG(+) absorbés à la surface du substrat chargé est de  $15 \pm 2$  nm à l'air, ce qui est comparable au cas des NG(-) présentant une épaisseur de  $13 \pm 2$  nm. La capacité de rétractation des NG(+) suite à leur dépôt sur le substrat et à leur déshydratation est légèrement plus faible que celle des NG(-) mais reste importante puisque leur diamètre hydrodynamique est de 180nm en moyenne.

Afin d'aller plus loin dans la comparaison entre les deux types de nanogels, il est important de connaître le comportement éventuel de gonflement des NG(+) assemblés sur le film de PMMA. Pour se faire des analyses par topographie AFM *in-situ* en mode PF-tapping ont été effectuées sur des assemblages de NG(+) immergés dans des gouttes d'eau de différents pH. Les mesures d'épaisseur *in-situ* ont été réalisées avec les mêmes conditions d'imagerie que celles faites pour les NG(-) pour pouvoir comparer les résultats obtenus, comme expliqué au §V.2.1.a, soit en utilisant un *setpoint* de 300pN et une *Peak Force amplitude* de 100nm. Les différentes épaisseurs des NG(+) absorbés sur le substrat chargé en fonction du pH de la goutte d'eau déposée sont présentées sur la Figure 5.22a en parallèle du diamètre hydrodynamique des NG(+) dans des conditions de pH comparables. Des images de topographie AFM *in-situ* sont données sur la Figure 5.22b pour les pH 4,5 ; 5,1 ; 7 et 8,5.



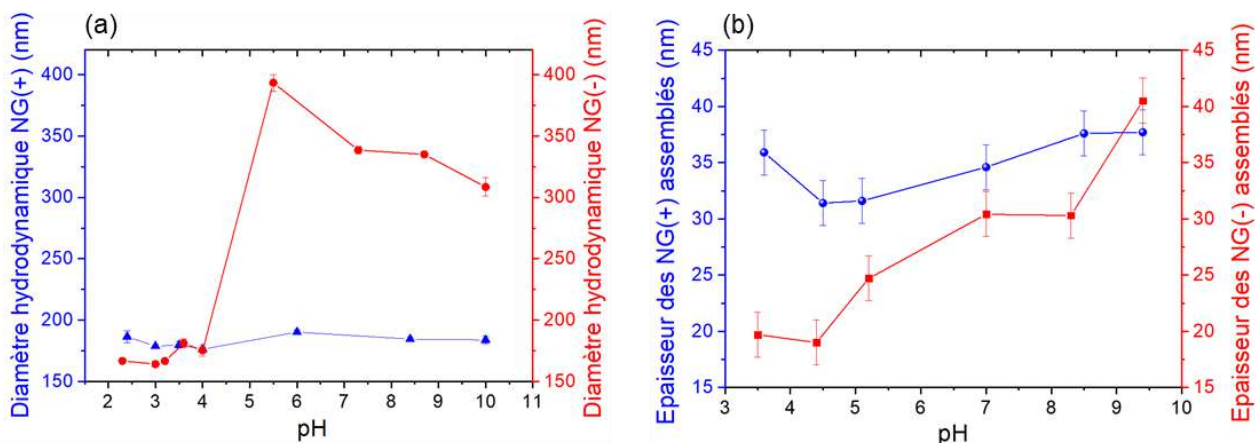
**Figure 5.22** (a) Variation de l'épaisseur des NG(+) absorbés à la surface du substrat chargé en fonction du pH de la goutte d'eau déposée et variation de leur diamètre hydrodynamique en fonction du pH de leur milieu de dispersion (b) Images de topographie AFM *in-situ* en mode Peak Force® tapping des assemblages de NG(+) immergés dans des gouttes d'eau de pH 4,5 ; 5,1 ; 7 et 8,5. L'échelle est de 2  $\mu$ m.

Tout comme pour les NG(-), on remarque que la réhydratation des NG(+) engendre un gonflement, puisque quel que soit le pH de la goutte d'eau déposée, ils présentent une épaisseur plus importante qu'à l'air ( $15 \pm 2$  nm). Comme expliqué dans le §V2.1.b, il est difficile de comparer quantitativement l'épaisseur des nanogels déposés sur le substrat à leur diamètre hydrodynamique en dispersion puisque cette dernière mesure n'est pas directe. On peut tout de même noter que l'épaisseur des NG(+) hydratés est bien moins importante que leur diamètre hydrodynamique, autour de 180 nm, principalement en raison des contraintes physiques imposées par la présence du substrat et de l'attraction électrostatique des motifs de charges rémanents. Leur comportement de réhydratation en présence d'une solution aqueuse est donc qualitativement similaire à ce qui a été observé pour les NG(-).

En revanche, on constate que l'épaisseur des NG(+) assemblés sur le film de PMMA reste à peu près constante, autour de 34 nm pour tous les pH testés, ce qui est cohérent avec la variation de leur diamètre hydrodynamique en fonction du pH et différent de ce qui a été observé pour les NG(-). La présence de groupements amine quaternaire dans la structure des NG(+) les rend insensibles aux variations de pH que ceux-ci soient libres en dispersion ou assemblés sur le substrat chargé. De la même manière que les NG(-), aucun décrochage de nanogels cationiques n'a été identifié au cours des analyses *in-situ* confirmant les interactions électrophorétiques fortes avec le substrat et le bon choix des conditions d'imagerie.

La Figure 5.23 ci-après permet de comparer directement le comportement des NG(-) à celui des NG(+) lorsque ceux-ci sont libres en dispersion aqueuse ou assemblés et immergés sur le substrat. Les diamètres hydrodynamiques des deux types de nanogels ainsi que leurs épaisseurs une fois déposés sur le substrat sont présentés en fonction du pH de leur milieu environnant.



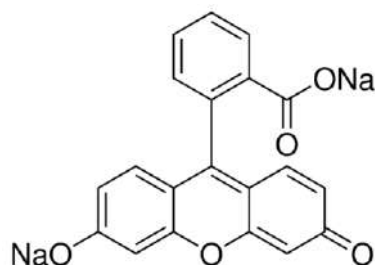


**Figure 5.23** (a) Variations des diamètres hydrodynamiques des NG(-) et des NG(+) en fonction du pH de leur milieu de dispersion (b) Variations des épaisseurs des NG(-) et des NG(+) absorbés sur le substrat chargé en fonction du pH de la goutte d'eau utilisée pour les analyses *in-situ*.

On confirme ainsi que les sensibilités au pH des deux types de nanogels restent qualitativement identiques dans le milieu de dispersion et après assemblage sur le film de PMMA. Le diamètre hydrodynamique des NG(+) est quasiment constant et toujours plus faible que celui des NG(-), en revanche les épaisseurs de leurs assemblages sur le substrat sont plus importantes que celles des NG(-) pour tous les  $\text{pH} < 9$ . Les NG(+) ont donc la capacité de gonfler sur le substrat par hydratation en présentant une épaisseur deux fois plus importante qu'à l'air ( $15 \pm 2$  nm), les NG(-) ont quant à eux une capacité de gonflement dépendante du pH de leur milieu environnant qui leur confère une épaisseur proche de celle qu'ils ont à l'air ( $13 \pm 2$  nm) pour les pH acides mais les rend trois fois plus gonflés pour des pH basiques.

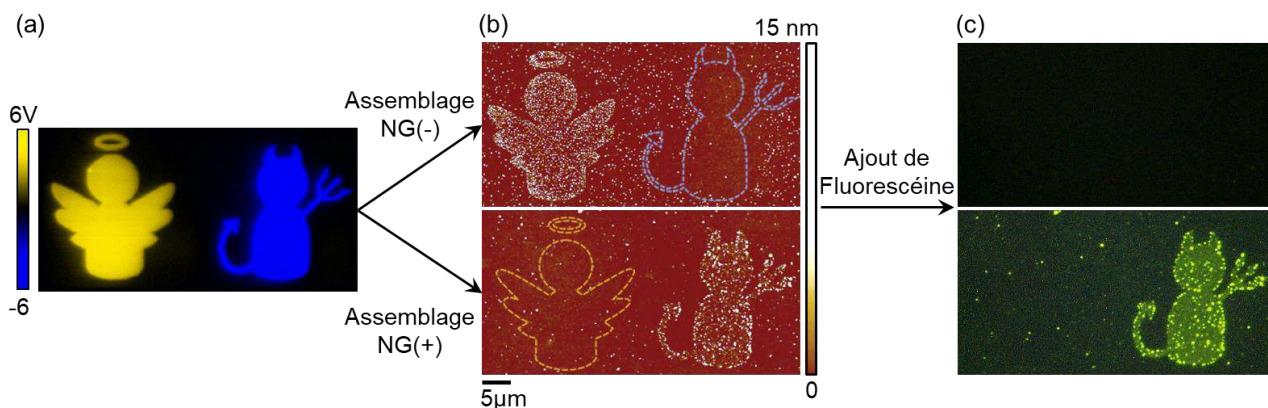
### V.3.1.c Identification des nanogels cationiques

Afin de pouvoir différencier les assemblages des NG(+) et des NG(-), qui présentent une épaisseur proche à l'air et génèrent des images similaires par observation microscopique en champ sombre, un nouvel agent fluorophore a été sélectionné pour n'interagir qu'avec un des deux types de nanogels. La fluoescéine de sodium (NaFluo) dont la formule semi-développée est donnée sur la Figure 5.24 présente des groupements carboxylates qui peuvent s'associer aux groupements amines quaternaires apportés par le co-monomère APTAC utilisé dans la synthèse des NG(+). Or, en se plaçant dans des conditions de dépôt à pH neutre, ces mêmes groupements peuvent être repoussés par interactions coulombiennes avec les groupements  $\text{COO}^-$  présents dans les NG(-), via le co-monomère de synthèse AAc. Ainsi, en exploitant ces interactions électrostatiques opposées, il est a priori possible de générer une absorption de la NaFluo sélective, seulement de la part des NG(+).



**Figure 5.24** Formule chimique semi-développée de la fluorescéine de sodium utilisée comme identificateur de la présence d'un assemblage de NG(+).

Un procédé de dépôt de ce nouvel agent fluorophore a donc été mis en place. Des assemblages de NG(+) et NG(-) à des concentrations  $C_{\text{NG}(+)} = 1,94 \times 10^{11}$  NGs/mL et  $C_{\text{NG}(-)} = 1,76 \times 10^{11}$  NGs/mL ont été réalisés séparément sur des substrats présentant le même motif de charges en forme « d'Ange & Démon », obtenu par injection AFM comme précédemment présenté pour la Figure 5.5. L'ange de 20  $\mu\text{m}$  de côté est chargé positivement avec un potentiel de surface d'environ 4V, le démon de 20  $\mu\text{m}$  de côté également est lui chargé négativement avec un potentiel de surface d'environ -4V. Les assemblages ont été effectués selon le protocole donné dans le §V1.2.a avec un pH de 5,5 pour les deux dispersions colloïdales contenant les différents nanogels. Ce pH étant optimal pour les NG(-) et n'influençant pas celui des NG(+). Après séchage des assemblages, une goutte aqueuse de 200  $\mu\text{L}$  de NaFluo ( $10 \times 10^{-3}$  M,  $\lambda_{\text{em}} = 515$  nm) à pH neutre a été déposée sur chacun des assemblages de nanogels pendant 1 min. Une immersion dans un bain d'éthanol de 10s, puis une immersion dans un bain d'eau déionisée pendant 10s ont suivi. Un séchage naturel du substrat a permis d'éliminer les traces de solvant résiduel. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 5.25.



**Figure 5.25** (a) Cartographie de potentiel de surface par AM-KFM du motif de charges en forme « d'Ange & Démon » (b) Images de topographie AFM des assemblages de NG(-) et NG(+) obtenus après développement dans la dispersion colloïdale correspondante (c) Images de microscopie optique de fluorescence des assemblages de NG(-) et NG(+) après dépôt de NaFluo.

Grâce aux caractérisations topographiques par AFM, on vérifie bien tout d'abord que les nanogels se déposent uniquement sur le motif de charges positif en forme « d'Ange » alors que les NG(+) se déposent uniquement sur le motif de charges négatif en forme de « Démon ». On confirme ainsi que seule la force électrophorétique est responsable des assemblages de ces deux types de nanogels, une contribution de la force diélectrophorétique aurait sinon généré un dépôt



de NG(-) sur le motif négatif comme mentionné précédemment et inversement pour les NG(+). On valide ensuite l'absorption de l'agent fluorophore de la part des NG(+) seulement grâce aux images de microscopie optique en fluorescence faites sur les deux types d'assemblages après dépôt de NaFluo. Ainsi, aucun signal de luminescence n'est émis depuis l'assemblage en forme « d'Ange » de NG(-) alors que le « Démon » composé de NG(+) est facilement reconnaissable via l'émission d'un signal vert correspondant à la longueur d'onde d'émission du fluorophore. Le gonflement des NG(+) dans la solution aqueuse de fluorescéine à pH neutre permet d'absorber les molécules fluorescentes présentes en excès, qui peuvent ensuite interagir de manière électrostatique avec les groupements amines quaternaires des NG(+) et rester stockées dans la structure interne des NG(+) même après immersion dans le bain d'éthanol et d'eau déionisée. Dans le cas des NG(-), leur gonflement à pH neutre est légèrement plus faible que celui des NG(+), et leurs groupements de surface engendrent des répulsions coulombiennes avec les molécules de fluorophores, elles aussi chargées négativement, ce qui défavorise leur absorption. Les immersions dans le bain d'éthanol puis dans celui d'eau déionisée favorisent la désorption des molécules de fluorophore éventuellement absorbées par les NG(-). Finalement, le dépôt de NaFluo sur les assemblages de nanogels permet bien d'identifier la présence de NG(+) seulement.

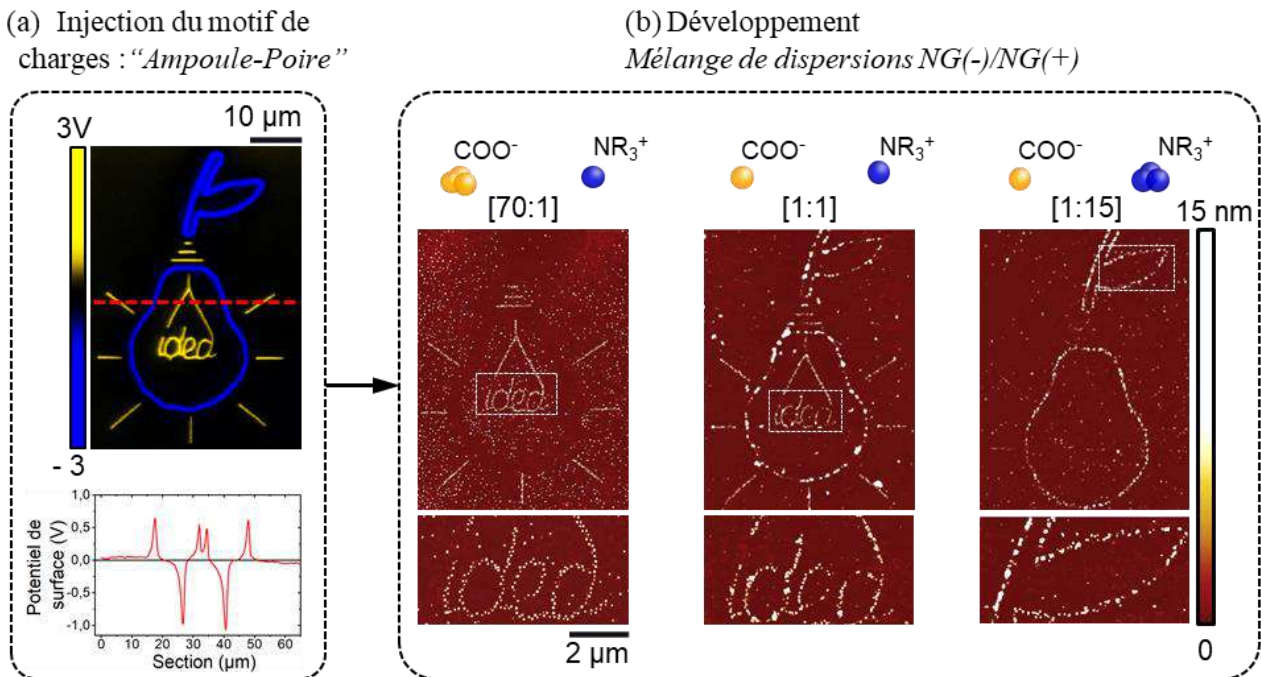
### V.3.2 Assemblages binaires d'un mélange de dispersions

Les synthèses chimiques des nanogels ont été réalisées dans le but de disposer de deux dispersions de colloïdes mous, interactifs et chargés de manière opposée qui peuvent être utilisés pour former un assemblage binaire. Nous avons prouvé dans les paragraphes précédents que l'on peut assembler chacune des deux dispersions séparément avec une bonne densité et une bonne sélectivité, et que nous détenons un agent identificateur des NG(+) seulement. Il est donc envisageable de réaliser des assemblages binaires des NG(-) et NG(+) sur un même substrat pour de nouvelles applications anti-contrefaçons.

L'assemblage binaire de deux dispersions colloïdales en milieu polaire a déjà été réalisé dans l'équipe (voir §II.4.2.b) en suivant un procédé multi-étape nécessitant d'immerger le substrat successivement dans la première dispersion colloïdale puis dans la seconde, en incluant diverses sous-étapes entre ces deux immersions. Cette méthode, bien que fonctionnelle, est longue à mettre en œuvre et elle entraîne une perte de charges importante entre l'immersion dans la première dispersion et celle dans la seconde dispersion colloïdale, ce qui restreint la gamme de nanoparticules utilisables. Une nouvelle méthode a donc été mise en place et évaluée pour l'assemblage des nanogels. Les deux dispersions de NG(+) et NG(-) ont été directement mélangées dans de l'eau déionisée pour former une seule et même dispersion contenant un ratio spécifique des deux types de nanogels. Des mesures de diamètres hydrodynamiques par diffusion dynamique de la lumière sur le mélange de dispersions n'ont montré aucun phénomène d'agrégation, les dispersions étant suffisamment diluées pour limiter les interactions coulombiennes attractives entre les NG(+) et les NG(-). La présence éventuelle de surfactants de type SDS libres en dispersion peut également permettre une stabilisation stérique et électrostatique du mélange colloïdal en formant une couche ionique de chaînes longues autour des colloïdes mous, régulant leurs interactions.

L'injection du motif de charges a été effectuée par AFM afin d'obtenir en une seule séquence un motif binaire, chargé positivement et négativement. Notre choix s'est porté sur une forme « d'Ampoule-Poire » de 45 $\mu$ m de côté présentant un contour chargé négativement de -1V et un filament représentant le mot « idea » chargé positivement à environ 0,6V. Le motif assez

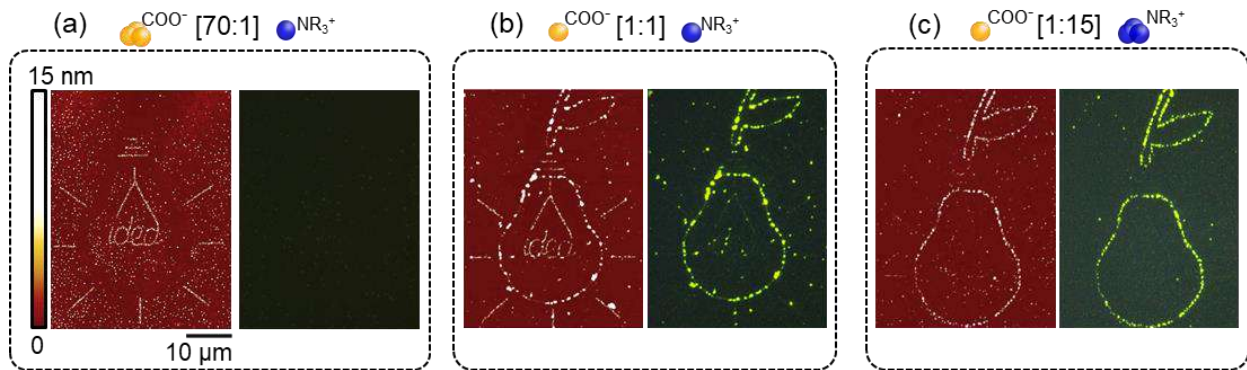
complexe est composé de lignes de charges de moins de 200nm de large. Différents mélanges de dispersions ont été testés en réalisant des développements selon le protocole utilisé précédemment soit une première immersion de 30s dans le mélange colloïdal à pH neutre ici, puis une immersion de 15s dans un bain d'éthanol et finalement une immersion de 15s dans un bain d'eau déionisée. Différentes dispersions colloïdales ont été utilisées avec des ratios molaires en  $[NG(-) : NG(+)]$  de  $[70 : 1]$  ;  $[1 : 1]$  et  $[15 : 1]$  soit un mélange équimolaire et deux mélanges présentant chacun un excès d'un type de nanogel. Les assemblages obtenus ont été caractérisés par topographie AFM et sont présentés sur la Figure 5.26.



**Figure 5.26** (a) Cartographie de potentiel de surface par AM-KFM du motif de charges en forme « d'ampoule-poire » avec sa section (b) Images de topographie AFM des assemblages obtenus par développement dans des mélanges de dispersions de NG(-) et NG(+) avec des ratios molaires de  $[70 : 1]$  ;  $[1 : 1]$  ;  $[1 : 15]$ .

Les caractérisations topographiques réalisées montrent qu'il est possible d'obtenir des assemblages dirigés de nanogels par nanoxérographie via une méthode de développement simplifiée où une seule dispersion colloïdale, contenant un mélange de nanogels, est utilisée. On peut donc envisager par la suite d'élargir cette méthode de développement en une étape d'immersion colloïdale à d'autres types de nanoparticules pour faciliter la réalisation d'assemblages binaires. Par ailleurs, on constate que l'assemblage finalement formé est dépendant du ratio de nanogels choisi pour le mélange colloïdal. Dans le cas du mélange équimolaire de  $[1 : 1]$ , l'intégralité du motif de charges est recouverte par des nanogels ce qui permet d'identifier le motif « Ampoule-Poire » complet. Or lorsqu'un excès de NG(-) est utilisé, l'assemblage se fait seulement sur le filament présentant le mot « idea ». A l'opposé, lorsqu'un excès de NG(+) est utilisé, seul le contour du motif en forme de « Poire » est identifiable par mesure topographique AFM. D'autre part, on remarque à l'aide des zooms topographiques présentés sur la Figure 5.25b que le mot « idea » et le contour de la feuille de la « Poire » sont composés de lignes de deux à trois nanogels seulement démontrant de la haute

résolution d'assemblage qu'il est possible d'atteindre sur des motifs de charges générés par injection AFM. On peut ainsi créer des assemblages présentant des contours extrêmement fins. Afin d'identifier la présence des NG(+) sur les différents assemblages obtenus, l'agent fluorophore sélectionné comme identificateur des NG(+) au paragraphe précédent a été ajouté sur ces assemblages selon le protocole précédemment établi. Les images de microscopie optique en fluorescence obtenues à la suite de son dépôt sont présentées sur la Figure 5.27.



**Figure 5.27** Images de topographie AFM à droite et images de microscopie optique de fluorescence à gauche des assemblages obtenus par développement avec des mélanges de dispersions de NG(-) et NG(+) pour les ratios (a) [70 :1] (b) [1 :1] (c) [1 :15].

On se rend compte que seuls les assemblages de nanogels constituant les contours de la « Poire », dans les cas du mélange équimolaire et de l'excès de NG(+), émettent un signal de luminescence de couleur verte, synonyme d'absorption de l'agent NaFluo. On en déduit donc que ces contours sont composés de NG(+) uniquement, ce qui est cohérent avec la polarité négative des motifs de charges en forme de « Poire » utilisés. Les nanogels déposés sur les autres parties des motifs de charges n'émettent pas de signal de luminescence, ils semblent donc qu'il s'agisse de NG(-), ce qui est là encore cohérent avec la polarité positive des motifs utilisés en forme de filament.

Ainsi, à la suite d'un développement en une seule étape, nous sommes capables de trier les nanogels chargés de manière opposée en les déposant sur différentes zones du substrat, grâce à l'exploitation des forces électrophorétiques d'interactions avec les motifs de charges binaires obtenus par l'AFM.

De plus, en fonction du ratio de nanogels présent dans le mélange binaire, il est possible de former différents assemblages, en forme de « Poire », de filament « idea » ou « d'Ampoule-Poire » puisque les deux types de nanogels s'assemblent lorsqu'un mélange équimolaire est utilisé, mais seuls les nanogels présents en excès se déposent sur la partie du motif de charges qui les attire dans les autres cas. Il est finalement possible d'accéder à des informations semi-quantitatives sur la composition d'un mélange des deux types de nanogels. En supposant que l'on dispose d'un mélange de ratio NG(+)/NG(-) inconnu, on sera capable suite à leur assemblage par développement en une seule étape colloïdale sur un motif « Ampoule-Poire » de donner la proportion relative des deux sortes de nanogels. On peut également se servir d'un assemblage binaire équimolaire pour des applications anti-contrefaçons présentant un niveau de sécurité supplémentaire, puisque seule une partie de l'assemblage va émettre un signal de luminescence. En associant cette propriété à celles établies pour les NG(-) seuls, on obtient des marqueurs anti-contrefaçons avec de multiples niveaux de sécurité.

L'ensemble des travaux et résultats présentés pour l'assemblage binaire de nanogels anioniques et cationiques a fait l'objet d'une publication dans la revue *Langmuir*.<sup>33</sup>

## V.4 Conclusions

Des nanogels, appartenant à la catégorie des colloïdes mous et interactifs avec leur milieu de dispersion, ont été synthétisés par voie chimique puis assemblés par nanoxérographie au cours de ce chapitre.

Le poly(N-Isopropylacrylamide) a été utilisé comme monomère de base pour synthétiser des nanogels anioniques par copolymérisation avec de l'acide acrylique. Les paramètres de synthèse ont été optimisés pour former des nanogels de diamètre inférieur à 500nm, facilitant leur assemblage par nanoxérographie, et qui présentent une forte sensibilité au pH. Leur diamètre hydrodynamique varie ainsi de 170nm en milieu acide à 390nm en milieux neutre et basique, ce qui les rend fortement sensibles à leur environnement. Le protocole de développement a été optimisé pour réaliser des assemblages monocouches de ces NG(-), présentant de bonnes densités et sélectivité, grâce à des interactions électrophorétiques avec les motifs de charges. Ainsi, le substrat chargé a d'abord été immergé dans la dispersion de NG(-) à un pH compris entre [4,2 ; 5,7] pendant 30s, puis dans un bain d'éthanol pendant 15s et enfin dans un bain d'eau déionisée pendant 15s également.

Une fois les nanogels assemblés, nous avons montré que leur interactivité avec leur milieu de dispersion était conservée même sous la contrainte physique imposée par la présence du substrat et sous l'attraction électrostatique rémanente des motifs de charges. Cette démonstration a été faite par le biais d'analyses topographiques par AFM *in-situ* en mode Peak Force<sup>®</sup> tapping sur des assemblages de NG(-) immergés dans des milieux aqueux de différents pH. L'épaisseur des NG(-) assemblés sur le substrat chargé à l'air était de  $13 \pm 2$  nm. Or, en milieu aqueux, les mesures *in-situ* ont montré une augmentation de cette épaisseur quelle que soit la valeur du pH, prouvant que les NG(-) sont capables de gonfler par hydratation même en présence du substrat. En milieu acide, l'épaisseur des assemblages s'est avérée être de  $19 \pm 2$  nm contre  $40 \pm 2$  nm en milieu basique. La sensibilité au pH des NG(-), synonyme de leur gonflement plus important en milieu basique, a donc bien été conservée même après assemblage sur les motifs de charges. L'interactivité des NG(-) assemblés a été exploitée pour absorber un agent fluorophore, dérivé de la rhodamine, par dépôt d'une goutte de celui-ci à pH neutre pendant 1min sur l'assemblage, puis séchage. Cette absorption de composé chimique a permis de rendre les assemblages luminescents de couleur verte. Ils ont ainsi pu être détectés par microscopie optique sous lumière UV, ce qui n'était pas possible auparavant en raison de la transparence des NG(-) synthétisés. Par la suite, le fluorophore a pu être retiré des NG(-) par dépôt d'une goutte aqueuse basique pour les faire gonfler puis immersion dans un mélange eau ; éthanol [1 :1] où le fluorophore est plus soluble que dans l'eau. L'assemblage a été conservé mais le signal de fluorescence est devenu indétectable à nouveau. Par ailleurs, des nanoparticules de latex de 100nm de diamètre, préalablement utilisées dans le Chapitre IV, ont également pu être déposées sur les NG(-) pour rendre les assemblages fluorescents, mais de couleur bleue cette fois.

D'autre part, il a été montré que les NG(-) sont très sensibles au potentiel de surface des motifs de charges, puisqu'ils sont capables de s'assembler sur des motifs présentant des amplitudes de potentiel aussi faibles que 100mV. Une méthode a donc été mise en place pour retirer un assemblage de NG(-) par immersion dans un bain d'éthanol sous ultrasons pendant 15s, laissant le substrat avec des charges résiduelles seulement, puis pour réassembler des NG(-) sur ce même substrat par interactions avec les charges résiduelles en faible quantité. Ceci a permis de rendre l'assemblage « invisible » pour d'éventuelles applications anti-contrefaçons. Enfin, un



dernier procédé a été mis en place pour retirer définitivement un assemblage de NG(-) et éliminer les charges électrostatiques résiduelles, par chauffage du substrat et immersions successives dans des bains basiques et acides, pour pouvoir réutiliser un substrat pour une nouvelle injection de charges. L'ensemble des propriétés mises en évidence pour les assemblages de NG(-) en font d'éventuels marqueurs interactifs intéressants pour des applications d'anti-contrefaçon.

Une autre synthèse de nanogels, cationiques cette fois, a été mise en place à partir du même monomère de base, le poly(N-Isopropylacrylamide), associé à du chlorure de (3-acrylamidopropyl) triméthylammonium pour obtenir des nanogels d'un diamètre d'environ 180nm en milieu aqueux, non sensibles au pH. Leur assemblage a été rendu possible par le même procédé de développement que celui utilisé pour les NG(-), à pH neutre ici, via des interactions électrophorétiques avec les motifs de charges. Les assemblages monocouches, denses et sélectifs obtenus ont également été caractérisés par analyses topographiques *in-situ*. Ainsi, l'épaisseur des NG(+) assemblés à l'air a été de  $15 \pm 2$ nm, alors que leur épaisseur lorsqu'ils sont immergés en milieu aqueux a été quantifiée à  $34 \pm 2$ nm, quel que soit le pH. Ces NG(+) ont donc également la capacité de gonfler par réhydratation après assemblage, mais leur épaisseur reste constante, des pH acides aux pH basiques, comme leur diamètre hydrodynamique en dispersion. Par ailleurs, afin d'identifier les NG(+) après leur assemblage en vue de la réalisation d'assemblages binaires des deux types de NGs synthétisés, un agent fluorophore a été sélectionné pour n'être absorbé que par les NG(+). Cet agent qui est de la fluorescéine de sodium possède en effet une charge négative, il est donc capable d'interagir avec les NG(+) mais se trouve repoussé par les NG(-) à pH neutre par phénomène de répulsion coulombienne.

Cet agent fluorophore a ainsi été mis à profit pour analyser les assemblages binaires de NG(+) et NG(-) qui ont été réalisés en une seule étape d'immersion colloïdale pour la phase de développement. Ce protocole n'avait jamais été mis en place auparavant, les assemblages binaires étant obtenus par immersions successives dans différentes dispersions colloïdales. Ainsi, des injections de charges par AFM ont été réalisées pour obtenir des substrats comportant chacun un motif de charges binaire, lui-même composé de deux sous-motifs de polarités opposées. Les trois motifs ainsi formés ont permis de disposer de trois informations différentes. Les substrats chargés ont ensuite été immergés dans une dispersion colloïdale contenant un mélange stable des deux nanogels, puis dans un bain d'éthanol puis dans de l'eau déionisée. Une étude de l'effet du ratio de nanogels sur l'assemblage finalement formé a été menée. Lorsque le mélange n'est pas équimolaire, seuls les nanogels présents en excès se déposent sur la partie du motif de charges qui les attire par interaction électrophorétique, comme il a pu l'être vérifié par ajout de l'agent fluorophore identificateur de la présence de NG(+). En revanche, pour un mélange équimolaire des deux types de nanogels, l'ensemble du motif de charges binaire est recouvert, les NG(+) se trouvant sur le contour chargé négativement et les NG(-) sur le filament chargé positivement.

Il est donc possible par cette méthode de faire du tri sélectif de deux types de nanogels en les déposant sur différentes zones du substrat. Nous pouvons également former des assemblages de différentes formes sur le même motif de charges en fonction du ratio de nanogels anioniques et cationiques utilisé pour le mélange colloïdal. Ces deux possibilités sont permises par l'exploitation des forces électrophorétique et de la méthode d'injection par AFM qui autorise la réalisation de motifs de charges binaires en une seule séquence d'injection.



Cette dernière méthode d'assemblage binaire de nanogels permet en somme d'obtenir des informations semi-quantitatives sur la composition inconnue d'un mélange et de créer des marqueurs anti-contrefaçons à plusieurs niveaux de sécurité.

Finalement, l'ensemble de ces travaux sur les NGs a montré qu'en sélectionnant judicieusement la méthode d'injection de charges et en adaptant le protocole de développement il était possible d'assembler de nouveaux types de NPs possédant des caractéristiques différentes de celles des NPs dures habituellement exploitées. De plus, ces assemblages ont pu être mis à profit pour développer des marqueurs interactifs avec leur environnement qui offrent de nombreuses perspectives dans le domaine de l'anti-contrefaçon. Ces résultats illustrent la versatilité, encore élargie, de la technique de nanoxérographie et sa capacité à développer des applications répondant à des problématiques actuelles concrètes.

## V.5 Références

1. Motornov, M., Roiter, Y., Tokarev, I. & Minko, S. Stimuli-responsive nanoparticles, nanogels and capsules for integrated multifunctional intelligent systems. *Prog. Polym. Sci.* **35**, 174–211 (2010).
2. Jäger, A. *et al.* Novel “soft” biodegradable nanoparticles prepared from aliphatic based monomers as a potential drug delivery system. *Soft Matter* **8**, 4343 – 4354 (2012).
3. Hoare, T. & Pelton, R. Engineering Glucose Swelling Responses in Poly( *N* - isopropylacrylamide)-Based Microgels. *Macromolecules* **40**, 670–678 (2007).
4. Ramos, J. *et al.* Soft nanoparticles (thermo-responsive nanogels and bicelles) with biotechnological applications: from synthesis to simulation through colloidal characterization. *Soft Matter* **7**, 5067-5082 (2011).
5. Oh, J. K., Drumright, R., Siegwart, D. J. & Matyjaszewski, K. The development of microgels/nanogels for drug delivery applications. *Prog. Polym. Sci.* **33**, 448–477 (2008).
6. Heskins, M. & Guillet, J. E. Solution Properties of Poly(N-isopropylacrylamide). *J. Macromol. Sci. Part - Chem.* **2**, 1441–1455 (1968).
7. Giussi, J. M., Velasco, M. I., Longo, G. S., Acosta, R. H. & Azzaroni, O. Unusual temperature-induced swelling of ionizable poly(N-isopropylacrylamide)-based microgels: experimental and theoretical insights into its molecular origin. *Soft Matter* **11**, 8879–8886 (2015).
8. McPhee, W., Tam, K. C. & Pelton, R. Poly(N-isopropylacrylamide) Latices Prepared with Sodium Dodecyl Sulfate. *J. Colloid Interface Sci.* 24–30 (1993).
9. Gao, X. *et al.* pH- and thermo-responsive poly(N-isopropylacrylamide-co-acrylic acid derivative) copolymers and hydrogels with LCST dependent on pH and alkyl side groups. *J. Mater. Chem. B* **1**, 5578-5587 (2013).

10. Sanson, N. & Rieger, J. Synthesis of nanogels/microgels by conventional and controlled radical crosslinking copolymerization. *Polym. Chem.* **1**, 965-977 (2010).
11. Nayak, S. Design, Synthesis and Characterization of Multiresponsive Microgels. (Georgia Institute of Technology, 2004).
12. Tsuji, S. & Kawaguchi, H. Colored thin films prepared from hydrogel microspheres. *Langmuir* **21**, 8439–8442 (2005).
13. Parasuraman, D. & Serpe, M. J. Poly ( *N* -Isopropylacrylamide) Microgel-Based Assemblies for Organic Dye Removal from Water. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3**, 4714–4721 (2011).
14. Eckmann, D. M., Composto, R. J., Tsourkas, A. & Muzykantov, V. R. Nanogel carrier design for targeted drug delivery. *J Mater Chem B* **2**, 8085–8097 (2014).
15. Yang, H. *et al.* Smart pH/Redox Dual-Responsive Nanogels for On-Demand Intracellular Anticancer Drug Release. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 7729–7738 (2016).
16. Liu, X., Guo, H. & Zha, L. Study of pH/temperature dual stimuli-responsive nanogels with interpenetrating polymer network structure. *Polym. Int.* **61**, 1144–1150 (2012).
17. Baker, B. A., Murff, R. L. & Milam, V. T. Tailoring the mechanical properties of polyacrylamide-based hydrogels. *Polymer* **51**, 2207–2214 (2010).
18. Schmidt, S., Hellweg, T. & von Klitzing, R. Packing Density Control in P(NIPAM-co-AAc) Microgel Monolayers: Effect of Surface Charge, pH, and Preparation Technique. *Langmuir* **24**, 12595–12602 (2008).
19. Lehmann, S., Seiffert, S. & Richtering, W. Diffusion of guest molecules within sensitive core–shell microgel carriers. *J. Colloid Interface Sci.* **431**, 204–208 (2014).
20. Xu, X. *et al.* Triple cell-responsive nanogels for delivery of drug into cancer cells. *Colloids Surf. B Biointerfaces* **163**, 362–368 (2018).

21. Höfl, S., Zitzler, L., Hellweg, T., Herminghaus, S. & Mugele, F. Volume phase transition of “smart” microgels in bulk solution and adsorbed at an interface: A combined AFM, dynamic light, and small angle neutron scattering study. *Polymer* **48**, 245–254 (2007).
22. Nerapusri, V., Keddie, J. L., Vincent, B. & Bushnak, I. A. Swelling and Deswelling of Adsorbed Microgel Monolayers Triggered by Changes in Temperature, pH, and Electrolyte Concentration. *Langmuir* **22**, 5036–5041 (2006).
23. Horecha, M., Senkovskyy, V., Schneider, K., Kiriy, A. & Stamm, M. Swelling behaviour of PNIPAM-polyisoprene core-shell microgels at surface. *Colloid Polym. Sci.* **289**, 603–612 (2011).
24. Herrmann, M., Schilm, J., Michael, G., Meinhardt, J. & Flegler, R. Corrosion of silicon nitride materials in acidic and basic solutions and under hydrothermal conditions. *J. Eur. Ceram. Soc.* **10** (2003).
25. *Dimension Icon with Scan Asyst.* 490 (Bruker, 2008).
26. Chung, H. *et al.* The Nuts and Bolts of Low-level Laser (Light) Therapy. *Ann. Biomed. Eng.* **40**, 516–533 (2012).
27. Huebsch, N. *et al.* Ultrasound-triggered disruption and self-healing of reversibly cross-linked hydrogels for drug delivery and enhanced chemotherapy. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **111**, 9762–9767 (2014).
28. Epstein-Barash, H. *et al.* A microcomposite hydrogel for repeated on-demand ultrasound-triggered drug delivery. *Biomaterials* **31**, 5208–5217 (2010).
29. Zhao, D., Duan, L., Xue, M., Ni, W. & Cao, T. Patterning of Electrostatic Charge on Electrets Using Hot Microcontact Printing. *Angew. Chem.* **121**, 6827–6831 (2009).
30. Teulon, L., Palleau, E., Morales, D., Poirot, D. & Ressler, L. Interactive Nanogel Marking at the Microscale for Security and Traceability Applications. *Adv. Mater. Technol.* **3**, 1700244 (2018).

31. Lee, W.-F. & Lu, H.-C. Synthesis and swelling behavior of thermosensitive IPN hydrogels based on sodium acrylate and *N*-isopropyl acrylamide by a two-step method. *J. Appl. Polym. Sci.* **127**, 3663–3672 (2013).
32. Muratalin, M. Stimuli-responsive nanogels for environmental and pharmaceutical applications. (Imperial College of Science, Technology and Medicine).
33. Morales, D., Teulon, L., Palleau, E., Alnasser, T. & Ressler, L. Single-Step Binary Electrostatic Directed Assembly of Active Nanogels for Smart Concentration-Dependent Encryption. *Langmuir* **34**, 1557–1563 (2018).

# Conclusions

---

Ce travail de thèse a porté sur la technique de nanoxérogaphie qui consiste à assembler des nanoparticules colloïdales chargées ou polarisables sur des surfaces solides comportant des motifs de charges électrostatiques. Cette technique se décompose en deux grandes étapes : l'injection de motifs de charges dans un substrat électret et le développement où les motifs chargés sont mis en contact avec la dispersion colloïdale d'intérêt.

Après un état de l'art des potentialités offertes par la technique de nanoxérogaphie, au moment du démarrage de cette thèse, au regard de celles offertes par d'autres techniques d'assemblage dirigé de nanoparticules (NPs) exploitant également la force électrique, trois axes de travail ont été identifiés. Le premier a concerné l'assemblage multicouche de NPs colloïdales dont les mécanismes étaient à éclaircir. Le second axe a adressé l'assemblage de particules micrométriques, qui était un verrou technologique de la technique de nanoxérogaphie. Le dernier axe a été dédié à l'assemblage de nanogels qui sont des NPs molles et interactives avec leur environnement, différentes de celles habituellement utilisées en nanoxérogaphie.

Dans chacun de ces cas, la même stratégie a été adoptée à savoir la sélection d'un système modèle de NPs colloïdales et d'une méthode d'injection de charges adaptée et la mise en œuvre d'un développement spécifique.

Afin d'éclaircir les mécanismes mis en jeu dans l'assemblage multicouche de NPs colloïdales, nous avons sélectionné le système modèle des Quantum Dots (QDs) cœur-coquille de CdSe@CdS. Ces QDs ont été synthétisés chimiquement de sorte à contrôler leurs propriétés intrinsèques, dont leur état de charge choisi comme neutre. Cette propriété a permis de favoriser leur assemblage en 3D en minimisant les phénomènes de répulsions coulombiennes interparticulaires et en maximisant l'influence de la force diélectrophorétique. En outre, leur forte capacité de photoluminescence avec des rendements quantiques de plus de 60% ont permis d'envisager un suivi *in-situ* de leur cinétique d'assemblage.

Pour analyser l'assemblage des QDs, nous avons retenu la technique d'injection de charges par AFM qui a permis de former des motifs de charges présentant des potentiels de surface de plusieurs volts. Ces amplitudes importantes ont été un des éléments clés pour obtenir des assemblages multicouches de QDs.

Les différentes analyses menées nous ont permis de montrer que les QDs de CdSe@CdS peuvent être assemblés en quatre à cinq couches grâce à des interactions diélectrophorétiques avec les motifs de charges. Ces analyses ont donné lieu à la définition d'un ensemble de critères nécessaires à la réalisation des assemblages 3D de NPs soit : employer un solvant de dispersion non polaire, avoir peu de ligands libres en dispersion, disposer d'une forte concentration de NPs non chargées ( $10^{12} - 10^{16}$  NPs.mL<sup>-1</sup>) et utiliser de forts potentiels de surface pour les motifs de charges (de plusieurs volts). Nous avons également identifié les paramètres de contrôle de l'assemblage 3D. Ainsi, l'épaisseur des assemblages formés peut être modulée en ajustant la concentration de la dispersion colloïdale et/ou le potentiel de surface des motifs de charges. Le temps de développement joue lui aussi un rôle essentiel dans les assemblages 3D avec une cinétique d'assemblage, rapide, qui se décompose en deux phases, une phase d'adsorption de NPs pendant les trente premières secondes du développement puis une phase de désorption des dernières couches assemblées. Ces résultats sont qualitativement en accord avec ceux qui



avaient été établis précédemment dans l'équipe pour le système des NPs de NaYF<sub>4</sub> dopées aux terres rares qui était le seul système donnant lieu à des assemblages 3D avant la réalisation de ces travaux. Ils tendent donc à prouver le caractère générique des critères établis pour l'assemblage 3D et la similitude de comportement d'assemblage des nanoparticules qui y répondent.

Un nouveau protocole de développement par voie microfluidique a permis de finement contrôler les mises en contact entre la dispersion de QDs de CdSe@CdS ou le solvant de lavage et le substrat chargé. Les premières analyses ont été obtenues à l'aide d'une cellule microfluidique présentant un canal de 500µm d'épaisseur. Ces analyses ont montré que les sous-étapes de lavage et de séchage du développement ont un large impact sur les assemblages multicouches de NPs colloïdales. Ainsi, la réalisation d'une étape de lavage directement après l'assemblage des QDs a un effet destructeur sur ce dernier, alors que la mise en place d'une étape de séchage intermédiaire permet de conserver le caractère 3D de l'assemblage. Afin d'aller plus loin dans la compréhension des assemblages 3D et de les observer en *in-situ*, une seconde cellule microfluidique a été conçue pour présenter un canal microfluidique dix fois plus fin que la première cellule utilisée. La fabrication de cette nouvelle cellule fait actuellement l'objet d'un dépôt de brevet. Ses caractérisations, en cours à ce jour, permettent d'envisager des suivis de cinétiques détaillés d'assemblages 3D de NPs et de nouveaux protocoles de développement multi-particules.

La seconde grande problématique abordée au cours de ces travaux a été l'assemblage de particules de plus de 500nm de diamètre. Ces particules ne pouvaient pas être assemblées de manière satisfaisante par nanoxérographie au début de ce doctorat. Afin de lever ce verrou technologique, nous avons sélectionné une série de particules modèles, commerciales et composées de latex présentant les mêmes caractéristiques mises à part leurs dimensions variables de 100nm à 10µm. Ces particules étant chargées en milieu polaire, les motifs de charges utilisés ont été générés avec une polarité opposée à celle des particules pour exploiter les interactions électrophorétiques.

La méthode de microcontact printing électrique (e-µCP) a été utilisée, en plus de l'émission de fluorescence de ces particules, pour faciliter l'analyse de leurs assemblages de manière *in-situ* et post-dépôt. Cette méthode a en effet permis de former des réseaux de motifs de charges de plusieurs centaines de micromètres de large sur des surfaces équivalentes à des wafers quatre pouces en une seule séquence d'injection de charges. Nous avons de plus montré, au cours de ces travaux, que l'e-µCP, permet une meilleure rétention des charges injectées que l'injection par AFM, ce qui s'est avéré essentiel pour l'assemblage de particules micrométriques.

Les études menées dans ce cadre ont révélé que la phase d'évaporation du solvant de dispersion est cruciale pour l'assemblage de particules micrométriques. Nous avons donc introduit une nouvelle méthode de développement permettant de contrôler cette phase via une translation de la goutte de dispersion sur le substrat chargé et la mise en place de flux convectifs de particules. Les analyses expérimentales menées ont été couplées à des simulations numériques vouées à modéliser le déplacement des particules micrométriques au-dessus d'un motif de charges pendant toute la phase de développement. Ces simulations numériques ont été réalisées par Yannick Hallez, enseignant-chercheur du *Laboratoire de Génie Chimique*, avec qui une collaboration a été initiée. L'association des deux approches théoriques et expérimentales a permis de prouver que le mode de déplacement majoritaire des particules colloïdales dans un procédé d'assemblage par nanoxérographie est un mode diffusif. Or nous avons établi que les particules de grandes dimensions possèdent des capacités de diffusion restreintes, ce qui

constitue le facteur limitant dans leur assemblage sur les motifs de charges électrostatiques. Il est en fin de compte nécessaire de leur laisser suffisamment de temps pour atteindre les motifs chargés.

Les flux convectifs de particules générés au sein de la goutte de dispersion via la nouvelle méthode de développement ont été exploités pour compenser la faible capacité de diffusion des particules micrométriques. Nous avons ainsi identifié des conditions de développement optimales pour lesquelles des flux de nanoparticules considérés comme « constructifs » densifient les assemblages tout en leur assurant une bonne sélectivité. Ces résultats ont permis de former des assemblages monocouches de particules micrométriques denses et sélectifs sur des surfaces centimétriques. Enfin, nous avons appliqué la méthode de développement par flux convectifs aux autres particules modèles sélectionnées, présentant des diamètres variables de 100nm à 10 $\mu$ m, ce qui a donné lieu à un élargissement d'un facteur cent de la gamme de particules que l'on peut assembler par nanoxérographie. Nous avons par ailleurs mis en évidence l'apparition de nouveaux phénomènes physiques dans l'assemblage de particules de plus de 4 $\mu$ m de diamètre tels que la sédimentation.

L'ensemble de ces résultats a fait l'objet d'une publication soumise dans la revue scientifique *The Journal of Physical Chemistry Letters*.

La dernière problématique adressée dans ces travaux a été l'assemblage de NPs colloïdales molles, interactives avec leur environnement. Parmi celles-ci des nanogels capables de changer de morphologie en fonction des caractéristiques de leur milieu de dispersion ou d'un stimulus extérieur spécifique ont été choisis comme modèles. Nous avons ainsi synthétisé deux types de nanogels (NGs) ne présentant pas la même sensibilité à leur environnement : des NGs anioniques capables de changer de volume en fonction du pH de leur milieu et des NGs cationiques insensibles au pH. Les NGs anioniques ont présenté un diamètre hydrodynamique deux fois moins important en milieu acide qu'en milieu neutre ou basique. Les deux types de NGs étant chargés, leur assemblage a été permis par des interactions électrophorétiques avec les motifs de charges qui ont été obtenus par les deux méthodes d'injection, par AFM et par e- $\mu$ CP, utilisées de manière complémentaire. L'AFM a été mis à profit pour réaliser des motifs de charges binaires de géométries complexes. L'e- $\mu$ CP a été utilisé pour former des réseaux de motifs de charges sur des dimensions de plusieurs centimètres carrés.

Les analyses réalisées ont montré qu'il était possible d'assembler ces deux types de NGs et que leurs capacités de gonflement étaient conservées après assemblage, comme confirmé par des mesures topographiques faites par AFM *in-situ* en liquide. Ainsi, les contraintes imposées physiquement par la surface solide du substrat et électrostatiquement par l'attraction rémanente des motifs de charges n'ont pas neutralisé le gonflement des NGs.

Le changement de morphologie des NGs anioniques assemblés, avec le pH de leur environnement, a été exploité pour créer des marqueurs sécurisés aux propriétés optiques modulables, potentiellement intéressants dans le domaine de l'anti-contrefaçon. Ces marqueurs possèdent en effet des caractéristiques uniques : ils peuvent être rendus luminescents et changer de couleur d'émission par absorption puis désorption de molécules fluorescentes et par affinité avec d'autres NPs. On peut également les rendre invisibles en désassemblant les NGs puis en les ré-assemblant sur le même motif de charges. Le substrat employé peut enfin être recyclé et ré-utilisé pour de nouveaux assemblages. La réalisation de ces marqueurs interactifs a fait l'objet d'une publication dans la revue scientifique *Advanced Materials Technologies*.

D'autre part, nous avons montré un nouveau type d'assemblage binaire réalisé avec des NGs cationiques et anioniques. Celui-ci a été obtenu en une seule étape d'immersion colloïdale au

contraire des protocoles précédemment utilisés en nanoxérographie. Cette approche nous a permis de faire du tri de NPs colloïdales chargées par interactions électrophorétiques spécifiques avec un motif de charges binaire. Elle a de plus servi à former de nouveaux marqueurs interactifs via l'utilisation d'un fluorophore présentant une affinité avec les NGs cationiques uniquement. Ainsi la réponse optique du marqueur de NGs ne donne accès qu'à une partie de l'information contenue dans l'assemblage alors que sa réponse topographique donne l'information globale ce qui constitue un marqueur à plusieurs niveaux de sécurité. Ces résultats ont fait l'objet d'une publication dans la revue scientifique *Langmuir* et d'une présentation orale dans le congrès international *14th International Conference on Nanomaterials and Nanotechnology*.

Pour conclure, l'ensemble de ces travaux de recherche a permis d'enrichir nos connaissances sur la technique d'assemblage dirigé par nanoxérographie et de définir une stratégie à suivre pour mettre cette technique en œuvre en fonction des NPs étudiées et des applications visées. Cette stratégie consiste premièrement à choisir la méthode d'injection de charges, par AFM ou par e- $\mu$ CP, adaptée, en fonction des caractéristiques identifiées dans ces travaux pour chacune de ces deux méthodes.

L'AFM sera notamment utilisé pour réaliser des assemblages de géométries complexes, binaires ou nécessitant des motifs de charges présentant de forts potentiels de surface. Il sera également utilisé pour former des assemblages de haute résolution, impliquant par exemple le positionnement précis de particules uniques.

L'e- $\mu$ CP sera lui exploité pour réaliser des réseaux d'assemblages de quelques micromètres à plusieurs centaines de micromètres de large sur des surfaces de plusieurs centimètres carrés. Il servira également pour l'assemblage de particules de grandes dimensions qui nécessitent des motifs de charges capables de conserver une grande partie de leur potentiel de surface même après immersion dans un solvant de dispersion et qui sont suffisamment grands pour accueillir ces particules.

La seconde étape de la stratégie établie dans ces travaux est le choix du protocole de développement sous contrôle des paramètres expérimentaux usuels soit le temps de développement, la concentration de la dispersion colloïdale d'intérêt, la polarité du solvant de dispersion et le potentiel de surface des motifs de charges. Le protocole par immersion sera notamment utilisé pour assembler des nanoparticules de diamètre inférieur à 500nm qui pourront être chargées ou polarisables. La sélectivité des assemblages sera contrôlée par la réalisation d'une étape de lavage dans un solvant de polarité adaptée. Le protocole de développement par voie microfluidique sera mis en œuvre pour analyser finement les paramètres d'un assemblage ou pour la réalisation d'assemblages multi-particules originaux. Enfin le protocole de développement par translation d'une goutte de dispersion sera utilisé pour l'assemblage de particules de diamètre supérieur à 500nm.

Des travaux de fin de thèse ont permis de mettre à l'épreuve la stratégie établie au travers de deux applications complètement différentes.

La première a consisté à former des marqueurs sécurisés, à l'échelle industrielle, pour des applications anti-contrefaçons. Ces marqueurs devaient être facilement détectables sous un flash de smartphone. Dans ce cadre, ce sont les QDs de CdSe@CdS non chargés, présentant de forts rendements de luminescence qui ont été sélectionnés. La méthode d'injection de charges adoptée pour répondre aux contraintes industrielles a été l'e- $\mu$ CP. En effet, celle-ci a permis de former un grand nombre d'assemblages, à bas coût et dans des délais relativement courts. De

plus, les motifs de charges présentaient des dimensions de plusieurs centaines de micromètres de diamètres rendant les assemblages plus facilement détectables. Le développement a été mené par simple immersion en respectant les critères définis dans ces travaux pour obtenir des assemblages 3D par interactions diélectrophorétiques avec les motifs de charges. Ceci a permis de former des assemblages fortement luminescents, ce qui a autorisé leur détection par simple flash de smartphone. Finalement, l'ensemble de ces points de fonctionnement a été exploité par la société *Nanolike* pour créer des marqueurs sécurisés de certification des diplômes de l'*INSA de Toulouse*.

A l'inverse, la seconde application qui est actuellement développée sur la base de ces travaux consiste à déposer des NPs luminescentes à proximité de nano-antennes de silicium, idéalement de manière quasi individuelle. L'objectif est d'évaluer la capacité des nano-antennes à exalter la luminescence des NPs et à contrôler la directivité du signal émis en fonction de la polarisation de ces NPs. Cette étude fondamentale est réalisée par le biais d'une collaboration avec Aurélien Cuhe, chargé de recherche CNRS au *Centre d'élaboration de matériaux et d'études structurales*. Les NPs choisies pour répondre à cette problématique sont des nano-diamants (NDs) luminescents, qui sont chargés de façon à exploiter les forces électrophorétiques pour leur assemblage. La technique d'injection de charges par AFM est utilisée pour pouvoir répondre à la problématique de positionnement très précise des NDs et pour générer des motifs de charges de faibles potentiels de surface ce qui limite le nombre de NPs assemblées sur chaque motif. Les développements sont réalisés par immersions successives avec une étape de lavage dans un solvant de polarité différente de celle du solvant de dispersion des NDs pour améliorer la sélectivité des assemblages. Les premiers tests effectués ont permis d'obtenir des réseaux de NDs quasi uniques ce qui est très prometteur pour la poursuite du projet.

Le développement de ces deux applications concrètes répondant à des cahiers des charges diamétralement opposés a permis de valider la stratégie établie dans ces travaux et d'illustrer les performances de la méthode de nanoxérographie au travers de cette stratégie. En effet, cette dernière permet d'adresser efficacement des problématiques extrêmement versatiles tout autant fondamentales qu'industrielles.







## Annexe – Copie des publications

---

➤ **A.1. Interactive Nanogel Marking at the Microscale for Security and Traceability Applications**

L. Teulon, E. Palleau, D. Morales, D. Poirot, and L. Ressler  
*Adv. Mater. Technol*, **2018**, (3), p.1700244

➤ **A.2. Single-Step Binary Electrostatic Directed Assembly of Active Nanogels for Smart Concentration-Dependent Encryption**

D. Morales, L. Teulon, E. Palleau, T. Alnasser and L. Ressler  
*Langmuir*, **2018**, (34), p.1557-1563

➤ **A.3. Electrostatic Directed Assembly of Colloidal Microparticles Assisted by Convective Flow**

L. Teulon, Y. Hallez, S. Raffy, F. Guerin, E. Palleau and L. Ressler  
*J. Phys. Chem. C*, **2018**, DOI : 10.1021/acs.jpcc.8b0898

# Interactive Nanogel Marking at the Microscale for Security and Traceability Applications

Lauryanne Teulon, Etienne Palleau,\* Daniel Morales, David Poirot, and Laurence Ressler


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 environmentally 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. Ressler  
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 for tracing and transmitting of secured data, parts, or documents.

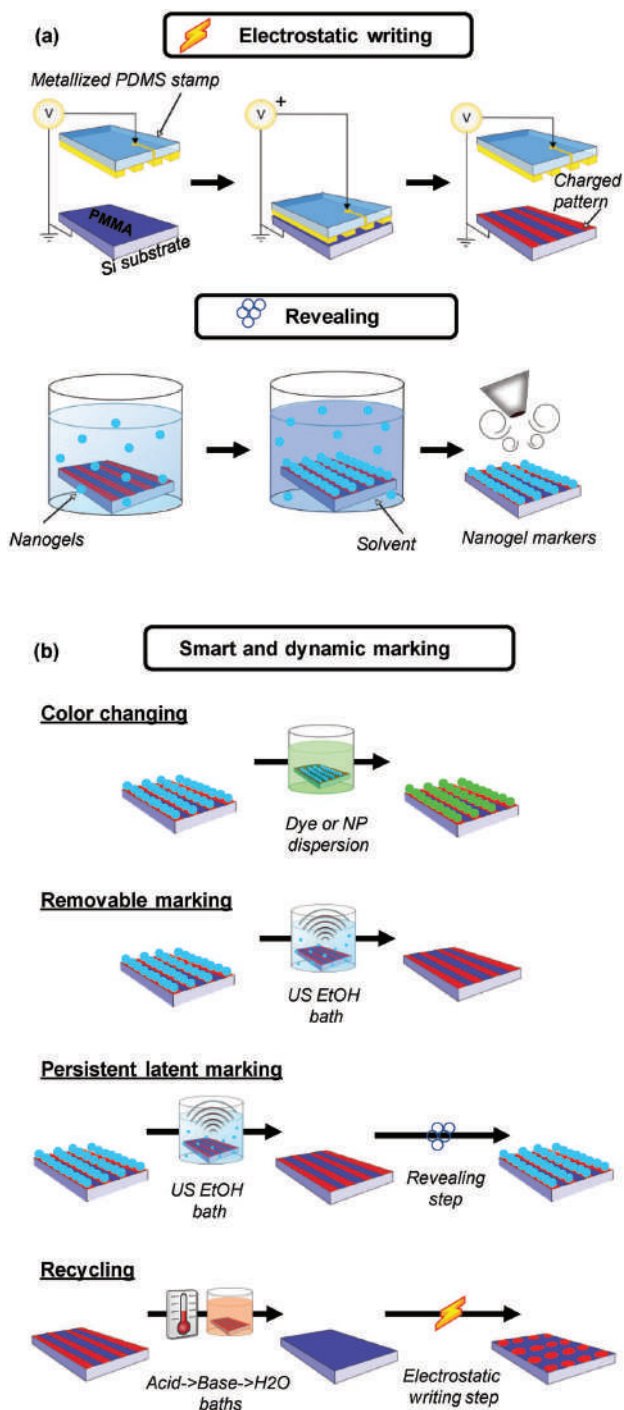
## 2. The Nanogel Marking (NM) Method

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

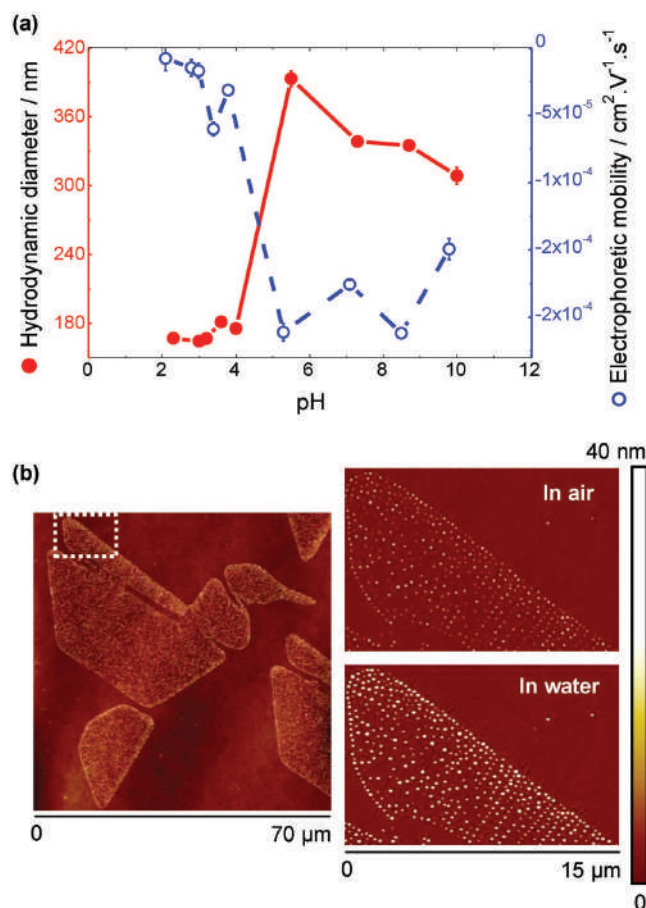
One of the main assets of the NM technique is its ability to benefit from the original NG properties. Indeed, NGs can undergo large volume changes if submitted to various external environmental stimuli such as variations in the pH, ionic strength, or temperature. They can thus be considered as dynamic 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

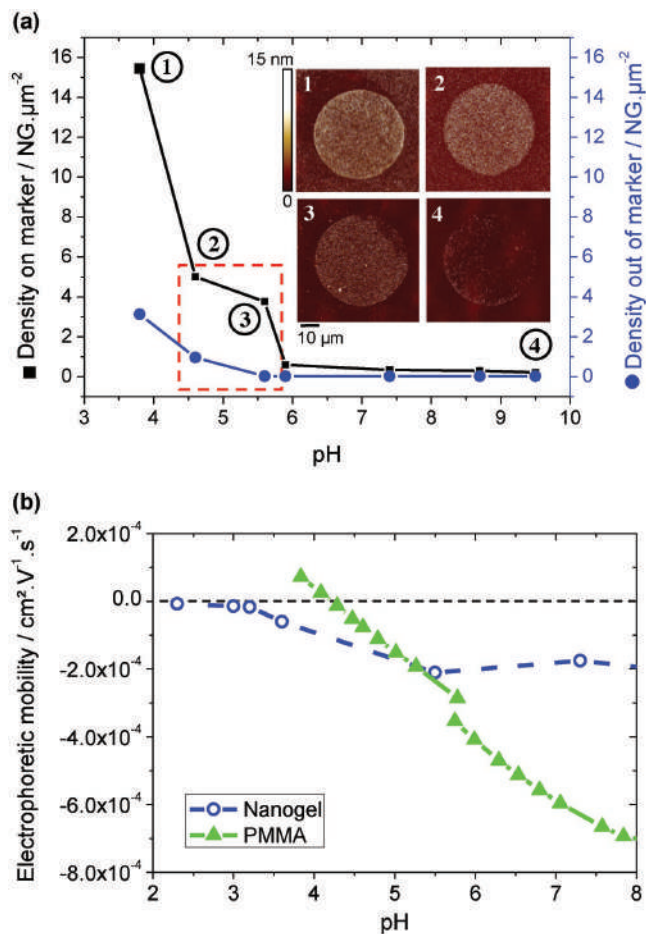


regarding this subject.<sup>[34–38]</sup> Here, using AFM measurements in air and water (see the Experimental Section for details), we evidenced that the nanogel markers used to form a 70  $\mu\text{m}$  wide “bird” marker remained responsive after immersion in a deionized water solution with a pH of  $\approx 7$  (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.

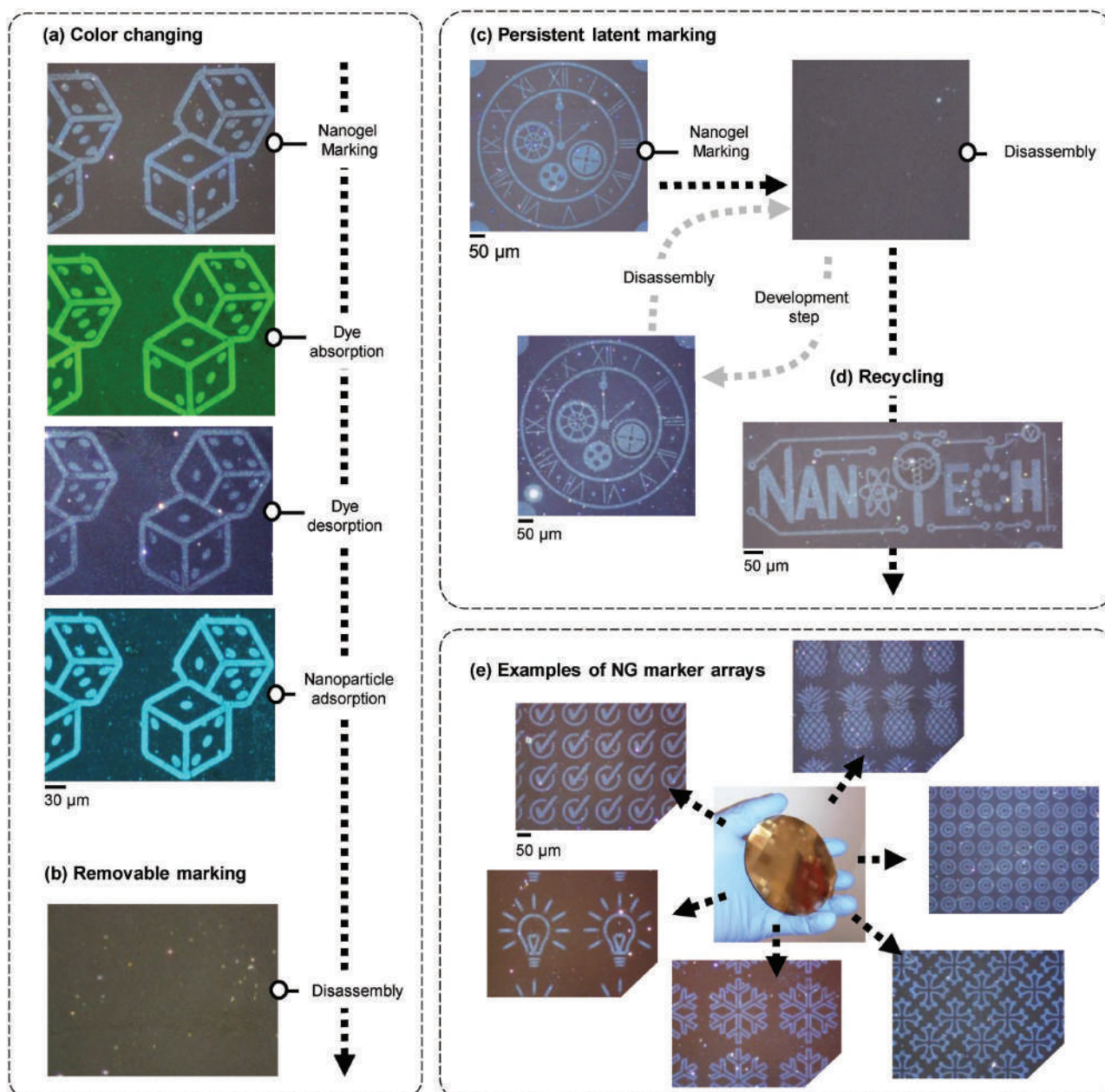
### 5.2. Removable Markings

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*.



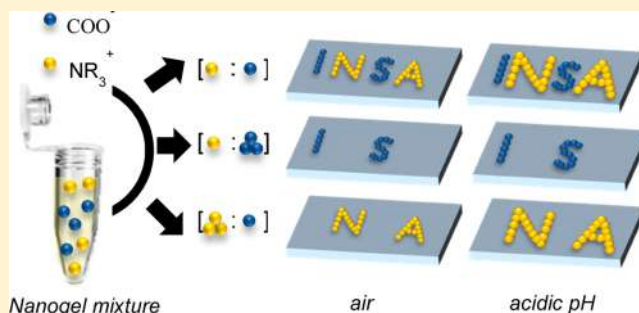
# Single-Step Binary Electrostatic Directed Assembly of Active Nanogels for Smart Concentration-Dependent Encryption

Daniel Morales, Lauryanne Teulon, Etienne Palteau,\*<sup>✉</sup> Thomas Alnasser, and Laurence Rossier

Université de Toulouse, LPCNO, INSA-CNRS-UPS, 135 Avenue de Rangueil, Toulouse 31077, France

**S** Supporting Information

**ABSTRACT:** Anionic and cationic (*N*-isopropylacrylamide derivatives) active colloidal hydrogel nanoparticles, i.e., nanogels, are electrostatically assembled on surfaces to form microscale patterns with complex geometries. While using mixed dispersions of these two kinds of nanogels, we demonstrate the capability of sorting the nanogels in one step to form binary nanogel patterns on a surface. These patterns appear independently or simultaneously depending on the relative proportion of each nanogel type in the mixture. Hence, the resulting nanogel patterns provide quantitative information regarding the dispersion composition and can be used to achieve smart concentration-dependent nanogel encryption. Moreover, atomic force microscopy characterization measurements performed in liquid prove that the assembled nanogels maintain their swelling/deswelling properties once attached to the surface. Consequently, this method paves the way for applying such active nanogel patterns to produce smart coatings and sensors.



## 1. INTRODUCTION

Among soft nanoparticle-based colloidal dispersions, special interest has been devoted in the past few years to the synthesis and application of nanogels (NGs). Indeed, these solvent-swollen polymer particles (>95 vol % water) combine the characteristics of nanoparticles with those of macroscopic hydrogels and can respond to various external stimuli, such as pH, temperature, salinity, light, and electrical stimulus.<sup>1,2</sup> One of the most studied NGs, crosslinked poly(*N*-isopropylacrylamide) (NIPAAm), exhibits thermo- and pH-responsive behavior.<sup>3</sup> With respect to their unique uptake/release capabilities, additional investigations have been made on binary mixed dispersions of cation- and anion-functionalized pNIPAAm NGs.<sup>4</sup> Binary mixtures of soft matter-based nanoparticles can exhibit unique phase behaviors and are of crucial importance for understanding the interactions between colloidal particles.<sup>5</sup> In particular, Suzuki and co-workers have investigated the colloidal behavior of oppositely charged pNIPAAm-based microgels regarding the impact of temperature and salt concentration<sup>6</sup> and characterized the microgel assembly into 1D chains at the air/water interface.<sup>7</sup> Such mixed dispersions have potential use in various food and pharmaceutical industries<sup>8</sup> and biotechnological,<sup>9</sup> oil recovery,<sup>10</sup> and water purification processes.<sup>9,11</sup>

The ability to control assemblies of nanoscale structures on solid and flexible surfaces is a key requirement for advancing nanoparticle-based applications and devices.<sup>12</sup> In particular, spatial and selective control over the adsorption of soft nanoparticle-based assemblies at interfaces is attractive for responsive nanodevices.<sup>1,10,13,14</sup> Monolayered films of single

NG compositions have been developed on substrates using template methods,<sup>15</sup> selective etching, “paint-on” coating,<sup>16</sup> nonspecific electrostatic dip coating,<sup>17</sup> dip coating,<sup>18,19</sup> and drop casting.<sup>20</sup> Binary microgel monolayered films have also been fabricated on solid substrates via passive Coulombic adsorption from particle dispersions.<sup>21</sup> Serpe and co-workers reviewed studies focused on pNIPAAm-based microgel assemblies on surfaces including thin films and layer by layer, and 2D–3D assemblies.<sup>22</sup> However, achieving spatial control using assemblies of NGs remains a challenge. Micrometric patterns of single-composition microgels have been fabricated using micro-contact printing, but edge effects during the micro-contact stamping process have limited the resolution of such microgel patterns.<sup>23,24</sup> To the best of our knowledge, no attempt has been made to create high-resolution complex patterns with desired geometries using various types of NGs.

To tackle this bottleneck, a directed assembly technique was used herein based on the electrostatic patterning of electret thin films using atomic force microscopy (AFM)<sup>25,26</sup> to selectively trap both colloidal anionic and cationic NGs on surfaces. More importantly, this work demonstrates the unique capability of this simple assembly approach for separating mixed NG dispersions on surfaces in a single step, thus forming binary NG patterns. The mechanisms are also described, depending on the respective concentration of each NG type in the mixed dispersion, for obtaining different NG patterns. Finally, by

**Received:** October 10, 2017

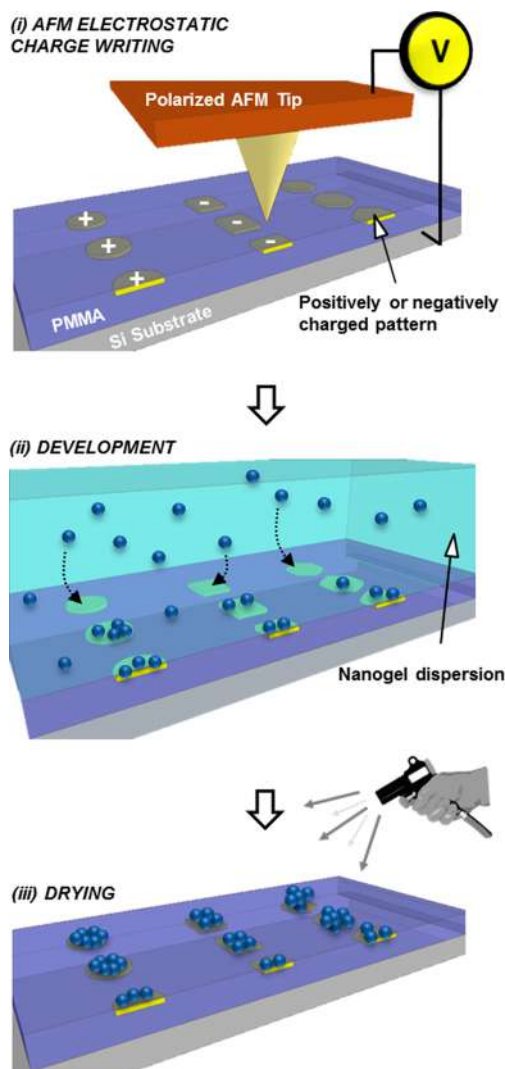
**Revised:** December 6, 2017

**Published:** December 8, 2017

characterizing the assemblies using AFM in liquid, the swelling/deswelling properties of the obtained NG patterns are evaluated.

## 2. EXPERIMENTAL SECTION

**2.1. NG Electrostatic Directed Assembly Process.** Figure 1 illustrates the electrostatic directed assembly process used in this work,



**Figure 1.** Schematic of the electrostatic directed assembly of NGs: (i) AFM electrostatic charge writing into a PMMA thin film (ii) development of NG patterns after immersion in an aqueous NG dispersion (45 s) followed by immersion in solvents (20 s in ethanol + 20 s in water) and (iii) drying under air flow.

also referred to as AFM nanoxerography.<sup>26</sup> This process was used due to its versatility for designing patterns and producing a wide range of assembled nano-objects with their associated applications.<sup>26–29</sup> It consists of three main steps: (i) AFM electrostatic charge writing, and (ii) development of the charged substrate in a colloidal NG dispersion and (iii) drying.

During the first step, charged patterns of a desired geometry are created in a 100 nm poly(methyl methacrylate) (PMMA) thin film; PMMA is known to have excellent charge storage properties.<sup>25</sup> Charge writing is performed in air under ambient conditions (temperature of 22–25 °C, relative humidity of 40–50%), by applying electrical voltage pulses (–80 and +80 V, width and frequency fixed at 1 ms and 50 Hz respectively) to a conductive AFM tip using an external generator. The AFM tip is guided on the PMMA surface at a fixed

speed of 10  $\mu\text{m/s}$  to draw the patterns via a home-written software. Once the charged patterns are created, they can be observed through surface potential measurements by Kelvin force microscopy (KFM) using the same instrument. These specific writing conditions are reliable and reproducible, causing no tip and/or sample damage at the high voltages used. The charge writing step results in charged patterns with typical absolute surface potential values of a few volts. Among the various electrostatic charge writing methods, which include ion beams,<sup>30</sup> electron beams,<sup>31</sup> electrical micro-contact printing,<sup>32</sup> or electrical nano-imprint lithography,<sup>33</sup> AFM was chosen in this work because it has the ability to write both positive and negative charges in a single run with nanoscale resolution using any pattern design. In addition, using the same AFM equipment, one can easily switch to KFM mode to characterize the charged patterns.

The second step of the process is the development step. This step consists of immersing the electrostatically patterned PMMA film into desired aqueous colloidal dispersions of anionic, cationic, or mixtures of NGs for 45 s. During this step, charged patterns generate local strong electric fields above the surface and act as electrostatic traps for the NGs. The samples are then sequentially immersed in two different solvents (ethanol and ultra-high quality water) for 20 s each.

Finally, in the third step, the samples are dried under air flow to remove any traces of solvent at the surface and can then be observed and characterized. The whole process, from AFM electrostatic charge writing to NG assembly, is completed within minutes. Extra experimental details on the protocol are given in the [Supporting Information](#).

**2.2. Anionic and Cationic NG Synthesis.** Nanogels composed of poly(*N*-isopropylacrylamide) (pNIPAAm) were selected for this study for the following reasons: (i) they are one of the most widely studied hydrogels, and can thus be considered as model nanoparticles for proof of concept experiments, and (ii) they can be easily copolymerized with other monomers of interest, easing the fabrication of various types of responsive nanoparticles using the same process.<sup>1,10,13,14</sup>

To produce oppositely charged NGs, different types of water soluble monomers were incorporated during free radical aqueous dispersion polymerization conducted at 70 °C, which is above the pNIPAAm volume phase transition temperature ( $\sim 32$  °C), to generate free radicals by decomposing the persulfate initiator to form colloidal particles during phase separation of the growing chains.<sup>34</sup> Acrylic acid (AAc) monomers were added to the mixture to provide anionic carboxylic acid groups. Sodium dodecyl sulfate (SDS) enhanced the stabilization of the polymer chains, and *N,N'*-methylenebis(acrylamide) (BAAm) was used as the crosslinker. Cationic interpenetrating polymer networks (IPNs) were polymerized by immersing dried NGs composed of pure pNIPAAm into a monomer solution containing BAAm and the quaternary ammonium cation (3-acrylamidopropyl) trimethylammonium chloride (APTAC). Cationic IPNs were formed after dry NIPAAm NGs were used to absorb the monomer solution during swelling, followed by thermal polymerization.

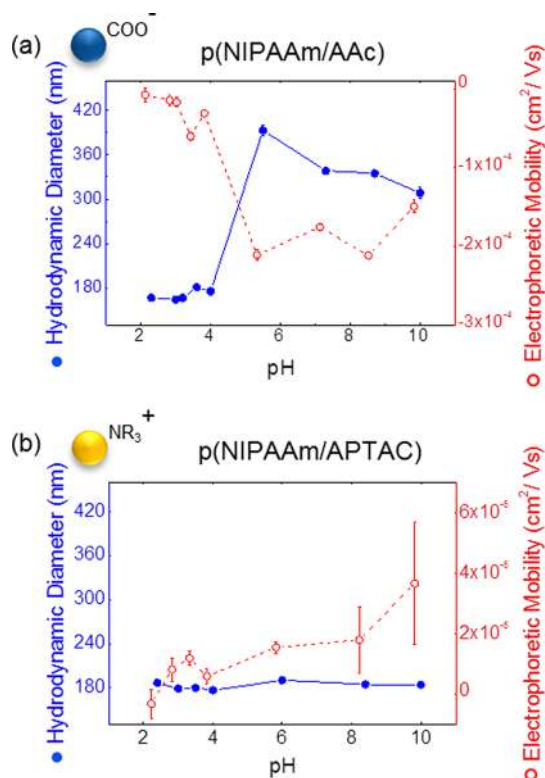
It is worth noting that the different synthesis methods we utilized (compared to simpler methods<sup>6</sup>) were chosen here not to directly compare anionic to cationic NGs but to prove that our assembly technique is generic and applicable for various types of charged hydrogels. Furthermore, the molar ratio  $[\text{NIPAAm}]/[\text{AAc}]$  and  $[\text{NIPAAm}]/[\text{APTAC}]$  was tuned to obtain anionic NGs that were more sensitive to pH changes compared to the nearly insensitive cationic NGs. Extra details regarding the polymerization conditions are described in the [Supporting Information](#).

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

**3.1. Anionic and Cationic NG Characterization.** The anionic and cationic NGs were characterized using dynamic light scattering (DLS) and electrophoretic mobility measurements at 25 °C (which is lower than the phase transition temperature of the pNIPAAm-based NGs), after centrifuging and dialyzing the aqueous as-polymerized NG dispersions



(details in the Supporting Information). The resulting p(NIPAAm/AAC) NGs have a hydrodynamic diameter of  $393 \pm 7$  nm with a polydispersity index of  $0.0613 \pm 0.02$  at pH = 5.5. Their conductivity was measured as  $9 \pm 0.5 \mu\text{S}/\text{cm}$ . In similar conditions, the hydrodynamic diameter of the p(NIPAAm/APTAC) NGs is  $190 \pm 2$  nm with a polydispersity index of  $0.12 \pm 0.01$  and a conductivity of  $67 \pm 6 \mu\text{S}/\text{cm}$ . These results thus indicate relatively monodisperse nanoparticles with low levels of free ions for both NGs. Figure 2



**Figure 2.** Hydrodynamic diameter (filled blue circles) and electrophoretic mobility (open red circles) of the (a) anionic NGs and (b) cationic NGs in an aqueous dispersion as a function of pH. The pH of the colloidal dispersions was adjusted using dilute  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and KOH.

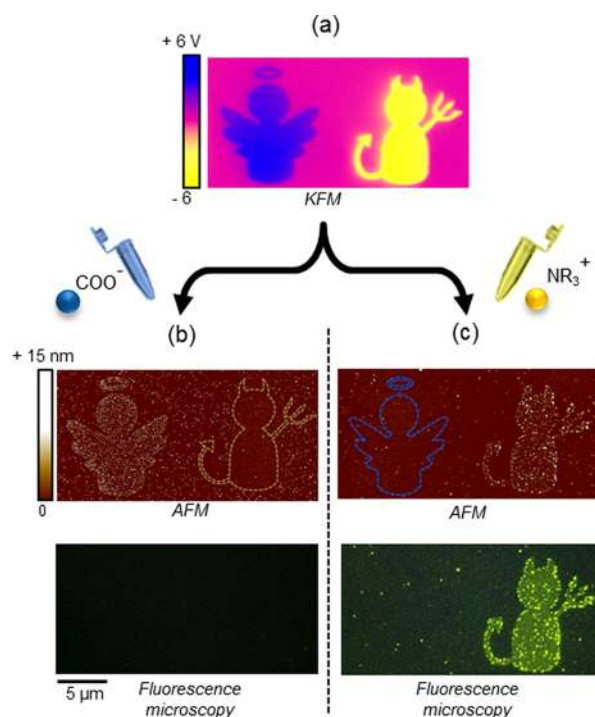
shows the sensitivity of the NG volume and surface charge density to the external pH. The AAC carboxylic acid moieties are ionized at pH values above the  $\text{pK}_a \approx 4.8$  and protonated at lower pH values.<sup>35</sup> Hence, the p(NIPAAm/AAC) gels should be more swollen because of ionic repulsions between the charge groups and the enhanced osmotic pressure at higher pH values.<sup>36</sup> At lower pH values, the protonated carboxylic groups should result in smaller particles with a lower surface charge. The p(NIPAAm/AAC) NGs exhibit a sharp decrease in the hydrodynamic diameter from  $393 \pm 7$  nm at pH 5.5 to  $175 \pm 5$  nm at pH 4, resulting in  $\sim 8\times$  smaller volume (Figure 2a). At the same time, the outer charge decreases, which leads to a decrease in the electrophoretic mobility ( $-2.11 \times 10^{-4}$  to  $-3.13 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V s}$ ). Aggregation was not observed for the anionic NGs, even at the lowest pH values, indicating that not all charge groups were protonated or that the NGs were sterically stabilized by a hairy shell. SDS was used here as an emulsifying agent to enhance the stabilization of the NG dispersion and possibly provided a hairy shell to stabilize the dispersion because of steric repulsion. The decrease in the diameter for  $\text{pH} > 6$  was most likely because of higher ionic

strength introduced with increasing amounts of KOH, causing charge screening. No attempt has been made here to convert the mobility values into zeta potentials because the soft, solvent-penetrable NG particles do not adhere to the normal hard-sphere model theories.<sup>5</sup> The cationic IPN NGs contain quaternary ammonium moieties that are insensitive to changes in pH. The initial pure NIPAAm host NGs have a hydrodynamic diameter and electrophoretic mobility of  $160 \pm 4$  nm and  $-6.99 \times 10^{-5} \pm 5.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V s}$ , respectively. Incorporating the APTAC network increases the hydrodynamic diameter to  $190 \pm 2$  nm and switches the particle surface charge to be overall cationic in nature (Figure 2b). Both values remain relatively constant throughout the measured pH range. The measured electrophoretic mobility of the cationic NGs is negative at  $\text{pH} = 2.3$ . This may be caused by interactions between the cationic polymer particles and the capillary surface during measurement or possible contamination and screening of the ammonium groups by sulfate ions.<sup>37</sup> The cationic NG charge was kept sufficiently low to avoid aggregation between the anionic and cationic NGs in the mixture but sufficiently high to enable directed assembly by coulombic interactions between the NGs and charged patterns.

We did not observe aggregation after mixing both the anionic and cationic NGs in a dispersion, as confirmed using DLS and electrophoretic mobility measurements (not shown). A few hypotheses may explain this observation. First, we assume that the global ionic force in the solvent (due to the presence of SDS, residual molecules, etc.) is strong enough to screen charges at the NG surface, consequently avoiding attractive interactions between anionic and cationic NGs. However, the ionic force remains sufficiently weak to prevent colloidal destabilization of the charged NG dispersion. This effect is well-known in the literature for various charged nanoparticles dispersed in water (gold or silver charged nanoparticles, for example). Second, the presence of a hairy shell caused by SDS adsorption and the large radius of highly hydrated soft particles can generate steric hindrance, limiting interactions between the NG particles. The coexistence of electrostatic interactions and this steric hindrance due to the low level of free ions may also explain this colloidal stabilization.<sup>6</sup> Finally, the presence of the NIPAAm shell of the cationic NGs may possibly be “protecting” the cationic groups of the interpenetrating network.

**3.2. Coulombic Assemblies of Single-Type NGs on Complex Patterns.** The preliminary objective of this work was to demonstrate the feasibility of assembling single-type NGs (cationic or anionic) via electrostatic directed assembly and to elucidate the electrostatic interactions involved. Figure 3 shows the results of the electrostatic directed assembly process following the protocol described in section 2.1 using two independent dispersions of anionic p(NIPAAm/AAC) ( $\text{pH} = 5.5$ ,  $C = 1.76 \times 10^{11}$  particles/mL) (Figure 3b) and cationic p(NIPAAm/APTAC) ( $\text{pH} = 5.5$ ,  $C = 1.94 \times 10^{11}$  particles/mL) NGs (Figure 3c). To differentiate the electrostatic responses of each NG dispersion, separate patterns, a positively charged “angel” pattern and negatively charged “devil” pattern, were written into a PMMA film.

Figure 3a shows the KFM surface potential mapping results, relative to the uncharged surrounding PMMA, of the positive “angel” pattern shown in blue (+4 V) and the negative “devil” pattern shown in yellow (−4 V) directly after AFM electrostatic charge writing. The corresponding AFM topography images (not shown) presented a clean and smooth surface without any



**Figure 3.** Electrostatic directed assembly of anionic and cationic NGs: (a) KFM surface potential image of the positively charged “angel” and negatively charged “devil” patterns written using AFM; (b) AFM topography image (top) and fluorescence microscopy image (bottom) of the anionic NG assembly on the charged patterns presented in (a); (c) AFM topography image (top) and fluorescence microscopy image (bottom) of the cationic NG assembly on the charged patterns presented in (a).

defects/degradation after electrostatic charge writing. After development and drying, the AFM topography images reveal that a monolayered assembly of NGs was formed only on the oppositely charged pattern. In other words, the anionic p(NIPAAm/AAc) NGs were only assembled on the positive “angel” pattern, and the cationic p(NIPAAm/APTAC) NGs only covered the negative “devil” pattern. The resulting NG assemblies accurately replicated the features of the charged patterns. On the basis of the AFM measurements, both types of dried NGs exhibited the same approximate diameters after adsorption and formed a  $15 \pm 3$  nm monolayer on the charged patterns (Figure 3b,c). These results indicate that the solvent-swollen gels underwent a huge volume change ( $>300\times$ ) after adsorption and drying. Strong repulsion between the anionic NGs occurred as observed on the negatively charged pattern (Figure 3b, yellow dotted outline), while very few randomly assembled cationic NGs were observed on the positively charged pattern (Figure 3c, blue dotted outline). These observations clearly show that electrophoretic forces (Coulomb forces) are mainly responsible for the polarity-dependent electrostatic adsorption of the NGs. Dielectrophoretic forces, which would lead to the directed assembly of NGs on charged patterns of both polarities, are negligible in the present case.<sup>38</sup> We acknowledge that the use of two different synthesis routes for producing anionic and cationic NGs most likely resulted in two different polymer morphologies; our experiments indicate that under these conditions their assembly is mainly driven by the overall surface charge carried by each NG type.

At the end of the assembly process, the samples were immersed in solutions of sodium fluorescein, an anionic

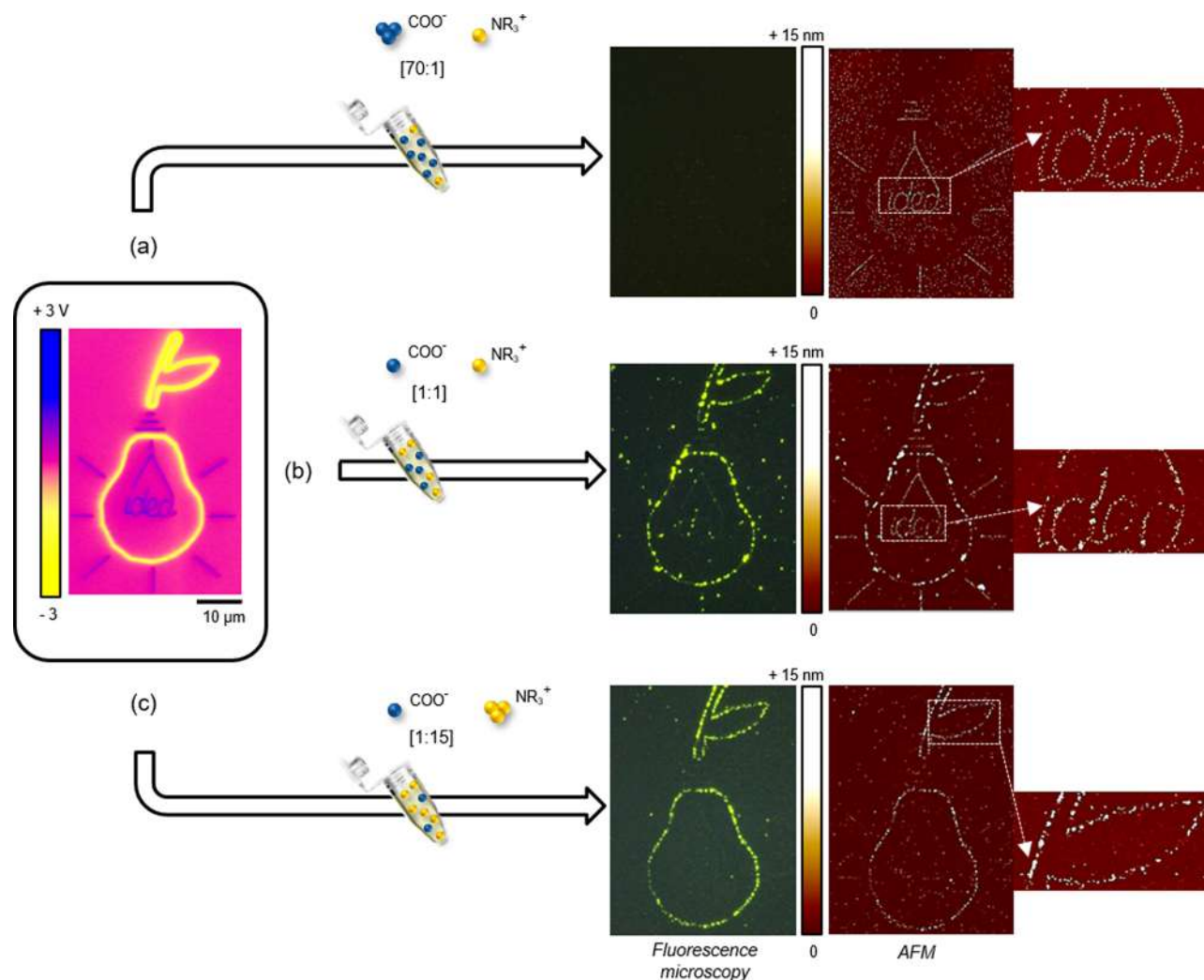
fluorescent dye, followed by an ethanol rinse (details in the Supporting Information). As confirmed in Figure 3, the dye selectively remained in the cationic p(NIPAAm/APTAC) NGs and was electrostatically repulsed by the anionic p(NIPAAm/AAc) NGs. The dye thus acted as a cationic NG identifier in this procedure.

**3.3. Concentration-Dependent Binary Assembly of NG Mixtures.** The first objective of this work was to explore the capability of the electrostatic directed assembly approach to create binary patterns in a single step. Figure 4 shows the KFM image of a complex charged pattern on a PMMA thin film combining positively and negatively charged lines. The pattern is indeed composed of three independent shapes: a “pear”, a highlighted “idea” message, and the combination of these two, creating a “lightbulb” form. The positive “highlighted idea message” shown in blue had a surface potential of +1 V, and the negative “pear” shown in yellow had a surface potential of  $-1$  V just after electrostatic charge writing. The measured surface potential is smaller in that case since the chosen pattern is composed of lines and not filled like the ones in Figure 3. The global charged pattern was  $45 \mu\text{m}$  large but was composed of single charged lines, where the width resolution measured by KFM was around 200 nm. Three NG assemblies were made on the hybrid charged patterns with NG mixed dispersions using the following p(NIPAAm/AAc)/p(NIPAAm/APTAC) NG concentration ratios, calculated in NGs per mL: an excess of anionic NGs (70:1), an equal concentration of both NG types (1:1), and an excess of cationic NGs (1:15). Then, the fluorescein dye was used again to identify the cationic NG assembly.

For the 1:1 concentration ratio, the AFM and fluorescent microscopy images presented in Figure 4b reveal that the cationic, fluorescence-labeled NGs only assembled on the negatively charged “pear” pattern. During the same development step, the anionic, nonfluorescent NGs were assembled exclusively on the positively charged pattern, revealing the “highlighted idea message” shape, which only appeared in the AFM topography image. In that case, the global “lightbulb” pattern appeared in the topography image. The AFM topography images also show that the adsorbed anionic and cationic NGs did not aggregate but formed a monolayer. This result indicates that at room temperature and  $\text{pH} = 5.5$ , the NG charge density or the density of the surface hairy layers was sufficiently high to prevent heteroaggregation.<sup>4</sup>

Serendipitously, in the case of the mixed dispersions with unequal concentrations, only the excess NGs present in the dispersion preferentially adsorbed on the oppositely charged patterns. When anionic NGs were dominant (70:1), only the nonfluorescent “highlighted idea message” assembly was formed (Figure 4a), whereas only the fluorescent “pear” assembly was formed when the cationic NGs were dominant in the mixture (1:15) (Figure 4c).

Thus, depending on the concentration conditions, independent patterns were revealed (pear/idea message/lightbulb), which could be used as indicators of the relative concentration of each NG in a solution. Depending on the appearance of one of the defined patterns, this electrostatic directed assembly protocol can thus be used to qualitatively detect the excess or balance of anionic and/or cationic NG concentrations in unknown mixtures. Moreover, the effective charge of nanoparticles present in an unknown binary mixture can be identified. By contrast, one can use this process for secured encryption in which different positively and negatively charged



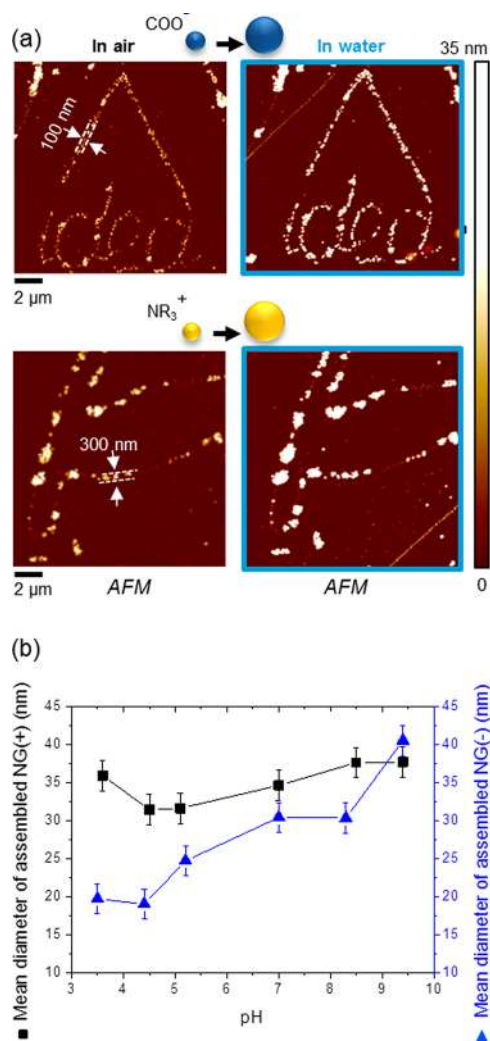
**Figure 4.** Concentration-dependent binary assembly of the NG mixtures. Left column: KFM surface potential image of a positive and negative “pear/lightbulb” pattern. Right column: Fluorescence optical microscopy images (left) and AFM topography images (right) of the NG mixture assembly on the charged “pear/lightbulb” pattern for three different NG concentration ratios: (a) 70:1, (b) 1:1, and (c) 1:15.

patterns, messages, or codes are initially written that can be physically revealed in an independent or combined manner when immersed in a NG mixture of a specific ratio concentration. Coupled with the capabilities of the recently developed NG marking technique,<sup>39</sup> the binary assembly process adds an extra level of security.

**3.4. Microscale-Responsive NG Patterns.** The selective adsorption of different types of NGs onto substrates is of particular interest because it enables the development of unique stimuli-responsive surfaces with a controlled topography and chemical composition. Nanogel binary assembly from a NG mixture in a single step can thus create active areas/patterns with various responses or detection capabilities over the same surface. Even if free NGs in solution undergo volume variations when submitted to pH changes (cf. Figure 2), their volume response may become restricted once NGs are assembled on a solid surface. However, few experimental studies have been carried out to evidence this impact on the NG swelling when pH varies.<sup>17</sup> Herein, we demonstrate the volume changing capabilities of the assembled NGs using AFM measurements in liquid (further experimental details are given in Supporting Information).

Figure 5a is based on the sample that was characterized in Figure 4b. The magnified images of the idea message (anionic NGs) and pear leaf message (cationic NGs) indicate that they are composed of lines of few NGs, i.e., 100–300 nm wide, illustrating the high local resolution obtained on the microscale global bulb pattern. When imaging the samples in air, the mean diameters of the anionic and cationic NGs are  $17 \pm 2$  nm. If the same samples are imaged in water, the mean diameter of both NGs is  $32 \pm 2$  nm. Consequently, the volume of the NGs is multiplied by a factor of 8 after absorbing water. After varying the pH of the immersion solution, Figure 5b shows that the diameter of the cationic NGs is minimally affected while the diameter of the anionic NGs doubles from pH 3.5 to 9.5. These results are consistent with those in Figure 2. Even if it is not possible to directly compare the hydrodynamic NG diameter measured by DLS in solution with the mean NG diameter measured by AFM on the assemblies, the variation in the pH has the same impact, and an 8× increase in the anionic NG volume is obtained from acidic to basic pH. Thus, even if the NGs interact by electrostatic forces induced by the charged patterns along with adhesion forces, they still maintain good swelling/deswelling properties with volume change behavior as a function of the pH, and the trends are identical to the ones





**Figure 5.** (a) AFM characterization of the anionic (top) and cationic (bottom) NG patterns when observed in air (left) or in water (right) and (b) influence of the pH solution over the mean diameter of the assembled anionic (blue triangle) and cationic (black square) NGs.

observed when the NGs are free in solution. Therefore, the presented results can lead to the generation of various kinds of responsive NG patterns in a single step. A simple demonstration of this sensing potentiality is illustrated in Figure 4. To make only the cationic NGs absorb the fluorescein dye, the sample is first hydrated with deionized water; at this stage, the cationic NGs are fully swollen. Then, a drop of fluorescein solution is added, and the negatively charged dye is electrostatically repelled from the anionic NGs while freely entering the swollen cationic NGs. After subsequent drying, the cationic NGs shrink, holding the dye in their polymer matrices.

#### 4. CONCLUSIONS

The electrostatic directed assembly technique described here formed monolayered assemblies of soft, stimuli responsive NGs on micrometric charged patterns with complex geometries in a few minutes. The versatile nature of this protocol was exemplified by the selective electrostatic adsorption of single anionic p(NIPAAm/AAC) and single cationic p(NIPAAm/APTACT) NG particles directly from an aqueous solution. Most of all, this approach allows the creation of distinct binary NG patterns on surfaces in a single step using a mixed NG

dispersion. The preferential appearance of certain patterns over others depends on the relative ratio of each type of NG (cationic and anionic) in the mixture. Consequently, the protocol could be used for smart encryption, generating NG patterns in a secured way depending on the relative concentration of NGs in the used mixture. This capability is also relevant for particle mixture separation, recovery applications, and the possibility to determine compositional information from unknown particle mixtures. By contrast, AFM characterizations in liquid proved that the NGs maintained good swelling/deswelling properties once assembled. This approach thus enables the creation of various responsive NG patterns in a single step and can be extended to spatially and selectively control the adsorption of other soft aqueous-based nanoparticles leading to new types of applications such as enviro-sensitive coatings or sensors.

#### ■ ASSOCIATED CONTENT

##### Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b03519.

Chemicals, synthesis of p(NIPAAm/AAC) nanogel particles, synthesis of p(NIPAAm/APTACT) IPN nanogel particles, nanogel characterization in solution, AFM electrostatic charge writing and KFM charge imaging conditions, AFM characterizations of NG assemblies, fluorescence tagging of NG patterns (PDF)

#### ■ AUTHOR INFORMATION

##### Corresponding Author

\*E-mail: epalleau@insa-toulouse.fr. Phone: +33(0)5 61 55 96 72.

##### ORCID

Etienne Palteau: 0000-0002-9923-4936

##### Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

##### Funding

This study has been partially supported through the grant NEXT no. ANR-10-LABX-0037 in the framework of the "Programme des Investissements d'Avenir."

##### Notes

The authors declare no competing financial interest.

#### ■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors kindly acknowledge Dr. Jean-Daniel Marty for helpful discussions about the polymer networks and Mickaël Febvre from Brüker for his advices and help in AFM liquid characterizations.

#### ■ ABBREVIATIONS

NG, nanogel; NIPAAm, *N*-isopropylacrylamide; AAC, acrylic acid; APTAC, (3-acrylamidopropyl)trimethylammonium chloride; BAAM, *N,N'*-methylenebisacrylamide; AFM, atomic force microscopy; KFM, Kelvin force microscopy

#### ■ REFERENCES

(1) Motornov, M.; Roiter, Y.; Tokarev, I.; Minko, S. Stimuli-Responsive Nanoparticles, Nanogels and Capsules for Integrated

Multifunctional Intelligent Systems. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 174–211.

(2) Kudaibergenov, S. E.; Nuraje, N.; Khutoryanskiy, V. V. Amphoteric Nano-, Micro-, and Macrogels, Membranes, and Thin Films. *Soft Matter* **2012**, *8*, 9302.

(3) Höfl, S.; Zitzler, L.; Hellweg, T.; Herminghaus, S.; Mugele, F. Volume Phase Transition of “Smart” Microgels in Bulk Solution and Adsorbed at an Interface: A Combined AFM, Dynamic Light, and Small Angle Neutron Scattering Study. *Polymer* **2007**, *48*, 245–254.

(4) Hall, R. J.; Pinkrah, V. T.; Chowdhry, B. Z.; Snowden, M. J. Heteroaggregation Studies of Mixed Cationic Co-Polymer/Anionic Homopolymer Microgel Dispersions. *Colloids Surf., A* **2004**, *233*, 25–38.

(5) Ramos, J.; Forcada, J.; Hidalgo-Alvarez, R. Cationic Polymer Nanoparticles and Nanogels: From Synthesis to Biotechnological Applications. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 367–428.

(6) Suzuki, D.; Horigome, K. Binary Mixtures of Cationic and Anionic Microgels. *Langmuir* **2011**, *27*, 12368–12374.

(7) Suzuki, D.; Horigome, K. Assembly of Oppositely Charged Microgels at the Air/Water Interface. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 9073–9082.

(8) Oh, J. K.; Drumright, R.; Siegwart, D. J.; Matyjaszewski, K. The Development of Microgels/Nanogels for Drug Delivery Applications. *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 448–477.

(9) Bradley, M.; Lazim, A. M.; Eastoe, J. Stimulus-Responsive Heteroaggregation of Colloidal Dispersions: Reversible Systems and Composite Materials. *Polymers* **2011**, *3*, 1036–1050.

(10) Thorne, J. B.; Vine, G. J.; Snowden, M. J. Microgel Applications and Commercial Considerations. *Colloid Polym. Sci.* **2011**, *289*, 625–646.

(11) Parasuraman, D.; Serpe, M. J. Poly (N-Isopropylacrylamide) Microgel-Based Assemblies for Organic Dye Removal from Water. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 4714–4721.

(12) Segev-Bar, M.; Haick, H. Flexible Sensors Based on Nanoparticles. *ACS Nano* **2013**, *7*, 8366–8378.

(13) Molina, M.; Asadian-Birjand, M.; Balach, J.; Bergueiro, J.; Miceli, E.; Calderón, M. Stimuli-Responsive Nanogel Composites and Their Application in Nanomedicine. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6161–6186.

(14) Karimi, M.; Ghasemi, A.; Zangabad, P. S.; Rahighi, R.; Basri, S. M. M.; Mirshekari, H.; Amiri, M.; Pishabad, Z. S.; Aslani, A.; Bozorgomid, M.; et al. Smart Micro/Nanoparticles in Stimulus-Responsive Drug/Gene Delivery Systems. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 1457–1501.

(15) Sakai, T.; Takeoka, Y.; Seki, T.; Yoshida, R. Organized Monolayer of Thermosensitive Microgel Beads Prepared by Double-Template Polymerization. *Langmuir* **2007**, *23*, 8651–8654.

(16) Sorrell, C. D.; Carter, M. C. D.; Serpe, M. J. A “Paint-On” Protocol for the Facile Assembly of Uniform Microgel Coatings for Color Tunable Etalon Fabrication. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 1140–1147.

(17) Schmidt, S.; Hellweg, T.; von Klitzing, R. Packing Density Control in P(NIPAM-Co-AAc) Microgel Monolayers: Effect of Surface Charge, PH, and Preparation Technique. *Langmuir* **2008**, *24*, 12595–12602.

(18) Xia, Y.; He, X.; Cao, M.; Wang, X.; Sun, Y.; He, H.; Xu, H.; Lu, J. R. Self-Assembled Two-Dimensional Thermoresponsive Microgel Arrays for Cell Growth/Detachment Control. *Biomacromolecules* **2014**, *15*, 4021–4031.

(19) Tsai, H.-Y.; Vats, K.; Yates, M. Z.; Benoit, D. S. W. Two-Dimensional Patterns of Poly(N-isopropylacrylamide) Microgels to Spatially Control Fibroblast Adhesion and Temperature-Responsive Detachment. *Langmuir* **2013**, *29*, 12183–12193.

(20) Schmidt, S.; Zeiser, M.; Hellweg, T.; Duschl, C.; Fery, A.; Möhwald, H. Adhesion and Mechanical Properties of PNIPAM Microgel Films and Their Potential Use as Switchable Cell Culture Substrates. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 3235–3243.

(21) Sorrell, C. D.; Lyon, L. A. Deformation Controlled Assembly of Binary Microgel Thin Films. *Langmuir* **2008**, *24*, 7216–7222.

(22) Hu, L.; Sarker, A. K.; Islam, M. R.; Li, X.; Lu, Z.; Serpe, M. J. Poly (N-Isopropylacrylamide) Microgel-Based Assemblies. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 3004–3020.

(23) Xia, Y.; Tang, Y.; He, X.; Pan, F.; Li, Z.; Xu, H.; Lu, J. R. Patterned Thermoresponsive Microgel Surfaces to Control Cell Detachment. *Biomacromolecules* **2016**, *17*, 572–579.

(24) Peng, J.; Zhao, D.; Tang, X.; Tong, F.; Guan, L.; Wang, Y.; Zhang, M.; Cao, T. Cool Microcontact Printing To Fabricate Thermosensitive Microgel Patterns. *Langmuir* **2013**, *29*, 11809–11814.

(25) Ressier, L.; Le Nader, V. Electrostatic Nanopatterning of PMMA by AFM Charge Writing for Directed Nano-Assembly. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 135301.

(26) Palleau, E.; Sangeetha, N. M.; Viau, G.; Marty, J.-D.; Ressier, L. Coulomb Force Directed Single and Binary Assembly of Nanoparticles from Aqueous Dispersions by AFM Nanoxerography. *ACS Nano* **2011**, *5*, 4228–4235.

(27) Moutet, P.; Lacroix, L.-M.; Robert, A.; Impéror-Clerc, M.; Viau, G.; Ressier, L. Directed Assembly of Single Colloidal Gold Nanowires by AFM Nanoxerography. *Langmuir* **2015**, *31*, 4106–4112.

(28) Moutet, P.; Sangeetha, N. M.; Ressier, L.; Vilar-Vidal, N.; Comesaña-Hermo, M.; Ravaine, S.; Vallée, R. A. L.; Gabudean, A. M.; Astilean, S.; Farcau, C. Surface-Enhanced Spectroscopy on Plasmonic Oligomers Assembled by AFM Nanoxerography. *Nanoscale* **2015**, *7*, 2009–2022.

(29) Sangeetha, N. M.; Moutet, P.; Lagarde, D.; Sallen, G.; Urbaszek, B.; Marie, X.; Viau, G.; Ressier, L. 3D Assembly of Upconverting NaYF<sub>4</sub> Nanocrystals by AFM Nanoxerography: Creation of Anti-Counterfeiting Microtags. *Nanoscale* **2013**, *5*, 9587.

(30) Fudouzi, H.; Kobayashi, M.; Shinya, N. Site-Controlled Deposition of Microsized Particles Using an Electrostatic Assembly. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1649–1652.

(31) Fudouzi, H.; Kobayashi, M.; Shinya, N. Assembling 100 Nm Scale Particles by an Electrostatic Potential Field. *J. Nanopart. Res.* **2001**, *3*, 193–200.

(32) Jacobs, H. O.; Whitesides, G. M. Submicrometer Patterning of Charge in Thin-Film Electrets. *Science* **2001**, *291*, 1763–1766.

(33) Ressier, L.; Palleau, E.; Behar, S. Electrical Nano-Imprint Lithography. *Nanotechnology* **2012**, *23*, 255302.

(34) McPhee, W.; Tam, K. C.; Pelton, R. Poly(N-Isopropylacrylamide) Latices Prepared with Sodium Dodecyl Sulfate. *J. Colloid Interface Sci.* **1993**, *156*, 24–30.

(35) Baker, B. A.; Murff, R. L.; Milam, V. T. Tailoring the Mechanical Properties of Polyacrylamide-Based Hydrogels. *Polymer* **2010**, *51*, 2207–2214.

(36) Sierra-Martín, B.; Romero-Cano, M. S.; Fernández-Nieves, A.; Fernández-Barbero, A. Thermal Control over the Electrophoresis of Soft Colloidal Particles. *Langmuir* **2006**, *22*, 3586–3590.

(37) Okamoto, Y.; Kitagawa, F.; Otsuka, K. Separation of Cationic Polymer Particles and Characterization of Avidin-Immobilized Particles by Capillary Electrophoresis. *Electrophoresis* **2006**, *27*, 1031–1040.

(38) Palleau, E.; Sangeetha, N. M.; Ressier, L. Quantification of the Electrostatic Forces Involved in the Directed Assembly of Colloidal Nanoparticles by AFM Nanoxerography. *Nanotechnology* **2011**, *22*, 325603.

(39) Teulon, L.; Palleau, E.; Morales, D.; Poirot, D.; Ressier, L. Interactive Nanogel Marking at the Microscale for Security and Traceability Applications. *Adv. Mater. Technol.* **2017**, 1700244.

# Electrostatic Directed Assembly of Colloidal Microparticles Assisted by Convective Flow

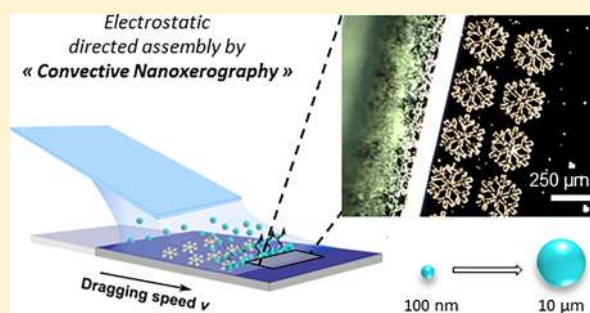
Lauryanne Teulon,<sup>†</sup> Yannick Hallez,<sup>‡</sup> Simon Raffy,<sup>†</sup> François Guerin,<sup>†</sup> Etienne Palleau,<sup>†</sup> and Laurence Ressler<sup>\*,†</sup>

<sup>†</sup>LPCNO, Université de Toulouse, CNRS, INSA, UPS, 135 Avenue de Rangueil, 31077 Toulouse, France

<sup>‡</sup>Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse, France

## Supporting Information

**ABSTRACT:** Electrostatic directed assembly of colloidal particles on charged patterns, that is, nanoxerography, has proven to find innovative applications in plasmonics, anticounterfeiting, or particle sorting. However, this technique was restricted to dispersions of nanoparticles whose diameters are typically below 100 nm. The combination of experiments and simulations shows that this limitation is due to an uncontrolled dewetting of the substrate and to the low mobility of large particles. The “convective nanoxerography” process developed in this work overcomes this limit and allows making selective and dense assemblies of micrometer-sized particles expanding by a factor 40 the size range foreseeable.



## INTRODUCTION

Methods to direct the assembly of colloidal particles on flexible or solid substrates have been developed<sup>1–6</sup> over the past decades in order to benefit from their original properties (mechanical, optical, and chemical...) into functional devices. Among all the existing directed assembly methods, the nanoxerography technique, based on the trapping of charged or polarizable particles on an electrostatically patterned substrate, offers the possibility to make 1D to 3D<sup>7–10</sup> particle assemblies with high resolution in a few seconds. Applications were found in plasmonics,<sup>11</sup> anti-counterfeiting,<sup>7,12</sup> or particle sorting.<sup>13</sup> Interestingly, when considering nanoxerography of objects with at least one dimension above 500 nm, very little work has been done and it has been mainly related to highly anisotropic objects with one small dimension,<sup>10,14</sup> or particles dispersed in nonpolar solvents.<sup>15,16</sup> Particle patterns were not precisely defined otherwise. Besides, few theoretical works have been devoted to describe the kinetics of particle assemblies by nanoxerography.

In this work, an improved method named “convective nanoxerography” has been developed in combination to numerical simulations to understand and overcome the limits of nanoxerography for micrometer-sized particle assemblies.

## EXPERIMENTAL SECTION

**Conventional Nanoxerography Process.** Figure 1a presents the process of conventional nanoxerography, composed of two steps (i) and (ii):

- (i) The electrostatic charge writing step onto a polymethylmetacrylate (PMMA)<sup>18</sup> thin film. In the frame of this work, this step was carried out by electric microcontact

printing (e- $\mu$ CP):<sup>17</sup> a 25 mm<sup>2</sup> network of 250  $\mu$ m width, positively charged snowflake patterns were generated by putting into contact an electrically polarized flexible stamp featuring the snowflake structures with the PMMA thin film. Details on the e- $\mu$ CP protocol are given in page S2 of the Supporting Information. The large global dimensions of the patterns (nevertheless including micrometric features), were chosen accordingly to match with the full size range of particles (100 nm to 10  $\mu$ m) to be assembled.

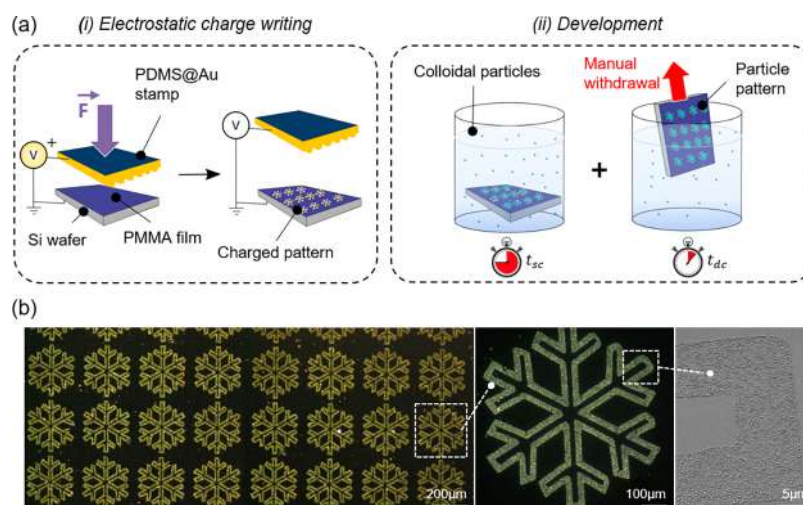
- (ii) The development step which consists in immersing the charged substrate in the colloidal dispersion of interest during a “static” contact time  $t_{sc}$  (typically 5–45 s), followed by a manual withdrawal of the substrate and a subsequent natural drying in air. “Dynamic” contact time  $t_{dc}$  is defined as the sum of the time required for pulling the substrate out of the dispersion and the time required for drying the residual thin film of the solvent.  $t_{dc}$  is typically a few seconds only. This process ends with colloidal particles electrostatically and selectively assembled onto the charged patterns. In this study, negatively charged latex particles (carboxylate functionalized, fluorescent) dispersed in isopropanol (IPA) solvent at a typical concentration range of 10<sup>8</sup> particles per mL, were chosen as model particles to be assembled on positively charged patterns.

Received: September 13, 2018

Revised: November 12, 2018

Published: November 30, 2018





**Figure 1.** (a) Schematic representation of the conventional nanoxerography process with electrostatic charge writing using e- $\mu$ CP and development by manual immersion with a static contact time  $t_{sc}$  and a dynamic contact time  $t_{dc}$ . (b) dark field optical microscopy images of a 100 nm latex particle assembly forming snowflake patterns obtained by nanoxerography with  $t_{sc} = 30$  s,  $t_{dc} = 1-2$  s,  $\rho_b = 4.55 \times 10^{10}$  mL $^{-1}$ ,  $\Psi_s \approx 2$  V in air (left and middle); and zoom-in on a pattern by scanning electron microscopy (right).

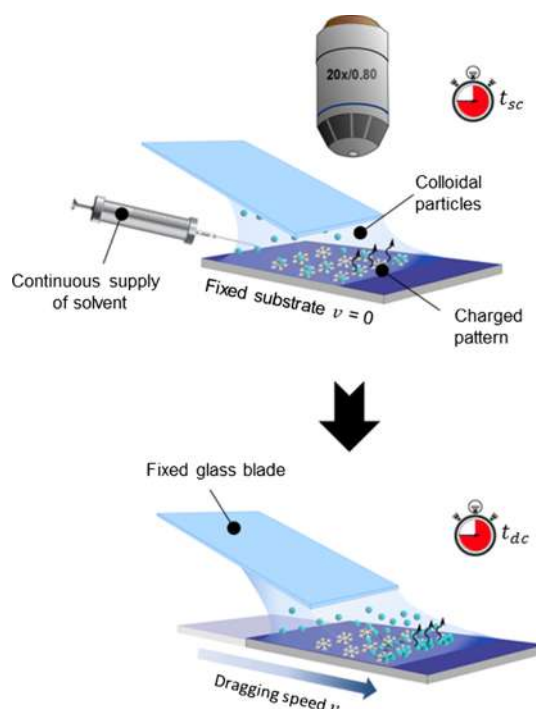
By adjusting the bulk colloidal dispersion density  $\rho_b$ ,  $t_{sc}$  and the surface potential of the charged patterns  $\Psi_s$ , the nanoxerography technique allows directing the assembly of a wide range of submicrometer colloidal particles.<sup>7,10,19</sup> As an example, monolayered assemblies of 100 nm latex particles were performed by nanoxerography with a good “pattern density”  $\rho_p$  (average surface density of particles deposited on charged patterns) and a good “selectivity” defined as  $S = 1 - \rho_{bg}/\rho_p$  in our fixed-pattern geometry, where  $\rho_{bg}$  is the average surface density of particles deposited outside charged patterns (Figure 1b). Note that we consider the pattern density to be good when the particle pattern is clearly identifiable (in the Figure 1b case,  $\rho_p = 6.6 \times 10^6$  mm $^{-2}$ ). Furthermore the selectivity is considered to be good when the pattern is easily distinguishable from the background which implies that  $S$  has to be superior to 0.8 (in the Figure 1b case,  $S > 0.9$ ).

As previously mentioned, nanoxerography has been rarely applied to dispersions of micrometer-sized particles. However, understanding and tackling this size limitation would allow enlarging the capabilities of the technique and giving insights in the corresponding assembly kinetics. To investigate it, 1  $\mu$ m latex particle assembly trials were carried out using the nanoxerography protocol described above. The solution was manually stirred for a few seconds before the development step. It appears that a static contact time at least 10 times longer than the one used for 100 nm particle assemblies was required in combination with a slow and careful manual withdrawal of the substrate to start obtaining some 1  $\mu$ m particle assemblies but their density and selectivity were very poor (Supporting Information, Figure S1). Indeed, inhomogeneous dewetting of the substrate occurs during uncontrolled solvent evaporation, leading, sometimes, to particle aggregation at locations uncorrelated to those of charged patterns. This example reveals that both  $t_{sc}$  and the way the solvent evaporates strongly impact microparticle assemblies by nanoxerography.

**Convective Nanoxerography Process.** To gain new insights into the key mechanisms involved in the nanoxerography assembly of micrometric particles, a better control over solvent evaporation was required. Therefore, instead of immersing the whole charged substrate in a colloidal dispersion

bath, a 10–15  $\mu$ L drop of the colloidal dispersion was deposited on the substrate for an initial period of time  $t_{sc}$ . The meniscus formed by the dispersion drop on the substrate was then dragged by translating a temperature regulated stage (20  $^{\circ}$ C) at a fixed speed  $v$ , called the dragging speed (between 5 and 100  $\mu$ m $\cdot$ s $^{-1}$ ) under a fixed glass blade (Scheme 1). A camera mounted on a vertical optical microscope positioned just above the glass blade allowed recording real-time videos of the particle-assembly kinetics. All experiments were conducted at a constant ambient

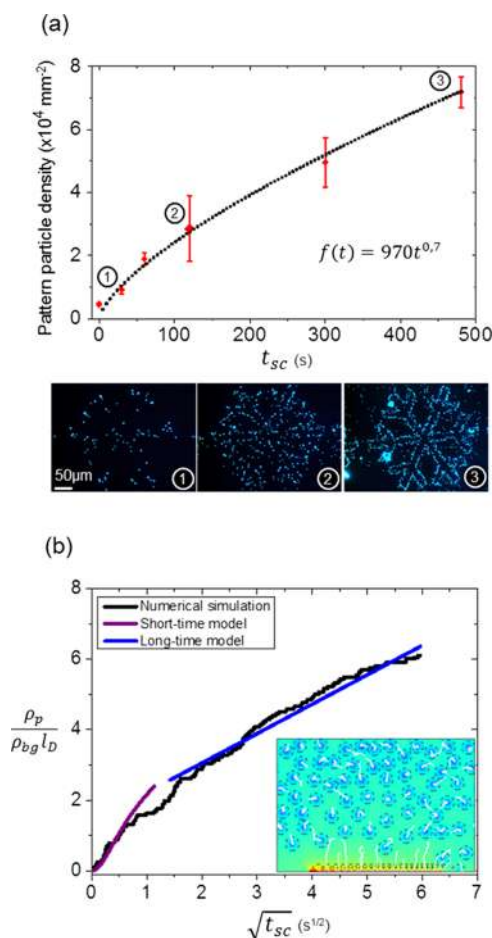
**Scheme 1. Schematic Representation of the Convective Flow Development with an Initial Period of Static Contact Time  $t_{sc}$  with a Motionless Substrate, and a Second Step of Meniscus Dragging by Substrate Translation at the Dragging Speed  $v$  Associated to a Dynamic Contact Time  $t_{dc}$**



temperature of 20 °C and a humidity ratio of 40%. More details on the set up are reported in Supporting Information pages S3 and S4.

## RESULTS AND DISCUSSION

**Assembly Mechanisms in Conventional Nanoxerography Applied to 1  $\mu\text{m}$  Particles.** The application of the conventional nanoxerography process in the case of 1  $\mu\text{m}$  particles is reported in Figure 2a. Note that to gain



**Figure 2.** (a) Pattern particle density as a function of the static contact time  $t_{sc}$  with a dragging speed of 80  $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  ( $t_{dc} = 31$  s) and fluorescent optical microscopy images of corresponding assemblies. (b) Scaled pattern particle density as a function of  $\sqrt{t_{sc}}$  in nanoxerography simulations (black); short-time model (3) (violet); long-time model (4) (blue). Inset: simulated dimensionless potential  $\psi$  (colormap) and particle trajectories (white lines) at the final time. Dashed lines materialize a distance  $l_D$  around particles.  $\rho_b = 6.825 \times 10^8$  mL<sup>-1</sup> in every experiment and simulation.

reproducibility the set up described in Scheme 1 was used here for the development step but with a high dragging speed  $v$  fixed at 80  $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  to mimic a manual withdrawing of the substrate. The particle concentration  $\rho_b$  was adjusted here at  $6.825 \times 10^8$  mL<sup>-1</sup> (in comparison to  $\rho_b = 4.55 \times 10^{10}$  mL<sup>-1</sup> in the 100 nm nanoparticle case) so that the surface-covering concentration (defined as the concentration of particles in Ps·mL<sup>-1</sup> multiplied by the covering surface—or surface section—of a single particle) is identical for each particle size case. The pattern density of monolayered assemblies was measured from microscope images obtained as detailed in Supporting

Information (Figures S2 and S3). For vanishing static contact times, the snowflake pattern is barely identifiable, whereas a good pattern-particle density ( $\rho_p > 5 \times 10^4$  mm<sup>-2</sup>) is obtained for  $t_{sc} = 480$  s as shown on fluorescent images (Figure 2a).

The experimental increase of particle density on a charged pattern observed as a function of  $t_{sc}$  can be fitted with a function  $f(t) = At^b$ , where  $A = 970 \pm 192$  Ps·mm<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup> and  $b = 0.70 \pm 0.04$ . Similar experiments on 500 nm latex nanoparticles yielded  $b = 0.40 \pm 0.01$  (Supporting Information, Figure S8). This trend close to  $\sqrt{t}$  suggests that assembly kinetics may be dictated by a diffusion mechanism. These results seem to indicate that to overcome the nanoxerography limitation for large particles, a long period of time is at least required for particles to move toward the charged patterns by diffusion before electrostatics take over at short distances from the substrate.

To confirm and improve our mechanism analysis, mean-field Brownian dynamics (BD) simulations<sup>20,21</sup> were undertaken. For each simulation, a few tens of particles of diameter  $d = 1$   $\mu\text{m}$  were randomly placed in a 3D numerical domain of dimensions  $L_x \times L_y \times L_z = 300 \times 200 \times 2$   $\mu\text{m}^3$  and a charged pattern of length  $L_p = 200$   $\mu\text{m}$  was introduced at the bottom of this domain. The particle positions were derived with a standard BD algorithm. The electrostatic forces exerted on each particle were computed by integration of the excess osmotic stress tensor on their surface. The latter is a function of the electrostatic potential field which is obtained in general by solving the Poisson–Boltzmann (PB) equation. When the electrostatic potential is moderate (less than about 40 mV), this equation can be linearized and is known as the Debye–Hückel (DH) equation

$$\Delta\psi = \kappa^2\psi \quad (1)$$

where  $\psi$  is the electric potential scaled by  $kT/e$ ,  $k$  is Boltzmann's constant,  $T = 293$  K is the absolute temperature,  $e$  is the unit charge, and  $\kappa$  is the inverse of the Debye length  $l_D$ . Even for highly charged surfaces, the DH equation is valid at large distances because of the decay of the potential. It can therefore match predictions of the nonlinear PB equation provided the boundary conditions are modified. For constant surface potentials, the latter are termed “effective” surface potentials. In the present work, both the particles and the substrate obey constant effective potential conditions. On the particle surfaces, it stems from a special case of charge regulation as shown in Supporting Information (see pages S7 and S8).<sup>22</sup> An effective surface potential value  $\psi_s = -3.41$  and an effective screening length  $l_D \approx 10$   $\mu\text{m}$  were measured by electrophoresis. On the charged pattern, the constant effective potential condition  $\psi_p \approx 4$  comes from the effective surface charge saturation phenomenon observed for very large surface charge densities.<sup>23</sup> The solution of the DH eq 1 with effective surface potential conditions is expected to be close to that of the full nonlinear PB theory with true surface potentials or charge densities when the distances between charged surfaces are larger than  $O(l_D)$ . The dispersions considered here are dilute everywhere but on the charged pattern so the particle layer structuration on the pattern is only qualitative but the migration of particles in the dispersion is quantitative.

The DH equation was solved numerically with a finite-difference scheme modified with the so-called level-set/ghost fluid method to enforce the boundary conditions on the moving surfaces of the particles. The grid used to discretize the space contained  $1200 \times 800 \times 16$  cells, which was enough to obtain particle trajectories independent of the grid size. More details on the numerical solver can be found in refs.<sup>20,21</sup>

Note that the experiments reported in Figure 2a were carried out pulling the stage at a speed of  $80 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  and that convection was not included in the simulations. This is not a problem because at these large dragging speeds the hydrodynamic flow is parallel to the substrate, inducing advective flows of particles parallel to the substrate, whereas assembly on the substrate is driven by particle flows essentially normal to the substrate (diffusion and electrostatic repulsions).

Numerical results corresponding to the experimental conditions of Figure 2a are reported in Figure 2b. Here, the pattern density is scaled by  $\rho_b l_D$ . Note that because these simulations are quasi-2D, the electrostatic field generated by the charged pattern is stronger and longer-ranged than the experimental one, so the numerical value of  $\rho_p$  cannot be compared directly to its experimental counterpart. Simulations allow nonetheless to understand the mechanisms at play in the experiments. They reveal in particular the existence of two successive phases in the particle migration process, as shown in Figure 2b. These two regimes can be understood by considering the 1D transport equation for the particle density above a charged surface

$$\partial_t \rho = \partial_y (D(\rho) \partial_y \rho - \rho m F) \quad (2)$$

The “diffusion” term includes both the effects of Brownian motion and of particle–particle interactions through the collective diffusion coefficient  $D(\rho)$  which can be computed from the generalized Stokes–Einstein relation and the PB cell model as detailed in Supporting Information page S9. The second term accounts for the migration of particles with mobility  $m$  due to the electrostatic force exerted by the charged substrate  $F(y)$ . Note that particle sedimentation is neglected in this model. This will be discussed hereafter.

During the first and fast phase, particles placed at a distance from the charged pattern comparable to or smaller than the screening length  $l_D$  interact with the charged substrate with an energy much larger than  $kT$  so the diffusion term in eq 2 is negligible compared to the migration term (see the quasi “ballistic” trajectories of these particles in the insert of Figure 2b). Using a Derjaguin–Landau–Verwey–Overbeek-like force model for  $F^{24}$  (Supporting Information, Figure S5), the solution of (eq 2) is

$$\rho = \rho_b \left( \frac{t}{\tau} e^{-y/l_D} + 1 \right)^{-1}$$

where  $\tau = l_D / (mF(0))$  is the characteristic migration time over the distance of influence of electrostatics. Integrating in time the flux density  $\rho m F$  evaluated on the substrate then yields the density of adsorbed particles at short times

$$\rho_p = \rho_b l_D \ln(1 + t/\tau) \quad (3)$$

The good agreement between this result and the simulation reported in Figure 2b supports the idea that particle transport is dominated by electrostatic effects in the first phase.

During the second phase, particle adsorption on the charged patterns is much slower as the particles remaining in the solvent must first diffuse toward the zone  $y < l_D$  before being captured by electrostatic forces. Mass transport is thus dominated by diffusion in the region  $y > l_D$  and the last term in eq 2 can be neglected. Calculations of the collective diffusion coefficient as reported in page S9 of Supporting Information lead to a quasi-constant value for the range of volume fractions investigated ( $D$

$\in [220D_0, 245D_0]$ ) so the constant value  $D(\rho_b)$  is used to solve (eq 2) with the classical result

$$\rho = \rho_b \operatorname{erf} \left( \frac{y}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

Once again, time-integration of the resulting flux density at the substrate leads to the long-time result

$$\rho_p = 2\rho_b \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} + \rho_0 \quad (4)$$

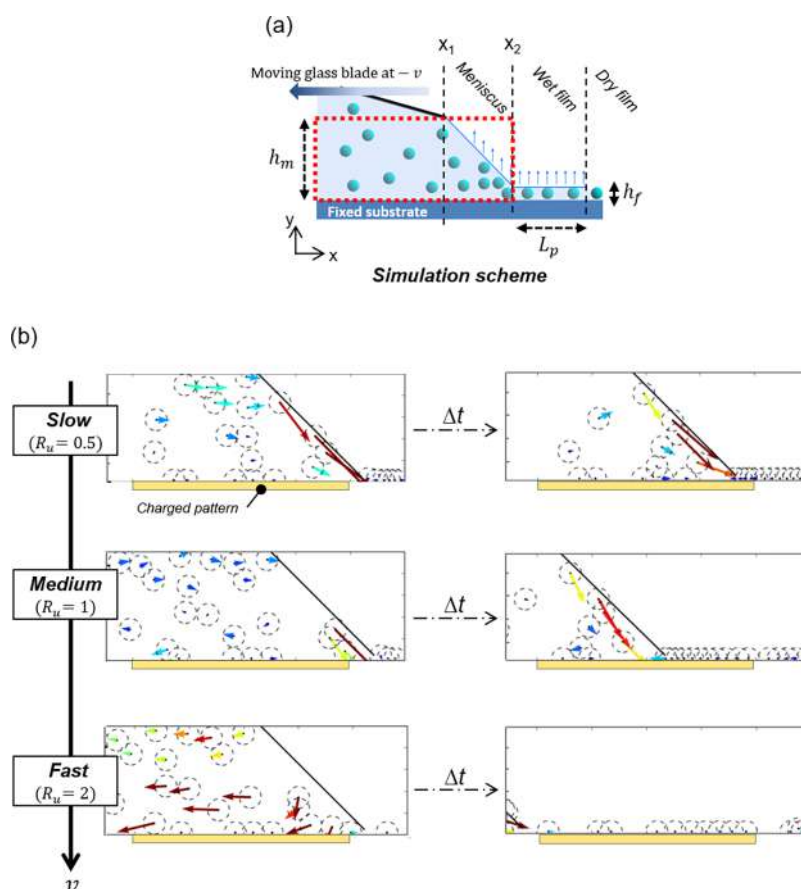
where  $\rho_0$  is a constant depending on the adsorbed density at the beginning of the diffusive regime. This  $t^{1/2}$  dependence is consistent with the experimental data presented in Figure 2a although the prefactor is different, as expected, because the real system is not 1D. On the other hand, the agreement with the BD simulations is excellent (blue line in Figure 2b) because of the quasi-1D geometry of the numerical experiment. Note in particular that the slope of the model curves is determined theoretically, without any fitting procedure. Other simulations undertaken with different bulk particle densities produced the same agreement.

Sedimentation was neglected both in simulations and in the model. During the first phase, this hypothesis is reasonable if the sedimentation velocity  $v_s$  is negligible compared to the migration velocity induced by the charged pattern, the latter being of order  $mF(l_D)$ . During the second phase, migration is induced by the density gradient resulting from the rapid condensation of particles close to the charged pattern. The associated migration velocity is  $D(\rho) \partial_y \rho / \rho \approx D(\rho_p) / l_D$ . For the system under consideration here,  $v_s \approx 0.071 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $mF(l_D) \approx 33 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ , and  $D(\rho_p) / l_D \approx 4.7 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  so neglecting sedimentation is indeed justified. Moreover, significant sedimentation phenomena would induce an adsorbed density increase proportional to  $t$  in experiments, which was not observed for  $1 \mu\text{m}$  particles. Note however that sedimentation effects were identified by microscopy for  $4.3$  and  $10 \mu\text{m}$  particles in the same physico-chemical conditions.

To summarize this section concerning the limits of conventional nanoxerography, it has been shown both experimentally and numerically that the density of adsorbed particles on a charged pattern grows as  $\sqrt{t}$  at long times. A simple two-step transport model, in excellent agreement with simulations and consistent with experiments, reveals that this behavior is due to a diffusive limitation of mass transfer in the bulk of the suspension. It is important to note that “diffusion” includes here thermal agitation and colloid–colloid repulsive interactions, the latter dominating the former by far. In conclusion, increasing the number of particles assembled on charged patterns requires increasing colloid–colloid repulsions, which can be achieved by increasing the colloidal concentration, the colloidal surface charge, or the screening length. Increasing the pattern charge amplitude is not critical because it is already large enough for the charged pattern–colloid interactions to be nonlimiting. In brief, as far as physico-chemical levers are concerned, nanoxerography works more efficiently by increasing the osmotic pressure of the colloidal suspension. If this is not an option, as in the present experimental system, we show in the next part that hydrodynamics can be introduced to enhance the performances of nanoxerography.

**Assembly Mechanisms in Convective Nanoxerography Applied to  $1 \mu\text{m}$  Particles.** In order to increase the density of particles assembled on charged patterns, we





**Figure 3.** (a) Scheme of the idealized configuration used for the convective development simulations with the red rectangle defining the simulation domain and (b) snapshots of the displacements of  $1\ \mu\text{m}$  latex particles in these simulations. The arrows represent the instantaneous velocity vectors with a length proportional to the velocity magnitude. The dimensionless parameter  $R_u$  is defined as the ratio  $\frac{|u_m|}{|u_e|}$ .

introduced the effect of an evaporation-induced flow field. This so-called “convective nanoxerography process” (Scheme 1) is inspired from the convective self-assembly (CSA)<sup>25</sup> technique which rests on the formation of an evaporation-induced flow of solvent from the bulk of the drop to the triple line defined as the air/solvent/substrate meniscus interface. This flow transports particles toward and inside the meniscus, and finally brings them to the substrate surface to form different coating-like films<sup>26,27</sup> or lines.<sup>28</sup> In these experiments, as in the simulations described hereafter, the substrate was dragged under the blade immediately after the drop was deposited so the static contact time  $t_{sc}$  is close to zero and the full assembly process is influenced by hydrodynamics. The diffusive regime described in the previous part is thus absent, which facilitates the analysis of the influence of hydrodynamics. Note however that for practical applications, more particles can be adsorbed on the charged patterns if a non-zero static contact time is allowed before dragging the blade.

Optical microscopy recordings reveal that the first particles rapidly adsorbed on the charged substrate act as anchoring sites for the triple line. The interface of the drop then takes the form depicted in Figure 3a with a meniscus followed by a wet film of height  $h_f \approx d$  and of length  $L_p \approx 1\ \text{mm}$ .

Numerical simulations were performed to evaluate the  $1\ \mu\text{m}$  particle motion qualitatively during a convective nanoxerography process and to analyze the capabilities offered by the convective phenomenon. The geometric configuration was slightly different from the experimental one for the sake of

simplicity (Figure 3a). The numerical domain was restricted to  $y < h_m$ , where  $h_m$  is the height of the glass blade tip, so the blade was not explicitly included. The particle dynamics were computed in the substrate reference frame as before, with the additional effect of a model background flow field  $\mathbf{u} = \mathbf{u}_m + \mathbf{u}_e$ .

The mostly uniform flow  $\mathbf{u}_m \approx (-v, 0)$  is due to the blade-induced motion of the meniscus only (without evaporation) and  $\mathbf{u}_e$  is the evaporation-induced flow under the blade that would exist even with fixed glass blade and substrate. Hydrodynamic interactions between particles can be neglected in the present dilute regime.

Particles located in the wet film ( $x > x_2$ ) (see Figure 3a) are considered trapped so  $\mathbf{u}$  only needs to be computed for  $x < x_2$ . In the wet layer, particles are quite distant and the layer height  $h_f \approx d$  is much smaller than its length  $L_p$ , so  $u_e(x_2, y)$  can be estimated using the Navier–Stokes equation with the lubrication approximation (gradients along the film are much smaller than in the direction perpendicular to the substrate), a no-slip condition on the substrate, and a slip condition at the free surface.

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \eta \frac{\partial^2 u_e}{\partial x^2} \quad (5)$$

$$\frac{\partial p}{\partial y} = 0 \quad (6)$$

$$\left. \frac{\partial u}{\partial y} \right|_{y=h_f} = 0; \quad u(0) = 0 \quad (7)$$

The solution is

$$u_e(x_2, y) = \begin{bmatrix} -\frac{3Q_e}{2h_f^3}y(y-2h_f) \\ 0 \end{bmatrix} \quad (8)$$

where  $Q_e = v_e L_p$  is the total evaporation-induced flow rate per unit length of the drying film at position  $x_2$  and  $v_e$  is the evaporation rate depending only on thermodynamics. The wet layer length  $L_p$  is imposed by a balance between the capillary pressure at the end of the wet film and the pressure loss due to viscous dissipation in the film,<sup>29</sup> and is of the order of 1 mm.

There is no clear boundary condition at  $y = h_m$  below the blade ( $x < x_1$ ) so for simplicity the same form of flow field is used with  $h_f$  replaced by the blade height  $h_m$ . Note that in doing so the flux evaporated along the meniscus is neglected.

Finally, below the meniscus joining the glass blade and the one-particle layer ( $x_1 \leq x \leq x_2$ ), the lubrication approximation is questionable. The form of the previous equation will however be retained to produce an analytical approximation of the flow field. The height  $h_f$  is replaced by the local meniscus height  $h(x) = h_m + x_1 - x$  (the meniscus is assumed to be flat and inclined at  $45^\circ$ ). The vertical velocity is found by solving the continuity equation  $\nabla \cdot u_e = 0$  and the result is

$$u_e(x_1 \leq x \leq x_2, y) = -\frac{3Q_e}{2h(x)^3}y(y-2h(x)) \begin{bmatrix} 1 \\ -\frac{y}{h(x)} \end{bmatrix} \quad (9)$$

This imposed flow is only a model but it imposes the correct total flow rate  $Q_e$  and it respects mass conservation. The main goal of these simulations is to illustrate the competition between the evaporation-induced flow  $u_e$  driving particles toward the substrate and the blade/meniscus-induced flow  $u_m$  swiping particles toward the left without helping deposition. Note that the simulation methodology used here, with its approximate treatment of hydrodynamics, is indeed sufficient to draw these conclusions. However, obtaining more quantitative data would require a refinement of the numerical method beyond what exists presently (solve the flow between particles and possibly in the gas phase, include solvent properties jump at the free surface for electrostatics, include triple-line calculation for the de-wetting process...).

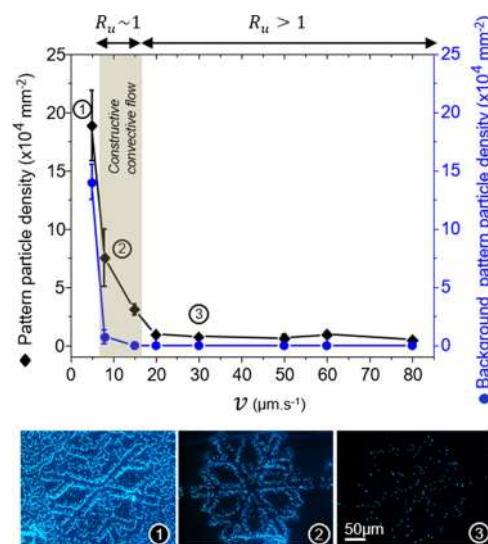
Simulation results are schematically shown in Figure 3b as a function of the dragging speed and the corresponding numerical simulations videos are available in Supporting Information. For

low dragging speeds ( $R_u \equiv \frac{|u_m|}{|u_e|} < 1$ ), the simulation snapshots displayed in Figure 3b show that the particle velocity vectors are mainly pointing toward the meniscus and the substrate. This is because the hydrodynamic flow is mainly induced by evaporation in the thin wet film and is therefore convergent toward the substrate. Particles that were unable to reach the substrate by diffusion alone on the experimental time scale are brought in its vicinity by convection. The latter thus contributes to bring more particles in the electrostatic attraction range of charged patterns and so increases the density of particles per pattern, but also out of charged patterns as shown in Figure 3b. The convective flow is considered as “constructive” in this case.

For large dragging speeds ( $R_u > 1$ ), the evaporation-induced flow is negligible compared to the swiping flow due to the displacement of the blade and meniscus and particles are mainly translated laterally above the charged patterns as illustrated by the snapshot shown in Figure 3b. In this case, the weak evaporation-induced flow is useless. Simulations reveal that particles are deposited mainly on the charged patterns, although not very densely, so the nanoxerography process remains selective. When the blade-induced and the evaporation-induced flows are of comparable amplitudes ( $R_u \simeq 1$ ), a rotating motion can be observed under the meniscus (see snapshot in Figure 3b and numerical videos in Supporting Information). It is generated by the local dominance of  $u_e$  or  $u_m$  for different altitudes  $y$  over the substrate. In this regime, particles are deposited both on and out of charged patterns, but the assembly is significantly denser on the charged patterns.

In these simulations, it can be observed that the convective flow contribution is actually efficient beyond classical electrostatic contribution only when  $R_u$  is smaller than about 1. However, at the same time, if this ratio is too small, simulations reveal a more uniform deposition similar to what is obtained in classical CSA and the interesting selectivity of nanoxerography is lost.

So far, simulations have shown that the enhancement of assembly by convection is characterized by the dimensionless parameter  $R_u \equiv \frac{|u_m|}{|u_e|}$ . As these simulations remain qualitative because of the use of an idealized flow field,  $1 \mu\text{m}$  latex particle assemblies were also carried out by convective nanoxerography at different dragging speeds  $v$  ranging from 5 to  $80 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ , with  $t_{sc} = 0$  to isolate the effect of  $v$ . Results are presented on Figure 4.



**Figure 4.** Pattern and background particle densities for  $\rho_b = 6.825 \times 10^8 \text{ mL}^{-1}$  as a function of the dragging speed with fluorescent optical microscopy images of corresponding assemblies, (b) example of  $4.3 \mu\text{m}$  particle assemblies obtained with optimized parameters using convective nanoxerography

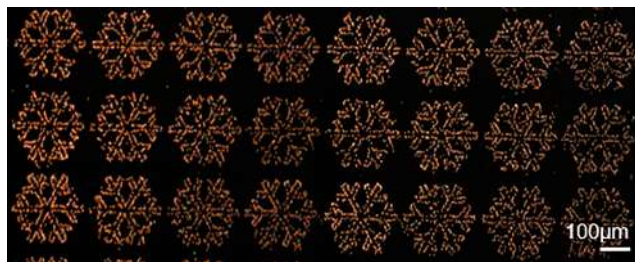
The observation that  $\rho_p > \rho_{bg}$  for the full  $v$  range confirms that charged patterns still act as selective electrostatic traps forming monolayered particle assemblies, even with the existence of the evaporation-induced flow. Both pattern and background densities reach a plateau regime characterized by very low particle capture for speeds larger than  $15\text{--}20 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  (region 3 in

Figure 4). From the measured average evaporation rate of IPA in still air and the geometry of the meniscus, we estimated  $u_e \approx 12 \mu\text{m/s}$  in these experiments, so this plateau regime corresponds to the  $R_u > 1$  case identified in simulations. Below this threshold,  $\rho_p$  and  $\rho_{bg}$  both increase with decreasing dragging speed, also as expected from simulations. The former increases faster than the latter, indicating a good selectivity of the assembly, for  $v > 5 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  (region 2 in Figure 4). Finally, for too low dragging speeds (region 1 in Figure 4), the evaporation-induced flow predominance can lead to the deposition of particles outside charged patterns in a way similar to the usual CSA process. In the present example, the case  $v = 8 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  represents the best compromise because selectivity is preserved, the assembly time is reduced by 40% compared to conventional nanoxerography (when the latter works). The experimental observations and the simulation results described above are thus perfectly consistent with each other.

We have demonstrated that, when coupled to nanoxerography, convective effects increase the particle deposition rate for low enough blade velocities, but also decrease the selectivity of the assembly. Convective nanoxerography is thus an efficient technique to assemble micrometer-sized particles for a range of blade velocities depending on the setup geometry, dispersion density, and evaporation rate. Analyses of the effects of the latter two parameters are reported in detail in Supporting Information (Figures S6 and S7). In short, both the pattern and the background densities increase with the particle concentration of colloidal dispersion experimentally which is confirmed by simulations. Simulations also demonstrated that the effective diffusion coefficient  $D$  increased with concentration. Finally, a working concentration of  $\rho_b = 6.825 \times 10^8 \text{ mL}^{-1}$  gives a pattern particle density high enough ( $\rho_p > 5 \times 10^4 \text{ mm}^{-2}$ ) with a good selectivity ( $S > 0.8$ ). On another hand, the solvent evaporation rate directly increases with the substrate temperature and makes the convective flow speed up, which increases the particle flux toward the triple line. In addition, the viscosity of the solvent heated by the substrate diminishes by about 30%, and the particle diffusion coefficient  $D_0$  increases by about 30%. Both phenomena facilitate particle displacements to the edge of the meniscus. A working temperature just below  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  prevents the predominance of convective flow effects and allows the analysis of other parameters.

Figure 5 presents an example of directed assembly of  $1 \mu\text{m}$  latex particles on a large scale using the optimized parameters determined above. It proves that the proposed assembly process is robust, reproducible, and scalable.

**Assembly Mechanisms in Convective Nanoxerography Applied to Larger 4.3 and  $10 \mu\text{m}$  Particles.** Experiments were also extended for different sizes of latex



**Figure 5.** Example of  $1 \mu\text{m}$  particle assembly obtained with optimized parameters ( $\rho_b = 6.825 \times 10^8 \text{ mL}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_{sc} = 120 \text{ s}$ ,  $v = 40 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) using convective nanoxerography.

particles ( $500 \text{ nm}$ ,  $4.3 \mu\text{m}$ , and  $10 \mu\text{m}$ ). Results reported in Supporting Information (Figure S8) confirmed that the presented technique is efficient to selectively assemble the ones with a diameter smaller than  $10 \mu\text{m}$ . Kinetics of  $500 \text{ nm}$  particles were similar to the ones described for  $1 \mu\text{m}$  spheres and showed that around this particle size range, conventional nanoxerography starts to face troubles in making particle assemblies. Dense and selective assemblies of  $4.3 \mu\text{m}$  latex particles were made, thanks to the convective nanoxerography process using optimized parameters similar to the previous ones found for  $1 \mu\text{m}$  particles (Movie M1). However, their assembly kinetics varied from  $1 \mu\text{m}$  particles. Indeed, a “constructive” sedimentation phenomenon contributed to the particle displacement toward the charged patterns ( $v_{sed}(4.3 \mu\text{m}) = 1.31 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ , whereas  $v_{sed}(1 \mu\text{m}) = 0.071 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )<sup>30</sup> and was superimposed to the “constructive convective flow” found in  $1 \mu\text{m}$  particle assembly kinetics.  $10 \mu\text{m}$  particle assemblies were also obtained but it seems to be the upper size limit in the case of our experiments because the effect of sedimentation became predominant along with a large increase of capillary and hydrodynamic forces which tended to decrease selectivity. Such issues might be partially solved by enlarging the dimensions of the charged pattern and upgrading the experimental set up to gain a finer control over solvent evaporation, but particle–substrate attractions will eventually be overcome by the shear-flow induced by the blade displacement for too large particles.

## CONCLUSIONS

This work aimed to elucidate and overcome the limitation of nanoxerography (i.e., the electrostatic directed assembly of particles on charged patterns on a substrate) for micrometer-sized particles. Numerical simulations and experiments of conventional nanoxerography revealed its two major limits, (i) the need of a well-controlled triple line motion during drying to avoid heterogeneous dewetting, and (ii) the need of a long contact time and of a high osmotic pressure of the colloidal suspension to allow bringing particles in the electrostatic attraction range of charged patterns by collective diffusion. We proposed to couple a blade coating technique to nanoxerography, which immediately solves the first problem and introduces a solvent evaporation-induced flow bringing particles near the substrate faster than diffusion to remove the second bottleneck. This new “convective nanoxerography” process thus paves the way of new possibilities for the directed assembly of large particles, expanding by a factor 40 at least the size range foreseeable.

## ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: [10.1021/acs.jpcc.8b08981](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b08981).

All the details, extra experiments, and numerical simulations used in this work, full list of used materials, description of the electrical microcontact technique and the convective nanoxerography set up upgraded in this work, assembly results of  $1 \mu\text{m}$  latex particles in conventional nanoxerography, the analysis program employed on optical images for particles counting, the modeling of particle–substrate interaction and the determination of the electrostatic boundary condition, calculations of the collective diffusion and the influence of the static contact time and dragging speed, and assembly



experiments on the influence of the substrate temperature, concentration, and size of particles (PDF)

Simulation video 1:  $R_u = 0.5$  case (MPG)

Simulation video 2:  $R_u = 1$  case (MPG)

Simulation video 3:  $R_u = 2$  case (MPG)

M1 movie: convective nanoxerography applied to  $1 \mu\text{m}$  particles (MPG)

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*E-mail: [laurence.ressier@insa-toulouse.fr](mailto:laurence.ressier@insa-toulouse.fr). Phone: +33(0)5 61 55 96 72.

### ORCID

Yannick Hallez: 0000-0001-5172-439X

Etienne Palleau: 0000-0002-9923-4936

Laurence Ressler: 0000-0003-1343-0117

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ACKNOWLEDGMENTS

This work was performed using HPC resources from GENCI-CINES/IDRIS (grant A0040910109) and CALMIP (grant P17001).

## REFERENCES

- (1) Zhang, L.; Zhu, Y. Directed Assembly of Janus Particles under High Frequency Ac-Electric Fields: Effects of Medium Conductivity and Colloidal Surface Chemistry. *Langmuir* **2012**, *28*, 13201–13207.
- (2) Flauraud, V.; Mastrangeli, M.; Bernasconi, G. D.; Butet, J.; Alexander, D. T. L.; Shahrabi, E.; Martin, O. J. F.; Brugger, J. Nanoscale Topographical Control of Capillary Assembly of Nanoparticles. *Nat. Nanotechnol.* **2016**, *12*, 73–80.
- (3) Ginger, D. S.; Zhang, H.; Mirkin, C. A. The Evolution of Dip-Pen Nanolithography. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *116*, 30–46.
- (4) Stelling, C.; Mark, A.; Papastavrou, G.; Retsch, M. Showing Particles Their Place: Deterministic Colloid Immobilization by Gold Nanomeshes. *Nanoscale* **2016**, *8*, 14556–14564.
- (5) Vogel, N.; Retsch, M.; Fustin, C.-A.; del Campo, A.; Jonas, U. Advances in Colloidal Assembly: The Design of Structure and Hierarchy in Two and Three Dimensions. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 6265–6311.
- (6) Grzelczak, M.; Vermant, J.; Furst, E. M.; Liz-Marzán, L. M. Directed Self-Assembly of Nanoparticles. *ACS Nano* **2010**, *4*, 3591–3605.
- (7) Sangeetha, N. M.; Moutet, P.; Lagarde, D.; Sallen, G.; Urbaszek, B.; Marie, X.; Viau, G.; Ressler, L. 3D Assembly of Upconverting NaYF<sub>4</sub> Nanocrystals by AFM Nanoxerography: Creation of Anti-Counterfeiting Microtags. *Nanoscale* **2013**, *5*, 9587.
- (8) Tzeng, S.-D.; Lin, K.-J.; Hu, J.-C.; Chen, L.-J.; Gwo, S. Templated Self-Assembly of Colloidal Nanoparticles Controlled by Electrostatic Nanopatterning on a Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si Electret. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1147–1151.
- (9) Mesquida, P.; Stemmer, A. Attaching Silica Nanoparticles from Suspension onto Surface Charge Patterns Generated by a Conductive Atomic Force Microscope Tip. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1395–1398.
- (10) Seemann, L.; Stemmer, A.; Naujoks, N. Local Surface Charges Direct the Deposition of Carbon Nanotubes and Fullerenes into Nanoscale Patterns. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3007–3012.
- (11) Moutet, P.; Sangeetha, N. M.; Ressler, L.; Vilar-Vidal, N.; Comesaña-Hermo, M.; Ravaine, S.; Vallée, R. A. L.; Gabudean, A. M.; Astilean, S.; Farcau, C. Surface-Enhanced Spectroscopy on Plasmonic Oligomers Assembled by AFM Nanoxerography. *Nanoscale* **2015**, *7*, 2009–2022.
- (12) Teulon, L.; Palleau, E.; Morales, D.; Poirot, D.; Ressler, L. Interactive Nanogel Marking at the Microscale for Security and Traceability Applications. *Adv. Mater. Technol.* **2017**, *3*, 1700244.
- (13) Morales, D.; Teulon, L.; Palleau, E.; Alnasser, T.; Ressler, L. Single-Step Binary Electrostatic Directed Assembly of Active Nanogels for Smart Concentration-Dependent Encryption. *Langmuir* **2018**, *34*, 1557–1563.
- (14) Moutet, P.; Lacroix, L.-M.; Robert, A.; Impéror-Clerc, M.; Viau, G.; Ressler, L. Directed Assembly of Single Colloidal Gold Nanowires by AFM Nanoxerography. *Langmuir* **2015**, *31*, 4106–4112.
- (15) Fudouzi, H.; Kobayashi, M.; Shinya, N. Site-Controlled Deposition of Microsized Particles Using an Electrostatic Assembly. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1649–1652.
- (16) Barry, C. R.; Steward, M. G.; Lwin, N. Z.; Jacobs, H. O. Printing Nanoparticles from the Liquid and Gas Phases Using Nanoxerography. *Nanotechnology* **2003**, *14*, 1057–1063.
- (17) Jacobs, H. O.; Whitesides, G. M. Submicrometer Patterning of Charge in Thin-Film Electrets. *Science* **2001**, *291*, 1763–1766.
- (18) Sessler, G. M. Electrets: Recent Developments. *J. Electrostat.* **2001**, *51*–52, 137–145.
- (19) Palleau, E.; Sangeetha, N. M.; Viau, G.; Marty, J.-D.; Ressler, L. Coulomb Force Directed Single and Binary Assembly of Nanoparticles from Aqueous Dispersions by AFM Nanoxerography. *ACS Nano* **2011**, *5*, 4228–4235.
- (20) Hallez, Y.; Diatta, J.; Meireles, M. Quantitative Assessment of the Accuracy of the Poisson–Boltzmann Cell Model for Salty Suspensions. *Langmuir* **2014**, *30*, 6721–6729.
- (21) Hallez, Y.; Meireles, M. Modeling the Electrostatics of Hollow Shell Suspensions: Ion Distribution, Pair Interactions, and Many-Body Effects. *Langmuir* **2016**, *32*, 10430–10444.
- (22) Hallett, J. E.; Gillespie, D. A. J.; Richardson, R. M.; Bartlett, P. Charge Regulation of Nonpolar Colloids. *Soft Matter* **2018**, *14*, 331–343.
- (23) Russel, W. B.; Saville, D. A.; Schowalter, W. R. *Colloidal Dispersions*; Cambridge University Press, 1989.
- (24) Bell, G. M.; Levine, S.; McCartney, L. N. Approximate Methods of Determining the Double-Layer Free Energy of Interaction between Two Charged Colloidal Spheres. *J. Colloid Interface Sci.* **1970**, *33*, 335–359.
- (25) Malaquin, L.; Kraus, T.; Schmid, H.; Delamarche, E.; Wolf, H. Controlled Particle Placement through Convective and Capillary Assembly. *Langmuir* **2007**, *23*, 11513–11521.
- (26) Jiang, C.; Li, L.; Pong, P. W. T. Controlled Convective Self-Assembly of Silver Nanoparticles in Volatile Organic Solvent and Its Application in Electronics. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 98747–98756.
- (27) Dimitrov, A. S.; Nagayama, K. Continuous Convective Assembling of Fine Particles into Two-Dimensional Arrays on Solid Surfaces. *Langmuir* **1996**, *12*, 1303–1311.
- (28) Farcau, C.; Moreira, H.; Viallet, B.; Grisolia, J.; Ressler, L. Tunable Conductive Nanoparticle Wire Arrays Fabricated by Convective Self-Assembly on Nonpatterned Substrates. *ACS Nano* **2010**, *4*, 7275–7282.
- (29) Goehring, L.; Clegg, W. J.; Routh, A. F. Solidification and Ordering during Directional Drying of a Colloidal Dispersion. *Langmuir* **2010**, *26*, 9269–9275.
- (30) Meglio, J.-M. D. *Colloïdes et Nanosciences in Techniques de l'Ingénieur*, 2007; p 19.

# Nouvelles approches pour l'assemblage électrostatique de particules colloïdales par nanoxérographie : du procédé aux applications

**Lauryanne Teulon**

LPCNO – INSA – CNRS – UPS – IRSAMC  
*Ecole doctorale des Sciences de la Matière à Toulouse*

---

## **Résumé**

Grâce à leurs propriétés physiques/chimiques uniques, les nanoparticules colloïdales sont au cœur de nombreuses applications innovantes. Afin de faciliter leur caractérisation ou de les intégrer dans des dispositifs fonctionnels, il est nécessaire de les assembler de manière dirigée sur des surfaces solides. Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse est de mieux comprendre et d'optimiser la technique de nanoxérographie, méthode d'assemblage dirigé où des nanoparticules sont piégées sur des motifs de charges électrostatiques. Après un premier travail consistant à améliorer le procédé de nanoxérographie, trois problématiques spécifiques ont été adressées : (i) l'assemblage de particules micrométriques. Le couplage de simulations numériques et de manipulations expérimentales a permis d'identifier les paramètres clés de l'assemblage de telles particules colloïdales et d'élargir (facteur 100) la gamme de tailles de particules assemblables par nanoxérographie. (ii) l'analyse de l'assemblage multicouche. Par le biais de nanoparticules modèles luminescentes et par la mise en place d'un nouveau protocole d'assemblage, les critères clés génériques pour l'assemblage 3D de colloïdes par nanoxérographie ont été dégagés. (iii) l'assemblage dirigé de nanogels sensibles à un stimulus environnemental extérieur. L'utilisation d'un protocole d'assemblage optimisé a permis d'élaborer des assemblages de nanogels interactifs avec leur environnement et de faire du tri sélectif de ces nanoparticules sur une même surface.

## **Mots-clés**

Assemblage dirigé électrostatique, nanoparticules colloïdales, Nanoxérographie, Microscopie à Force Atomique, micro-contact printing électrique, systèmes microfluidiques, simulations numériques