



**HAL**  
open science

# Couplage de la nanoxérographie avec la microfluidique : de l'identification in situ des mécanismes d'assemblage au co-assemblage dirigé de nanoplaquettes photoluminescentes colloïdales.

Gaëtan Petit

► **To cite this version:**

Gaëtan Petit. Couplage de la nanoxérographie avec la microfluidique : de l'identification in situ des mécanismes d'assemblage au co-assemblage dirigé de nanoplaquettes photoluminescentes colloïdales.. Physique [physics]. INSA de Toulouse, 2023. Français. NNT : 2023ISAT0014 . tel-04268275

**HAL Id: tel-04268275**

**<https://theses.hal.science/tel-04268275>**

Submitted on 2 Nov 2023

**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 l'Institut National des Sciences Appliquées de  
Toulouse

---

Présentée et soutenue par  
**Gaëtan PETIT**

Le 11 juillet 2023

**Couplage de la nanoxérographie avec la microfluidique : de l'identification in situ des mécanismes d'assemblage au co-assemblage dirigé de nanoplaquettes photoluminescentes colloïdales.**

---

Ecole doctorale : **SDM - SCIENCES DE LA MATIERE - Toulouse**

Spécialité : **Nanophysique**

Unité de recherche :

**LPCNO - Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets**

Thèse dirigée par  
**Laurence RESSIER et Étienne PALLEAU**

Jury

**M. David PEYRADE**, Rapporteur

**M. Samuel MARRE**, Rapporteur

**M. Yu-Pu LIN**, Examineur

**Mme Laurence RESSIER**, Directrice de thèse

**M. Étienne PALLEAU**, Co-directeur de thèse

**Mme Martine MEIRELES**, Présidente



*À mes amis*

*À ma famille*





# Remerciement

---

Dans ces premières lignes, je remercie la direction du Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets (LPCNO) de m'avoir permis de réaliser dans de bonnes conditions mes travaux de recherche durant ces 3 années.

Je souhaite remercier ensuite les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ces travaux, de leur intérêt et des discussions passionnantes que nous avons eues au moment de la soutenance.

Je remercie ma directrice de thèse Laurence Ressler et mon co-directeur de thèse Étienne Palleau de m'avoir fait confiance pour effectuer cette thèse. Laurence, ta rigueur et ton exigence m'ont permis d'évoluer et je garderai ces précieuses leçons longtemps. Étienne, je te remercie pour tous tes conseils et ta patience. Je te souhaite de réussir ton HDR et je sais que tu feras un excellent directeur de recherche.

Je souhaite exprimer ici ma profonde gratitude aux anciens et nouveaux membres de l'équipe Nanotech, pour m'avoir si bien intégré, écouté, conseillé. Toutes nos discussions aussi bien scientifiques qu'autres ont toujours été inspirantes et enrichissantes. Ainsi je souhaite remercier :

- Simon Raffy, qui s'est chargé de me former aussi bien en traitement d'images, de données, en microfluidique et en optique. Je voudrais te remercier pour toutes ces puces microfluidiques que j'ai tant malmenées, mais aussi pour ton implication et tes conseils qui ont fait progresser et métamorphoser les résultats de ces travaux.
- François Guérin, pour ton soutien logistique inestimable et toutes nos discussions véritablement passionnantes. Tu fais partie de ces personnes inspirantes avec de grandes qualités humaines qui restent longtemps en mémoire. Je te souhaite le meilleur pour la suite.
- Jérémie Grisolia, pour tes mots justes et ton soutien au bon moment. Lors de nos discussions, ta passion débordante pour la science sur n'importe quel sujet transpire dans chacune de tes phrases, c'est pour moi une grande source d'inspiration.
- Giuseppe Boniello, bien que nous ayons eu que quelques occasions de discuter, c'était toujours un plaisir. Je te souhaite de pleinement d'épanouir dans les projets que tu construis au sein de l'équipe.
- Clyde Midelet, merci pour tes belles qualités humaines et pour m'avoir guidé (entre autres) sur l'apprentissage de la programmation. J'ai aussi eu la chance de rencontrer Coralie, la petite perle pétillante qui t'accompagne. Vous m'avez tellement donné que ces quelques lignes sont bien insuffisantes pour vous remercier.
- Romain Hernandez, ta bonne humeur, ton humour et ton goût du partage vont me manquer. Je te souhaite le meilleur dans ce nouveau travail. Merci aussi à Jeanne qui t'accompagne et qui est tout aussi merveilleuse que toi.
- Matthieu Raison, pour être toujours partant pour boire un verre. Toutes ces parties d'échecs et ta bonne humeur vont me manquer. Merci aussi de ton soutien et d'avoir accepté de me

relire et de me conseiller pendant la rédaction du manuscrit. J'espère aussi que tu vas pleinement t'épanouir dans ton travail.

- Priyanka Tyagi, pour tes mots toujours justes, ta bonne humeur et ton soutien inconditionnel. Nos discussions m'ont permis de mettre plein de choses en perspective et m'ont beaucoup aidé.
- Emre Yassitepe, pour ta bonne humeur et ta spontanéité. Les quelques fois où nous avons travaillé ensemble étaient très agréables, merci d'avoir partagé un peu de ton savoir sur les nanoparticules avec moi.
- Mélodie Humbert, merci pour tous ces conseils justes, ces soirées jeux de société et cette complicité qui s'est installée entre nous. J'espère que tu t'épanouiras dans ce nouveau travail.
- Louis Merle, merci pour ton humour incroyable, je me rappellerai encore longtemps tes fameuses citations. C'était génial de faire ce doctorat en même temps que toi, tu vas me manquer. Je te souhaite le meilleur.
- Adrien Delpoux, pour ton humour, ta simplicité, ta bonne humeur. Ta passion débordante pour la musculation et la programmation est captivante. Je suis certain que tu feras une thèse superbe.
- Aissatou Coumba Sow, pour ta spontanéité, pour apporter la bonne humeur tout autour de toi et tous les fous rires que nous avons eus. Je suis intimement convaincu que tu feras une thèse incroyable.
- Romain Platel, pour toutes nos discussions enrichissantes que nous avons eues lors de ma première année. Ton implication dans ton projet de recherche m'a beaucoup marqué et impressionné.
- Rémi Fabre, pour ta bonne humeur toujours présente. T'entendre parler de voyages et ton émerveillement de la Norvège donnent envie de voyager. Je te souhaite le meilleur pour la suite.
- Franck Lopes Ferreira, même pour cette petite période, partager le bureau avec toi a été très facile et agréable. Je te souhaite de pleinement t'épanouir dans la suite de tes projets.
- Calvin Romario, pour ta bonne humeur et ton naturel spontané. Ta grande implication dans ton projet de recherche est impressionnante. Je suis sûr que tu feras une thèse excellente.
- Adrien Bourguine, considéré Nanotech de cœur, pour ta spontanéité et ton humour. J'espère que tu t'épanouiras dans ce nouveau travail. Hâte de te revoir pour prendre un verre, une soirée jeux de société ou pour faire un peu de musique ?

Je voudrais aussi remercier d'autres collègues des autres équipes de recherche dont la bonne humeur et l'humour m'ont permis de recharger les batteries pendant les moments difficiles. Alors dans le désordre : merci à Clémence Chinaux-Chaix, Dorian Beret, Jules Fraunié, Ilona Lecerf, Lionel Petit, Bastien Sanglard, Marion Luu, Lei Ren et Adrien Bathelier, en espérant n'oublier personne. Je vous souhaite à tous le meilleur dans votre nouveau travail et fin de thèse pour un bon nombre d'entre vous.

Je souhaiterais également remercier Aurélien Cuhe du Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales (CEMES) et Yannick Hallez du Laboratoire de Génie Chimique (LGC) d'avoir pris de votre temps pour ces projets de recherche et de m'avoir expliqué aussi clairement et pédagogiquement les points clefs de vos bancs expérimentaux ou modélisations. Ça a été très agréable de travailler avec vous.

Je remercie ici mes amis de l'école de musique Intermezzo, avec qui j'ai eu de très bons moments musicaux et fous rires. J'ai une pensée émue pour feu Myriam Lemerrier, ma première professeure de violon toulousaine partie trop tôt. Je garderai précieusement tes conseils, ta bonne humeur et ton implication à jamais en mémoire.

Je voudrais aussi remercier mes amis de l'Orchestre Symphonique Étudiant de Toulouse (OSET) qui m'ont fait grandir et appris tellement de choses, musicalement comme humainement. Tous vous citer serait bien trop long et je ne voudrais oublier personne, vous vous reconnaîtrez dans ces lignes. Merci pour ces deux années intenses et merveilleuses avec tant de superbes projets musicaux qui me resteront longtemps en mémoire. Merci pour votre soutien dans les moments difficiles et de m'avoir fait passer une si bonne expérience toulousaine. Merci aussi de m'avoir fait confiance pendant ces quelques mois au conseil d'administration. Cela a été une belle expérience intense et très enrichissante. J'ai été le témoin privilégié d'une très belle implication pour des projets artistiques et d'un travail d'équipe et d'écoute hors pair.

Enfin, il n'existe pas de mots assez forts pour exprimer ma gratitude à ma famille et à mon frère Jimmy, dont le soutien inconditionnel m'a permis sans aucun doute de me surpasser et d'aller jusqu'au bout de ces années intenses.



# Sommaire

---

<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>11</b>
<b>CHAPITRE 1 : ÉTAT DE L'ART</b> .....	<b>13</b>
I - MICROFLUIDIQUE ET MICRO/NANO-OBJETS COLLOÏDAUX .....	14
I.1 - Concepts généraux.....	14
I.2 - Application de la microfluidique en science des colloïdes .....	18
II - LA NANOXEROGRAPHIE .....	29
II.1 - Injection de charges dans un matériau électret.....	29
II.2 - Développement en phase liquide .....	36
II.3 - Mécanismes d'assemblage dirigé par nanoxérographie .....	38
II.4 - Diversité des assemblages réalisés par nanoxérographie.....	41
III - COUPLER NANOXEROGRAPHIE ET MICROFLUIDIQUE .....	50
III.1 - Système colloïdal retenu.....	51
III.2 - Puce microfluidique à mettre en œuvre.....	52
IV - CONCLUSION.....	53
<b>CHAPITRE 2 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES MISES EN ŒUVRE</b> .....	<b>67</b>
I - ASSEMBLAGE DIRIGE PAR NANOXEROGRAPHIE .....	68
I.1 - Injection de charges électrostatiques.....	68
I.2 - Développement par voie microfluidique .....	79
II - CARACTERISATIONS <i>EX SITU</i> DES ASSEMBLAGES REALISES .....	86
II.1 - Caractérisation topographique .....	86
II.2 - Caractérisations optiques.....	88
III - CONCLUSION .....	91
<b>CHAPITRE 3 : ÉTUDE <i>IN SITU</i> DES MECANISMES D'ASSEMBLAGE DIRIGE PAR NANOXEROGRAPHIE</b> .....	<b>95</b>
I - LES NANOPLAQUETTES CŒUR/COQUILLE DE CdSe/CdZnS.....	96
I.1 - Synthèse chimique .....	96
I.2 - Caractéristiques des nanoplaquettes .....	96
I.3 - Expériences préliminaires d'assemblage dirigé par nanoxérographie .....	97
II - ÉTUDE <i>IN SITU</i> DE L'ASSEMBLAGE DIRIGE .....	100
II.1 - Contexte et objectifs.....	100
II.2 - Résultats et analyse.....	100
II.3 - On the in situ 3D electrostatic directed assembly of CdSe/CdZnS colloidal quantum nanoplatelets towards display applications.....	101
III - BILAN ET PERSPECTIVES .....	115

<b>CHAPITRE 4 : CO-ASSEMBLAGES BINAIRES HORIZONTALS ET VERTICAUX .....</b>	<b>119</b>
I - CO-ASSEMBLAGE VERTICAL DE NANOPLAQUETTES .....	120
I.1 - <i>Contexte et objectifs</i> .....	120
I.2 - <i>Résultats et analyses</i> .....	121
I.3 - <i>Electrostatically Driven Vertical Combinatorial Patterning of Colloidal Nano-Objects</i> ..	122
I.4 - <i>Résultats clés</i> .....	133
I.5 - <i>Études complémentaires</i> .....	133
II - CO-ASSEMBLAGE HORIZONTAL DE NANOPLAQUETTES .....	139
II.1 - <i>Circuit microfluidique utilisé</i> .....	139
II.2 - <i>Dimensionnement des circuits microfluidiques</i> .....	140
II.3 - <i>Protocole de co-assemblage</i> .....	142
II.4 - <i>Premiers résultats</i> .....	144
III - CONCLUSION ET PERSPECTIVES .....	148
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>151</b>

# Introduction

---

Les progrès considérables en synthèse chimique enregistrés ces dix dernières années offrent l'opportunité d'élaborer à façon et de manière contrôlée des nano-objets colloïdaux de nature, composition, forme, taille, extrêmement variées. Ces briques de base, aux propriétés physico-chimiques singulières du fait de leur taille nanométrique, sont très largement étudiées dans les laboratoires du monde entier, notamment dans l'objectif de les exploiter pour réaliser la zone active de nouvelles générations de dispositifs fonctionnels.

Une étape clé, requise pour l'intégration dans des dispositifs de ces nano-objets initialement dispersés dans des solvants, est leur assemblage dirigé sur des zones micrométriques parfaitement définies de surfaces solides.

Parmi les très nombreuses approches développées dans la littérature, la nanoxérogaphie est une technique d'assemblage dirigé électrostatique qui s'est révélée très puissante par sa généralité, sa flexibilité, sa résolution et sa rapidité. Cette technique se décompose en deux étapes. La première vise à générer des motifs de charges électrostatiques de géométrie prédéfinie à la surface d'un matériau électret. Cette étape d'injection de charges, largement étudiée dans la littérature, a été déclinée en de nombreuses variantes, séquentielles ou parallèles. La seconde étape dite de développement consiste à mettre en contact ces motifs chargés avec la dispersion colloïdale d'intérêt. Usuellement réalisée par simple immersion dans la dispersion colloïdale, elle conduit en quelques secondes à l'assemblage dirigé des colloïdes sur les motifs chargés.

Même si de nombreuses réalisations ont démontré l'énorme potentiel de la nanoxérogaphie, finalement très peu d'études ont été dédiées à la compréhension fine des mécanismes d'assemblage. Ceci peut probablement s'expliquer par la complexité de mettre en œuvre un suivi *in situ* des nano-objets s'assemblant sur des motifs de taille micrométrique dans une échelle de temps réduite à quelques secondes.

Par ailleurs, au-delà de quelques exemples ponctuels, le co-assemblage dirigé de divers types de nano-objets colloïdaux par nanoxérogaphie n'a été finalement que peu adressé. Pourtant cette approche permettant ainsi de combiner diverses propriétés (magnétiques, électriques, optiques...) de plusieurs nano-objets pourrait enrichir potentiellement les fonctionnalités de la zone active des dispositifs élaborés, en multipliant leurs capacités de détection, mesure et analyse.

C'est dans ce contexte que s'inscrivent mes travaux de thèse. Ceux-ci ont été réalisés au sein de l'équipe *Nanotech* du Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets (LPCNO), Unité Mixte de Recherche n°5215 CNRS-INSA-UPS, sous la direction conjointe de Laurence Ressier et Étienne Palleau. Depuis une quinzaine d'années, cette équipe de recherche est un acteur majeur dans le développement de la nanoxérogaphie à l'échelle internationale. L'idée directrice de ces travaux a été de coupler, pour la première fois, la nanoxérogaphie avec la microfluidique, en utilisant des nanoplaquettes colloïdales luminescentes (type *quantum dots*



à base de cadmium) comme objets modèles, avec un double objectif : (i) mieux comprendre les mécanismes d'assemblage dirigé de ces nano-objets sur les motifs chargés grâce à l'observation *in situ* de leur photoluminescence en réalisant l'étape de développement en puce microfluidique et (ii) en tirer profit pour réaliser des co-assemblages de ces objets sur une même surface.

Ce manuscrit de thèse s'articule autour de quatre chapitres :

Le premier chapitre présente un double état de l'art : celui de la microfluidique appliquée aux colloïdes et celui de la technique de nanoxérographie. En découle tout naturellement l'intérêt de coupler les deux pour tenter d'aller plus loin, tant sur la compréhension des mécanismes que sur la réalisation d'assemblages combinés de divers types de nanoplaquettes photoluminescentes sélectionnées comme systèmes colloïdaux modèles.

Le second chapitre détaille les techniques, choix expérimentaux et protocoles mis en œuvre pour réaliser l'assemblage dirigé de nanoplaquettes photoluminescentes par nanoxérographie. Les outils de caractérisation utilisés sont également présentés.

Le troisième chapitre expose l'étude des mécanismes d'assemblage par nanoxérographie des nanoplaquettes photoluminescentes, menée en combinant des observations *in situ* de la photoluminescence lors de l'étape de développement en puce microfluidique et des simulations numériques. Ce chapitre s'organise autour de notre publication parue à ce sujet dans la revue internationale à comité de lecture *Journal of Colloids and Interface* de l'éditeur Elsevier.

Le dernier chapitre est dédié à l'élaboration d'assemblages combinés de deux types de nanoplaquettes en exploitant deux approches différentes. La première consiste en un co-assemblage vertical obtenu après deux développements successifs. Les résultats de cette étude présentés à travers notre publication parue dans le journal open acces *Colloids and Interfaces* de MDPI, sont complétés par des caractérisations optiques supplémentaires des structures obtenues. La deuxième approche est le co-assemblage horizontal simultané effectué grâce à une unique étape de développement au sein d'une puce microfluidique. Les premiers résultats obtenus et analysés clôturent ce manuscrit.

# Chapitre 1

## État de l'art

<b>I - MICROFLUIDIQUE ET MICRO/NANO-OBJETS COLLOÏDAUX .....</b>	<b>14</b>
<i>I.1 - Concepts généraux.....</i>	<i>14</i>
I.1.1 - Définition de la microfluidique .....	14
I.1.2 - Notions de mécanique des fluides .....	15
I.1.2.a - Résistance hydrodynamique.....	15
I.1.2.b - Nombres adimensionnels.....	15
I.1.3 - Puces microfluidiques .....	17
<i>I.2 - Application de la microfluidique en science des colloïdes. ....</i>	<i>18</i>
I.2.1 - Synthèse de MNOs.....	18
I.2.2 - Manipulation des MNOs .....	19
I.2.2.a - Techniques de séparation/tri .....	19
I.2.2.b - Détection et suivi de MNOs en solution .....	21
I.2.2.c - Piégeage et assemblage .....	22
a) Le piégeage.....	22
b) L'assemblage -dirigé-.....	23
Forces hydrodynamiques .....	23
Forces acoustiques.....	25
Forces magnétiques .....	26
Forces électriques .....	27
<b>II - LA NANOXEROGRAPHIE .....</b>	<b>29</b>
<i>II.1 - Injection de charges dans un matériau électret.....</i>	<i>29</i>
II.1.1 - Injection séquentielle de charges .....	30
II.1.2 - Injection parallèle de charges.....	33
<i>II.2 - Développement en phase liquide .....</i>	<i>36</i>
II.2.1 - Développement manuel .....	36
II.2.2 - Développement assisté par flux convectifs.....	37
<i>II.3 - Mécanismes d'assemblage dirigé par nanoxérographie .....</i>	<i>38</i>
<i>II.4 - Diversité des assemblages réalisés par nanoxérographie.....</i>	<i>41</i>
II.4.1 - Nano-objets colloïdaux utilisés.....	41
II.4.2 - Géométrie des assemblages .....	44
II.4.3 - Création de co-assemblages.....	46
<b>III - COUPLER NANOXEROGRAPHIE ET MICROFLUIDIQUE .....</b>	<b>50</b>
<i>III.1 - Système colloïdal retenu.....</i>	<i>51</i>
<i>III.2 - Puce microfluidique à mettre en œuvre.....</i>	<i>52</i>
<b>IV - CONCLUSION .....</b>	<b>53</b>

Après une brève introduction au domaine de la microfluidique, nous détaillerons ses applications en science des colloïdes. Nous présenterons ensuite la technique d'assemblage dirigé de colloïdes sur des surfaces appelée nanoxérographie. Cet état de l'art nous permettra de dégager les potentiels intérêts de coupler la microfluidique à la nanoxérographie et de définir les spécifications qui en découlent.

## I - Microfluidique et micro/nano-objets colloïdaux

### I.1 - Concepts généraux

#### I.1.1 - Définition de la microfluidique

George Whitesides de l'Université d'Harvard définit la microfluidique comme « la science et la technologie des systèmes qui traitent ou manipulent de petites quantités de fluide ( $10^{-9}$  à  $10^{-18}$  litres), en utilisant des canaux de dimensions de la dizaine à la centaine de micromètres ». <sup>[1]</sup> Les fluides peuvent être gazeux, liquides ou supercritiques, mais nous ne considérerons que des liquides dans la suite de ce manuscrit.

Cette dualité « science » et « technologie » que l'on retrouve dans la définition de la microfluidique traduit un double aspect : le premier relié à l'étude des phénomènes liés à la mécanique des fluides et le second plus applicatif avec l'utilisation de technologies servant au contrôle de l'écoulement de fluides.

La microfluidique se trouve ainsi au croisement de la biologie, la physique, la chimie et la science des matériaux et a connu un important développement aussi bien dans le monde de la recherche que celui de l'industrie depuis les années 2000 (Figure I.1). Son essor est né de sa capacité à multiplexer analyses et fabrication d'échantillons avec des volumes minimes en jeu et ses opportunités de thermalisation et miniaturisation. Ce développement est corrélé à celui des technologies de contrôle d'écoulement et celui des méthodes de micro/nanofabrication. <sup>[2]</sup>

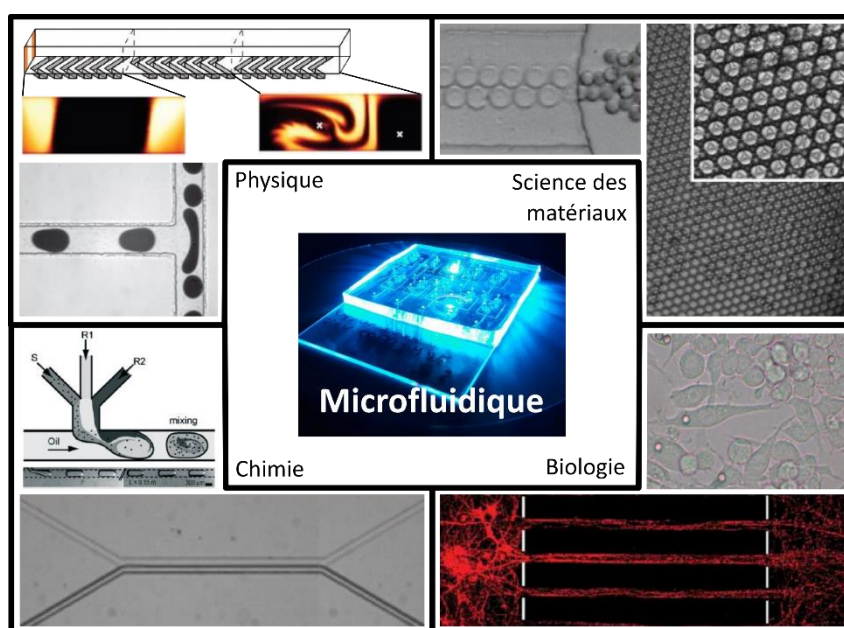


Figure I.1 Représentation de la pluridisciplinarité de la microfluidique. Adapté de <sup>[3-6]</sup>

## I.1.2 - Notions de mécanique des fluides

### I.1.2.a - Résistance hydrodynamique

À l'échelle micrométrique, les effets de surface l'emportent sur les effets de volume. En conséquence, un fluide en écoulement dans un canal de taille micrométrique opposera une résistance à son déplacement appelée résistance hydrodynamique importante due aux interactions de surface (frottement, tension surfacique...) prépondérantes. Cela se traduit par une différence de pression importante entre l'entrée et la sortie du canal qu'il faut vaincre pour générer une circulation.

Ce différentiel de pression  $\Delta P$  s'exprime par la relation suivante :

$$\Delta P = R_h Q$$

Avec  $Q$  le débit ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $\Delta P$  le différentiel de pression ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$  ou Pa) et  $R_h$  la résistance hydrodynamique ( $\text{Pa} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3}$ ).

Les équipements de gestion des flux (pousse-seringues ou contrôleurs de pression) permettent d'ajuster  $\Delta P$  et  $Q$  tandis que  $R_h$  est définie par la géométrie des canaux microfluidiques et les propriétés du fluide considéré (viscosité). Il est donc primordial de dimensionner les canaux utilisés de façon à ce que les liquides puissent circuler et/ou qu'une pression trop importante ne soit pas appliquée aux équipements et consommables (seringues, entrées/sorties), ce qui entraînerait nécessairement des fuites.

La résistance hydrodynamique  $R_h$  dépend quant à elle de la géométrie du canal. De façon générale,  $R_h$  peut s'écrire : <sup>[7]</sup> (cf. 4.2)

$$R_h = \eta \times L \times Fs$$

Avec  $\eta$  la viscosité dynamique du fluide ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  ou Pa.s),  $L$  la longueur du canal (m) et  $Fs$  un facteur de forme dépendant de la section du canal ( $\text{m}^{-4}$ ).

On constate que  $R_h$  est proportionnelle à la viscosité et à la longueur du canal. Ainsi plus le liquide est visqueux et le canal long, plus le différentiel de pression à appliquer pour avoir un débit équivalent sera important. De plus,  $R_h$  est très largement influencée par la section du canal. À titre d'exemple pour un canal microfluidique de section carrée, alors  $Fs = 28.4/h^4$  avec  $h$  la hauteur du canal, dans les conditions suivantes :  $L = 1$  cm,  $\eta = 1 \times 10^{-3}$  Pa.s (eau),  $Q = 1$  mL.min<sup>-1</sup>, si  $h$  est divisé par 2 de 100 à 50  $\mu\text{m}$ , alors  $\Delta P$  évolue de 473 mbar à 7 573 mbar soit un facteur 16.

### I.1.2.b - Nombres adimensionnels

En microfluidique, plusieurs forces s'appliquent au fluide : force inertielle, force visqueuse, force convective, tension de surface... Les rapports entre ces différentes forces donnent naissance à des nombres adimensionnels communément usités. <sup>[8]</sup> La valeur de ces nombres adimensionnels permet de caractériser le sens d'évolution du système. Citons par exemple le nombre Capillaire ( $Ca$ ) et le nombre de Dean ( $De$ ) : le premier permet d'estimer si la formation de gouttelettes dans le canal sera possible et le second permet de savoir si une recirculation des fluides (vortex) aura lieu dans un canal microfluidique courbe. Nous nous

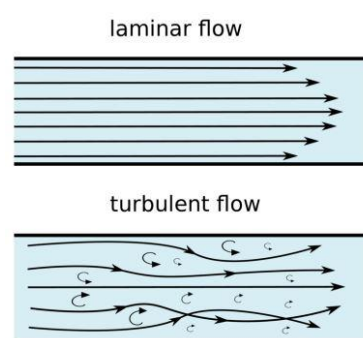
attardons ici seulement sur le nombre de Reynolds ( $Re$ ) et le nombre de Péclet ( $Pe$ ) qui seront discutés ultérieurement dans le cadre de ces travaux de thèse ou de la littérature exposée ici.

Le nombre de Reynolds correspond au rapport entre les forces d'inertie et les forces visqueuses. Il décrit le régime d'écoulement et s'exprime selon l'expression suivante pour un écoulement unidimensionnel : <sup>[8]</sup>

$$Re = \frac{\rho VL}{\eta} = \frac{VL}{\nu}$$

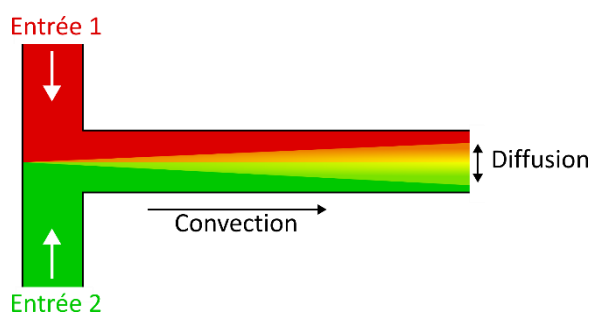
Avec  $\rho$  la masse volumique du fluide ( $\text{kg.m}^{-3}$ ),  $V$  la vitesse d'écoulement caractéristique ( $\text{m.s}^{-1}$ ),  $\eta$  la viscosité dynamique du fluide ( $\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$  ou  $\text{Pa.s}$ ),  $\nu$  la viscosité cinématique du fluide ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ) et  $L$  la dimension caractéristique du système.  $L$  est équivalent à la plus petite valeur intervenant dans la section du canal qui est généralement la hauteur  $h$ .

Pour un très faible  $Re$  ( $< 1$ ), la viscosité domine largement les forces d'inertie et le régime d'écoulement est laminaire sans aucun vortex dans le fluide (Figure I.2). Pour un faible  $Re$  ( $1 < Re < 2000$ ), la viscosité domine encore et le régime d'écoulement reste laminaire. À mesure que  $Re$  augmente des vortex peuvent apparaître. Pour un  $Re > 3000$ , le régime d'écoulement est turbulent (Figure I.2). À noter que pour un  $Re$  compris entre 2000 et 3000, le régime d'écoulement est qualifié de transitoire et peut être turbulent ou laminaire.



**Figure I.2** Représentation schématique des régimes d'écoulements laminaire et turbulent. Extrait de <sup>[9]</sup>

En microfluidique, du fait des dimensions réduites du système, le nombre de Reynolds des écoulements considérés est très faible. Si l'on prend l'exemple de l'eau s'écoulant à des vitesses comprises entre  $1 \mu\text{m.s}^{-1}$  et  $1 \text{cm.s}^{-1}$  dans un canal cylindrique de diamètre  $1\text{-}100 \mu\text{m}$ , alors le  $Re$  variera entre 10 et  $10^{-6}$ . <sup>[9]</sup> Les écoulements sont donc quasi systématiquement laminaires ; il en résulte que la mise en contact de deux liquides dans un même canal entraîne un écoulement dit bidimensionnel ou co-laminaire (*co-flow*) (Figure I.3). Un mélange forcé n'apparaît dans ce cas à l'interface que par diffusion. Ce type de comportement est à la fois un point faible et un point fort de la microfluidique : c'est un point faible, car le mélange est naturellement peu efficace et sur des temps excessivement longs, ce qui oblige à introduire de nouvelles stratégies pour l'initier. <sup>[10]</sup> Mais cela peut être aussi un point fort, car ce profil peut être exploité pour la manipulation et la séparation de micro/nano-objets (MNOs) comme nous le verrons ultérieurement dans ce chapitre.



**Figure I.3** Schéma représentatif d'un écoulement co-laminaire en microfluidique. Le phénomène de diffusion est montré par le cône jaune représentant le mélange entre les deux solutions. Adapté de <sup>[9]</sup>

Le nombre de Péclet  $Pe$  correspond au rapport entre les phénomènes de convection forcée et de diffusion. La convection désigne l'ensemble des mouvements au sein d'un fluide qui l'anime. Elle est qualifiée de « forcée » lorsqu'elle est induite par une pompe ou une turbine. La diffusion correspond à un déplacement dans le fluide d'un ensemble d'objets (molécules, micro/nano-objets (MNOs)...) qui tend à homogénéiser la composition du fluide. Dans notre cas d'études de MNOs colloïdaux, ce nombre permet dès lors de savoir si l'écoulement autour d'un objet impacte le mouvement de ce dernier. Le nombre de Péclet s'exprime selon l'expression : <sup>[8]</sup>

$$Pe = \frac{VL}{D}$$

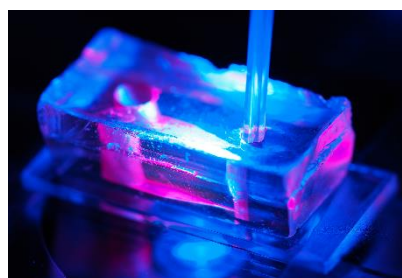
Avec  $D$  le coefficient de diffusion ( $m^2.s^{-1}$ )

Pour un  $Pe \gg 1$ , le déplacement d'un MNO en suspension est majoritairement affecté par la convection. À l'inverse, lorsque  $Pe \ll 1$ , le déplacement du MNO en suspension est majoritairement affecté par la diffusion.

### I.1.3 - Puces microfluidiques

D'un point de vue technologique, tout système microfluidique s'organise autour d'un élément central, une puce microfluidique, dont un exemple est visible dans la Figure I.4. Le système microfluidique doit assurer un certain nombre de fonctions : introduire des fluides, les déplacer au sein de la puce, les combiner, les mélanger, réaliser des mesures par des capteurs...

<sup>[1]</sup> Dans sa plus simple configuration, une puce microfluidique est composée de deux parties que l'on vient sceller ensemble afin de (i) confiner les fluides (solvants, réactifs...) et/ou les échantillons dans des volumes définis, (ii) se prémunir de l'étalement des fluides sur des surfaces « mouillantes », (iii) réduire la contamination et les dangers biologiques, (iv) minimiser l'évaporation des fluides qui s'avère néfaste pour les études, (v) protéger les structures ou molécules sensibles et fragiles des résidus ou impacts physiques. <sup>[11]</sup>



**Figure I.4** Photographie d'une puce microfluidique employée dans le cadre de ces travaux de thèse.

En fonction des applications visées, les puces microfluidiques intégreront des fonctions particulières. Elles devront par exemple comporter des réservoirs, présenter une fenêtre d'observation transparente, être compatibles avec la génération d'ondes acoustiques, résister à des pressions de plusieurs bar... L'une des caractéristiques des puces, essentielle si l'on cherche à les nettoyer, à introduire ou retirer un échantillon, à intégrer des électrodes ou des capteurs en leur sein sera leur réversibilité à l'ouverture/fermeture.

L'élément clé dans la conception d'une puce microfluidique est le choix du matériau. Il est dicté par les conditions d'utilisation de la puce (pression, température, résistance aux solvants...), protocoles de caractérisation, techniques de fabrication mises en œuvre ainsi que le coût. <sup>[12]</sup> Les matériaux les plus utilisés en microfluidique peuvent se regrouper en trois catégories principales : organiques (PDMS réticulé, polymères, etc.), inorganiques (silicium, verre, céramique, etc.) et à base de papier. <sup>[13]</sup>

## I.2 - Application de la microfluidique en science des colloïdes

L'examen de la littérature révèle que la microfluidique est largement utilisée en science des colloïdes dans deux principaux domaines : la synthèse de micro/nano-objets (MNOs) et leur manipulation pour aboutir à leur séparation/tri, leur détection/suivi, ainsi que leur piégeage/assemblage.

### I.2.1 - Synthèse de MNOs

La fabrication en flux de micro/nano-objets est une application majeure de la microfluidique. Dans ce cas, les puces microfluidiques servent de microréacteurs (MRs) pour mettre en contact les solvants, composants et composés en contrôlant débit, quantité de matière, temps de contact, température...

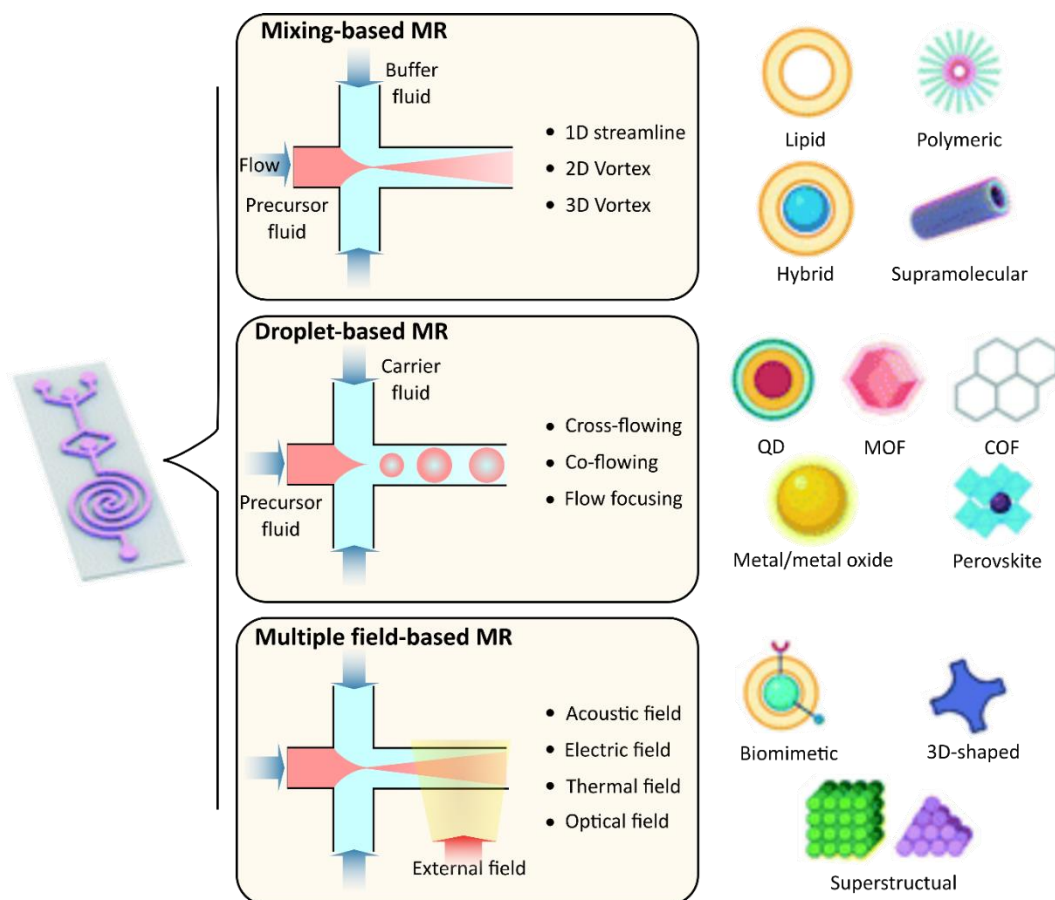
Il existe principalement trois types de MRs (Figure I.5), ceux basés sur le mélange, la fabrication de gouttelettes ou ceux nécessitant l'application d'un champ extérieur : <sup>[4]</sup>

Les MRs de la première catégorie utilisent les forces hydrodynamiques dans un écoulement continu. Le milieu étant confiné à l'échelle micrométrique, les transferts de masse sont très efficaces, ce qui donne lieu à des mélanges performants réalisés sur des durées très courtes de l'ordre de  $10^{-4}$  s (soit  $10^3$  fois plus rapides que les mélanges au sein de réacteurs traditionnels en masse). <sup>[14]</sup> Dans le cas d'écoulements laminaires, différentes stratégies sont mises en place afin d'améliorer le mélange comme les *streamlines*, <sup>[15]</sup> les vortex 2D (ex : Vortex de Dean) <sup>[16]</sup> et les vortex 3D. <sup>[17]</sup> Ce type de MRs présente l'avantage majeur de contrôler finement la taille et la distribution en taille des MNOs synthétisés. <sup>[15]</sup>

La seconde catégorie de MRs permet de générer un flux de gouttelettes indépendantes entre-elles, en suspension dans une phase continue « porteuse » avec laquelle elles sont non miscibles. La génération de ces gouttelettes de taille contrôlée et reproductible peut se faire à haute fréquence ( $10^5$  Hz). <sup>[18]</sup> Le principal avantage de ces MRs vient du fait qu'ils peuvent être employés dans les conditions extrêmes de température et avec des réactifs agressifs. Cela permet d'élargir la gamme des MNOs synthétisables. On retrouve dans la littérature différentes géométries de canaux pour adresser la fabrication de gouttelettes comme le *cross-flowing*, <sup>[19]</sup> le *co-flowing* <sup>[20]</sup> et le *flow-focusing*. <sup>[21]</sup>

Enfin des MRs peuvent être combinés avec un champ physique extérieur (électrique, acoustique, thermique, optique...) <sup>[4]</sup> L'idée est de créer une synergie en bénéficiant de l'ensemble des avantages énoncés précédemment tout en se prémunissant de certains défauts

comme l'encrassement des canaux. [22] Cela permet de plus d'optimiser la fonctionnalisation des MNOs synthétisés et de pouvoir réaliser des structures plus complexes.



**Figure I.5** Les trois principaux types de micro-réacteurs utilisés pour la synthèse de MNOs. Abréviations : MR : micro reactor, QD : *Quantum Dot*, MOF : *Metal-Organic Framework*, COF : *Covalent Organic Framework*. Adapté de [4]

La diversité des MNOs synthétisables par ces voies est illustrée sur la partie droite de la Figure I.5. Il subsiste cependant des facteurs limitants liés à la microfabrication des puces, la mise en place complexe dans certains cas des bancs expérimentaux, l'encrassement des canaux microfluidiques ou encore les débits et volumes de synthèses qui restent faibles. Des équipes travaillent sur l'amélioration de ces points grâce aux traitements de surface des parois [23] ou à la parallélisation des circuits microfluidiques afin d'en augmenter les débits. [24]

## I.2.2 - Manipulation des MNOs

### I.2.2.a - Techniques de séparation/tri

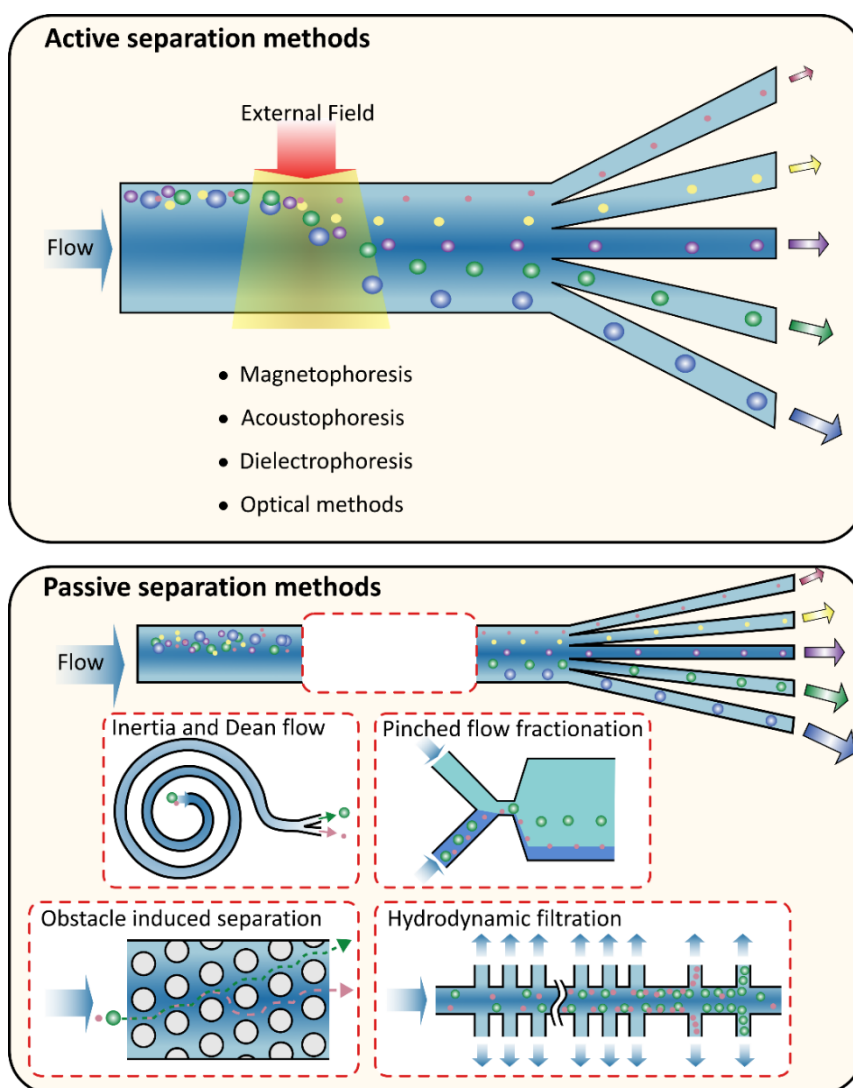
Après leur synthèse chimique, on cherche souvent à séparer les MNOs afin de les caractériser ou de les trier. Il existe plusieurs techniques connues de séparation et purification des MNOs comme l'ultracentrifugation et l'électrophorèse en gel mais il est également possible de réaliser cette étape par microfluidique car elle s'avère bas coût, plus rapide, demande moins de solvant et minimise les manipulations nécessaires. Le confinement et les dimensions



micrométriques permettent un transfert de masse important, cela permet de séparer des MNOs en fonction de leur géométrie, de leur susceptibilité magnétique, de leur charge de surface...<sup>[25]</sup>

Les techniques de séparation en microfluidique peuvent être regroupées en deux catégories présentées dans la Figure I.6 :

- La séparation dite « active » qui utilise un champ physique extérieur. Elle joue sur la sensibilité des MNOs au champ employé. Cette sensibilité peut être « naturelle » du fait de leur composition chimique comme le fer qui réagit au champ magnétique<sup>[26]</sup> ou « forcée » par fonctionnalisation,<sup>[27]</sup> greffage,<sup>[28]</sup> ou incorporation.<sup>[29]</sup>
- La séparation dite « passive » qui s'appuie sur les forces hydrodynamiques induites par la structuration des canaux microfluidiques, induisant des obstacles de géométries spécifiques par exemple.<sup>[30]</sup>

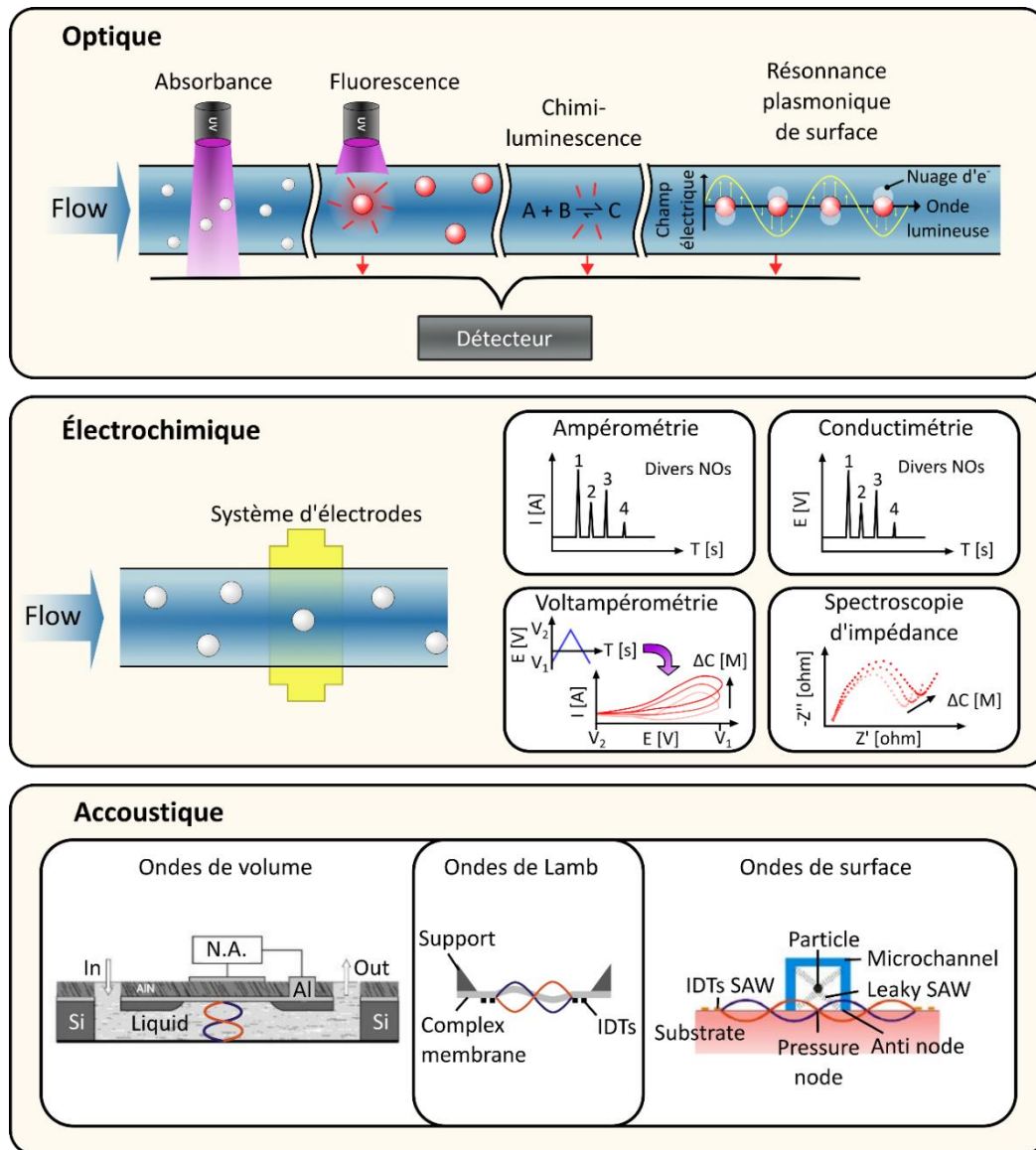


**Figure I.6** Représentation schématique des deux stratégies de séparation des MNOs par microfluidique : la voie « active » (en haut) et la voie « passive » (en bas). Adapté de<sup>[30]</sup>

Il est à noter que les débits des flux de « MNOs triés » restent faibles et que la validation de l'efficacité de la séparation est dépendante de la méthode de détection des MNOs.

## I.2.2.b - Détection et suivi de MNOs en solution

Bénéficiant du confinement des dispersions dans les canaux, la microfluidique sert aussi à assister la détection et le suivi des MNOs, renseignant la mesure d'interactions biologiques, la concentration de MNOs... Trois voies principales présentées sur la Figure I.7 sont déployées à cet effet : la détection optique, <sup>[31-33]</sup> électrochimique, <sup>[33,34]</sup> et acoustique. <sup>[35]</sup>



**Figure I.7** Représentation schématique des techniques de détection employées en puce microfluidique : La détection optique avec 4 principales stratégies d'observation (absorbance, fluorescence, chimi-luminescence et résonance plasmonique de surface). La détection par électrochimie va relever l'intensité (ampérométrie ou voltampérométrie), la tension (conductimétrie) et/ou l'impédance (spectroscopie d'impédance). La courbe représentée en voltampérométrie correspond à un signal typique d'une réaction de réduction. La détection par onde acoustique emploie diverses ondes. Abréviations : N.A. : *Network Analyzer*, IDT : *InterDigitated Transducer*, SAW : *Surface Acoustic Wave*. Adapté de <sup>[35-41]</sup>

La plus largement employée est la détection optique. Quand les MNOs ne sont pas suffisamment gros pour une observation optique directe en lumière blanche comme dans le cas des nanoparticules ou des molécules, la détection optique doit être mise en œuvre en captant soit la luminescence des MNOs (fluorescence, chimiluminescence, résonance plasmonique) soit la diminution de la lumière incidente (absorbance). Cette technique (contrairement à l'électrochimie) est sensible à la miniaturisation des systèmes car elle induit une diminution des analytes, entraînant la réduction du rapport signal sur bruit.

Lorsque les MNOs ne possèdent aucune propriété optique et/ou n'absorbe pas la lumière, les deux autres techniques électrochimiques et acoustiques sont appliquées.

La détection électrochimique permet de mesurer la présence et la quantité de MNOs dans un environnement proche des électrodes en relevant le courant,<sup>[36,37]</sup> la tension,<sup>[38]</sup> ou l'impédance.<sup>[39]</sup> La mesure associée présente une haute sensibilité même à faible puissance ce qui autorise une réponse rapide. Néanmoins des étapes de structuration supplémentaires sont nécessaires pour les électrodes qui ont des durées de vie courtes.<sup>[33]</sup>

La dernière voie de détection s'appuie sur les perturbations d'ondes acoustiques générées par des émetteurs qui traversent les canaux microfluidiques. On relève des variations de vitesses de propagation, de l'angle de la phase ou l'amplitude des ondes en réflexion ou en transmission. Par cet intermédiaire, l'ensemble des perturbations de type mécanique, chimique, optique ou électrique sur la surface (ainsi que les variations de masse, de densité, de viscosité, de conductivité électrique...) peuvent être détectées.<sup>[35]</sup> Chaque domaine des ondes acoustiques (onde de volume, onde de surface, onde de Lamb, onde de Love etc...) s'applique dans des gammes de fréquence définies ce qui les rend complémentaires les unes aux autres. Il faut cependant noter la complexité accrue des bancs expérimentaux et la nécessité d'étapes de fabrications supplémentaires.

### I.2.2.c - Piégeage et assemblage

Le confinement des écoulements dans des canaux, les phénomènes et cinétiques induits à cette échelle par les forces hydrodynamiques sont autant d'atouts apportés par la microfluidique que de nombreuses équipes de recherche exploitent pour piéger éphémèrement des MNOs ou bien encore les assembler sélectivement de manière définitive sur des surfaces.<sup>[42]</sup>

#### a) Le piégeage

Le piégeage de MNOs consiste à les capturer de manière individuelle ou collective temporairement dans un canal, une chambre ; et ce pour des besoins d'étude/caractérisation, ou de détection. La puce microfluidique utilisée est le plus souvent scellée de manière définitive/irréversible pour prévenir tout type de fuite. Les stratégies classiques qui permettent un piégeage exploite là encore les forces hydrodynamiques, les champs électriques, magnétiques ou acoustiques.<sup>[43]</sup>

## b) L'assemblage dirigé

L'assemblage de MNOs (*i.e.* capture définitive) et plus spécifiquement l'assemblage dirigé (*i.e.* capture définitive sur des zones précises désirées) de ces MNOs sur des surfaces requiert l'introduction d'une force déterministe contrôlée (magnétique, électrique, chimique, acoustique...) qui soit prépondérante par rapport aux forces non déterministes en présence appliquées aux MNOs. Cela induit une adsorption locale et définitive des MNOs sur la surface et qui se fera de manière sélective sur des zones prédéfinies en cas d'assemblage dirigé. Les analyses, caractérisations, détections pourront soit avoir lieu *in situ* au sein d'une puce microfluidique scellée irréversiblement, soit nécessiter l'ouverture de la puce pour récupérer la surface comportant les motifs de MNOs pour une exploitation/caractérisation ultérieure extérieure.

Dans la suite de cet état de l'art, nous nous focaliserons sur les techniques d'assemblage dirigé de MNOs dans une configuration microfluidique que nous distinguerons au travers d'exemples illustratifs en fonction de la nature des forces déterministes introduites : forces hydrodynamiques, acoustiques, électriques et magnétiques. Il est à noter que nous n'aborderons pas le cas des forces chimiques qui bien que largement employées en assemblage dirigé de colloïdes, <sup>[44]</sup> ne semblent l'être qu'avec des MNOs biologiques dans un cadre microfluidique. <sup>[34,45,46]</sup>

De manière générale, la microfluidique présente deux avantages majeurs en assemblage dirigé de MNOs : (i) un volume faible contrôlé de dispersions colloïdales nécessaire qui limite les pertes et accélère les temps de réaction, (ii) la possibilité de réalisation de capteurs au sein de la même puce, en commençant par l'assemblage de MNOs pour constituer la zone active puis, dans un second temps, de la détection de l'espèce d'intérêt.

### ➤ *Forces hydrodynamiques*

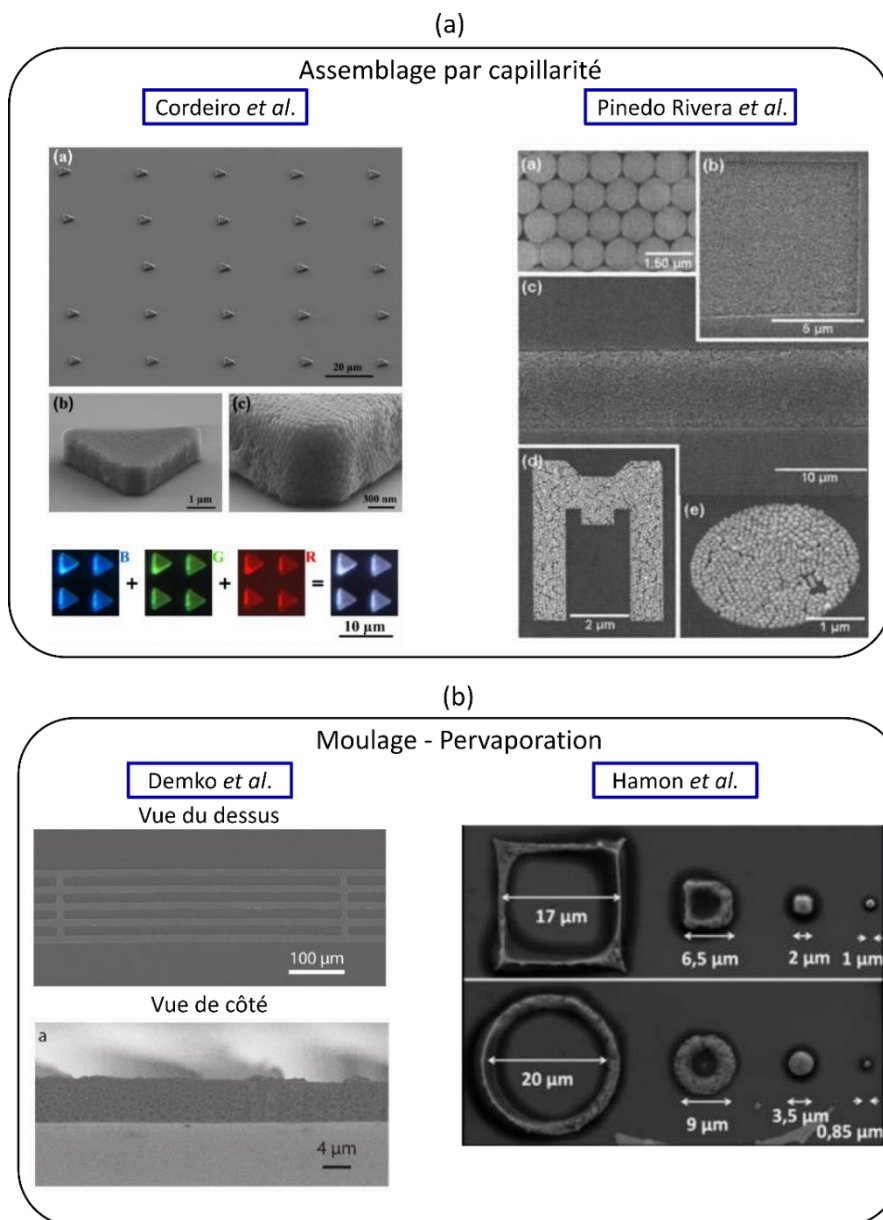
Le principe général de cette approche est de s'appuyer sur la micro/nanostructuration topographique de l'une ou l'autre des parties (basse ou haute) d'une puce microfluidique qui va guider, lors de l'introduction ou le retrait d'une dispersion colloïdale, les MNOs sélectivement dans les structures.

Citons l'exemple de Tadimity *et al* qui se sont appuyés sur les ridules créées en surface de PDMS réticulé (partie basse) pour y assembler des nanobâtonnets d'or (100 nm de long et de 10 nm de diamètre). <sup>[47]</sup> Dans ce cas, les motifs ont également permis d'orienter les nanobâtonnets suivant l'axe principal des ridules.

Par ailleurs, le passage contrôlé d'un ménisque au-dessus de motifs topographiques en creux génère des forces convectives capillaires qui autorisent, en fonction de la géométrie des motifs, à réaliser des réseaux périodiques d'un ou plusieurs types de MNOs. Ces MNOs sont alors disposés de manière unique ou en multicouche tels des supercristaux. Ce procédé très sensible aux conditions environnementales tire ainsi parti des atouts d'un système microfluidique confiné, préservé des fluctuations extérieures. Quelques exemples de réalisation sont proposés sur la Figure I.8 <sup>[48,49]</sup> dont ceux de Cordeiro *et al* pour réaliser des émetteurs de lumière blanche. <sup>[48]</sup>

Enfin, la technique de « moulage microfluidique » permet de confiner une dispersion colloïdale disposée sur la partie basse d'une puce microfluidique au sein de canaux

microfluidiques de la partie haute de la puce. Le contrôle de l'évaporation du solvant permet d'obtenir des structures de MNOs qui auront la forme des canaux une fois la partie supérieure retirée. [50] Demko *et al* ont par exemple employé ce protocole pour réaliser des électrodes micrométriques conductrices à base de MNOs d'or. [51]



**Figure I.8** (a) Ensemble d'images d'assemblages de MNOs réalisés par capillarité (Cordeiro *et al* et Pinedo Rivera *et al.*) via le déplacement contrôlé d'un ménisque sur une surface microstructurée. (b) Ensemble d'images d'assemblages de MNOs réalisés par pervaporation (Demko *et al.* et Hamon *et al.*). Adaptée de [48,49,51,52]

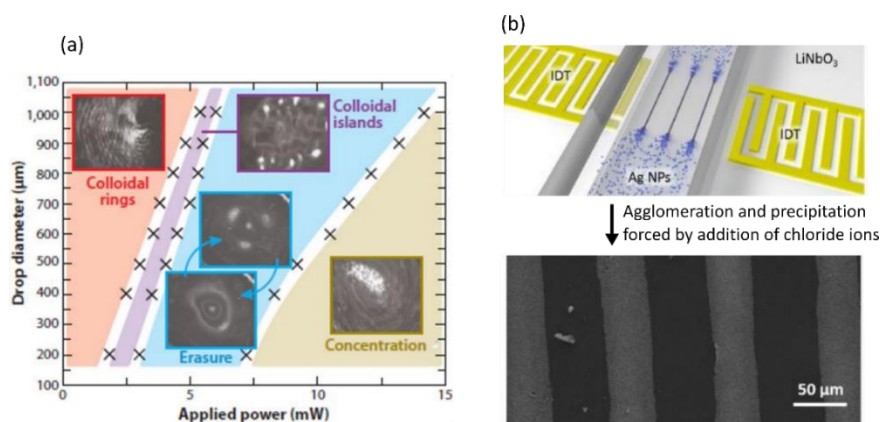
Ces approches ont l'avantage d'être globalement indépendantes des propriétés physiques intrinsèques des MNOs donc applicables à une très large gamme de MNOs. Il est par ailleurs tout à fait possible de répéter la procédure pour assembler séquentiellement d'autres types de MNOs ou alors d'employer directement des mélanges. Il est cependant nécessaire d'adapter finement la géométrie des structures topographiques aux dimensions des MNOs pour s'assurer d'un assemblage dirigé efficace.

### ➤ Forces acoustiques

La manipulation de MNOs via des ondes acoustiques est très largement décrit dans la littérature [35] mais nous n'avons seulement trouvé que quelques travaux qui relatent des assemblages dirigés avec cette approche. Parmi les ondes acoustiques qu'il est possible de générer, les ondes acoustiques stationnaires de surface (SSAWs) semblent particulièrement adaptées car elles offrent des avantages supplémentaires comparant aux ondes acoustiques de volume en (i) proposant des fréquences d'excitation plus grandes, ce qui affine et améliore la manipulation de MNOs, (ii) ne restreignant pas la fabrication des puces aux matériaux de haute réflexion acoustique, ce qui facilite leur fabrication, (iii) nécessitant moins de puissance pour des effets acoustiques identiques (car une grande partie de l'énergie est transmise au substrat). Les SSAWs sont le plus souvent générées grâce à des électrodes piézoélectriques interdigitées que l'on vient électriquement exciter par un signal AC de radiofréquence entre les deux paires d'électrodes. Cela introduit des nœuds ou ventres de pression qui se propagent le long d'un matériau élastique avec une amplitude typique de l'ordre du nanomètre. Ce procédé est plutôt versatile car applicable à un grand nombre d'objets de taille variée -nm au mm- du moment qu'ils présentent un contraste de densité ou de compressibilité suffisant avec leur milieu de dispersion.

Dans le premier exemple de la Figure I.9 (a) les SSAWs permettent de générer des motifs de MNOs fluorescentes de 500 nm lors du déplacement d'une goutte de dispersion de volume submicrolitique. [53] Selon la puissance utilisée, les motifs vibrationnels sont différents et induisent dès lors une géométrie de motifs de MNOs différente. Dans le second exemple en (b), les SSAWs concentrent au sein d'un canal microfluidique des lignes/tubes de nanoparticules d'argent de 50 nm suspendues. Elles s'agglomèrent et précipitent par déstabilisation forcée (ajout d'ions chlorures) sur la surface. Elles forment alors des lignes conductrices multicouches de 3  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et 50  $\mu\text{m}$  de large. [54] Une autre possibilité de figer l'assemblage est de polymériser le milieu de dispersion. [55]

On remarque que bien que la manipulation de MNOs par voie acoustique soit efficace, ce n'est pas le cas de leur assemblage dirigé qui n'est pas très flexible en termes de motifs et peut requérir des étapes supplémentaires pour les transposer sur une surface.



**Figure I.9** (a) Graphique des différents motifs vibrationnels possibles par les MNOs fluorescents en fonction du diamètre de la goutte de dispersion et de la puissance appliquée. (b) (en haut) Schéma des nanoparticules d'Ag se concentrant localement sous l'action des SSAWs provoquées par les IDTs (*InterDigitated Transducer*), (en bas) Image MEB montrant des lignes de 50  $\mu\text{m}$  de large et 3  $\mu\text{m}$  d'épaisseur composées de nanoparticules d'argent. Adapté de [53,54]



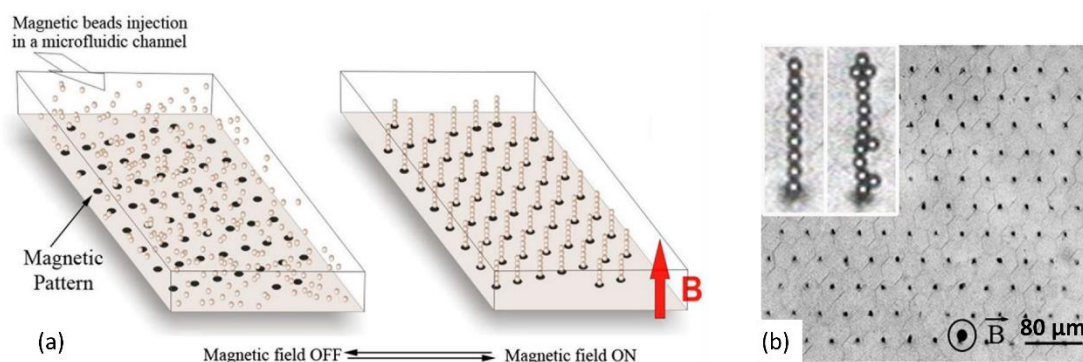
### ➤ Forces magnétiques

L'application d'un champ magnétique inhomogène générera une force induisant un mouvement des MNOs magnétiques. En fonction de la différence de susceptibilité magnétique du milieu et du MNO, ce dernier peut être attiré ou repoussé par le champ magnétique. La force appliquée à un MNO se situe entre quelques pN et quelques dizaines de pN. L'intensité du champ magnétique décroît rapidement avec la distance par rapport à l'aimant. <sup>[56]</sup> Il est donc pertinent de rapprocher le plus possible les aimants afin de maximiser le champ magnétique (typiquement  $1 \mu\text{m}$  en ordre de grandeur).

Une première stratégie consiste à incorporer directement au sein du dispositif microfluidique des éléments magnétiques permanents. <sup>[57,58]</sup> Leur géométrie va impacter directement la géométrie des assemblages réalisés. Les étapes de microfabrication nécessaires pour cela peuvent être complexes.

Des électro-aimants peuvent être utilisés car ils permettent de moduler l'intensité du champ magnétique en fonction de l'intensité du courant électrique le parcourant. <sup>[59,60]</sup> À grande échelle, les électro-aimants peuvent générer des champs magnétiques plus intenses que les aimants permanents. Cependant à petite échelle, le champ magnétique des électro-aimants arrive difficilement au même niveau d'intensité que les aimants permanents car l'encombrement induit par l'électro-aimant ou l'échauffement produit par effet Joule peuvent devenir rapidement problématique. <sup>[56]</sup>

La Figure I.10 montre un assemblage de billes magnétiques de  $4.5 \mu\text{m}$  de diamètre en forme de colonnes après l'application d'un champ magnétique externe de  $\sim 10\text{-}30 \text{ mT}$ . <sup>[61]</sup> Les colonnes sont arrangées en réseau périodique car elles sont formées au niveau d'un piège magnétique permanent préalablement déposé. Après avoir arrêté le champ magnétique externe l'assemblage conserve sa cohésion pour une vitesse d'écoulement modéré ( $< 20 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Cela est induit selon les auteurs par l'interpénétration des billes de polymère et/ou les interactions avec les protéines en surface de la bille et le piège magnétique.



**Figure I.10** (a) Représentation schématique d'un assemblage dirigé par force magnétique. Création de colonne de billes magnétiques sous l'action d'un champ magnétique externe de  $10\text{-}30 \text{ mT}$ . Les colonnes sont formées au niveau de points à base d'encre magnétique organisés en réseau hexagonal. (b) Image en champ clair, chaque point noir correspond à une colonne de billes magnétiques, les images en insert montrent la forme typique des colonnes. Adapté de <sup>[61]</sup>

Le piégeage et l'assemblage par des forces magnétiques ne peut par nature s'appliquer qu'à des MNOs sensibles au champ magnétique. Néanmoins, il est possible d'incorporer, de

greffer ou de fonctionnaliser des MNOs d'intérêt qui ne sont pas magnétiques avec des MNOs de fer afin de pallier cet inconvénient. <sup>[58]</sup> Cela permet d'élargir ainsi la gamme des MNOs exploitables avec cette approche.

### ➤ Forces électriques

Il est possible de réaliser des assemblages dirigés de MNOs dans une puce microfluidique en appliquant un champ électrique continu, ou alternatif à une fréquence donnée par le biais d'électrodes polarisées. En effet, un MNO en suspension dans un liquide et soumis à un champ électrique ressent une force électrique d'origine électrophorétique et/ou diélectrophorétique. Ces forces seront décrites plus en détail dans la section II.3. Contrairement à l'assemblage par forces magnétiques qui nécessite que les MNOs soient également magnétiques, tout MNO en suspension dans un liquide va naturellement être sensible au champ électrique du fait de la présence de sa double couche électrique. <sup>[62]</sup>

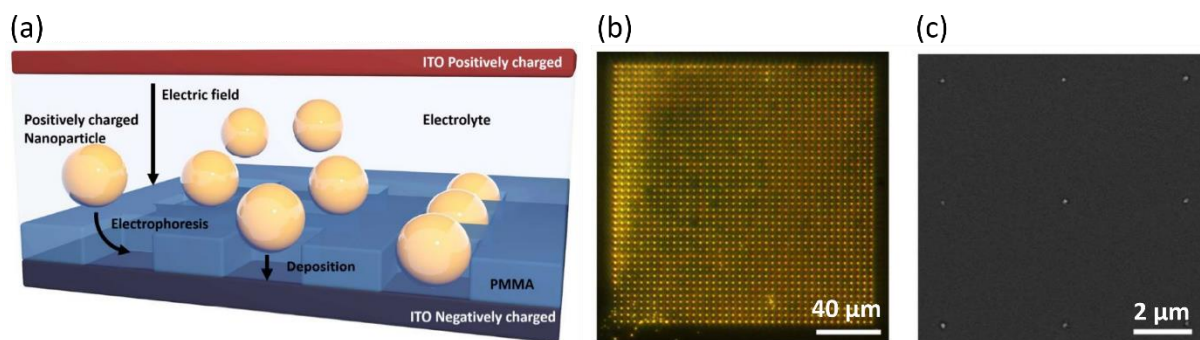
L'assemblage par électrophorèse est particulièrement plébiscité pour sa facilité et rapidité de mise en œuvre. Les forces électrophorétiques sont prédominantes lorsque les MNOs sont chargés en surface et qu'ils sont exposés à un champ électrique constant généré entre des électrodes polarisées avec un générateur de tension continue. Cependant des forces électroosmotiques interviennent également dans cette configuration et peuvent induire des écoulements parasites aux parois ou accompagner positivement l'agglomération des MNOs. <sup>[63,64]</sup> Par ailleurs, les MNOs étant chargés, ils se repoussent électrostatiquement entre eux et les assemblages résultants sont non denses. C'est cependant très utile dans le cas d'assemblage de MNOs uniques.

L'assemblage par diélectrophorèse s'opère pour les MNOs non chargés mais polarisables exposés à un champ électrique non uniforme. Dans ce cas, les forces diélectrophorétiques prépondérantes agissant sur les MNOs conduisent à leur assemblage en mono ou multicouches dans les zones de fort gradient de champ (diélectrophorèse positive) ou hors de ces zones (diélectrophorèse négative). Contrairement à l'électrophorèse, beaucoup plus de paramètres sont ajustables (amplitude, fréquence, phase, etc.), ce qui fera qu'elle sera privilégiée à l'électrophorèse dans le cas de MNOs anisotropes avec la possibilité de rajouter un degré d'orientation ou et de créer des fagots. <sup>[65,66]</sup>

L'assemblage par forces électriques en puce microfluidique est très intéressant car les dimensions micrométriques des canaux permettent de générer des champs électriques importants entre les électrodes en appliquant des tensions restreintes typiquement à quelques volts ou dizaines de volts.

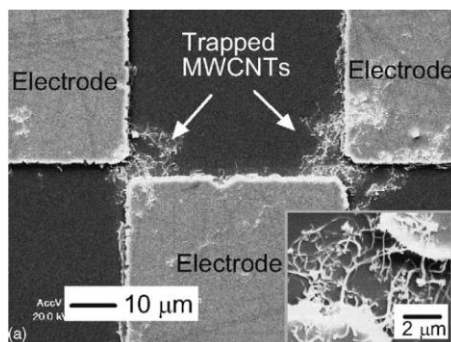
La Figure I.11 présente un exemple d'assemblage dirigé par électrophorèse de nanoparticules d'or de 110 nm de diamètre chargés positivement piégées de manière unique dans des puits. <sup>[67]</sup> Les parois supérieures et inférieures des canaux microfluidiques, en ITO (oxyde indium-étain) sont conductrices et transparentes. Séparées de seulement 200  $\mu\text{m}$ , elles sont utilisées comme électrodes pour générer le champ électrique. Cette faible distance inter-électrodes permet de réaliser l'assemblage avec un champ électrique de  $1,5 \text{ V}\cdot\text{mm}^{-1}$  en appliquant seulement 3 V. Leur transparence leur permet également d'offrir une fenêtre d'observation *in situ* de l'assemblage.





**Figure I.11** (a) Représentation schématique d'un assemblage dirigé de nanoparticules d'or de 110 nm par électrophorèse en microfluidique. (c) Image MEB d'une petite portion du réseau de nanoparticules uniques visible en (b). Adapté de <sup>[67]</sup>

La Figure I.12 présente l'exemple d'un assemblage dirigé par diélectrophorèse positive de nanotubes de carbone de 20 nm de diamètre pour 5-20 μm de long obtenu au sein d'une chambre microfluidique de volume 15 μL. Des fagots de nanotubes sont globalement alignés suivant les lignes de champ électrique entre deux électrodes coplanaires entre lesquelles il est appliqué 10 V à 100 kHz. L'assemblage est cependant long dans ce cas -plus d'une heure- pour être suffisamment dense de façon à servir de couche active efficace pour des capteurs de NO<sub>2</sub>. <sup>[68]</sup>



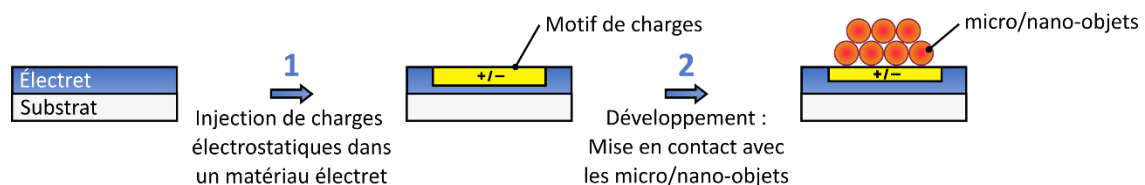
**Figure I.12** Image MEB d'un assemblage dirigé de fagots de nanotubes de carbone par diélectrophorèse en microfluidique. Extrait de <sup>[68]</sup>

## II - La nanoxérographie

La technique d'assemblage dirigé appelée « nanoxérographie » a été introduite dans les années 2000 par l'équipe du Professeur Andreas Stemmer à ETH Zurich.<sup>[69]</sup> Elle a ensuite été déployée par l'équipe du Professeur Heiko Jacobs à l'Université du Minnesota (USA)<sup>[70]</sup> puis développée par diverses équipes au niveau international. Actuellement, seules deux équipes (en dehors de la nôtre) l'étudient de manière approfondie : celle du Professeur Mansoo Choi de l'Université nationale de Séoul en Corée du Sud ainsi que celle du Professeur Weiha Zhang de l'Université de Nanjing en Chine.

La technique de nanoxérographie se décompose en deux étapes illustrées sur la Figure I.13 :

- (i) L'injection de charges : des motifs de charges de géométrie désirée, sont générés dans une couche mince d'électret (matériau possédant des propriétés de rétention de charges). Ces motifs ont typiquement des dimensions latérales comprises entre un millimètre et une centaine de nanomètres. La durée de cette étape dépend de la technique d'injection utilisée, du nombre et de la complexité des motifs réalisés. Elle peut typiquement varier de quelques secondes à plusieurs dizaines de minutes.
- (ii) Le développement : la surface ainsi chargée est mise en contact avec les MNOs d'intérêt, chargés et/ou polarisables. Ces derniers vont s'assembler en quelques secondes, par interactions électrostatiques, sur les motifs chargés.



**Figure I.13** Représentation schématique du procédé de nanoxérographie en deux étapes.

Les paragraphes suivants détaillent de manière non exhaustive l'état de l'art de cette technique en précisant, pour chacune des deux étapes du procédé les variantes développées, les performances atteintes et les limitations. La technique de nanoxérographie a été appliquée à des MNOs dispersés dans un liquide et dans un gaz. Nous nous restreindrons dans la suite aux seuls travaux de nanoxérographie qui traitent de l'assemblage de MNOs en suspension dans un liquide.

### II.1 - Injection de charges dans un matériau électret

Afin de conserver sous la forme de motifs, les charges injectées lors de la première étape, il est nécessaire de disposer d'un matériau électret. Un électret est un « matériau diélectrique qui présente une charge électrique quasi-permanente » d'après la définition de G.M. Sessler.<sup>[71]</sup> Cela confère à ces matériaux d'excellentes propriétés de rétention des charges. Ces dernières se recombinent donc lentement et diffusent peu latéralement ce qui permet de

générer des motifs de charges avec une géométrie qui reste définie pendant un certain temps. On regroupe les principaux électrets en deux catégories classées selon leur nature : organique (comme le PMMA, le PET, le PTFE, le PS...) <sup>1</sup> ou inorganique (comme par exemple les céramiques BaTiO<sub>3</sub>, CaTiO<sub>3</sub> et les oxydes métalliques comme le SiO<sub>2</sub>...). Même si plusieurs d'entre eux ont été utilisés en nanoxérographie pour générer des motifs de charges qui serviront de pièges électrostatiques pour assembler des colloïdes, on peut noter toutefois une prédominance de l'emploi du PMMA, retenu pour sa facilité de dépôt en couche mince par *spin coating* et ses excellentes propriétés de rétention de charges. Le matériau électret choisi doit être déposé sur un substrat conducteur qui joue le rôle de contre-électrode. Il est à noter qu'il existe aussi des substrats monolithiques qui peuvent à la fois servir d'électret et de contre-électrode. Cependant, ils ne sont pas beaucoup employés car leurs propriétés électret sont moins bonnes, les potentiels de surface relevés sur les motifs sont plutôt faibles et les charges diffusent plus rapidement. <sup>[72]</sup>

Les charges peuvent être injectées dans l'électret de manière séquentielle (un motif après l'autre) ou de manière parallèle (un ensemble de motifs simultanément).

## II.1.1 - Injection séquentielle de charges

### ➤ *Pointe de Microscope à Force Atomique (AFM) polarisée*

Une pointe de Microscope à Force Atomique (AFM) polarisée électriquement grâce à un générateur de tension (pulsée ou non) externe, est utilisée pour injecter des charges dans un électret déposé sur un substrat conducteur servant de contre-électrode. Ses mouvements sont pilotés de façon à reproduire la géométrie des motifs de charges désirés. C'est avec cette méthode d'injection que les travaux en nanoxérographie ont débuté dans les années 2000. <sup>[69]</sup> Elle est depuis employée par plusieurs groupes de recherche dont le nôtre et a utilisé avec divers électrets comme le PMMA, le PTFE, le SiO<sub>2</sub> ou le CYTOP. <sup>[72-74]</sup>

Cette technique présente plusieurs avantages :

- Des motifs de charges positifs et/ou négatifs peuvent être générés sur une même zone en une seule étape en inversant la polarité de la tension appliquée. <sup>[75]</sup>
- Des motifs de charges dont le potentiel de surface peut être finement ajusté de la centaine de mV jusqu'à la dizaine de V peuvent être obtenus dans le cas des meilleurs électrets comme le PMMA. <sup>[76]</sup> (§ II.3.2.2) Des potentiels de surface si forts sont rendus possibles grâce à l'apex nanométrique des pointes AFM permettant de générer des champs électriques très intenses. Comme nous le verrons dans le chapitre 2, ceci est particulièrement intéressant si l'on souhaite assembler plusieurs couches de MNOs sur les motifs.
- La précision des scanners piézoélectriques x,y et d'un système *close loop* permet de réaliser avec une résolution de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres des motifs chargés de forme très complexe, qui peuvent être alignés entre eux ou avec d'autres structures existant sur la surface.

---

<sup>1</sup> PolyMéthAcrylate de Méthyle, PolyÉthylène Téréphtalate, PolyTétraFluoroÉtylène, PolyStyrène

- Le potentiel de surface des motifs de charges réalisés peut être mesuré juste après l'injection de charges, sans changer d'équipement, en utilisant un mode électrique dérivé appelé Microscope à Force Kelvin à Modulation d'Amplitude (AM-KFM). Celui-ci sera décrit plus en détail dans le chapitre 2 à la section I.1.4.

- L'injection de charges par AFM est facile à mettre en œuvre car elle est réalisée dans des conditions environnementales ambiantes.

L'injection de charges par AFM présente néanmoins deux principales limitations :

- La surface d'un motif ne peut excéder la course maximale des scanners piézoélectriques x,y soit typiquement  $90\ \mu\text{m} \times 90\ \mu\text{m}$ .

- La génération de motifs pleins ou d'un grand nombre de motifs peut s'avérer vite chronophage car l'injection de charges est séquentielle (points par points). À titre d'exemple, la réalisation de trois rectangles pleins chargés de  $15\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m}$  requiert une dizaine de minutes.

### ➤ *Faisceau ionique focalisé*

Les travaux de Fudouzi *et al* en 2002 <sup>[77]</sup>, Shahmoon *et al* en 2010 <sup>[78]</sup> ainsi que Kolíbal *et al* en 2012 <sup>[79]</sup> utilisent un faisceau d'ions focalisé (FIB) de gallium  $\text{Ga}^+$  pour inscrire localement des charges électriques positives dans du  $\text{CaTiO}_3$  ou du Si recouvert d'oxyde natif, par modification de la chimie de surface.

Tout comme avec la pointe d'AFM, la flexibilité de déplacement du faisceau ionique permet de réaliser des motifs avec une géométrie complexe. Le diamètre du faisceau peut être ajusté de quelques dizaines de nanomètres à quelques micromètres ce qui peut accélérer le temps global d'injection comparé à l'AFM. Malgré tout, il est nécessaire de travailler sous vide et il est impossible de réaliser des motifs de charge négative. Enfin, le potentiel de surface des motifs de charges générés reste limité car il ne dépasse pas 200 mV. <sup>[79]</sup>

### ➤ *Faisceau électronique focalisé*

Cette technique est le pendant de la technique précédente où le faisceau d'électrons se substitue au faisceau d'ions. Les équipements associés étant plus accessibles que le FIB, les travaux utilisant l'injection par faisceau électronique sont plus nombreux : Fudouzi *et al* en 2001, <sup>[80]</sup> Chi *et al* <sup>[81]</sup> ainsi que Joo *et al* en 2006 <sup>[82]</sup>, Onses *et al* en 2011 <sup>[83]</sup> et Kolíbal *et al* en 2012. <sup>[79]</sup>

Lorsqu'un matériau isolant est irradié par un faisceau d'électrons, des paires électrons-trous sont créées et certains porteurs de charges sont recombinaisonnés ou piégés par des impuretés ou des défauts. Certains de ces électrons peuvent s'échapper de la surface, induisant un déséquilibre électrostatique localisé au niveau de la surface irradiée à l'origine du chargement électrostatique. Le ratio ( $\sigma$ ) entre les électrons qui s'échappent et les électrons incidents correspond au signe de la polarisation du motif (positive si  $\sigma > 1$  et négative si  $\sigma < 1$ ). Contrairement à l'injection par FIB, il est ainsi possible de générer des motifs de charges de polarisation opposée sur un même substrat en fonction de la puissance du faisceau

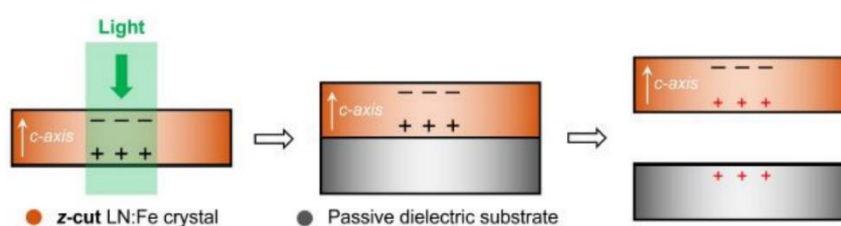
électronique. <sup>[82]</sup> Malgré tout, les potentiels de surface des motifs de charges relevés restent là encore faibles (260 mV maximum dans du PMMA). <sup>[82]</sup> Excepté ce dernier point, cette technique d'injection de charges partage les mêmes facteurs limitants et les mêmes avantages que celles du FIB. La résolution des motifs est également corrélée au diamètre du faisceau qui est ajustable de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres. Cependant la diffraction limite la résolution maximale possible à une longueur proche de la profondeur de pénétration des électrons dans le matériau qui elle-même est dépendante de la puissance du laser et du matériau irradié. <sup>[82]</sup> Pour donner un ordre de grandeur, dans un matériau polymère comme le PMMA, avec un faisceau de 2 keV la profondeur de pénétration est évaluée par la relation de Kanaya-Okayama à environ 150 nm. <sup>[82]</sup>

### ➤ *Laser focalisé sur un cristal photovoltaïque*

Cette technique utilise l'effet photovoltaïque. Les charges induites par photo-excitation dans un cristal photovoltaïque sont soit directement utilisées comme pièges électrostatiques, <sup>[84]</sup> soit transférées sur un autre substrat diélectrique par contact. <sup>[85]</sup> L'équipe du Pr. Carrascosa est particulièrement active sur le sujet depuis une dizaine d'années. <sup>[84-88]</sup> Quelques travaux isolés d'autres équipes sont également à noter. <sup>[89-91]</sup>

Le substrat de référence est un cristal photovoltaïque de  $\text{LiNbO}_3$  fortement dopé en Fer (0.25 % mol). <sup>[88]</sup> Excité par un laser, une photo-excitation des électrons se produit et est à l'origine d'un déplacement des électrons dans une direction préférentielle au sein du cristal des sites émetteurs  $\text{Fe}^{2+}$  vers les sites accepteurs  $\text{Fe}^{3+}$ . <sup>[87]</sup> Il est ainsi possible de générer un type de charges (positives ou négatives) ou deux types de charges à la surface en fonction de l'orientation cristallographique du substrat.

Afin d'élargir la gamme des substrats exploitables, les charges électriques du cristal peuvent être transférées à un substrat diélectrique (verre, quartz) par simple contact (2-3 min) comme représenté dans la Figure I.14. <sup>[85]</sup>



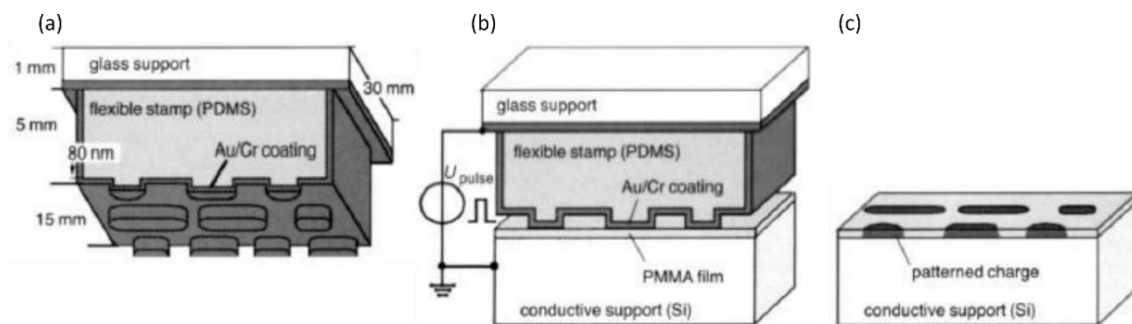
**Figure I.14** Représentation schématique du chargement électriquement et du transfert des motifs de charges à la surface d'un cristal de  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$  vers un matériau diélectrique. Extrait de <sup>[85]</sup>

La taille minimale des motifs chargés est corrélée au diamètre du faisceau en contact avec la surface (classiquement autour de 150  $\mu\text{m}$ ). <sup>[84]</sup> La résolution est donc bien moindre comparée aux autres techniques d'injection de charges séquentielles bien qu'il soit tout de même possible de descendre à 2  $\mu\text{m}$  avec un montage interférométrique plus lourd à mettre en œuvre. <sup>[88]</sup> Le potentiel de surface des motifs générés n'est pas rapporté dans la littérature mais est très probablement limitée à quelques centaines de mV au regard de la faible densité des assemblages de MNOs réalisés.

## II.1.2 - Injection parallèle de charges

### ➤ *Micro-contact printing électrique (e- $\mu$ CP)*

Cette technique d'injection de charges a été brevetée par Jacobs *et al.* [70] Son principe, présenté sur la Figure I.15, repose sur l'utilisation d'un timbre microstructuré conducteur qui joue le rôle d'électrode d'injection. Une tension est appliquée entre le timbre en contact avec l'électret et le substrat conducteur. L'ensemble des motifs que comporte la surface est dès lors « répliqué » en motifs de charges en une seule fois. Les surfaces typiques adressées dépassent le centimètre carré.



**Figure I.15** Principe de l'injection de charges par micro-contact printing électrique. (a) Timbre flexible de PDMS recouvert d'or et comportant les motifs désirés, (b) Le timbre est mis en contact avec un film mince de PMMA déposé sur un substrat en Si dopé et une tension externe est appliquée entre le timbre métallisé et le substrat (c) Le timbre est retiré et les motifs de charges électrostatiques sont inscrits dans le PMMA. Adapté de [92]

Un des enjeux de cette technique est de maintenir un contact homogène sur l'ensemble de la surface entre le timbre et le substrat afin que l'intégralité des motifs soit fidèlement reproduite. Cette contrainte implique l'utilisation d'un timbre conducteur capable de se déformer légèrement sans se dégrader de façon à épouser au mieux la surface de l'électret. Les timbres sont généralement réalisés en PDMS réticulé métallisé mais ils manquent de robustesse et génèrent des défauts de surface.

On relève dans la littérature l'obtention par cette technique de motifs de charges présentant des potentiels de surface élevés, de plusieurs volts dans le cas d'une injection dans du PMMA. [76] (cf. p.76) Le procédé d'injection se déroule en quelques minutes dans des conditions de pression et température ambiante.

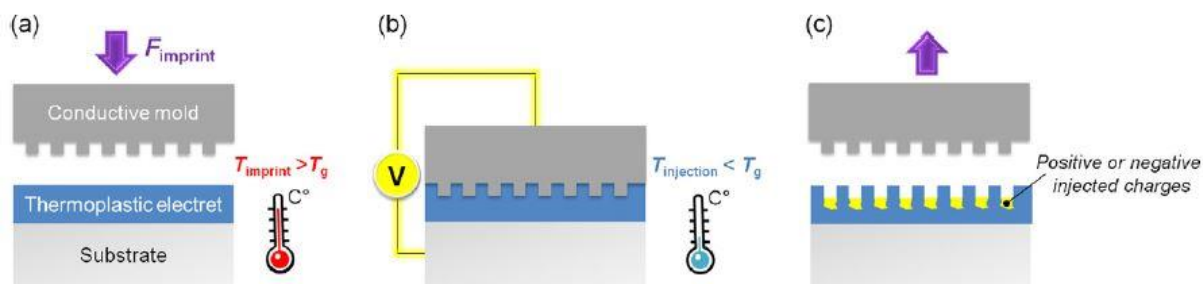
La résolution des motifs est dépendante des techniques de fabrication du timbre et peut être sub-micrométrique si sa conception implique un faisceau électronique par exemple. [93] Les timbres de PDMS métallisés généralement utilisés peuvent être réutilisés typiquement une dizaine de fois pour des injections de charges sans endommagement notable.

### ➤ Nano-impression électrique (e-NIL)

Cette technique dérivée de la nano-impression thermique a été brevetée par notre équipe *Nanotech* en 2013. <sup>[94]</sup>

Son principe, présenté sur la Figure I.16, combine une structuration topographique et une injection de charges dans une couche mince de PMMA, polymère thermoplastique (utilisé classiquement en nano-impression thermique) et excellent électret. Pour cela, un moule rigide conducteur en silicium dopé, structuré topographiquement avec les motifs désirés est pressé sur le film de PMMA, chauffé à une température supérieure à sa température de transition vitreuse ( $T_g$ ) afin de le rendre déformable. L'ensemble est ensuite refroidi puis une tension continue est appliquée entre le moule et le substrat afin de charger l'électret aux endroits où le moule est le plus proche du substrat (au fond des motifs). La polarité de la tension appliquée fixe la polarité des motifs de charges obtenus. Un très grand nombre de motifs sur des surfaces centimétriques, présentant un potentiel de surface de l'ordre de 2 V maximum en valeur absolue peut ainsi être généré. <sup>[95,96]</sup> Leur taille minimale est fixée par la technique de lithographie mise en œuvre pour fabriquer le moule rigide. Il est intéressant de noter qu'un moule peut être généralement réutilisé plusieurs dizaines de fois sans subir de dommages.

La structuration topographique de la couche de PMMA induite par le procédé offre la possibilité de confiner et ainsi protéger les assemblages de MNOs réalisés au sein des motifs. Néanmoins, cette technique est globalement plus longue que la technique de micro-contact printing électrique car il faut intégrer les temps de montée et descente en température du PMMA. Par ailleurs, un contrôle fin du parallélisme entre le moule et la couche de PMMA est nécessaire pour une structuration topographique et électrostatique homogène sur des surfaces centimétriques.



**Figure I.16** Principe de l'injection de charges par nano-impression électrique (e-NIL) : (a) impression, (b) injection de charges, (c) démoulage. Adapté de <sup>[95]</sup>

### ➤ Électrification de contact

En séparant deux matériaux préalablement mis en contact, des charges électrostatiques de polarité opposée apparaissent sur les deux surfaces. <sup>[97–100]</sup> Cette électrification de contact, résultant d'un transfert de porteurs de charges (électrons, ions ou matière chargée) d'un matériau à l'autre, <sup>[99,101,102]</sup> a été exploitée en nanoxérogaphie en utilisant un timbre de PDMS structuré avec les motifs désirés sur des surfaces diélectriques ( $\text{SiO}_2$ , PMMA, SU-8 (résine photosensible), polystyrène (PS), acide polyacrylique (PAA)). La polarité des motifs de charges

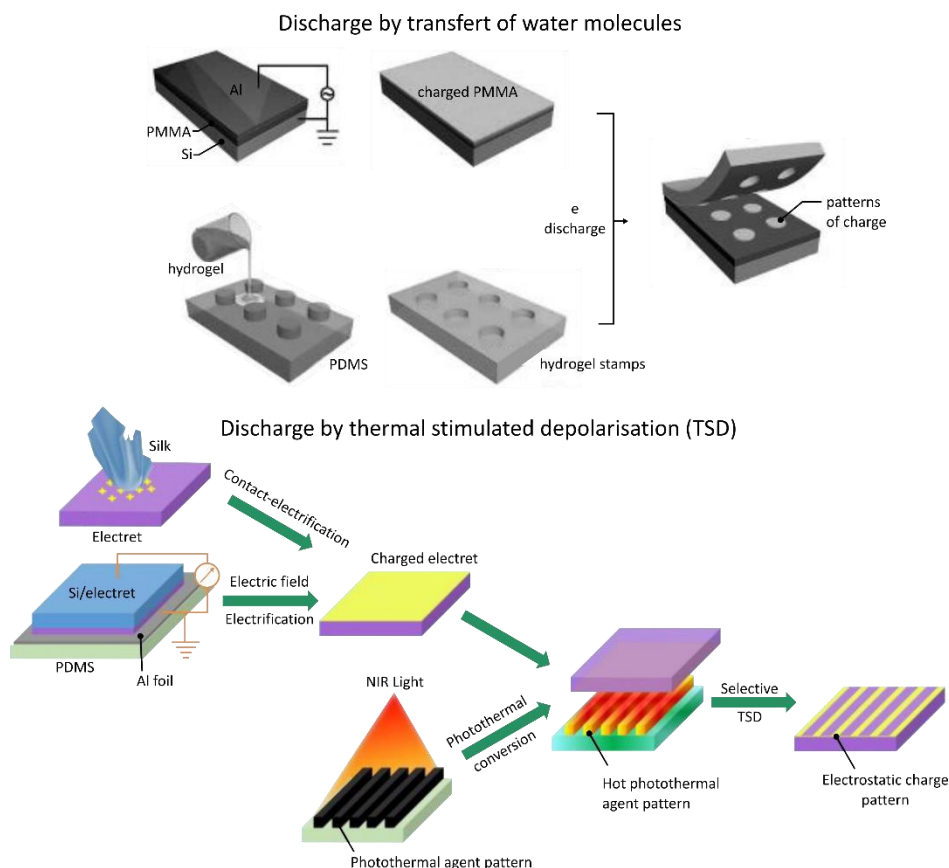


est fixée par le matériau en contact avec le timbre de PDMS. Le recours à plusieurs itérations et à des temps de contact de plusieurs minutes voire plus est nécessaire pour augmenter des potentiels de surface des motifs obtenus. Néanmoins les valeurs maximales rapportées dans la littérature n'atteignent que 1.4 V en valeur absolue. <sup>[103]</sup>

### ➤ *Déchargement local*

Cette technique impose une génération des motifs de charges en 2 temps. Premièrement la surface de l'électret est entièrement chargée en utilisant une électrode plane constituée d'une feuille d'aluminium <sup>[104–106]</sup> connectée à un générateur de tension pulsée <sup>[104]</sup> ou continue <sup>[105]</sup> ou avec un mouchoir de soie par triboélectrification. <sup>[106]</sup> Deuxièmement, la surface est localement déchargée par le biais d'un timbre microstructuré.

Les deux méthodes alternatives de déchargement sont présentées sur la Figure I.17. Dans le premier cas, le timbre en hydrogel saturé d'eau, neutralise les charges en surface par transfert des molécules d'eau une fois le contact établi. <sup>[104]</sup> La seconde méthode consiste à mettre en contact l'électret chargé à une température supérieure à sa Tg via le contact du timbre structuré chauffé. <sup>[105,106]</sup> Les chaînes de polymère préalablement polarisées vont se réarranger sans orientation préférentielle. Ce réarrangement aléatoire est à l'origine d'une diminution locale du potentiel de surface, phénomène appelé dépolarisation stimulée thermiquement (TSD). <sup>[107]</sup>



**Figure I.17** Déchargement local par transfert de molécules d'eau ou TSD sur un film électret de PMMA. Adapté de <sup>[104,106]</sup>



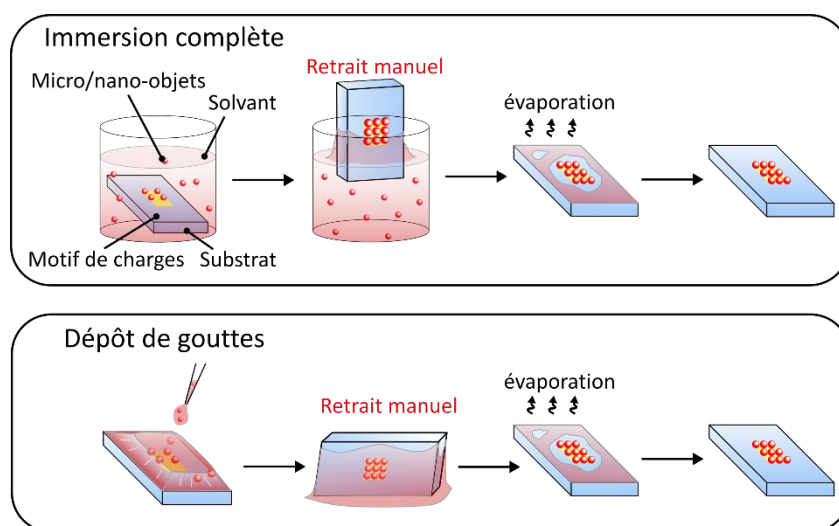
Pour ces deux méthodes, un contact de 5 secondes suffit afin de dépolariser un électret de PMMA. [104,106] mais les motifs de charges présentent des potentiels de surface très faibles de l'ordre de 100 mV. [106]

## II.2 - Développement en phase liquide

Le développement est la 2<sup>ème</sup> étape du procédé de nanoxérogaphie. Il consiste en la mise en contact de la surface structurée électrostatiquement avec la dispersion colloïdale désirée de façon à réaliser l'assemblage dirigé des MNOs colloïdaux sur les motifs de charges. Cette étape est généralement réalisée de manière manuelle mais a ponctuellement été assisté par flux convectifs.

### II.2.1 - Développement manuel

Deux manières, illustrées sur la Figure I.18, sont usuellement utilisées pour réaliser le développement manuel : l'immersion complète dans la dispersion colloïdale et le dépôt de goutte.



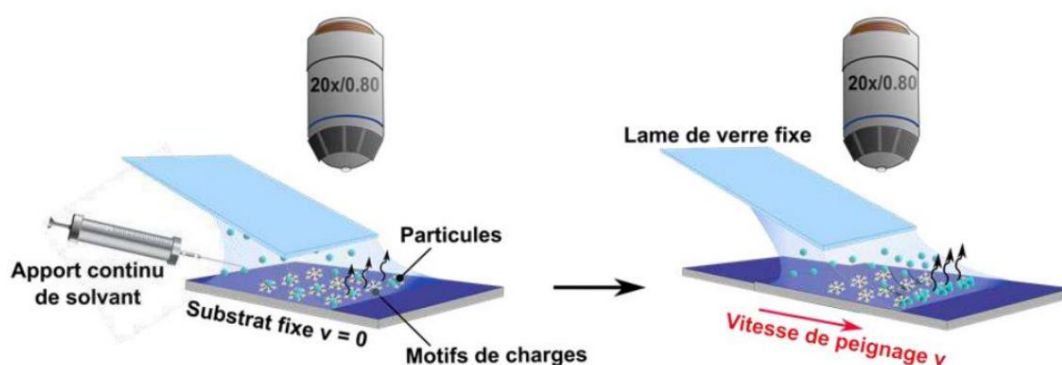
**Figure I.18** Représentation schématique des deux alternatives de développement manuel : Immersion complète et dépôt de gouttes.

La première méthode consiste en une immersion complète de la surface comportant les motifs de charges dans la dispersion colloïdale. Après un temps d'immersion fixé, on retire l'échantillon de la dispersion et on laisse évaporer le solvant « naturellement ». Cette approche est très souvent employée dans la littérature car c'est la plus simple à mettre en œuvre. [69,75,77,79,80,84,85,88,95,96,104–106,108–113]. Mais l'évaporation non contrôlée du solvant lors du retrait de l'échantillon génère un front de séchage non homogène en surface. Cela peut conduire dans certaines situations à la formation d'agrégats de colloïdes à la surface ou même à l'endommagement/destruction des assemblages. [114] (cf. § IV.1.3.a.) Par ailleurs, cette approche requiert un volume important de quelques millilitres de dispersion colloïdale.

La seconde méthode appelée *drop casting* en anglais, consiste à déposer directement en surface de l'électret chargé d'une goutte de faible volume ( $\sim 10\text{-}20\ \mu\text{L}$ ) de dispersion colloïdale. Après une durée d'immersion déterminée, la goutte à la surface est retirée, la plupart du temps par *spin coating* afin de permettre un meilleur contrôle sur la durée du développement et de l'évaporation. [73,115,116] Bien que cela engendre la pollution de l'équipement par les MNOs, cette méthode présente l'avantage d'utiliser une faible quantité de dispersion colloïdale contrairement à l'immersion totale. De plus, elle permet d'éviter la pollution de la face arrière de l'échantillon, qui peut être critique lorsque des observations/caractérisations par transmission sont nécessaires. Pour ces raisons, cette méthode est également souvent rapportée dans la littérature. [81,89–91,117–122]

## II.2.2 - Développement assisté par flux convectif

Le développement assisté par flux convectif a été proposé par notre équipe *Nanotech*. [123] Il s'inspire du procédé d'assemblage par dépôt convectif capillaire (CSA). [124] Un petit volume de dispersion colloïdale ( $\sim 15\ \mu\text{L}$ ) est déposé entre la surface comportant les motifs de charges et une lame de verre fixe inclinée (Figure I.19). La surface portée à une température contrôlée, est translattée à une vitesse donnée. Lors de son déplacement, la dispersion colloïdale est étirée entre la lame et la surface, ce qui induit le déplacement de la ligne triple dispersion colloïdale/surface/air à une vitesse contrôlée. L'évaporation du solvant au niveau du ménisque ainsi formé génère des courants de convection qui amènent les MNOs du centre de la goutte vers le ménisque. Contrairement au développement classique manuel, cette technique permet de maîtriser la forme du front d'évaporation du solvant et de réguler sa vitesse d'évaporation. Ce contrôle prévient l'apparition de certaines zones de concentration inhomogène à l'origine de la formation des agrégats évoqués précédemment. [114] (cf. § IV.1.4.a.) Par ailleurs, les flux convectifs générés peuvent, en compensant la faible capacité de diffusion des particules micrométriques, permettre d'assembler ces dernières sur des motifs de charges. Cette technique de développement a ainsi permis d'étendre l'assemblage dirigé par nanoxérographie à des particules de diamètre supérieur à  $500\ \text{nm}$  jusqu'à  $10\ \mu\text{m}$ .



**Figure I.19** Représentation schématique du développement par flux convectifs. Adapté de [114]

## II.3 - Mécanismes d'assemblage dirigé par nanoxérogaphie

Au cours de l'étape de développement, les MNOs en solution interagissent avec le champ électrique généré par les motifs de charges. Ils sont alors soumis à une force électrostatique  $\vec{F}_{elec}$  résultante qui s'écrit :

$$\vec{F}_{elec} \cong \vec{F}_{EP} + \vec{F}_{DEP}$$

où  $\vec{F}_{EP}$  est la force électrophorétique et  $\vec{F}_{DEP}$  la force diélectrophorétique.

La force électrophorétique ou de Coulomb  $\vec{F}_{EP}$  s'écrit comme le produit de  $Q$  la charge effective globale du MNO et  $\vec{E}$  le champ électrique généré par le motif de charges. Elle s'exerce donc sur les MNOs chargés (caractérisés par un potentiel zeta  $|\xi| > 30\text{mV}$ ). Elle conduit à l'assemblage sélectif des MNOs chargés sur les motifs de polarité opposée et à leur répulsion des motifs de même polarité. Les MNOs chargés se repoussant électrostatiquement entre eux, les assemblages obtenus par nanoxérogaphie avec des MNOs chargés sont non compacts et n'excèdent pas la monocouche en épaisseur. C'est ainsi l'approche à adopter si l'on veut réaliser des assemblages de MNOs uniques par nanoxérogaphie.

La force diélectrophorétique  $\vec{F}_{DEP}$  s'exprime de la façon suivante :

$$\vec{F}_{DEP} = (\vec{m} \cdot \vec{\nabla}) \vec{E}$$

Avec  $\vec{m}$  le moment dipolaire effectif des MNOs qui s'écrit pour des objets sphériques sous la forme :

$$\vec{m} = 4\pi\epsilon_0\epsilon_{sol}\Re(K)R_{MNOs}^3\vec{E}$$

Avec  $K$  la partie réelle du facteur de Claussius-Mossotti, exprimant un rapport entre la constante diélectrique du milieu et du MNO :

$$K = \left( \frac{\epsilon_{MNOs}^* - \epsilon_{sol}^*}{\epsilon_{MNOs}^* + 2\epsilon_{sol}^*} \right)$$

Avec  $\epsilon_{NP}^*$  la permittivité complexe relative des MNOs,  $\epsilon_{sol}^*$  la permittivité complexe du solvant. Dans le cas où le champ électrique est continu, le facteur de Claussius-Mossotti peut être approximé par la formule suivante :

$$K = \left( \frac{\sigma_{MNOs} - \sigma_{sol}}{\sigma_{MNOs} + 2\sigma_{sol}} \right)$$

Soit :

$$\vec{F}_{DEP} = 2\pi\epsilon_0\epsilon_{sol}KR_{MNOs}^3\vec{\nabla}\vec{E}^2$$

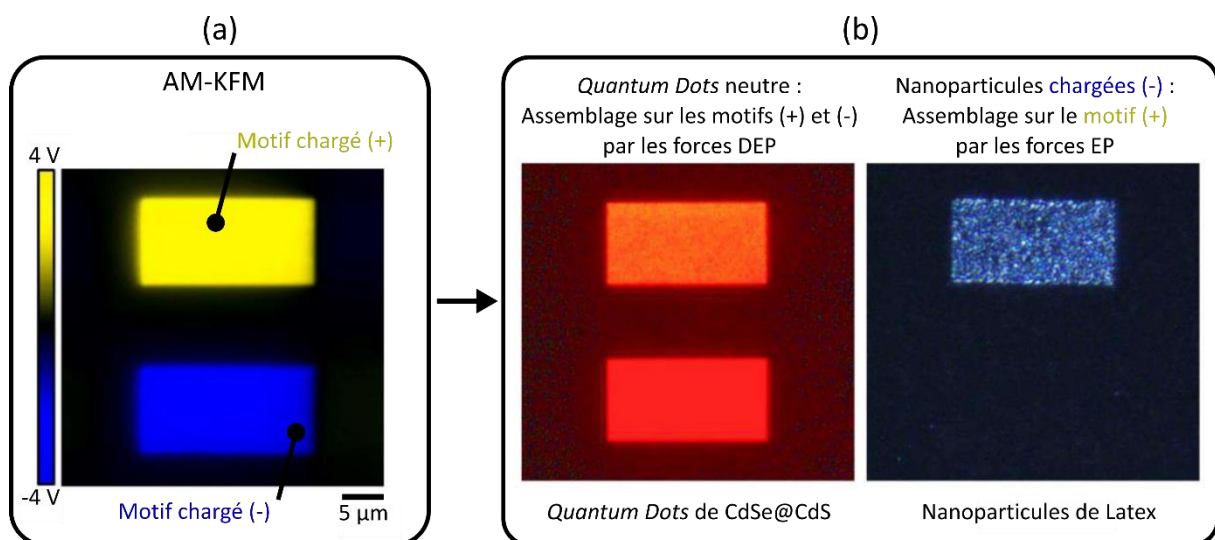
où  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide ( $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ ) et  $\epsilon_{sol}$  la permittivité relative du solvant s'exprimant comme le rapport entre la permittivité absolue du milieu et la permittivité du vide.

$R_{MNOs}$  est le rayon des MNOs et  $K$  la partie réelle du facteur de Claussius-Mossotti qui exprime le rapport entre la constante diélectrique du milieu et du micro/nano-objet.

Les MNOs polarisables (chargés ou pas) sont très sensibles à la force diélectrophorétique. Cette force est indépendante de la polarité des motifs chargés. Elle est attractive/positive dans le cas où les MNOs sont plus conducteurs/polarisables que le milieu dans lequel ils sont dispersés. Elle est répulsive dans le cas contraire. L'utilisation d'un solvant apolaire de faible constante diélectrique est ainsi crucial pour obtenir des MNOs s'assemblant sur les motifs de charges par la force de diélectrophorèse.

En pratique, selon la charge et la polarisabilité des MNOs utilisés, une des deux forces électrostatiques sera souvent prépondérante. La Figure I.20 présente deux exemples typiques.<sup>[114]</sup> (cf. II.4.1) Dans le cas de particules très chargées, telles que les nanoparticules de latex chargées négativement dans l'éthanol, la force électrophorétique est prédominante sur la force diélectrophorétique et l'assemblage s'opère uniquement sur le motif de charges opposé à savoir le motif chargé positivement (rectangle du haut). Les MNOs sont repoussés par le motif négatif. Dans le cas de MNOs neutres fortement polarisables, tels que des *quantum dots* de CdSe@CdS dispersés dans l'hexane, la force diélectrophorétique conduit à leur assemblage de manière équivalente sur les motifs positifs et négatifs.

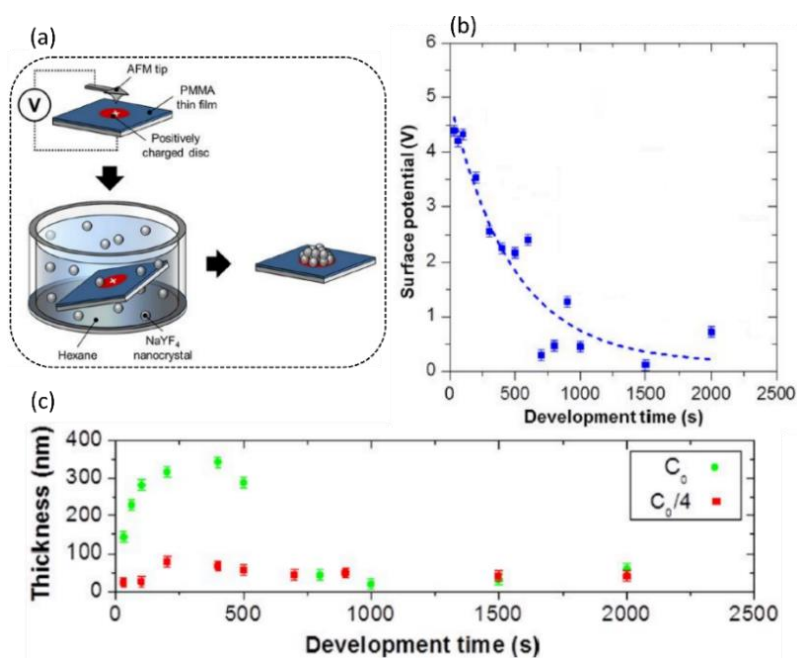
Dans le cas de MNOs chargés et polarisables, l'assemblage a lieu sur les motifs positifs et négatifs avec une dissymétrie plus ou moins forte en fonction de leur charge.



**Figure I.20** (a) Après injection des motifs de charges : Cartographie de potentiel de surface par AM-KFM de rectangles chargés de polarité opposée (positif en haut et négatif en bas) obtenus par injection par AFM (b) Après développement : Image de microscopie optique de fluorescence d'un assemblage de *quantum dots* de CdSe@CdS de 25 nm non chargés et fortement polarisables sur les deux motifs de charges (image de gauche) et image de microscopie optique en champ sombre d'un assemblage de nanoparticules de latex de 100 nm chargées négativement uniquement sur le motif positif (image de droite). Adapté de<sup>[114]</sup>

Par ailleurs, dans le cas de MNOs non chargés mais polarisables, comme il n'y a pas de répulsion électrostatique entre eux, il est possible de réaliser grâce à la force diélectrophorétique des assemblages multicouches ou sous forme de fagots dans le cas de MNOs fortement anisotropes. Dans le cas de MNOs, le nombre maximum de couches assemblées sur les motifs

de charges augmente fortement avec la taille des MNOs car la force diélectrophorétique est proportionnelle au cube du rayon des MNOs. Ainsi par exemple des assemblages de  $\sim 300$  nm d'épaisseur ont été obtenus avec des nanocristaux de  $\text{NaYF}_4$  de 28 nm de diamètre <sup>[125]</sup> et d'épaisseur  $> 1.2 \mu\text{m}$  avec des nanoparticules de  $\text{SiO}_2$  de 50-60 nm <sup>[110]</sup>. Une étude précédente réalisée par notre équipe *Nanotech* a théorisé, à partir de caractérisations *ex situ*, l'évolution temporelle d'un assemblage multicouche par nanoxérographie de nanocristaux de  $\beta\text{-NaYF}_4$  (28 nm) dispersés dans l'hexane. <sup>[109]</sup>

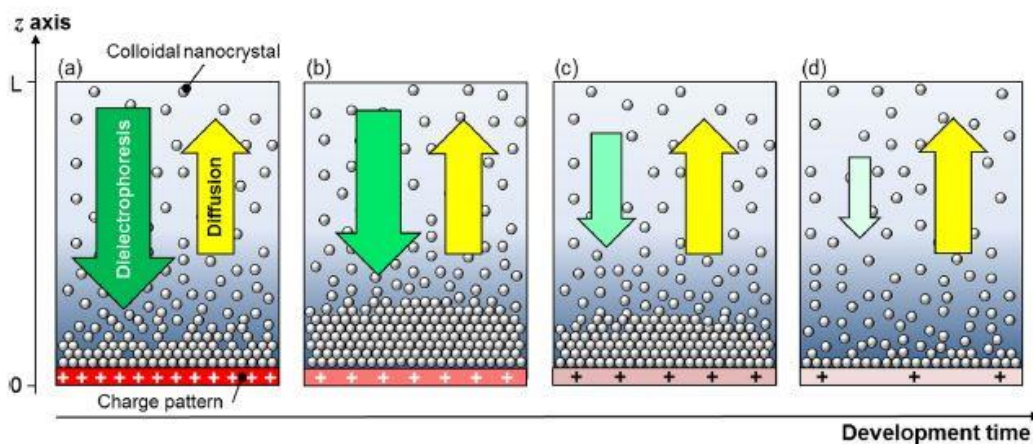


**Figure I.21** (a) Principe de l'expérience, une pointe AFM charge positivement un disque de 5  $\mu\text{m}$  de diamètre dans un film de PMMA de 100 nm. L'échantillon est ensuite immergé dans une suspension de nanocristaux de  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$  (taille 28 nm) dans l'hexane. L'échantillon est ensuite retiré de la solution, et le solvant est laissé évaporé naturellement. (b) Évolution du potentiel de surface du motif de charges injecté par AFM avec une amplitude de tension de consigne de 80 V après des immersions de durée variable dans la dispersion colloïdale à  $C_0 = 1.2 \cdot 10^{12}$  nanocristaux. $\text{mL}^{-1}$ , (c) Évolution de l'épaisseur de l'assemblage de nanocristaux en fonction du temps de développement et de la concentration de la dispersion colloïdale. Extrait de <sup>[109]</sup>

L'expérience d'assemblage par nanoxérographie présentée en Figure I.21 (a) a été réalisée pour des durées de développement variant de 0 et 2000 s et deux concentrations différentes de nanocristaux. L'épaisseur de l'assemblage ainsi que le potentiel de surface ont été systématiquement mesurés respectivement par AFM et AM-KFM. Deux constats ressortent :

- i) Une décroissance exponentielle du potentiel de surface des motifs de charges avec l'augmentation du temps de développement (Figure I.21 (b)).
- ii) Une évolution non monotone en « cloche » de l'épaisseur de l'assemblage laissant apparaître deux tendances différentes (Figure I.21 (c)) : une augmentation de l'épaisseur de l'assemblage avec la durée de développement de 0 à 400 s jusqu'à un maximum correspondant à une douzaine de couches de nanocristaux. Au-delà de 400 s, l'épaisseur de l'assemblage chute jusqu'à atteindre dès 1000 s une valeur équivalente à une monocouche dense de nanocristaux.

Un modèle schématisé sur la Figure I.22 a été proposé pour expliquer l'évolution non monotone de l'épaisseur de l'assemblage en fonction de la durée de développement. Ce dernier intègre les contributions des forces de diffusion et des forces diélectrophorétiques. Dans les premières minutes de développement, les motifs de charges génèrent des forces diélectrophorétiques très importantes, qui prédominent les forces de diffusion constantes  $\vec{F}_{Diff}$ . L'assemblage se construit rapidement en multicouches, les MNOs écrantent petit à petit le champ électrique généré par le motif de charges (diminution exponentielle du potentiel de surface relevé) et la  $\vec{F}_{DEP}$  diminue progressivement. Lorsque le motif est suffisamment écranté impliquant  $\vec{F}_{DEP} < \vec{F}_{Diff}$ , les forces de diffusion deviennent prépondérantes et induisent une rétro-diffusion des MNOs en solution, en commençant par les couches supérieures. Ce qui correspond à la valeur d'épaisseur maximale ainsi qu'à la diminution de l'épaisseur qui s'en suit jusqu'à l'obtention d'une monocouche dense.



**Figure I.22** Représentation schématisée de la dynamique des MNOs résultant de la compétition entre la diffusion et la force diélectrophorétique durant le procédé de nanoxérogaphie. Extrait de <sup>[109]</sup>

À notre connaissance, il n'existe pas d'autres travaux dans la littérature qui ont traité des mécanismes d'assemblage en multicouches mis en jeu dans l'assemblage dirigé par nanoxérogaphie.

## II.4 - Diversité des assemblages réalisés par nanoxérogaphie

### II.4.1 - Micro/nano-objets colloïdaux utilisés

La très grande majorité des MNOs dispersés en solution peuvent potentiellement être assemblés par la technique de nanoxérogaphie car soit ils portent une charge effective, en raison de leur synthèse, des ligands utilisés <sup>[113]</sup> ou naturellement par effet tribologique <sup>[126]</sup> soit ils sont polarisables, soit ils cumulent les deux caractéristiques. <sup>[122]</sup>

C'est bien ce que confirme le tableau suivant récapitulant l'ensemble des MNOs qui ont été jusqu'alors assemblés par nanoxérogaphie, en précisant leur nature, leur géométrie, leur charge et leur solvant de dispersion. Cette liste conséquente confirme la versatilité de la technique à assembler des MNOs colloïdaux de nature (conducteurs, semi-conducteurs ou

isolantes), géométrie (sphérique, cubique, filamentaire) et dimensions (nanomètres à une dizaine de micromètres) très variés. On constate que des MNOs chargés positivement, négativement ou neutres, dispersés dans divers solvants polaires ou apolaires ont été assemblés dans la littérature par ce biais. On confirme que dans le cas de MNOs non chargés dispersés en solvant apolaire, des assemblages multicouches sont obtenus. On peut noter quelques cas atypiques de MNOs très légèrement chargés en milieu apolaire ce qui semble contre-intuitif pour la stabilisation colloïdale et les forces en jeu. <sup>[115]</sup> Ces situations sont relevées en italique dans le tableau de la Figure I.23.



Composition chimique	Dimensions (nm)	Formes	Charges	Milieu de dispersion	Références
<i>Au</i>	8, 5	Sphérique	(+)	Eau, <i>Cyclohexane</i> ,	[113] [118], [115]
<i>Al</i>	1.52 $\mu\text{m}$	Sphérique	(+)	<i>Huile silicone</i>	[90]
<i>Ag</i>	100	Sphérique	(+)	<i>Heptane</i>	[84], [85]
<i>SiO<sub>2</sub></i>	50, 290	Sphérique	(+)	<i>FC-77</i>	[69]
<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	14, 15	Sphérique	(+), (?)	<i>Cyclohexane</i>	[115], [73]
<i>CdSe@ZnS</i>	10	Sphérique	(+)	<i>Cyclohexane</i>	[115]
Nanogels	190	Sphérique	(+)	Eau déionisée	[75]
Polyéthylèneimine	(?)	Sphérique	(+)	Éthanol	[121]
$\text{Ag}^+ // \text{Cu}^{2+} // \text{Ni}^{2+}$	Atomique	Sel ionique	(+)	Éthanol	[104], [106]
<i>Au</i>	13, 5, 6, 170	Sphérique	Neutre	Eau déionisée, <i>Cyclohexane</i> Toluène, Hexane	[113], [73], [116], [88]
<i>Ag</i>	50	Sphérique	Neutre	<i>Huile silicone</i>	[90]
<i>SiO<sub>2</sub></i>	50	Sphérique	Neutre	Hexane	[110]
<i>CdSe@CdS</i>	25	Sphérique	Neutre	Hexane	[122]
<i>InP@ZnS</i>	3.8	Sphérique	Neutre	Hexane	[110]
<i>PbS</i>	5	Sphérique	Neutre	Hexane	[110]
$\beta\text{-NaYF}_4$ dopé	22, 28	Sphérique	Neutre	Hexane, <i>Cyclohexane</i>	[96,109], [73]
$\beta\text{-NaYF}_4$ dopé	18 x 22, 18 x 25	Bâton	Neutre	Hexane	[127]
Bactéries <i>E. Coli</i>	$\sim 10 \times 1 \mu\text{m}$	Bâton	Neutre	Milieu de culture	[89]
<i>SiO<sub>2</sub>-InP@ZnS</i>	48.8	« Framboise »	Neutre	Hexane	[110]
<i>SiO<sub>2</sub>-PbS</i>	48.8	« Framboise »	Neutre	Hexane	[110]
Carbone (diamant)	40	Sphérique	(-)	Éthanol	[128]
Nanogels	393	Sphérique	(-)	Eau déionisée	[75]
Latex	[100 : 10 000]	Sphérique	(-)	Isopropanol, eau	[95], [123], [129], [118]
<i>Au</i>	3, 12, 14, 15, 20, 30, 200, 10, 3.5	Sphérique	(-)	Eau déionisée, Eau déionisée, Isopropanol, <i>Hexane</i>	[118], [113], [83], [79], [78], [74], [88]
<i>SiO<sub>2</sub></i>	45 nm, 5.1 $\mu\text{m}$	Sphérique	(-)	Eau déionisée, <i>FC-40</i>	[118], [77]
<i>Al</i>	70	Sphérique	(-)	<i>Heptane</i>	[84]
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	1 $\mu\text{m}$	Sphérique	(-)	<i>Heptane</i>	[84]
<i>BaTiO<sub>3</sub></i>	400	Cubique	(-)	<i>Heptane</i>	[84], [85]
<i>CsPbBr<sub>3</sub></i>	13, 12	Cubique	(-), (?)	<i>Cyclohexane</i>	[115], [73]
<i>Au</i>	4.3 $\pm$ 2.5 $\mu\text{m}$ x 1.7 nm	Filament	(-)	<i>Hexane</i>	[112]

**Figure I.23** Tableau concaténant les micro/nano-objets colloïdaux assemblés sur surface par nanoxérographie avec un développement dans une dispersion colloïdale. En italique sont relevés les MNOs chargés utilisés en solvant apolaire.

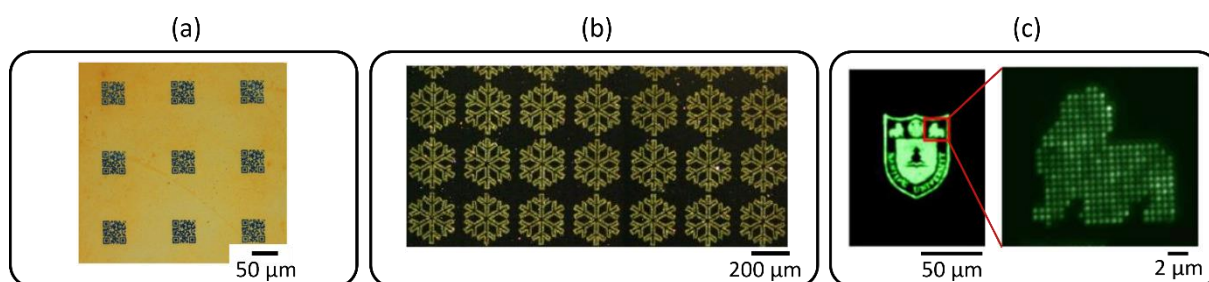


## II.4.2 - Géométrie des assemblages

En jouant sur les différentes techniques d'injection de charges mentionnées précédemment et les systèmes colloïdaux utilisés, chargés et/ou neutres, il est possible de réaliser des assemblages dirigés de MNOs très divers, en termes de dimensions latérales (de la particule unique jusqu'à des motifs centimétriques), de géométrie (simple à très complexe) et d'épaisseur (mono ou multicouches).

Voici quelques exemples tirés des travaux de notre équipe *Nanotech* et de la littérature pour illustrer cette diversité.

La Figure I.24 rassemble plusieurs exemples d'assemblages de géométries diverses réalisés avec différentes techniques d'injection de charges.

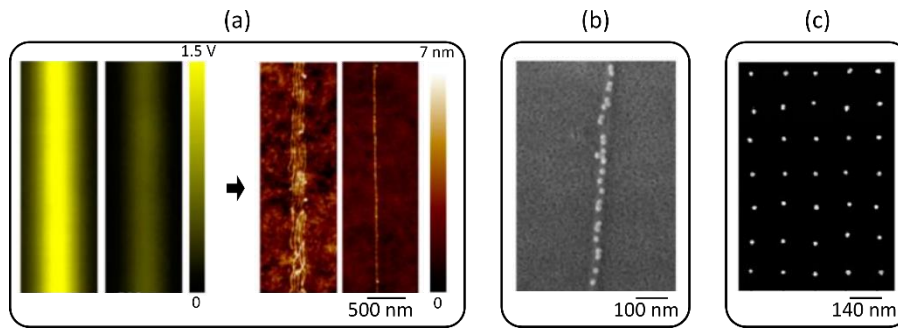


**Figure I.24** Exemples d'assemblages de MNOs par nanoxérographie en utilisant une injection de charges par (a) e-NIL, (b) e- $\mu$ CP et (c) AFM : (a) Image de microscopie optique en champ clair d'un assemblage de nanocristaux de  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>:Yb<sup>3+</sup> de 28 nm sous la forme d'un réseau de QR code de 50  $\mu$ m. (b) Image par microscopie à fluorescence d'assemblages de nanoparticules de latex de 100 nm. (c) Images en champ sombre d'un assemblage formé de clusters de nanoparticules de CsPbBr<sub>3</sub> de 12 nm formant le blason de l'université Nanjing en Chine. Adapté de [96], [114], [73]

La Figure I.24 (a) présente des assemblages de nanocristaux de  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>:Yb<sup>3+</sup> de 28 nm en forme de « QR code » de 50  $\mu$ m de côté obtenu en utilisant une injection de charges par e-NIL. [96] On observe sur la Figure I.24 (b) des assemblages obtenus avec une injection par e- $\mu$ CP de nanoparticules de latex de 100 nm. [114] (cf. IV.1.3.a) La Figure I.24 (c) montre un assemblage avec une injection AFM de nanoparticules de CsPbBr<sub>3</sub> de 12 nm en réseau de clusters formant le blason de l'Université Nanjing en Chine. [73]

Le recours à des injections de charges parallèles permet de réaliser des motifs de grande taille et des réseaux de motifs sur des surfaces centimétriques. L'injection par AFM est utilisée pour générer des motifs uniques de géométrie souvent complexe.

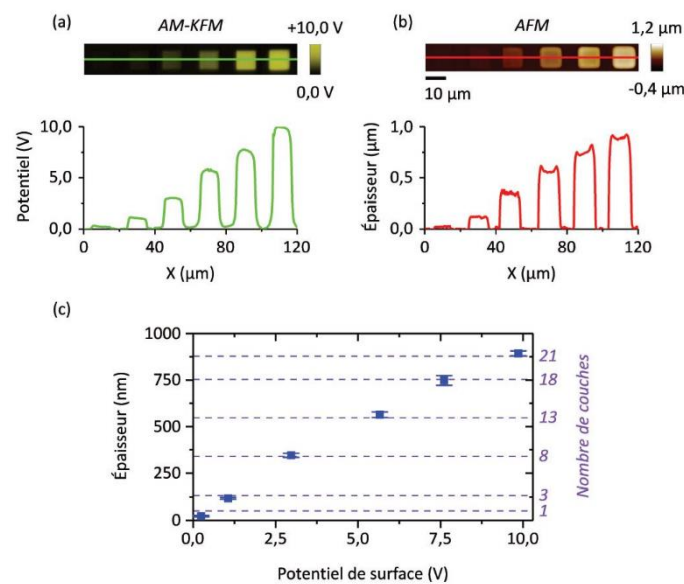
En ajustant le potentiel de surface des motifs et la concentration de la solution colloïdale, des MNOs chargés sensibles essentiellement à la force électrophorétique, ont été assemblés sélectivement par nanoxérographie dans la littérature de manière individuelle sur des surfaces en exploitant trois techniques d'injection : l'AFM, [112] un faisceau électronique [83] ou ionique. [79] Ce type d'assemblages -visible dans la Figure I.25- est rendu possible par la finesse des faisceaux (ou de la pointe) utilisée ainsi que l'électret employé (ici du PMMA) qui diffuse peu les charges dans le temps.



**Figure I.25** Exemples de MNOs assemblés sélectivement par nanoxérogaphie de manière individuelle en utilisant une injection de charges par (a) AFM, (b) un faisceau électronique focalisé et par (c) un faisceau ionique focalisé : (a) Images par AM-KFM (à gauche) de deux lignes plus ou moins chargées par AFM et images topographiques par AFM (à droite) d'un fagot de nanofils d'or ou d'un nanofil unique assemblés sur ces lignes. (b) Image MEB d'une ligne constituée de nanoparticules d'or de 15 nm (c) Image en champ sombre d'un réseau de nanoparticules uniques d'or de 20 nm avec un pas de 140 nm. Adapté de <sup>[112], [83], [79]</sup>

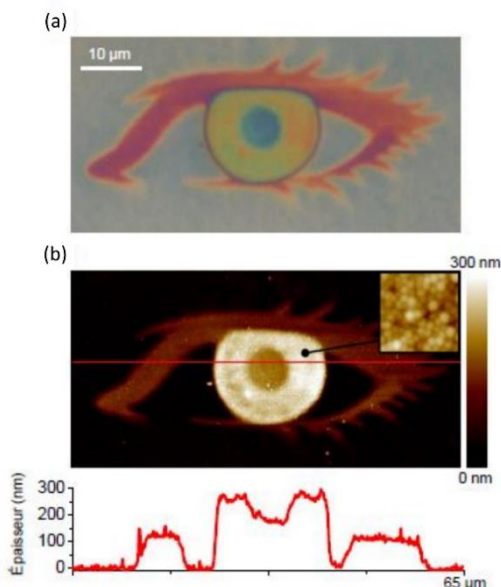
L'assemblage de nanofils d'or uniques a été obtenu par ajustement du potentiel de surface d'un motif en forme de ligne généré par injection AFM (Figure I.25 (a)). Des nanoparticules d'or de 15 ou 20 nm ont été assemblées à la suite les uns des autres pour former une ligne ou de manière unique pour former un réseau (Figure I.25 (b) & (c)).

Dans le cas de motifs plus étendus, il est possible en jouant sur le potentiel de surface des motifs de moduler l'épaisseur des assemblages de la monocouche plus ou moins denses jusqu'à des assemblages 3D compacts de plusieurs couches par la force diélectrophorétique. La Figure I.26 présente un exemple de réalisation avec des nanoparticules de  $\text{SiO}_2\text{-InP@ZnS}$  de 50 nm dispersés dans l'hexane. L'assemblage de ces objets neutres et fortement polarisables via la force diélectrophorétique sur des motifs carrés de  $10\ \mu\text{m}$  va de la monocouche peu dense sur les motifs présentant des potentiels de surface de quelques centaines de mV jusqu'à des épaisseurs de 893 nm correspondant à  $\sim 21$  couches pour les motifs les plus chargés (10 V). <sup>[76]</sup> (cf. III.3.2.2.a)



**Figure I.26** (a) Cartographie de potentiel de surface par AM-KFM de six carrés de  $10\ \mu\text{m}$  de potentiel de surface croissant (de 0.2 V à 9.9 V) et sections associées. (b) Topographie par AFM de l'assemblage de nanoparticules de  $\text{SiO}_2\text{-InP@ZnS}$  correspondant et section associée. (c) Courbe de variation de l'épaisseur de l'assemblage en fonction du potentiel de surface du motif de charges. Extrait de <sup>[76]</sup> (cf. III.3.2.2.a)

Des assemblages 3D modulés en épaisseur, avec des géométries latérales complexes peuvent même être obtenus en ajustant le potentiel de surface en chaque point des motifs, par injection par AFM. La Figure I.27 illustre cela à travers un assemblage de nanocristaux de  $\text{NaYF}_4$  de 28 nm en forme d'œil constitué de 3 niveaux d'épaisseurs avec ~4, 7 et 10 couches correspondant respectivement à un potentiel de surface avant assemblage de +3.5 V, +7.6 V et +10 V. [125] (cf. III.3.4)



**Figure I.27** (a) Image de microscopie en champ clair d'un assemblage 3D de nanocristaux  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  (b) topographie par AFM de l'assemblage et section associée. Taille de l'insert : 300 nm. Adapté de [125]

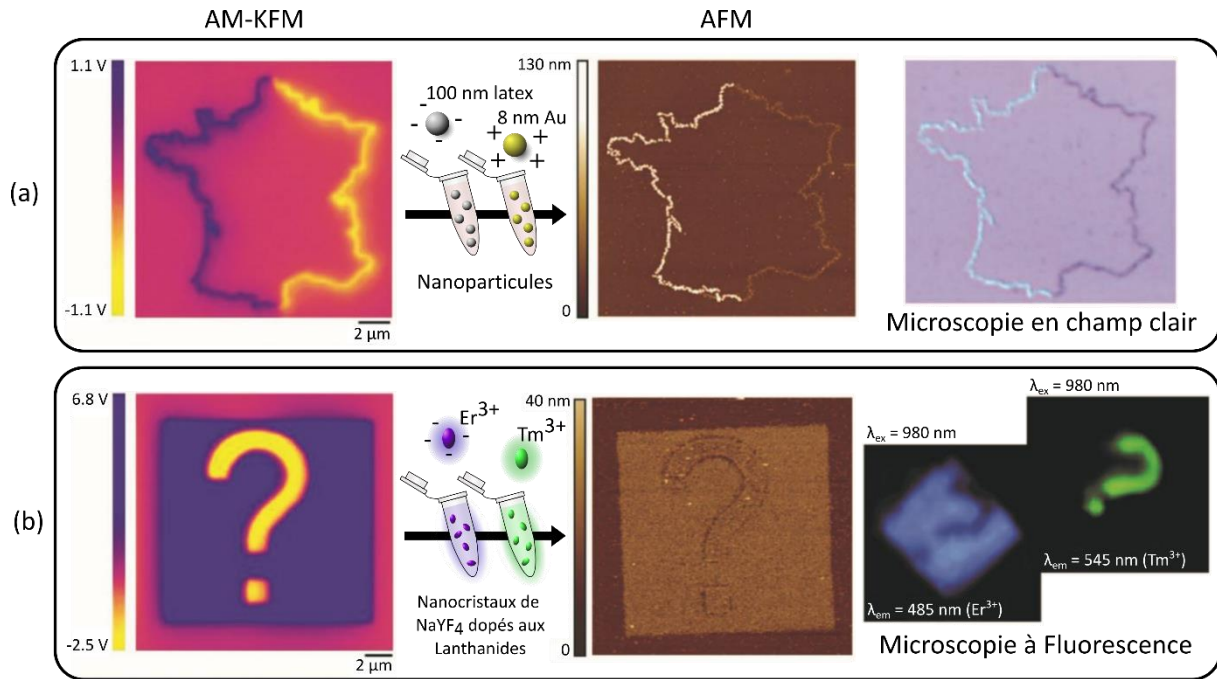
### II.4.3 - Création de co-assemblages

Des assemblages de plusieurs types de micro/nano-objets (MNOs) colloïdaux sur une même surface peuvent être réalisés par nanoxérographie. On parle alors d'assemblages combinés ou co-assemblages. L'intérêt est de pouvoir combiner les propriétés de divers types de MNOs. Citons par exemple le projet « Q-Pixel » de l'équipe, en collaboration avec la société *Nexdot* et le laboratoire LGC dans lequel l'objectif est de réaliser des matrices de micro-pixels de deux types de MNOs photoluminescents émettant respectivement dans les longueurs d'onde rouge et vert pour élaborer de nouvelle génération d'écrans. [131]

Trois stratégies ont été déployées à ces fins dans notre équipe *Nanotech* ces dernières années :

- 1 étape d'injection par AFM de motifs de charges de polarité opposée et 2 étapes successives de développement avec des systèmes colloïdaux différents

Deux variantes d'assemblages binaires (2 types de MNOs) exploitant cette approche sont présentées sur la Figure I.28. [118,127] Dans chaque exemple, un motif de charges comportant des zones chargées positivement et négativement a été réalisé par injection de charges par AFM. S'enchaînent ensuite deux développements successifs avec un système colloïdal différent.



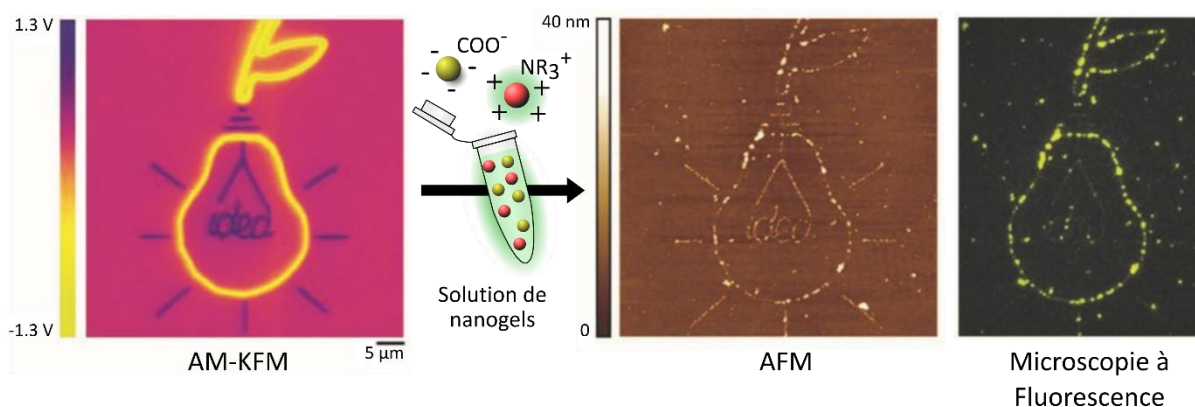
**Figure I.28** Exemples de co-assemblages réalisés en deux étapes de développement successives sur un motif hybride positif et négatif. (a) Utilisation d'un couple de nanoparticules chargées de manière opposée : nanoparticules de latex de 100 nm chargées négativement et nanoparticules d'or de 8 nm chargées positivement), (b) Utilisation d'un couple de nanocristaux luminescents de NaYF<sub>4</sub> dopés avec des lanthanides : les premiers dopés Er<sup>3+</sup> (émettant dans le bleu) sont chargés négativement et les deuxièmes dopés Tm<sup>3+</sup> (émettant dans le vert) sont non-chargés et polarisables. Adapté de [132], [118], [127]

Dans le premier exemple (Figure I.28 (a)), des nanoparticules de latex de 100 nm chargées négativement ainsi que des nanoparticules d'hydrogel@Au de 8 nm chargées positivement sont assemblées sur un même motif bipolaire représentant le contour de la France. Dans ce cas, l'assemblage binaire est obtenu en jouant uniquement sur la force électrophorétique avec deux systèmes colloïdaux de charge opposée et des motifs de charge opposée. Au cours du premier (resp. second) développement, les nanoparticules de latex (resp. hydrogel@Au) sont attirées par le motif de surface positif (resp. négatif) à gauche (resp. droite) et repoussées par le motif de surface négatif (resp. positif) à droite (resp. gauche). L'écart de taille important entre les nanoparticules permet de les distinguer aisément par AFM et confirme le co-assemblage.

Dans le second exemple (Figure I.28 (b)), deux types de nanocristaux luminescents de NaYF<sub>4</sub> avec des dopages différents (Er<sup>3+</sup> et Tm<sup>3+</sup>) émettant à deux longueurs d'onde différentes (dans le bleu 485 nm et le vert 545 nm sous excitation à 980 nm respectivement) sont assemblés sur un motif carré chargé positivement comportant en son sein un point d'interrogation chargé négativement. Un des systèmes colloïdaux a une charge de surface négative (celui dopé à l'Er<sup>3+</sup>) et l'autre ne possède pas de charges mais est polarisable. Dans cette situation, les nanocristaux dopés Er<sup>3+</sup> sont sensibles à la force électrophorétique et s'assemblent sur le motif de polarité positive (carré) lors du premier développement tout en étant repoussés par le motif en point d'interrogation. Lors du second développement, les nanocristaux dopés Tm<sup>3+</sup> sensibles à la force diélectrophorétique s'assemblent sur le motif de point d'interrogation resté vacant, le potentiel de surface du carré ayant été écranté par le premier assemblage.

- 1 étape d'injection par AFM de motifs de charges de polarité opposée et 1 étape de développement avec une dispersion contenant 2 types de colloïdes

La Figure I.29 présente un exemple de réalisation avec une dispersion colloïdale contenant des nanogels cationiques fluorescents et des nanogels anioniques. [75] Cette dispersion mélangée est stable car bien que les deux systèmes s'attirent électrostatiquement, la répulsion stérique entre les nanogels due au faible taux d'ions libres en solution prédomine. Ce type de mélange n'est cependant pas très commun dans la littérature et limité à quelques systèmes colloïdaux précis. La force électrophorétique est ici responsable du co-assemblage simultané des nanogels cationiques (resp. anioniques) sur le motif chargé négativement (resp. positivement). La comparaison entre l'image de microscopie à fluorescence et l'image d'AFM permet de confirmer le co-assemblage dirigé des deux systèmes ayant approximativement la même taille car seuls les nanogels cationiques sont fluorescents.



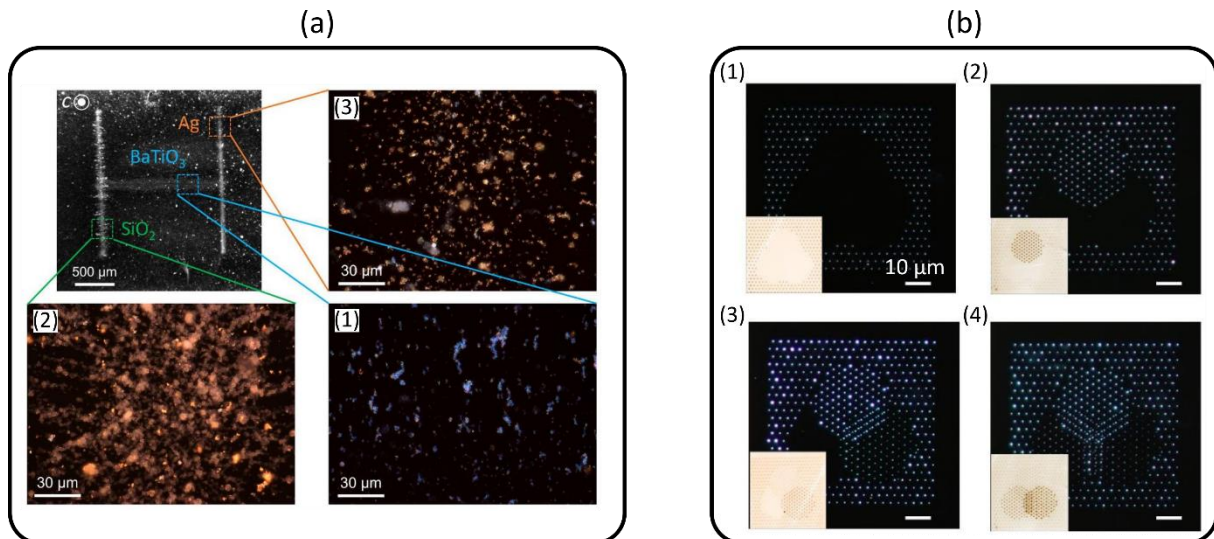
**Figure I.29** Exemple de co-assemblage simultané de nanogels cationiques fluorescents et de nanogels anioniques réalisé en une seule étape de développement. L'injection de charges est réalisée par une pointe AFM polarisée. Adapté de [132], [75]

- Répétition séquentielle de cycles injection/développement

La dernière stratégie explorée consiste à répéter de manière consécutive des cycles d'injection de charges / développement sur un même substrat. [73,84] Théoriquement, il s'agit de la stratégie la plus générique puisqu'elle n'est pas limitée par le nombre de MNOs ni à des systèmes colloïdaux spécifiques. Cependant dans la pratique, une contamination/pollution croisée et une dégradation des précédents assemblages peuvent être engendrées par les nouvelles étapes de développement.

La Figure I.30 présente deux exemples de tels assemblages tirés de la littérature. [73,84]





**Figure I.30** Exemples de co-assemblages réalisés par une succession de cycles injection de charges/développement avec une injection de charges par (a) un laser focalisé sur un cristal photovoltaïque et (b) par AFM. (a) Micrographie d'un co-assemblage en forme de « H » formé de 3 types de nanoparticules, BaTiO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> et Ag de diamètres respectifs 400, 500 et 100 nm. Les images (1), (2) et (3) correspondent à des zooms sur chaque segment du co-assemblage prises avec des polariseurs croisés. Le motif chargé en forme de « H » a été dans ce cas réalisé par laser sur un cristal photovoltaïque, (b) : Images en champ sombre après 4 cycles d'injection de charges AFM/assemblage. (1) 1<sup>er</sup> cycle, assemblage de nanoparticules de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\varnothing$  15 nm), (2) 2<sup>ème</sup> cycle, assemblage de nanocristaux de NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup>, (3) 3<sup>ème</sup> cycle, assemblage de nanoparticules CsPbBr<sub>3</sub> ( $\varnothing$  12 nm), (4) 4<sup>ème</sup> cycle assemblage de *quantum dots* de CdSe/ZnS. Des images AM-KFM en insert montrent le potentiel de surface après chaque injection de charges. Adapté de [84], [73]

L'exemple sur la Figure I.30 (a) correspond à un co-assemblage de trois types de nanoparticules sur un motif de charges en forme de « H » généré dans un cristal photovoltaïque par injection avec un laser focalisé. On constate un assemblage successif de nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub> puis de SiO<sub>2</sub> puis d'argent de diamètre respectif 400, 500 et 100 nm en suspension dans l'heptane afin de former la lettre « H ». Une cross-contamination est visible en examinant attentivement l'image ; elle est due au champ électrique résiduel et aux forces d'adhésion particules/substrat.

Le second exemple sur la Figure I.30 (b) présente une séquence d'images de microscopie optique en champ sombre retraçant la réalisation d'un co-assemblage de quatre types de nanoparticules sur des motifs de géométrie plus complexe générés dans un électret fluoré par injection de charges par AFM. On constate l'assemblage successif de nano-objets de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puis de NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er, puis de CsPbBr<sub>3</sub> et enfin de CdSe/ZnS de diamètre respectif 15, 22, 12, 13 nm en suspension dans le cyclohexane. Chaque assemblage correspond à un réseau de points alignés entre eux avec une précision inférieure à 100 nm. Selon les auteurs, l'utilisation d'un substrat fluoré avec une faible énergie de surface limiterait la pollution croisée. Néanmoins les variations d'intensité/couleurs des précédents assemblages visibles sur la séquence d'images semblent indiquer que la méthode reste à améliorer.

### III - Coupler nanoxérographie et microfluidique

L'examen de la littérature révèle que la nanoxérographie est une approche efficace et très versatile pour assembler de manière sélective une large gamme de MNOs colloïdaux sur une surface, de manière unique ou sous forme de motifs de géométrie pouvant être très complexe, mono ou multicouches. Pour aller encore plus loin, il est important d'analyser finement les mécanismes mis en jeu dans ce type d'assemblage dirigé électrostatique. Sur ce point, aucune étude approfondie n'a été menée à notre connaissance, au-delà d'un premier modèle proposé dans notre équipe il y a quelques années sur la base de caractérisations *ex situ* post assemblage. Pour cela, il s'avère important de contrôler le temps de développement de manière précise car la cinétique d'assemblage est rapide (quelques secondes suffisent) et l'évaporation du solvant pendant la phase de développement pour éviter les agrégats ou le potentiel endommagement d'assemblages multicouches.

Par ailleurs, le co-assemblage *i.e* assemblage simultané de divers types de MNOs sur une surface n'a été que ponctuellement adressé en nanoxérographie, essentiellement par notre équipe. Or le potentiel applicatif de ce type d'assemblage dirigé, permettant la combinaison de diverses propriétés optiques, magnétiques, électriques... est potentiellement très large.

Dans ce contexte, la microfluidique, largement exploitée en sciences des colloïdes pour la synthèse et la manipulation de colloïdes comme nous l'avons exposé précédemment, pourrait être une voie pertinente pour pousser encore plus loin la nanoxérographie sur ces deux axes : affiner la compréhension des mécanismes d'assemblages en nanoxérographie survenant lors de l'étape de développement et proposer de nouveaux types de co-assemblages. En effet, la microfluidique pourrait potentiellement offrir la possibilité d'observation et de détection de MNOs *in situ* lors de l'étape clé de développement et ainsi permettre de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors de l'assemblage des colloïdes sur les motifs de charges. Le contrôle précis du temps de développement, de l'écoulement de la dispersion, du séchage et d'un éventuel rinçage sont des éléments clés pour la répétabilité du procédé et sa compréhension fine. Par ailleurs, les phénomènes hydrodynamiques spécifiques opérant dans les canaux microfluidiques, tel que le *co-flow*, pourraient être exploitées pour réaliser des co-assemblages dirigés originaux par nanoxérographie.

C'est ce parti pris que nous avons choisi d'adopter dans ces travaux de thèse en proposant de coupler nanoxérographie et microfluidique. Cela implique en premier lieu de sélectionner un système colloïdal modèle qui pourra être tracé facilement mais également de développer une puce microfluidique adaptée aux spécifications singulières de la technique de nanoxérographie.

### III.1 - Système colloïdal retenu

Afin de pouvoir suivre en temps réel, *in situ*, l'assemblage de MNOs durant l'étape de développement, nous avons choisi de prendre des MNOs photoluminescents dont on utilisera l'émission dans le visible comme traceur. <sup>[131]</sup>

Une étude bibliographique nous a permis de faire émerger un certain nombre de systèmes colloïdaux d'intérêt. Les plus connus car très performants, sont les *quantum dots*, nanoparticules sphériques semiconductrices, à base de cadmium. <sup>[133]</sup> Ils ont un excellent rendement quantique ( $QY \geq 90\%$ ), <sup>[134]</sup> une bande d'émission étroite ( $FWHM \leq 35$  nm), et ils émettent dans une large gamme de couleurs en fonction de leur taille et de leur composition chimique (CdS dans le bleu ( $455 \leq \lambda_{\text{bleu}} \leq 492$  nm), CdSe et CdTe dans le vert ( $492 \leq \lambda_{\text{vert}} \leq 577$  nm) et le rouge ( $622 \leq \lambda_{\text{rouge}} \leq 780$  nm)). <sup>[135]</sup> Le développement de systèmes dits cœur/coquille améliore les propriétés de photoluminescence et leur stabilité dans le temps. <sup>[136]</sup> (cf. I.1.6.3) La coquille confère en effet une protection des *quantum dots* contre l'oxydation de leur surface et réduit les défauts de surface à l'origine de l'émission de photons dans des longueurs d'onde non désirées, <sup>[136]</sup> (cf. I.2.5) et/ou d'un élargissement important du pic d'émission. <sup>[136]</sup> (cf. I.1.4.2.2)

Du fait de la réglementation et directives RoHS <sup>[137]</sup> qui tendent à limiter l'utilisation de cadmium dans des applications électroniques du fait de sa toxicité, d'autres systèmes colloïdaux prometteurs ont émergé comme les *quantum dots* d'InP <sup>[138]</sup>, de type pérovskite <sup>[139]</sup> ainsi que les *carbon dots*. <sup>[140]</sup> Pour les *quantum dots* d'InP, la bande d'émission est souvent plus large avec une  $FWHM \geq 35$  nm mais un rendement quantique excellent est rapporté ( $\geq 90\%$  voir  $100\%$ ). <sup>[141]</sup> Ils présentent classiquement des émissions dans le vert et le rouge et plus récemment dans le bleu. <sup>[135,138]</sup> Les *quantum dots* pérovskites, présentent souvent un bon  $QY (\geq 80\%)$  et une largeur de bande d'émission comparable aux *quantum dots* de cadmium, pour l'ensemble du spectre visible. Cependant, leur manque de photostabilité pose problème pour des applications dans les LEDs par exemple. <sup>[139]</sup> Enfin, la communauté scientifique s'intéresse également aux *carbon dots* pour leurs voies de synthèse à haut rendement et à bas coût, <sup>[140]</sup> mais aussi pour leur aspect biosourcé, biocompatible, chimiquement inerte et leur photoluminescence stable dans le temps. Malgré tout, leur rendement quantique est plus faible ( $QY \leq 60\%$ ). <sup>[140,142]</sup> De plus, ils présentent généralement des largeurs de bande très importantes ( $FWHM \geq 60$  nm). <sup>[140]</sup> Des synthèses plus récentes ont obtenu de meilleurs résultats avec par exemple des *carbon dots* au rendement quantique record  $\geq 80\%$ . <sup>[143]</sup> Citons aussi, les travaux de Yuan *et al.* qui ont obtenu des *carbon dots* triangulaires avec une fine  $FWHM$  de 30 nm en conservant un  $QY$  entre 50 et 70 %. <sup>[144]</sup>

Dans le cadre de ces travaux, notre choix s'est finalement porté sur une déclinaison des *quantum dots* CdSe sous forme de nanoplaquettes (NPLs) offrant un confinement bidimensionnel des excitons. Les nanoplaquettes utilisées ont été fournies par l'entreprise française *Nexdot*, leader dans la fabrication de nanoplaquettes à base de cadmium, avec qui notre équipe collabore depuis plusieurs années. Nous avons choisi ces nano-objets luminescents comme objets modèles dans ces travaux pour plusieurs raisons. Tout d'abord, ces nanoplaquettes synthétisées dans des solvants organiques sont parfaitement adaptées à la technique de nanoxérographie. En effet, ces NPLs neutres et très polarisables, sont donc très sensibles à la force de diélectrophorèse. Leurs dimensions latérales supérieures à 20 nm et leur disponibilité à des concentrations élevées ( $> 10^{12}$  NPLs.mL<sup>-1</sup>) dans des solvants organiques



comme l'octane ou l'hexane, compatibles avec le PMMA permettent de réaliser des assemblages denses mono à multicouches par nanoxérographie, sur des motifs chargés dans le PMMA dont on ajuste le potentiel de surface des motifs. Par ailleurs leurs propriétés optiques sont excellentes, meilleures encore que celles des *quantum dots* de CdSe en termes de rendement quantique, de finesse de bande d'émission et de stabilité temporelle. Le contrôle fin de leur épaisseur à la couche atomique près et de la nature de leur cœur/coquille permet de disposer de nanoplaquette émettant dans une large gamme de longueurs d'onde du visible. Nous avons choisi pour ces travaux d'utiliser deux types de nanoplaquettes, l'un émettant dans le rouge et l'autre dans le vert sous excitation dans le bleu, ce qui nous permettra de les distinguer aisément en microscopie optique en fluorescence. Les caractéristiques précises des nanoplaquettes employées seront présentées dans le chapitre 3.

### III.2 - Puce microfluidique à mettre en œuvre

Pour pouvoir étudier les mécanismes mis en jeu dans l'assemblage dirigé par nanoxérographie et réaliser des co-assemblages, l'idée est de réaliser l'étape de développement dans une puce microfluidique. Celle-ci doit satisfaire entre autres les 3 critères suivants :

- Réversibilité : La puce doit permettre d'accueillir l'échantillon comportant les motifs chargés (typiquement 1 cm x 1 cm) puis de le retirer après assemblage des NPLs pour des caractérisations ou applications ultérieures. Cette réversibilité doit être facile à mettre en œuvre tout en garantissant une tenue en pression de 2 bar sans fuite.
- Résistance chimique : Le dispositif doit être résistant aux solvants organiques (octane, hexane) employés pour les dispersions de NPLs et facilement nettoyable afin de pouvoir être réutilisé un grand nombre de fois sans souffrir de contamination.
- Transparence : Les parois de la puce doivent être transparentes à la lumière visible afin de permettre l'observation *in situ* de l'assemblage par microscopie optique en champ clair et en fluorescence. La hauteur de la puce doit être suffisamment réduite pour autoriser des observations *in situ* en utilisant des objectifs classiques à grande distance de travail.

Malheureusement, il n'existe pas sur le marché de puces microfluidiques commercialisées combinant ces caractéristiques de manière satisfaisante. Des travaux préliminaires durant la thèse de Lauryanne Teulon sur une puce commercialisée par Dolomite Microfluidics® [*Releasable Chip Interface*] ont certes permis de réaliser des premiers assemblages par nanoxérographie mais sa hauteur globale ne permettait pas l'observation *in situ* de l'assemblage en cours de formation. <sup>[114]</sup> (§ III.2 du chapitre 3) De même, le dispositif de serrage n'était pas réellement opérationnel ni pratique et des fuites étaient parfois à déplorer. Il s'avère donc nécessaire de concevoir notre propre puce microfluidique pour répondre aux objectifs ambitieux fixés.

## IV - Conclusion

L'état de l'art réalisé nous a permis de constater que la microfluidique est très active en sciences des colloïdes, comme outil de synthèse ou de manipulation. Excepté dans les cas d'utilisation de forces électriques déterministes (méthode d'électrophorèse et/ou diélectrophorèse), la littérature regorge de travaux sur le piégeage réversible mais peu sur l'assemblage dirigé de MNOs colloïdaux sur les surfaces employant des outils de microfluidique. De son côté, la nanoxérographie s'avère être une technique très versatile et efficace d'assemblage dirigé de colloïdes sur des surfaces. Nous avons remarqué que si une grande variété d'approches a été déployée pour réaliser la première étape du procédé, à savoir la génération de motifs chargés sur une surface servant de pièges électrostatiques pour les colloïdes, la seconde étape du procédé, le développement, est réalisé classiquement par une simple immersion sans contrôle précis notamment du front d'évaporation du solvant lors du retrait et les mécanismes impliqués dans cette phase ont finalement été peu étudiés.

Ces constatations nous ont amenés à penser que l'introduction de la microfluidique en nanoxérographie pourrait ouvrir de nouveaux horizons à cette technique. En effet, réaliser le développement en puce microfluidique pourrait permettre, au-delà du contrôle fin de divers paramètres expérimentaux difficiles voire impossibles pour certains à contrôler par un développement par immersion ou dépôt de goutte, d'étudier *in situ* les mécanismes d'assemblage mis en œuvre par microscopie optique à fluorescence mais également de réaliser de nouveaux types d'assemblages tels que des co-assemblages simultanés en exploitant par exemple les co-écoulements singuliers opérant dans les canaux microfluidiques.

Pour mener à bien ce travail, nous avons sélectionné comme système colloïdal « modèle », des nanoplaquettes de type CdSe/CdZnS car elles s'assemblent aisément en motifs multicouches par nanoxérographie et elles sont « traçables » optiquement *in situ* via leur fluorescence intense, piquée et stable dans le visible. Nous avons finalement défini les caractéristiques clés que devait avoir la puce microfluidique à utiliser pour répondre à notre problématique et constaté qu'il serait nécessaire d'en concevoir une par nos propres moyens puisque aucun dispositif sur le marché à notre connaissance répondait de manière satisfaisante à notre cahier des charges contraint.

# Bibliographie

---

- 1 Whitesides GM. The origins and the future of microfluidics. 2006; **442**: 6.
- 2 Tabeling P. Introduction to Microfluidics. OUP Oxford
- 3 Microfluidique - Plateforme de chimie biologique intégrative de Strasbourg - PCBIS - UAR 3286 - Faculté de pharmacie - Université de Strasbourg. Available from: <https://www.pcbis.fr/departements/microfluidique>
- 4 Tian F, Cai L, Liu C, Sun J. Microfluidic technologies for nanoparticle formation. *Lab Chip* 2022; **22**: 512–529. [DOI: 10.1039/D1LC00812A]
- 5 Taylor AM, Blurton-Jones M, Rhee SW, Cribbs DH, Cotman CW, Jeon NL. A microfluidic culture platform for CNS axonal injury, regeneration and transport. *Nat Methods* 2005; **2**: 599–605. [DOI: 10.1038/nmeth777]
- 6 Microfluidique. Bienvenue sur le site du NIMBE. Available from: [https://iramis.cea.fr/nimbe/Phoce/Vie\\_des\\_labos/Ast/ast\\_technique.php?id\\_ast=1887](https://iramis.cea.fr/nimbe/Phoce/Vie_des_labos/Ast/ast_technique.php?id_ast=1887)
- 7 Bruus H. Theoretical microfluidics. Reprinted with corr. Oxford: Oxford Univ. Press
- 8 Squires TM, Quake SR. Microfluidics: Fluid physics at the nanoliter scale. *Rev Mod Phys* 2005; **77**: 977–1026. [DOI: 10.1103/RevModPhys.77.977]
- 9 Laminar Flow and Turbulent Flow. The Constructor. 2021. Available from: <https://theconstructor.org/fluid-mechanics/laminar-turbulent-flow/559432/>
- 10 Suh YK, Kang S. A Review on Mixing in Microfluidics. *Micromachines* 2010; **1**: 82–111. [DOI: 10.3390/mi1030082]
- 11 Temiz Y. Lab-on-a-chip devices: How to close and plug the lab? *Microelectronic Engineering* 2015; : 20.
- 12 Roy E, Pallandre A, Zribi B, Horny M-C, Delapierre FD, Cattoni A, Gamby J, Haghiri-Gosnet A-M. Overview of Materials for Microfluidic Applications. In: Yu X-Y, editor. *Advances in Microfluidics - New Applications in Biology, Energy, and Materials Sciences*. InTech, 2016 DOI:10.5772/65773
- 13 Nge PN, Rogers CI, Woolley AT. Advances in Microfluidic Materials, Functions, Integration, and Applications. *Chem Rev* 2013; **113**: 2550–2583. [DOI: 10.1021/cr300337x]
- 14 Watanabe S, Ohsaki S, Fukuta A, Hanafusa T, Takada K, Tanaka H, Maki T, Mae K, Miyahara MT. Characterization of mixing performance in a microreactor and its application

- to the synthesis of porous coordination polymer particles. *Advanced Powder Technology* 2017; **28**: 3104–3110. [DOI: 10.1016/j.appt.2017.09.005]
- 15 Karnik R, Gu F, Basto P, Cannizzaro C, Dean L, Kyei-Manu W, Langer R, Farokhzad OC. Microfluidic Platform for Controlled Synthesis of Polymeric Nanoparticles. *Nano Lett* 2008; **8**: 2906–2912. [DOI: 10.1021/nl801736q]
  - 16 Zhang Y, Jiang W, Wang L. Microfluidic synthesis of copper nanofluids. *Microfluid Nanofluid* 2010; **9**: 727–735. [DOI: 10.1007/s10404-010-0586-3]
  - 17 Stroock AD, Dertinger SKW, Ajdari A, Mezić I, Stone HA, Whitesides GM. Chaotic Mixer for Microchannels. *Science* 2002; **295**: 647–651. [DOI: 10.1126/science.1066238]
  - 18 Suea-Ngam A, D. Howes P, Srisa-Art M, J. deMello A. Droplet microfluidics: from proof-of-concept to real-world utility? *Chemical Communications* 2019; **55**: 9895–9903. [DOI: 10.1039/C9CC04750F]
  - 19 Duraiswamy S, Khan SA. Droplet-Based Microfluidic Synthesis of Anisotropic Metal Nanocrystals. *Small* 2009; **5**: 2828–2834. [DOI: 10.1002/sml.200901453]
  - 20 Kim YH, Zhang L, Yu T, Jin M, Qin D, Xia Y. Droplet-Based Microreactors for Continuous Production of Palladium Nanocrystals with Controlled Sizes and Shapes. *Small* 2013; **9**: 3462–3467. [DOI: 10.1002/sml.201203132]
  - 21 Anna SL. Droplets and Bubbles in Microfluidic Devices. *Annual Review of Fluid Mechanics* 2016; **48**: 285–309. [DOI: 10.1146/annurev-fluid-122414-034425]
  - 22 Yang M, Gao Y, Liu Y, Yang G, Zhao C-X, Wu K-J. Integration of microfluidic systems with external fields for multiphase process intensification. *Chemical Engineering Science* 2021; **234**: 116450. [DOI: 10.1016/j.ces.2021.116450]
  - 23 Amin R, Li L, Tasoglu S. Assessing reusability of microfluidic devices: Urinary protein uptake by PDMS-based channels after long-term cyclic use. *Talanta* 2019; **192**: 455–462. [DOI: 10.1016/j.talanta.2018.08.053]
  - 24 Glick CC, Srimongkol MT, Schwartz AJ, Zhuang WS, Lin JC, Warren RH, Tekell DR, Satamalee PA, Lin L. Rapid assembly of multilayer microfluidic structures via 3D-printed transfer molding and bonding. *Microsyst Nanoeng* 2016; **2**: 1–9. [DOI: 10.1038/micronano.2016.63]
  - 25 Salafi T, Kwek Zeming K, Zhang Y. Advancements in microfluidics for nanoparticle separation. *Lab on a Chip* 2017; **17**: 11–33. [DOI: 10.1039/C6LC01045H]
  - 26 Pamme N, Manz A. On-Chip Free-Flow Magnetophoresis: Continuous Flow Separation of Magnetic Particles and Agglomerates. *Anal Chem* 2004; **76**: 7250–7256. [DOI: 10.1021/ac049183o]
  - 27 Kyeong S, Jeong C, Kang H, Cho H-J, Park S-J, Yang J-K, Kim S, Kim H-M, Jun B-H, Lee Y-S. Double-Layer Magnetic Nanoparticle-Embedded Silica Particles for Efficient Bio-Separation. *PLOS ONE* 2015; **10**: e0143727. [DOI: 10.1371/journal.pone.0143727]

- 28 Kim U, Qian J, Kenrick SA, Daugherty PS, Soh HT. Multitarget Dielectrophoresis Activated Cell Sorter. *Anal Chem* 2008; **80**: 8656–8661. [DOI: 10.1021/ac8015938]
- 29 Carr C, Espy M, Nath P, Martin SL, Ward MD, Martin J. Design, fabrication and demonstration of a magnetophoresis chamber with 25 output fractions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2009; **321**: 1440–1445. [DOI: 10.1016/j.jmmm.2009.02.064]
- 30 Lenshof A, Laurell T. Continuous separation of cells and particles in microfluidic systems. *Chem Soc Rev* 2010; **39**: 1203–1217. [DOI: 10.1039/B915999C]
- 31 Kuswandi B, Nuriman, Huskens J, Verboom W. Optical sensing systems for microfluidic devices: A review. *Analytica Chimica Acta* 2007; **601**: 141–155. [DOI: 10.1016/j.aca.2007.08.046]
- 32 Liu Y, Zhang X. Microfluidics-Based Plasmonic Biosensing System Based on Patterned Plasmonic Nanostructure Arrays. *Micromachines* 2021; **12**: 826. [DOI: 10.3390/mi12070826]
- 33 Lace A, Cleary J. A Review of Microfluidic Detection Strategies for Heavy Metals in Water. *Chemosensors* 2021; **9**: 60. [DOI: 10.3390/chemosensors9040060]
- 34 Gholizadeh S, Shehata Draz M, Zarghooni M, Sanati-Nezhad A, Ghavami S, Shafiee H, Akbari M. Microfluidic approaches for isolation, detection, and characterization of extracellular vesicles: Current status and future directions. *Biosensors and Bioelectronics* 2017; **91**: 588–605. [DOI: 10.1016/j.bios.2016.12.062]
- 35 Fu YQ, Luo JK, Nguyen NT, Walton AJ, Flewitt AJ, Zu XT, Li Y, McHale G, Matthews A, Iborra E, Du H, Milne WI. Advances in piezoelectric thin films for acoustic biosensors, acoustofluidics and lab-on-chip applications. *Progress in Materials Science* 2017; **89**: 31–91. [DOI: 10.1016/j.pmatsci.2017.04.006]
- 36 Li J, Peng T, Peng Y. A Cholesterol Biosensor Based on Entrapment of Cholesterol Oxidase in a Silicic Sol-Gel Matrix at a Prussian Blue Modified Electrode. *Electroanalysis* 2003; **15**: 1031–1037. [DOI: 10.1002/elan.200390124]
- 37 Hulvey MK, Frankenfeld CN, Lunte SM. Separation and Detection of Peroxynitrite Using Microchip Electrophoresis with Amperometric Detection. *Anal Chem* 2010; **82**: 1608–1611. [DOI: 10.1021/ac902821v]
- 38 Zhao J, Chen Z, Li X, Pan J. A novel microchip based on indium tin oxide coated glass for contactless conductivity detection. *Talanta* 2011; **85**: 2614–2619. [DOI: 10.1016/j.talanta.2011.08.029]
- 39 Bhatt G, Mishra K, Ramanathan G, Bhattacharya S. Dielectrophoresis assisted impedance spectroscopy for detection of gold-conjugated amplified DNA samples. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2019; **288**: 442–453. [DOI: 10.1016/j.snb.2019.02.081]
- 40 Grate JW, Wenzel SW, White RM. Flexural plate wave devices for chemical analysis. *Anal Chem* 1991; **63**: 1552–1561. [DOI: 10.1021/ac00015a011]

- 41 Wingqvist G, Bjurström J, Hellgren A-C, Katardjiev I. Immunosensor utilizing a shear mode thin film bulk acoustic sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2007; **127**: 248–252. [DOI: 10.1016/j.snb.2007.07.051]
- 42 Nilsson J, Evander M, Hammarström B, Laurell T. Review of cell and particle trapping in microfluidic systems. *Analytica Chimica Acta* 2009; **649**: 141–157. [DOI: 10.1016/j.aca.2009.07.017]
- 43 Zhang S, Wang Y, Onck P, den Toonder J. A concise review of microfluidic particle manipulation methods. *Microfluid Nanofluid* 2020; **24**: 24. [DOI: 10.1007/s10404-020-2328-5]
- 44 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. [DOI: 10.1021/cr400081d]
- 45 Tu C, Huang B, Zhou J, Liang Y, Tian J, Ji L, Liang X, Ye X. A Microfluidic Chip for Cell Patterning Utilizing Paired Microwells and Protein Patterns. *Micromachines* 2017; **8**: 1. [DOI: 10.3390/mi8010001]
- 46 Woo Rhee S, M. Taylor A, H. Tu C, H. Cribbs D, W. Cotman C, Li Jeon N. Patterned cell culture inside microfluidic devices. *Lab on a Chip* 2005; **5**: 102–107. [DOI: 10.1039/B403091E]
- 47 Tadimety A, Kready KM, Chorsi HT, Zhang L, Palinski TJ, Zhang JXJ. Nanowrinkled thin films for nanorod assembly in microfluidics. *Microfluid Nanofluid* 2019; **23**: 17. [DOI: 10.1007/s10404-018-2177-7]
- 48 Cordeiro J, Lecarme O, Osvaldo Dias G, Peyrade D. Three-dimensional capillary force assembly: Fabrication of white light emitters. *Journal of Vacuum Science & Technology B* 2012; **30**: 06F203. [DOI: 10.1116/1.4764090]
- 49 Pinedo Rivera T, Lecarme O, Hartmann J, Rossitto E, Berton K, Peyrade D. Assisted convective-capillary force assembly of gold colloids in a microfluidic cell: Plasmonic properties of deterministic nanostructures. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* 2008; **26**: 2513–2519. [DOI: 10.1116/1.3021396]
- 50 Bacchin P, Leng J, Salmon J-B. Microfluidic Evaporation, Pervaporation, and Osmosis: From Passive Pumping to Solute Concentration. *Chem Rev* 2022; **122**: 6938–6985. [DOI: 10.1021/acs.chemrev.1c00459]
- 51 Demko MT, Cheng JC, Pisano AP. High-Resolution Direct Patterning of Gold Nanoparticles by the Microfluidic Molding Process. *Langmuir* 2010; **26**: 16710–16714. [DOI: 10.1021/la1022533]
- 52 Hamon C, Novikov S, Scarabelli L, Basabe-Desmonts L, Liz-Marzán LM. Hierarchical Self-Assembly of Gold Nanoparticles into Patterned Plasmonic Nanostructures. *ACS Nano* 2014; **8**: 10694–10703. [DOI: 10.1021/nn504407z]

- 53** Li H, Friend JR, Yeo LY. Microfluidic Colloidal Island Formation and Erasure Induced by Surface Acoustic Wave Radiation. *Phys Rev Lett* 2008; **101**: 084502. [DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.084502]
- 54** Sazan H, Piperno S, Layani M, Magdassi S, Shpaisman H. Directed assembly of nanoparticles into continuous microstructures by standing surface acoustic waves. *Journal of Colloid and Interface Science* 2019; **536**: 701–709. [DOI: 10.1016/j.jcis.2018.10.100]
- 55** Wang Y, Xu C, Liu J, Pan H, Li Y, Mei D. Acoustic-assisted 3D printing based on acoustofluidic microparticles patterning for conductive polymer composites fabrication. *Additive Manufacturing* 2022; **60**: 103247. [DOI: 10.1016/j.addma.2022.103247]
- 56** Pamme N. Magnetism and microfluidics. *Lab Chip* 2006; **6**: 24–38. [DOI: 10.1039/B513005K]
- 57** Lund-Olesen T, Dufva M, Hansen MF. Capture of DNA in microfluidic channel using magnetic beads: Increasing capture efficiency with integrated microfluidic mixer. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2007; **311**: 396–400. [DOI: 10.1016/j.jmmm.2006.10.1171]
- 58** Mirowski E, Moreland J, Zhang A, Russek SE, Donahue MJ. Manipulation and sorting of magnetic particles by a magnetic force microscope on a microfluidic magnetic trap platform. *Appl Phys Lett* 2005; **86**: 243901. [DOI: 10.1063/1.1947368]
- 59** Lee CS, Lee H, Westervelt RM. Microelectromagnets for the control of magnetic nanoparticles. *Appl Phys Lett* 2001; **79**: 3308–3310. [DOI: 10.1063/1.1419049]
- 60** Ramadan Q, Samper V, Poenar DP, Yu C. An integrated microfluidic platform for magnetic microbeads separation and confinement. *Biosensors and Bioelectronics* 2006; **21**: 1693–1702. [DOI: 10.1016/j.bios.2005.08.006]
- 61** Saliba A-E, Saias L, Psychari E, Minc N, Simon D, Bidard F-C, Mathiot C, Pierga J-Y, Fraissier V, Salamero J, Saada V, Farace F, Vielh P, Malaquin L, Viovy J-L. Microfluidic sorting and multimodal typing of cancer cells in self-assembled magnetic arrays. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 2010; **107**: 14524–14529. [DOI: 10.1073/pnas.1001515107]
- 62** Hunter RJ, Hunter RJ. *Foundations of Colloid Science*. Second Edition, Second Edition. Oxford, New York: Oxford University Press
- 63** Velev OD, Bhatt KH. On-chip micromanipulation and assembly of colloidal particles by electric fields. *Soft Matter* 2006; **2**: 738. [DOI: 10.1039/b605052b]
- 64** Liu W, Shao J, Jia Y, Tao Y, Ding Y, Jiang H, Ren Y. Trapping and chaining self-assembly of colloidal polystyrene particles over a floating electrode by using combined induced-charge electroosmosis and attractive dipole–dipole interactions. *Soft Matter* 2015; **11**: 8105–8112. [DOI: 10.1039/C5SM01063B]
- 65** Çetin B, Li D. Dielectrophoresis in microfluidics technology. *ELECTROPHORESIS* 2011; **32**: 2410–2427. [DOI: 10.1002/elps.201100167]

- 66 Zhang C, Khoshmanesh K, Mitchell A, Kalantar-zadeh K. Dielectrophoresis for manipulation of micro/nano particles in microfluidic systems. *Anal Bioanal Chem* 2010; **396**: 401–420. [DOI: 10.1007/s00216-009-2922-6]
- 67 Zhang H, Cadusch J, Kinnear C, James T, Roberts A, Mulvaney P. Direct Assembly of Large Area Nanoparticle Arrays. *ACS Nano* 2018; **12**: 7529–7537. [DOI: 10.1021/acsnano.8b02932]
- 68 Suehiro J, Zhou G, Imakiire H, Ding W, Hara M. Controlled fabrication of carbon nanotube NO<sub>2</sub> gas sensor using dielectrophoretic impedance measurement. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2005; **108**: 398–403. [DOI: 10.1016/j.snb.2004.09.048]
- 69 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. [DOI: 10.1002/1521-4095(200109)13:18<1395::AID-ADMA1395>3.0.CO;2-0]
- 70 Jacobs HO, Barry CR. Method and Apparatus for Depositing Charge and/or electrostatic and capillary forces. 2007; : 21.
- 71 Sessler GM. Electrets. 2nd enlarged edition. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Springer e-books
- 72 Maedler C, Graaf H. Local Charge Storage in Thin Silicon Oxide Films: Mechanisms and Possible Applications. *J Phys Chem C* 2013; **117**: 5358–5363. [DOI: 10.1021/jp308632n]
- 73 Xing X, Man Z, Bian J, Yin Y, Zhang W, Lu Z. High-resolution combinatorial patterning of functional nanoparticles. *Nat Commun* 2020; **11**: 6002. [DOI: 10.1038/s41467-020-19771-0]
- 74 Emmerich F, Thielemann C. Patterning of PMMA by gold-nanoparticle initiated localized decomposition. In: *2015 International Conference on Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale (3M-NANO)*. Changchun, China: IEEE, 2015: 294–297.
- 75 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. [DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b03519]
- 76 Platel R. Marqueurs photoluminescents à base de quantum dots pour l'anti-contrefaçon et la traçabilité combinées : de l'élaboration à l'intégration. <http://www.theses.fr>. 2021. Available from: <http://www.theses.fr/2021ISAT0006>
- 77 Fudouzi H, Kobayashi M, Shinya N. Assembly of Microsized Colloidal Particles on Electrostatic Regions Patterned through Ion Beam Irradiation. *Langmuir* 2002; **18**: 7648–7652. [DOI: 10.1021/la020072z]
- 78 Shahmoon A, Limon O, Girshevitz O, Fleger Y, Demir HV, Zalevsky Z. Tunable nano devices fabricated by controlled deposition of gold nanoparticles via focused ion beam. *Microelectronic Engineering* 2010; **87**: 1363–1366. [DOI: 10.1016/j.mee.2009.12.031]



- 79 Kolíbal M, Konečný M, Ligmajer F, Škoda D, Vystavěl T, Zlámál J, Varga P, Šikola T. Guided Assembly of Gold Colloidal Nanoparticles on Silicon Substrates Prepatterned by Charged Particle Beams. *ACS Nano* 2012; **6**: 10098–10106. [DOI: 10.1021/nn3038226]
- 80 Fudouzi H, Kobayashi M, Shinya N. Assembling 100 nm Scale Particles by an Electrostatic Potential Field. ; : 8.
- 81 Chi P-Y, Lin H-Y, Liu C-H, Chen C-D. Generation of nano-scaled DNA patterns through electro-beam induced charge trapping. *Nanotechnology* 2006; **17**: 4854–4858. [DOI: 10.1088/0957-4484/17/19/012]
- 82 Joo J, Moon S, Jacobson JM. Ultrafast patterning of nanoparticles by electrostatic lithography. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* 2006; **24**: 3205–3208. [DOI: 10.1116/1.2363407]
- 83 Onses MS, Pathak P, Liu C-C, Cerrina F, Nealey PF. Localization of Multiple DNA Sequences on Nanopatterns. *ACS Nano* 2011; **5**: 7899–7909. [DOI: 10.1021/nn2021277]
- 84 Sebastián-Vicente C, Remacha-Sanz P, Elizechea-López E, García-Cabañes Á, Carrascosa M. Combinatorial nanoparticle patterns assembled by photovoltaic optoelectronic tweezers. *Appl Phys Lett* 2022; **121**: 121104. [DOI: 10.1063/5.0098784]
- 85 Sebastián-Vicente C, García-Cabañes A, Carrascosa M. Transfer of Photovoltaic Surface Charge Patterns to Passive Dielectric Substrates via Direct Contact with LiNbO<sub>3</sub>:Fe Ferroelectric Stamps. In: *2022 IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics (ISAF)*.2022: 1–3.
- 86 Burgos H, Jubera M, Villarroel J, García-Cabañes A, Agulló-López F, Carrascosa M. Role of particle anisotropy and deposition method on the patterning of nano-objects by the photovoltaic effect in LiNbO<sub>3</sub>. *Optical Materials* 2013; **35**: 1700–1705. [DOI: 10.1016/j.optmat.2013.04.035]
- 87 Puerto A, Méndez A, Arizmendi L, García-Cabañes A, Carrascosa M. Optoelectronic Manipulation, Trapping, Splitting, and Merging of Water Droplets and Aqueous Biodroplets Based on the Bulk Photovoltaic Effect. *Phys Rev Appl* 2020; **14**: 024046. [DOI: 10.1103/PhysRevApplied.14.024046]
- 88 Elvira I, Puerto A, Mínguez-Vega G, Rodríguez-Palomo A, Gómez-Tornero A, García-Cabañes A, Carrascosa M. Micro-patterns of gold nanoparticles assembled by photovoltaic optoelectronic tweezers: application to plasmonic fluorescence enhancement. *Opt Express, OE* 2022; **30**: 41541–41553. [DOI: 10.1364/OE.471928]
- 89 Miccio L, Marchesano V, Mugnano M, Grilli S, Ferraro P. Light induced DEP for immobilizing and orienting Escherichia coli bacteria. *Optics and Lasers in Engineering* 2016; **76**: 34–39. [DOI: 10.1016/j.optlaseng.2015.03.025]
- 90 Zhang X, Wang J, Tang B, Tan X, Rupp RA, Pan L, Kong Y, Sun Q, Xu J. Optical trapping and manipulation of metallic micro/nanoparticles via photorefractive crystals. *Opt Express, OE* 2009; **17**: 9981–9988. [DOI: 10.1364/OE.17.009981]

- 91** Eggert HA, Kuhnert FY, Buse K, Adleman JR, Psaltis D. Trapping of dielectric particles with light-induced space-charge fields. *Appl Phys Lett* 2007; **90**: 241909. [DOI: 10.1063/1.2748089]
- 92** Jacobs HO, Whitesides GM. Submicrometer Patterning of Charge in Thin-Film Electrets. *Science, New Series* 2001; **291**: 1763–1766.
- 93** Chen Y. Nanofabrication by electron beam lithography and its applications: A review. *Microelectronic Engineering* 2015; **135**: 57–72. [DOI: 10.1016/j.mee.2015.02.042]
- 94** Ressler L, Palleau E. Method of topographical and electrical nanostructuring of a thin film of electret polymer and thin film of electret polymer obtained. 2013. Available from: <https://patents.google.com/patent/US20130106201A1/en>
- 95** Ressler L, Palleau E, Behar S. Electrical nano-imprint lithography. *Nanotechnology* 2012; **23**: 255302. [DOI: 10.1088/0957-4484/23/25/255302]
- 96** Diaz R, Palleau E, Poirot D, Sangeetha NM, Ressler L. High-throughput fabrication of anti-counterfeiting colloid-based photoluminescent microtags using electrical nanoimprint lithography. *Nanotechnology* 2014; **25**: 345302. [DOI: 10.1088/0957-4484/25/34/345302]
- 97** Diaz AF, Felix-Navarro RM. A semi-quantitative tribo-electric series for polymeric materials: the influence of chemical structure and properties. *Journal of Electrostatics* 2004; **62**: 277–290. [DOI: 10.1016/j.elstat.2004.05.005]
- 98** McCarty LS, Whitesides GM. Electrostatic Charging Due to Separation of Ions at Interfaces: Contact Electrification of Ionic Electrets. *Angew Chem Int Ed* 2008; **47**: 2188–2207. [DOI: 10.1002/anie.200701812]
- 99** Wang ZL, Wang AC. On the origin of contact-electrification. *Materials Today* 2019; **30**: 34–51. [DOI: 10.1016/j.mattod.2019.05.016]
- 100** Sotthwes K, Gardeniers HJGE, Desmet G, Jimidar ISM. Triboelectric Charging of Particles, an Ongoing Matter: From the Early Onset of Planet Formation to Assembling Crystals. *ACS Omega* 2022; **7**: 41828–41839. [DOI: 10.1021/acsomega.2c05629]
- 101** Pan S, Zhang Z. Fundamental theories and basic principles of triboelectric effect: A review. *Friction* 2019; **7**: 2–17. [DOI: 10.1007/s40544-018-0217-7]
- 102** Lacks DJ, Shinbrot T. Long-standing and unresolved issues in triboelectric charging. *Nat Rev Chem* 2019; **3**: 465–476. [DOI: 10.1038/s41570-019-0115-1]
- 103** Cole JJ, Barry CR, Knuesel RJ, Wang X, Jacobs HO. Nanocontact Electrification: Patterned Surface Charges Affecting Adhesion, Transfer, and Printing. *Langmuir* 2011; **27**: 7321–7329. [DOI: 10.1021/la200773x]
- 104** Ma X, Zhao D, Xue M, Wang H, Cao T. Selective Discharge of Electrostatic Charges on Electrets Using a Patterned Hydrogel Stamp. *Angewandte Chemie* 2010; **122**: 5669–5672. [DOI: 10.1002/ange.201000766]

- 105** Zhao D, Duan L, Xue M, Ni W, Cao T. Patterning of Electrostatic Charge on Electrets Using Hot Microcontact Printing. *Angew Chem Int Ed* 2009; **48**: 6699–6703. [DOI: 10.1002/anie.200902627]
- 106** Hui M, Haoge C, Winlei M, Sen W, Zhuqing Z, Yuqiao C, Ruoqi C, Winyue Z, Yonglin H, Yapei W, Yan L, Wusheng W, Rui L, Ning M, Mianqi X. Light-Induced Electrostatic Lithography: Selective Discharge of Electrets by Utilizing Photothermal Conversion of Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene. *J Mater Chem A* (e-pub ahead of print 2020; doi:10.1039/D0TA06094A).
- 107** Turnhout J van. Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets. *Polym J* 1971; **2**: 173–191. [DOI: 10.1295/polymj.2.173]
- 108** Rega R, Gennari O, Mecozzi L, Pagliarulo V, Mugnano M, Oleandro E, Nazzaro F, Ferraro P, Grilli S. Pyro-Electrification of Freestanding Polymer Sheets: A New Tool for Cation-Free Manipulation of Cell Adhesion in vitro. *Front Chem* 2019; **7**: 429. [DOI: 10.3389/fchem.2019.00429]
- 109** Moutet P, Deram P, Sangeetha NM, Ressler L. Dynamics of Dielectrophoretic-Force-Directed Assembly of NaYF<sub>4</sub> Colloidal Nanocrystals into Tunable Multilayered Micropatterns. *J Phys Chem Lett* 2014; **5**: 2988–2993. [DOI: 10.1021/jz501393v]
- 110** Platel R, Vaure L, Palleau E, Raffy S, Guérin F, Lagarde D, Cours R, Marcelot C, Warot-Fonrose B, Nayral C, Delpech F, Ressler L. Synthesis of hybrid colloidal nanoparticles for a generic approach to 3D electrostatic directed assembly: Application to anti-counterfeiting. *Journal of Colloid and Interface Science* 2021; **582**: 1243–1250. [DOI: 10.1016/j.jcis.2020.08.098]
- 111** Palleau E, Sangeetha NM, Ressler L. Quantification of the electrostatic forces involved in the directed assembly of colloidal nanoparticles by AFM nanoxerography. *Nanotechnology* 2011; **22**: 325603. [DOI: 10.1088/0957-4484/22/32/325603]
- 112** 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. [DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b00299]
- 113** Beija M, Palleau E, Sistach S, Zhao X, Ressler L, Mingotaud C, Destarac M, Marty J-D. Control of the catalytic properties and directed assembly on surfaces of MADIX/RAFT polymer-coated gold nanoparticles by tuning polymeric shell charge. *J Mater Chem* 2010; **20**: 9433. [DOI: 10.1039/c0jm01781g]
- 114** Teulon L. Nouvelles approches pour l'assemblage électrostatique de particules colloïdales par nanoxérogaphie : du procédé aux applications. 2018. Available from: <http://www.theses.fr/2018ISAT0044>
- 115** Man Z, Bian J, Xing X, Lu Z, Zhang W. Unexpected Coulomb Interactions in Nonpolar Solvent for Highly Efficient Nanoxerography of Perovskite Quantum Dots. *J Phys Chem Lett* 2021; **12**: 59–64. [DOI: 10.1021/acs.jpcllett.0c03374]
- 116** Zhang H, Xing X, Zhu J, Chen T, Zhang Y, Zhang W, Lu Z. Arbitrary Gold Nanoparticle Arrays Fabricated through AFM Nanoxerography and Interfacial Seeded Growth. *ACS Appl Mater Interfaces* 2019; **11**: 38347–38352. [DOI: 10.1021/acsami.9b13899]

- 117** Lin C-L, Liao L-J. Preparation of micropatterned polyaniline thin films with enhanced electrochromic properties by electrostatic field-assisted potentiostatic deposition. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2016; **145**: 54–60. [DOI: 10.1016/j.solmat.2015.07.035]
- 118** Palleau E, Sangeetha NM, 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. [DOI: 10.1021/nn2011893]
- 119** Moutet P, Sangeetha NM, Ressier L, Vilar-Vidal N, Comesaña-Hermo M, Ravaine S, Vallée RAL, Gabudean AM, Astilean S, Farcau C. Surface-enhanced spectroscopy on plasmonic oligomers assembled by AFM nanoxerography. *Nanoscale* 2015; **7**: 2009–2022. [DOI: 10.1039/C4NR05092D]
- 120** Lemonier S, Moutet P, Moussa W, Destarac M, Ressier L, Marty J-D. Stimuli-responsive gold nanohybrids: chemical synthesis and electrostatic directed assembly on surfaces by AFM nanoxerography. *Gold Bull* 2013; **46**: 267–274. [DOI: 10.1007/s13404-013-0114-9]
- 121** 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* 2014; **6**: 21230–21236. [DOI: 10.1021/am506241n]
- 122** Poirot D, Platel R, Alnasser T, Guerin F, Palleau E, Ressier L. Smartphone-Identifiable Photoluminescent Nanoparticle-Based Multilevel Secured Tags by Electrical Microcontact Printing. *ACS Appl Nano Mater* 2018; **1**: 5936–5943. [DOI: 10.1021/acsnm.8b01634]
- 123** Teulon L, Hallez Y, Raffy S, Guerin F, Palleau E, Ressier L. Electrostatic Directed Assembly of Colloidal Microparticles Assisted by Convective Flow. *J Phys Chem C* 2019; **123**: 783–790. [DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b08981]
- 124** Wu Y, Xu J, Liu X. Controlled patterning of upconversion nanocrystals through capillary force. *Journal of Rare Earths* 2020; **38**: 546–551. [DOI: 10.1016/j.jre.2020.01.015]
- 125** Moutet P. Assemblage dirigé de nanoparticules colloïdales par nanoxérographie: développement et application à la réalisation de marquages sécurisés. ; : 210.
- 126** Rega R, Muñoz Martínez JF, Pagliarulo V, Longo A, Palomba M, Carotenuto G, Ferraro P, Grilli S. Rapid Formation of Self-Supporting Polydimethylsiloxane Sheets with Periodic Clusters of Embedded Nickel Nanoparticles. *Advanced Materials Interfaces* 2021; **8**: 2002216. [DOI: 10.1002/admi.202002216]
- 127** Sangeetha NM, 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. [DOI: 10.1039/c3nr02734a]
- 128** Humbert M, Hallez Y, Larrey V, Fournel F, Palleau E, Paillard V, Cuche A, Ressier L. Versatile, rapid and robust nano-positioning of single-photon emitters by AFM-nanoxerography. *Nanotechnology* 2022; **33**: 215301. [DOI: 10.1088/1361-6528/ac50f1]

- 129** Grilli S, Ferraro P. Dielectrophoretic trapping of suspended particles by selective pyroelectric effect in lithium niobate crystals. *Appl Phys Lett* 2008; **92**: 232902. [DOI: 10.1063/1.2943319]
- 130** Barry CR, Gu J, Jacobs HO. Charging Process and Coulomb-Force-Directed Printing of Nanoparticles with Sub-100-nm Lateral Resolution. *Nano Lett* 2005; **5**: 2078–2084. [DOI: 10.1021/nl0511972]
- 131** Shu Y, Lin X, Qin H, Hu Z, Jin Y, Peng X. Quantum Dots for Display Applications. *Angewandte Chemie* 2020; **132**: 22496–22507. [DOI: 10.1002/ange.202004857]
- 132** Palleau E, Ressler L. Combinatorial Particle Patterning by Nanoxerography. *Adv Funct Mater* 2018; **28**: 1801075. [DOI: 10.1002/adfm.201801075]
- 133** Rzigalinski BA, Strobl JS. Cadmium-containing nanoparticles: Perspectives on pharmacology and toxicology of quantum dots. *Toxicology and Applied Pharmacology* 2009; **238**: 280–288. [DOI: 10.1016/j.taap.2009.04.010]
- 134** Chen O, Zhao J, Chauhan VP, Cui J, Wong C, Harris DK, Wei H, Han H-S, Fukumura D, Jain RK, Bawendi MG. Compact high-quality CdSe–CdS core–shell nanocrystals with narrow emission linewidths and suppressed blinking. *Nature Mater* 2013; **12**: 445–451. [DOI: 10.1038/nmat3539]
- 135** Shu Y, Lin X, Qin H, Hu Z, Jin Y, Peng X. Quantum Dots for Display Applications. *Angewandte Chemie* 2020; **132**: 22496–22507. [DOI: 10.1002/ange.202004857]
- 136** Kauffer F-A. Synthèse, stabilité et toxicité de quantum dots à coeur CdSe.
- 137** TEXTE consolidé: 32011L0065 — FR — 11.12.2017. Available from: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/HTML/?uri=CELEX%3A02011L0065-20171211>
- 138** Jalali HB, Sadeghi S, Dogru Yuksel IB, Onal A, Nizamoglu S. Past, present and future of indium phosphide quantum dots. *Nano Res* 2022; **15**: 4468–4489. [DOI: 10.1007/s12274-021-4038-z]
- 139** Wang H-C, Bao Z, Tsai H-Y, Tang A-C, Liu R-S. Perovskite Quantum Dots and Their Application in Light-Emitting Diodes. *Small* 2018; **14**: 1702433. [DOI: 10.1002/sml.201702433]
- 140** Ying Lim S, Shen W, Gao Z. Carbon quantum dots and their applications. *Chemical Society Reviews* 2015; **44**: 362–381. [DOI: 10.1039/C4CS00269E]
- 141** Won Y-H, Cho O, Kim T, Chung D-Y, Kim T, Chung H, Jang H, Lee J, Kim D, Jang E. Highly efficient and stable InP/ZnSe/ZnS quantum dot light-emitting diodes. *Nature* 2019; **575**: 634–638. [DOI: 10.1038/s41586-019-1771-5]
- 142** Semeniuk M, Yi Z, Poursorkhabi V, Tjong J, Jaffer S, Lu Z-H, Sain M. Future Perspectives and Review on Organic Carbon Dots in Electronic Applications. *ACS Nano* 2019; **13**: 6224–6255. [DOI: 10.1021/acsnano.9b00688]
- 143** Zhu S, Meng Q, Wang L, Zhang J, Song Y, Jin H, Zhang K, Sun H, Wang H, Yang B. Highly Photoluminescent Carbon Dots for Multicolor Patterning, Sensors, and Bioimaging.

*Angewandte Chemie International Edition* 2013; **52**: 3953–3957. [DOI: 10.1002/anie.201300519]

- 144** Yuan F, Yuan T, Sui L, Wang Z, Xi Z, Li Y, Li X, Fan L, Tan Z, Chen A, Jin M, Yang S. Engineering triangular carbon quantum dots with unprecedented narrow bandwidth emission for multicolored LEDs. *Nat Commun* 2018; **9**: 2249. [DOI: 10.1038/s41467-018-04635-5]



# Chapitre 2

---

## Techniques expérimentales mises en œuvre

<b>I - ASSEMBLAGE DIRIGE PAR NANOXEROGRAPHIE .....</b>	<b>68</b>
<i>I.1 - Injection de charges électrostatiques.....</i>	68
I.1.1 - Choix du PMMA comme matériau électret.....	68
I.1.2 - Injection de charges par Microscopie à Force Atomique (AFM).....	71
I.1.3 - Injection de charges par micro-contact printing électrique (e- $\mu$ CP).....	72
I.1.3.a - Procédé .....	72
I.1.3.b - Timbres microstructurés .....	74
I.1.4 - Caractérisation des motifs chargés par AM-KFM.....	75
<i>I.2 - Développement par voie microfluidique .....</i>	79
I.2.1 - Puce microfluidique élaborée.....	79
I.2.1.a - Concept.....	79
I.2.1.b - Fabrication du capot de la puce microfluidique.....	81
I.2.2 - Banc microfluidique par aspiration capillaire .....	82
I.2.3 - Banc microfluidique pour co-écoulement .....	84
<b>II - CARACTERISATIONS <i>EX SITU</i> DES ASSEMBLAGES REALISES .....</b>	<b>86</b>
<i>II.1 - Caractérisation topographique .....</i>	86
II.1.1 - Microscopie à Force Atomique (AFM) en mode « <i>tapping</i> ».....	86
II.1.2 - Microscopie Électronique à Balayage (MEB) .....	87
<i>II.2 - Caractérisations optiques.....</i>	88
II.2.1 - Cartographie de photoluminescence .....	88
II.2.2 - Cartographie hyperspectrale .....	88
II.2.3 - Cartographie de durée de vie .....	90
<b>III - CONCLUSION .....</b>	<b>91</b>



Ce chapitre détaille les techniques, choix expérimentaux et protocoles mis en œuvre dans ces travaux de thèse pour réaliser l'assemblage dirigé de nanoplaquettes photoluminescentes par nanoxérographie et leur caractérisation.

## I - Assemblage dirigé par nanoxérographie

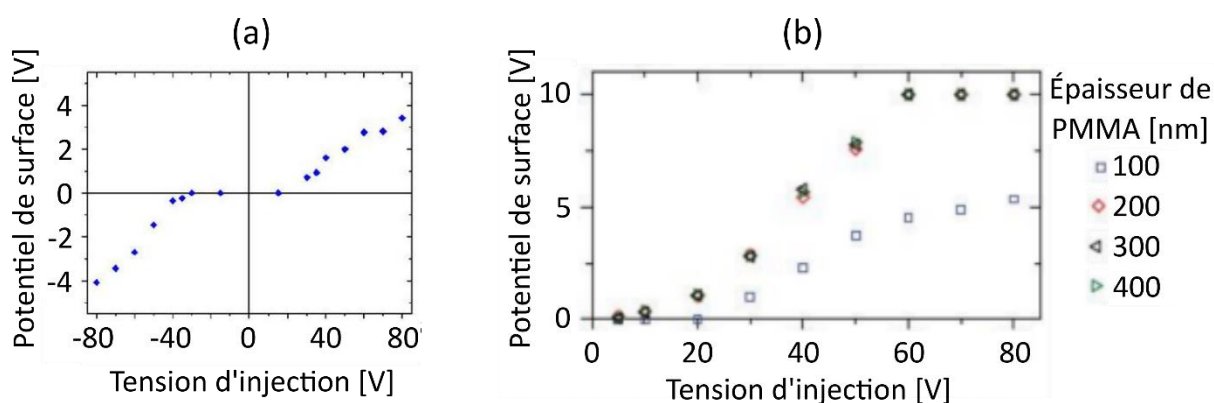
### I.1 - Injection de charges électrostatiques

#### I.1.1 - Choix du PMMA comme électret

Le PolyMéthAcrylate de Méthyle (PMMA) a été choisi comme électret pour ses excellentes propriétés de rétention de charges et sa facilité de mise en œuvre (couches minces obtenues par simple dépôt par *spin coating*).<sup>[1]</sup> C'est le matériau le plus communément utilisé dans la littérature en nanoxérographie et il a été très largement étudié précédemment dans notre équipe *Nanotech*.<sup>[2]</sup>

Les principaux résultats d'injection de charges sur ce matériau, obtenus précédemment dans l'équipe, qui justifient les conditions expérimentales retenues dans le cadre de ce travail et qui sont nécessaires à la compréhension des phénomènes observés par la suite, sont rappelés ci-dessous. L'ensemble de ces résultats a été obtenu sur des couches de PMMA déposées sur un substrat de silicium fortement dopé ( $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) jouant le rôle de contre-électrode.

La Figure II.1 (a) présente l'évolution du potentiel de surface de lignes de charges de  $5 \mu\text{m}$  de long, mesuré par Microscopie à Force Kelvin en Modulation d'Amplitude (AM-KFM) en fonction de l'amplitude et de la polarité des impulsions de tension (de  $-80 \text{ V}$  à  $+80 \text{ V}$ ) appliquées lors d'une injection par Microscopie à Force Atomique (AFM) (cf. chapitre 1 - II.1.1). Dans le cas présenté, les motifs en forme de lignes ont été générés dans une couche de PMMA de  $100 \text{ nm}$  d'épaisseur. La Figure II.1 (b) montre les mêmes paramètres sur la gamme  $0$  à  $+80 \text{ V}$  pour des motifs plus gros, sous forme de carrés de  $10 \mu\text{m}$  de côté, pour différentes épaisseurs de PMMA de  $100 \text{ nm}$  à  $400 \text{ nm}$ .

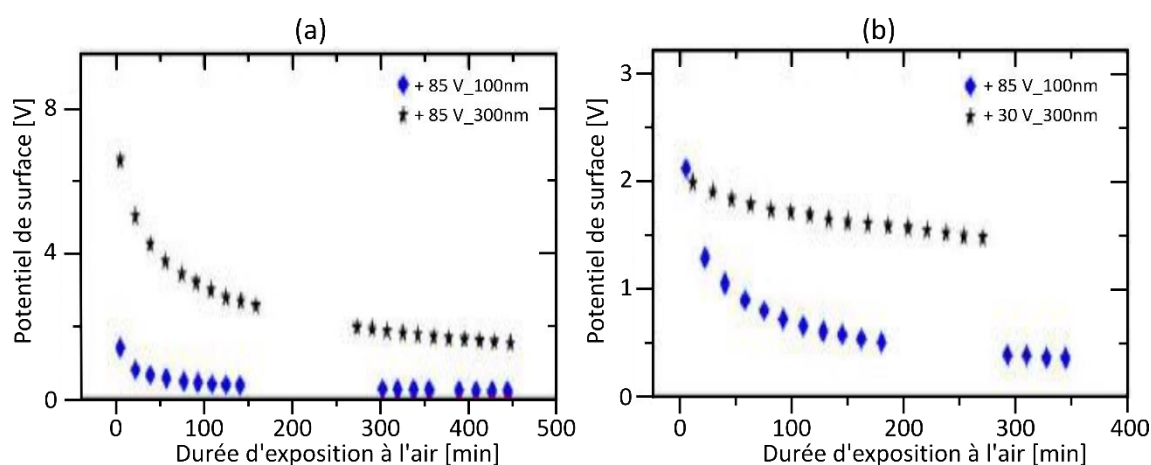


**Figure II.1** (a) Évolution du potentiel de surface mesuré par AM-KFM de lignes de  $5 \mu\text{m}$  de long obtenues par injection de charges par AFM dans une couche mince de  $100 \text{ nm}$  de PMMA en fonction de la tension d'injection. (b) Évolution du potentiel de surface mesuré par AM-KFM de carrés de  $10 \mu\text{m}$  obtenus par injection de charges par AFM dans des couches de PMMA d'épaisseurs différentes en fonction de la tension d'injection. Adaptée de<sup>[3,4]</sup>

Ces résultats révèlent qu'il existe une tension seuil qui évolue légèrement en fonction de l'épaisseur de PMMA ( $|20|$  V pour 100 nm de PMMA) et qu'il est nécessaire de dépasser pour que l'injection de charges soit effective. Les charges injectées par AFM sont des homocharges (du même signe que la pointe AFM polarisée) confirmant un mécanisme prépondérant de chargement par injection de charges plutôt que par polarisation. [5] Ces charges d'origine électronique et/ou ionique [6] sont piégées à la fois dans le volume et en surface. [7] (cf. II.4) Notons que de nombreux travaux se sont intéressés à l'origine du mécanisme d'injection de charges dans un électret sans pour autant pouvoir statuer définitivement. [8]

Au-delà de ce seuil de tension, le potentiel de surface des motifs (et donc la quantité de charges injectées) augmente avec la tension d'injection (en valeur absolue). Nous remarquons également que les potentiels de surface atteignables sont plus importants pour des motifs de surface plus grande (carrés vs lignes). Enfin, l'augmentation de l'épaisseur de PMMA permet d'atteindre de plus forts potentiels de surface pour une amplitude de tension donnée (gain d'un facteur 2.5 pour une tension d'injection de 50 V en passant de 100 nm à 400 nm de PMMA par exemple). Ainsi, pour des couches supérieures à 200 nm et des tensions d'injection supérieures à 60 V, les potentiels de surface des motifs relevés par AM-KFM s'avèrent supérieurs à la valeur maximale mesurable de 10 V (et saturent donc à cette valeur limite). [4] (cf. II.3.2.2).

La Figure II.2 rend compte de l'évolution temporelle à l'air ambiant du potentiel de surface mesuré par AM-KFM de motifs de charges carrés injectés par AFM pour deux épaisseurs de PMMA (100 et 300 nm) et différentes tensions d'injection (+30 et +85 V). Il apparaît que le potentiel de surface décroît rapidement sur les deux premières heures après injection. En effet, pour 100 nm d'épaisseur de couche de PMMA (resp. 300 nm) on constate une perte de 70 % (resp. 46 %) du potentiel initial. Une partie significative ( $\sim 30\%$  du potentiel de surface initial) des charges est rémanente sur plusieurs heures et même mois. [9] Plus la tension d'injection est élevée, plus la cinétique initiale de pertes de charges est rapide. Enfin, plus l'épaisseur de PMMA est importante, plus la perte de charges est lente et la quantité de charges conservée à temps long est grande.



**Figure II.2** Évolution du potentiel de surface de motifs carrés de 2 µm obtenus par injection par AFM en fonction de leur durée d'exposition à l'air pour différentes épaisseurs de films de PMMA sous (a) une même consigne de tension et (b) des consignes de tension conduisant à des potentiels de surface initiaux équivalents. L'incertitude de la mesure de potentiel de surface est de 50 mV. Adaptée de [3]

Les travaux réalisés sur l'injection de charges par micro-contact printing électrique (e- $\mu$ CP) aboutissent globalement à des tendances similaires à celles obtenues par injection de charges par AFM. On note cependant deux différences principales dans le cas de l'e- $\mu$ CP : une rétention de charges plus élevée et des potentiels de surface plus importants atteints avec des tensions continues  $< 40V$ . Cela sous-entend que les mécanismes d'injection et de piégeage des charges diffèrent de ceux mis en jeu dans le cas d'une injection par AFM.

Concernant l'injection de charges par AFM, l'une des hypothèses avancées par Makasheva *et al.* <sup>[10]</sup> est que le mécanisme majoritaire proviendrait de l'émission d'électrons due au très fort champ électrique généré par l'apex nanométrique de la pointe AFM polarisée à une distance nanométrique de la surface de l'électret. Un champ électrique suffisamment important est nécessaire afin de permettre l'émission d'électrons, cela pourrait expliquer le seuil de tension d'injection relevé dans la Figure II.1.

Concernant l'injection de charges par e- $\mu$ CP, le système timbre/PMMA/substrat se comporte comme un condensateur dont le film de PMMA serait l'isolant. Le PMMA est en charge permanente lorsque des tensions continues sont utilisées. La géométrie du timbre implique que l'intensité du champ électrique est plus limitée comparée à une pointe l'AFM. Ainsi l'application d'une tension continue permet de charger l'électret sans conduire à son claquage.

Sur la base des résultats précédents, nous avons décidé dans ces travaux de réaliser les injections de charges en utilisant les conditions suivantes :

- des couches minces de 200 nm de PMMA, suffisamment épaisses pour atteindre facilement des potentiels de surfaces de plusieurs volts
- des amplitudes de tension supérieures à 30 V
- un temps minimal entre la phase d'injection et celle de développement afin de limiter la perte de charges. Ce temps sera typiquement d'une dizaine de minutes.

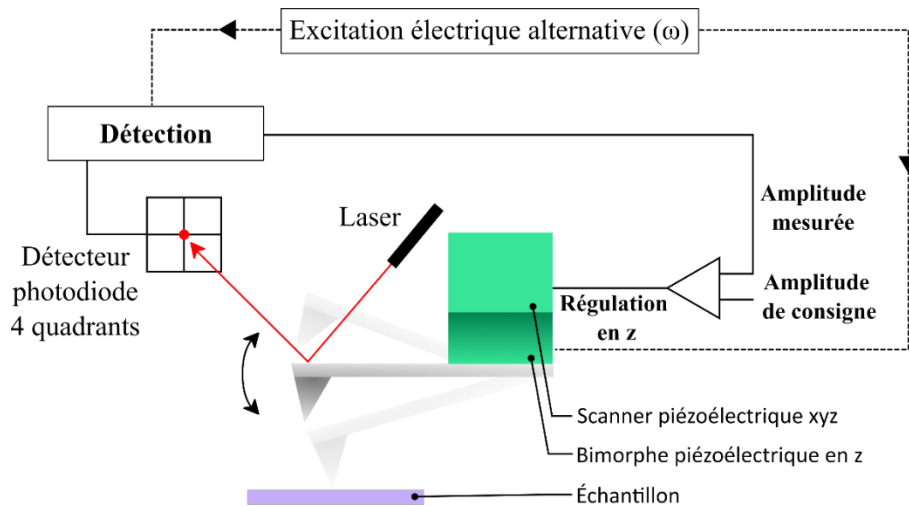
Afin de pouvoir réaliser des observations optiques *in situ* par transmission de l'assemblage dirigé de nanoplaquettes en puce microfluidique (définies par la suite), les couches minces de PMMA ont été systématiquement déposées non pas sur des substrats opaques de silicium fortement dopé usuellement utilisés en nanoxérographie mais sur des substrats de verre de 1.1 mm d'épaisseur recouverts d'une couche mince de 370 nm d'ITO fournis par la société Solems. Ces substrats ont été sélectionnés car ils présentent une bonne transparence optique (transmission optique de  $\sim 85\%$ ) dans le visible tout en ayant une conductivité électrique satisfaisante ( $4.9 \times 10^5 - 7.4 \times 10^5 \text{ S.m}^{-1}$ ) pour jouer le rôle de contre-électrode dans l'injection de charges. Leur faible rugosité ( $R_a : 5 \text{ nm}$ , déterminée par AFM sur une surface de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ) est par ailleurs un élément clé pour garantir un assemblage compact des nanoplaquettes. Les mêmes tendances d'injection et de rétention de charges que celles reportées précédemment avec le silicium ont été observées avec ces substrats.

Les paragraphes suivants présentent les deux types d'injection de charges complémentaires utilisés dans cette thèse : l'injection par la pointe polarisée d'un Microscope à Force Atomique (AFM) et l'injection par micro-contact printing électrique (e- $\mu$ CP).

## I.1.2 - Injection de charges par Microscopie à Force Atomique (AFM)

L'injection de charges par la pointe polarisée d'un Microscopie à Force Atomique (AFM) a été l'une des deux techniques d'injection employées dans cette thèse. Elle a été réalisée sur la base du mode topographique « tapping » (ou mode « contact intermittent ») de façon à pouvoir aisément basculer dans le mode électrique AM-KFM permettant de caractériser les motifs de charge élaborés.

Le principe de fonctionnement de l'AFM en mode « tapping » est schématisé sur la Figure II.3. Dans le cas de l'AFM utilisé dans ces travaux (modèle ICON de chez Bruker), une sonde balaie la surface de l'échantillon fixe, grâce à un scanner piézoélectrique en x, y. Cette sonde AFM est constituée d'une pointe avec un apex d'une dizaine de nanomètres à l'extrémité d'un bras de levier micrométrique. Une excitation mécaniquement réalisée par un bimorphe piézoélectrique provoque une oscillation du bras de levier selon l'axe z à une pulsation  $\omega$  proche de sa pulsation de résonance  $\omega_0$ . Son amplitude d'oscillation est mesurée optiquement par le biais de la réflexion d'un faisceau laser sur l'extrémité du bras de levier détectée sur un photodétecteur à 4 quadrants. Celle-ci est comparée à une amplitude d'oscillation de consigne (*setpoint*) fixée par l'utilisateur. Une boucle de rétroaction asservissant le scanner piézoélectrique selon l'axe z permet d'ajuster la distance pointe-échantillon afin de maintenir l'amplitude d'oscillation de la sonde AFM à la valeur de consigne. Ces ajustements de position en z sont enregistrés à chaque point (x, y) de la surface de l'échantillon et permettent de reconstituer une image topographique en 3D de la surface.



**Figure II.3** Représentation schématique du principe de fonctionnement du mode "tapping" d'un AFM type Icon® de Bruker.

Les injections de charges ont été réalisées sur cet AFM en polarisant une pointe (ARROW NCR de chez Nanoworld) en silicium fortement dopé  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  avec un générateur de pulses de tension extérieur. Des pulses positifs et/ou négatifs de 1 ms à 50 Hz et d'amplitude ajustable entre 30 V et 80 V ont été utilisés. Un script développé en interne a permis de contrôler la polarisation de la pointe ainsi que ses déplacements sur la surface de la couche de PMMA afin de reproduire un motif 2D de géométrie définie préalablement. Pendant l'injection, la

pointe réalise des déplacements sous la forme de vecteurs à une vitesse moyenne de  $10 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Une réduction de 80% de l'amplitude consignée utilisée en topographie a été systématiquement imposée de façon à garantir une injection optimale et reproductible. [7] (cf. § II.2.3.2.c) Les travaux précédemment réalisés dans l'équipe ont démontré que l'ensemble de ces conditions d'injection permettaient de ne pas détériorer topographiquement le PMMA comme cela est le cas en nanostructuration électrostatique [11] et de se prémunir des phénomènes de claquage [12] exacerbés par « effet de pointe ». [5]

Notons que l'utilisation d'un AFM de type ICON est particulièrement adaptée à cette application car son système de *close loop* efficace permet de réaliser des injections des motifs de géométrie très complexe sans dérive en x, y du scanner piézoélectrique, sur des échantillons de grande surface (soit une surface maximale équivalente à celle d'un *wafer* 6 pouces).

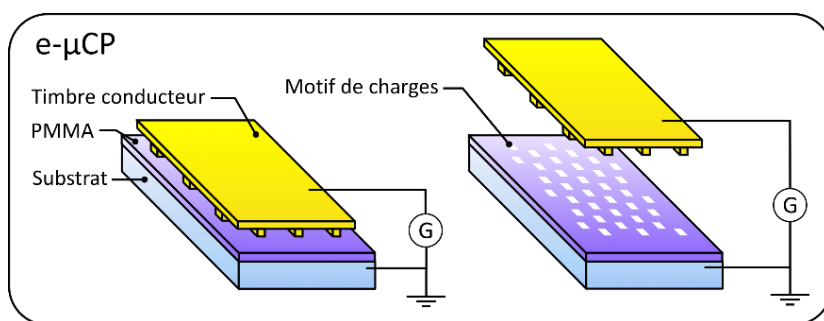
Cette méthode d'injection de charges par AFM présente de multiples avantages. Elle est extrêmement flexible car elle permet de réaliser des motifs chargés de géométrie complexe, de faire varier la quantité de charges et/ou changer la polarité des charges injectées au sein d'un même motif ou d'un motif à l'autre. Elle est donc particulièrement adaptée pour réaliser des études rapides sur un même échantillon dans différentes conditions d'injection ou pour faire du prototypage rapide. Il est par ailleurs possible de caractériser les motifs de charges réalisés directement après injection sans avoir à changer d'instrument grâce à des cartographies de potentiel de surface par AM-KFM, mode électrique dérivé de l'AFM (cf. détails section I.4).

L'injection de charges par AFM étant séquentielle, elle conduit néanmoins à des temps d'injection élevés si des motifs pleins de grande taille sont réalisés ou si le nombre de motifs est important. À titre d'exemple, 3 rectangles pleins de  $30 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$  requièrent 18 minutes d'injection environ. Enfin, la taille maximale des motifs réalisable en une fois est limitée à  $90 \mu\text{m} \times 90 \mu\text{m}$ , correspondant à la course des scanners piézoélectriques en x,y de l'AFM.

### I.1.3 - Injection de charges par micro-contact printing électrique (e- $\mu$ CP)

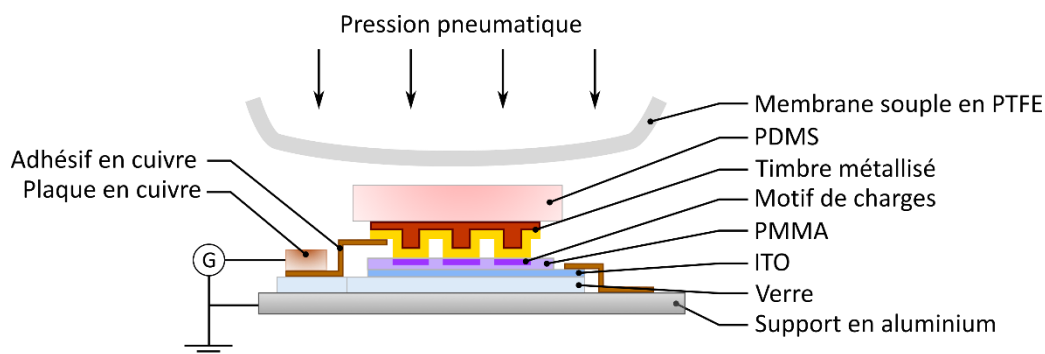
#### I.1.3.a - Procédé

Depuis plusieurs années, l'équipe *Nanotech* a développé une technique d'injection alternative à l'AFM lorsqu'il s'agit de réaliser rapidement des réseaux de motifs micrométriques chargés, de même polarité, sur des surfaces supérieures à  $90 \mu\text{m} \times 90 \mu\text{m}$ . Il s'agit du e- $\mu$ CP, une méthode dérivée du *microcontact printing* [13] (ou microtamponnage) où un timbre souple conducteur micro/nanostructuré avec les motifs d'intérêt est polarisé électriquement et mis en contact avec la surface électret pour générer des motifs chargés. [14] La Figure II.4 illustre cette méthode d'injection complémentaire dans notre cas de figure.



**Figure II.4** Représentation schématique de l'injection de charges par e- $\mu$ CP.

Dans le cadre de ces travaux, les injections de charges par e- $\mu$ CP ont été réalisées sur un bâti commercial de nano-impression thermique et UV, le modèle *Compact Nanoimprint Tool* (CNI) de la société *NIL Technology* (NILT). Ce dernier a été modifié à notre demande par le fabricant pour avoir des contacts/accès électriques intégrés à la fois à l'intérieur et à l'extérieur du bâti afin de permettre la polarisation du timbre par un générateur de tension extérieur. Le montage expérimental de e- $\mu$ CP mis en œuvre est représenté schématiquement par la Figure II.5. Le timbre microstructuré métallisé est préalablement positionné sur l'échantillon constitué d'une couche de PMMA déposée sur un substrat verre/ITO. Une pression pneumatique de 4 bars est appliquée sur le timbre par l'intermédiaire d'une membrane souple en PTFE. Un espaceur de PolyDiMéthylSiloxane (PDMS) réticulé, placé entre le timbre et la membrane souple permet de répartir davantage la pression exercée sur le timbre. Celle-ci est suffisamment importante pour que l'ensemble du timbre ait un contact homogène avec la surface de l'échantillon tout en évitant une détérioration mécanique de la surface de PMMA.



**Figure II.5** Représentation schématique du montage expérimental de e- $\mu$ CP

Le timbre métallisé est polarisé via un générateur de tension continue externe. Une tension de consigne est imposée en fixant une intensité de courant limite à ne pas dépasser (*compliance* en anglais). La compliance a été fixée à 100 mA afin de protéger le générateur électrique et se prémunir d'éventuels claquages de la couche métallique du timbre et/ou du PMMA. De manière générale, l'ordre de grandeur de l'intensité du courant relevée au cours de l'injection est de  $10^{-2}$  mA pour une tension comprise entre +5 et +40 V. Contrairement à l'AFM, la tension appliquée n'est pas pulsée mais continue. Nous avons travaillé principalement à une tension de +20 V, qui assure une répétabilité des injections une trentaine de fois avec un même timbre. Au-delà de 40 V, on note un risque accru de dégradation de la métallisation du timbre.

La durée d'injection a été fixée à 45 s en se basant sur les résultats de thèse précédents de David Poirot <sup>[15]</sup> (cf. § II.3.4.2) qui avait démontré l'existence d'une durée seuil au-delà de laquelle le potentiel de surface au niveau des motifs de charges n'augmente plus.

### I.1.3.b - Timbres microstructurés

La technique de micro-contact printing électrique a été développée originellement par l'équipe de Whitesides en 2001 à l'Université d'Harvard avec des timbres souples en PDMS réticulé métallisé. <sup>[16]</sup> Les travaux menés dans l'équipe ont montré que ce type de timbre pose de nombreux problèmes de fiabilité et robustesse. En effet, la métallisation du PDMS réticulé induit des vaguelettes et craquelures en surface qui entraînent des déformations de la géométrie des motifs chargés. <sup>[15]</sup> (cf. § II.2.2.1) De plus, le faible module d'Young du PDMS (~1 MPa) <sup>[17]</sup> impose entre autres des restrictions sur la géométrie des réseaux de motifs possibles, notamment concernant les espacements entre les motifs (rapport typique de 1 : 20 entre hauteur et largeur de l'espacement) <sup>[18]</sup> afin d'éviter tout affaissement entre les motifs et par conséquent des injections parasites. <sup>[4]</sup> (cf. § II.2.3)

L'alternative proposée par notre équipe a été de substituer le PDMS par un co-polymère cyclo-oléique (COC) : le COC PE 140 X de chez Techniplex. Le COC est disponible à bas coût et peut être structuré facilement. Beaucoup plus rigide (module d'Young ~1 GPa) que le PDMS réticulé, le COC <sup>[19]</sup> permet d'obtenir des timbres qui s'affaissent beaucoup moins que les timbres en PDMS réticulé. Son coefficient d'expansion thermique bien plus faible que le PDMS réticulé (60 ppm.°C<sup>-1</sup> pour le COC contre 300 ppm.°C<sup>-1</sup> pour le PDMS réticulé) permet d'éviter toute déformation pendant la métallisation.

Le protocole de fabrication de timbres métallisés en COC mis en œuvre dans ces travaux comporte trois étapes illustrées sur la Figure II.6.

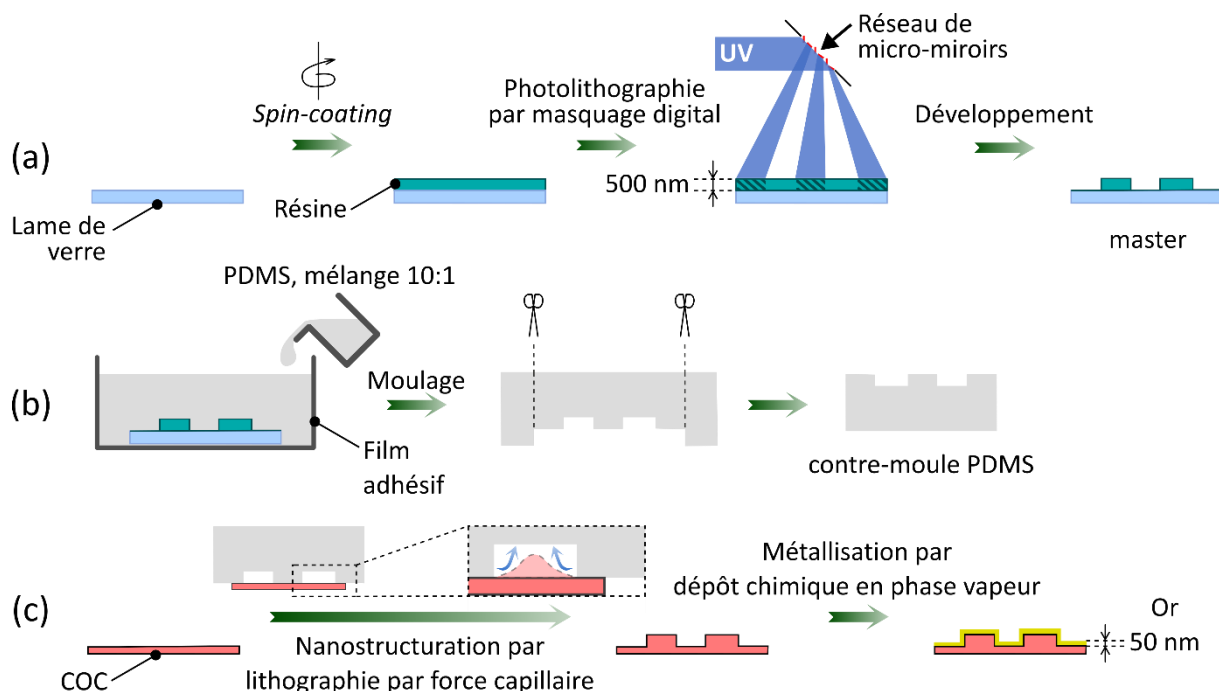


Figure II.6 Protocole de microfabrication d'un timbre COC-Or.



La première étape consiste à réaliser un moule maître comportant le réseau de motifs de géométrie désirée par photolithographie UV (Figure II.6 (a)). Pour cela, une résine photosensible positive (*SI805* de chez *Shipley*) est déposée par *spin coating* sur un *wafer* en silicium de 2 pouces, puis insolée sous rayonnement UV à 385 nm dans un bâti de photolithographie à masquage digital (*Smart Print UV* de chez *Microlight3D*).<sup>[20]</sup> Contrairement aux techniques classiques de photolithographie qui nécessitent un masque physique verre/chrome comportant la géométrie des motifs d'intérêt, cet équipement transmet une image digitale du masque à un réseau de micro-miroirs (*Digital Micromirror Device*). Chaque micro-miroir joue le rôle d'un pixel du masque et réfléchit ou non (pixel blanc ou noir) le rayonnement UV sur la surface. L'orientation des micro-miroirs permet par conséquent d'insoler sélectivement la résine suivant la géométrie précise du masque avec la possibilité d'inclure des niveaux de gris (réflexion partielle). Les zones insolées de la couche de résine *SI805* sont ensuite développées sous agitation pendant 3 minutes dans une solution basique diluée (*Megaposit MF-26 Developer* de chez *Kayakuam*).

La seconde étape consiste à réaliser un contre-moule par micromoulage de PDMS en mélange 10 : 1 (*Sylgard 184* de chez *Dow Europe*) sur le moule maître précédent (Figure II.6 (b)) réticulé thermiquement à 60°C pendant 2 heures. Ce contre-moule est par la suite utilisé pour structurer un film de COC de 140 µm d'épaisseur par la technique de Lithographie par Force Capillaire (CFL).<sup>[21]</sup> Pour ce faire, le contre-moule en PDMS réticulé et le film mince de COC sont maintenus en contact, et la température est portée à 120°C dépassant la température de transition vitreuse du co-polymère (75°C) durant 10 minutes. Chauffé à cette température, le COC flue et remplit par capillarité les formes des cavités du contre-moule. La température est ensuite abaissée progressivement afin d'éviter une chute trop brutale qui provoquerait des déformations non désirées du matériau.

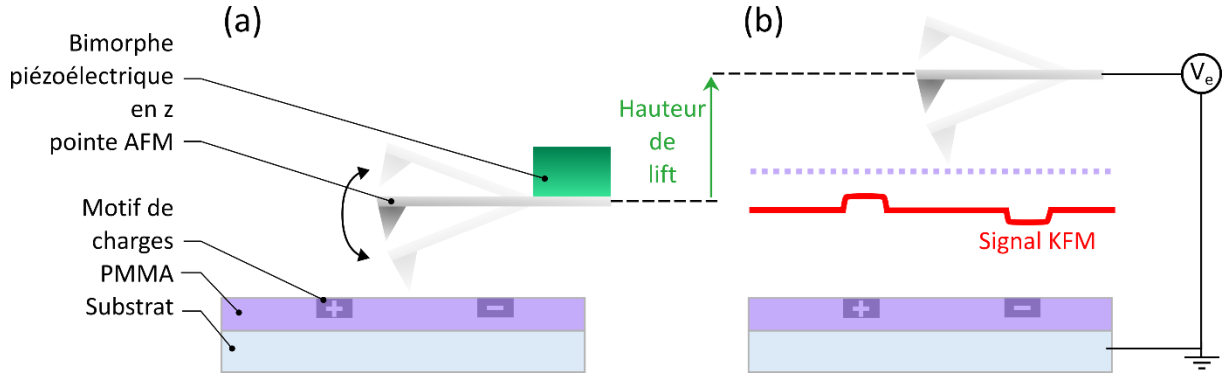
Enfin, le timbre souple de COC obtenu est rendu conducteur par un dépôt chimique en phase vapeur (CVD) d'une couche mince de 50 nm d'or recouvrant la surface de motifs structurés.

### I.1.4 - Caractérisation des motifs chargés par AM-KFM

La Microscopie à Force Kelvin avec Modulation d'Amplitude (AM-KFM) est un mode électrique dérivé du mode topographique « *tapping* », permettant de réaliser des cartographies du potentiel de surface des motifs chargés après injection.

Le principe de fonctionnement de ce mode dérivé est présenté dans la Figure II.7. La pointe balaye l'échantillon ligne par ligne en réalisant un aller-retour en mode « *tapping* » à la surface de l'échantillon pour en extraire la topographie. Puis un second aller-retour sur la même ligne est effectué à une hauteur de *lift* fixée à 50 nm dans le cadre de ces travaux. Cette hauteur est un bon compromis pour avoir une bonne résolution en potentiel mesuré tout en minimisant les artefacts liés à la topographie.<sup>[22]</sup> Lors de ce second passage, l'excitation mécanique de la pointe via le bimorphe est supprimée et la topographie enregistrée lors du premier passage est reproduite à la hauteur de *lift*. À cette distance, la pointe perçoit essentiellement les forces électriques induites par les motifs de charges à la surface.





**Figure II.7** Représentation schématique du principe de fonctionnement du mode AM-KFM.

Afin de mesurer le potentiel de surface lors du second aller-retour, une tension  $V_e$  est appliquée à la pointe telle que :

$$V_e = V_{DC} + V_{AC} \sin(\omega t) \quad \text{Équation 2.1}$$

Avec  $V_{DC}$  une composante continue ajustable et  $V_{AC} \sin(\omega t)$  une composante alternative. La force électrique entre la pointe AFM et l'échantillon responsable de ses oscillations lors du second passage s'exprime de la façon suivante :

$$F_e = -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} \Delta V^2 \quad \text{Équation 2.2}$$

Avec  $C$  la capacité dépendante de la distance pointe-échantillon  $z$  et  $\Delta V$  le différentiel de tension  $V_{pointe} - V_{échantillon}$  s'exprimant ainsi :

$$V_{pointe} = V_e + \frac{\Phi_{pointe}}{e} \quad \text{Équation 2.3}$$

$$V_{échantillon} = V_{charges} + \frac{\Phi_{éch}}{e} \quad \text{Équation 2.4}$$

Avec  $\Phi_{pointe}$  et  $\Phi_{éch}$  les « travaux de sortie » à l'air de la pointe et de l'échantillon,  $V_e$  l'excitation électrique de la pointe et  $V_{charges}$  le potentiel de surface des charges injectées dans le substrat ( $V_{charges} < 0$  si les charges en surface sont négatives et  $V_{charges} > 0$  si elles sont positives).

En développant le différentiel de tension il en ressort l'équation suivante :

$$\Delta V = V_{DC} + V_{AC} \sin(\omega t) - V_{charges} + V_{CPD(x,y)} \quad \text{Équation 2.5}$$

Avec  $V_{CPD(x,y)} = \frac{\Phi_{pointe} + \Phi_{éch}}{e}$  traduisant le potentiel de différence de contact en fonction du plan  $x, y$  de la pointe au-dessus de l'échantillon. En remplaçant  $\Delta V$  dans l'équation 2.2, il en résulte :

$$F_e = -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial Z} \left( (V_{DC} - V_{charges} + V_{CPD(x,y)}) + V_{AC} \sin(\omega t) \right)^2 \quad \text{Équation 2.6}$$

En développant cette équation on met en évidence les 3 composantes suivantes :

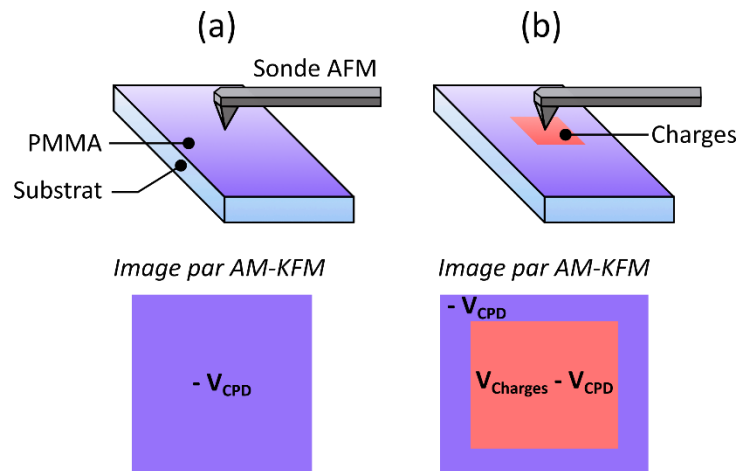
$$F_{DC} = -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial Z} \left( (V_{DC} - V_{charges} + V_{CPD(x,y)})^2 + \frac{1}{2} V_{AC}^2 \right) \quad \text{Équation 2.7}$$

$$F_{\omega} = -\frac{\partial C}{\partial Z} \left( (V_{DC} - V_{charges} + V_{CPD(x,y)}) V_{AC} \sin(\omega t) \right) \quad \text{Équation 2.8}$$

$$F_{2\omega} = \frac{1}{4} \frac{\partial C}{\partial Z} (V_{AC}^2 \cos(2\omega t)) \quad \text{Équation 2.9}$$

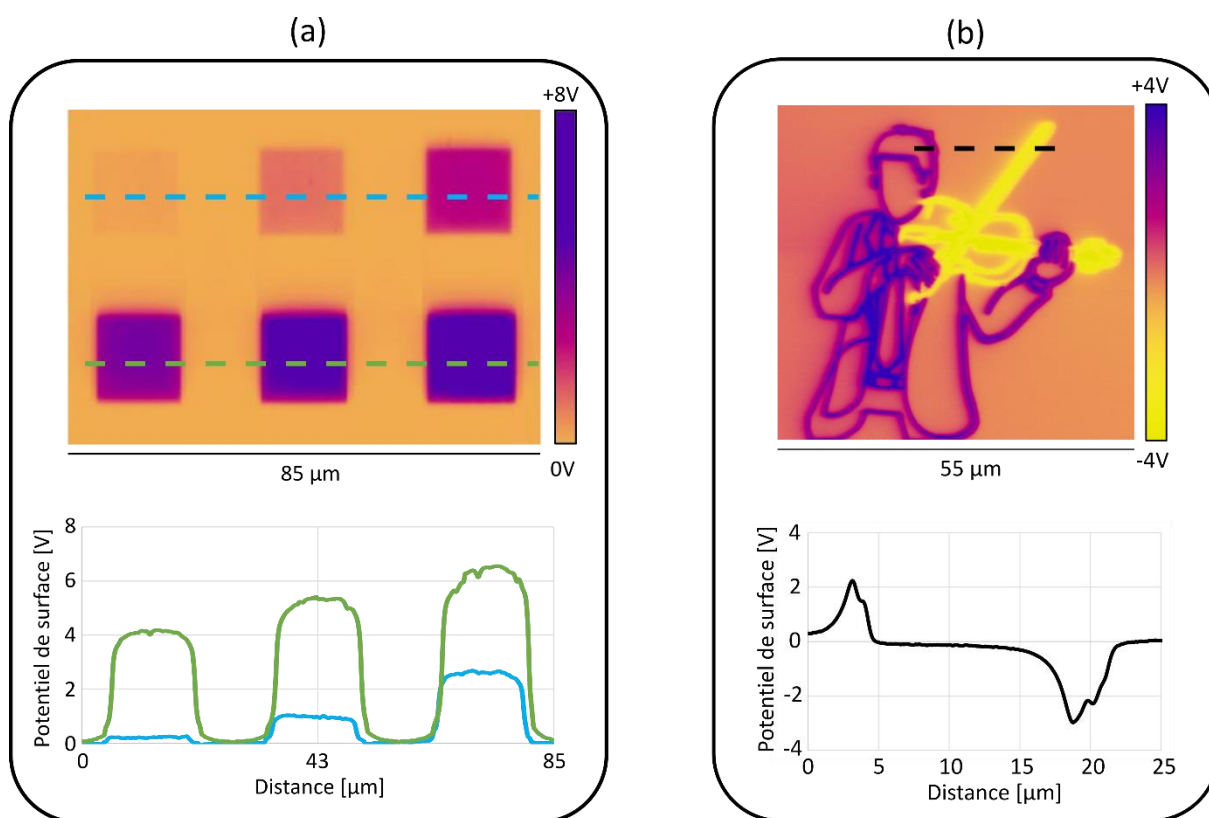
La composante  $F_{DC}$  induit une déflexion stationnaire de la pointe. Les composantes  $F_{\omega}$  et  $F_{2\omega}$  induisent quant à elles des oscillations respectivement au niveau de la première et de la seconde harmonique.  $F_{\omega}$  influence de façon prépondérante l'oscillation de la pointe car sa pulsation est la plus proche de la pulsation de résonance  $\omega_0$  de la pointe. On en déduit que les oscillations perçues par la pointe lors du second passage sont principalement dues à la contribution  $F_{\omega}$ .

La mesure AM-KFM consiste à trouver les conditions d'annulation de l'oscillation de la pointe -induite électriquement- lors de son second passage en faisant varier  $V_{DC}$ . Puisque  $V_{AC}$  est différent de 0, la composante  $F_{\omega}$  s'annule lorsque  $V_{DC} = V_{charges} - V_{CPD(x,y)}$ . De fait, une cartographie AM-KFM est au final une cartographie des valeurs de  $V_{DC}$  en tout point de l'image. En considérant le travail de sortie du PMMA non chargé comme quasi homogène et constant  $V_{CPD(x,y)} = V_{CPD} = \text{constante}$ , une image par AM-KFM d'un motif chargé fournira le potentiel de surface  $V_{charges}$  par différence entre zones chargées et non chargées comme le montre la Figure II.8.



**Figure II.8** Comparaison entre deux situations (a) et (b) où le contraste de l'image par AM-KFM permet de déterminer la valeur  $V_{charges}$ . En (a), il n'y a pas de charges localisées, en (b) les charges localisées (en rouge) sont intégralement présentes dans la fenêtre de scan.

Deux exemples de cartographies par AM-KFM réalisées sur des motifs chargés par injection AFM sont donnés par la Figure II.9. Dans le premier exemple (a), un réseau de 6 carrés de  $20\ \mu\text{m}$  espacés de  $15\ \mu\text{m}$  entre eux ont été injectés dans une couche de PMMA de  $200\ \text{nm}$ , avec des pulses de tension positive d'amplitude croissante de  $+30$  (en haut à gauche) à  $+80\ \text{V}$  (en bas à droite). La cartographie d'AM-KFM montre que le potentiel de surface des motifs chargés augmente avec l'amplitude des pulses utilisés. Dans le second exemple (b), le motif représente un violoniste avec son instrument. Le violoniste a été obtenu avec une tension positive  $+70\ \text{V}$  tandis que le violon a été réalisé avec une tension négative de  $-70\ \text{V}$ . Cette cartographie AM-KFM illustre les atouts de l'AFM comme outil pour l'injection de charges : il est en effet possible de réaliser des motifs de charges des 2 polarités, de géométrie complexe, en une seule injection.



**Figure II.9** Images AM-KFM et sections associées de motifs de charges réalisés par injection par AFM dans une couche mince de PMMA de  $200\ \text{nm}$ . (a) Injection de 6 carrés de  $15\ \mu\text{m}$  de côté espacés de  $15\ \mu\text{m}$  avec différentes amplitudes de tensions de consigne (de droite à gauche, pour la section du haut de l'image :  $30, 40$  et  $50\ \text{V}$ , et pour la ligne du bas :  $60, 70$  et  $80\ \text{V}$ ). La courbe en bleue correspond à la section du haut de l'image et la courbe verte correspond à la section du bas de l'image. (b) Motif binaire représentant un violoniste avec son instrument, les tensions de consigne sont opposées de  $+70$  et  $-70\ \text{V}$  entre les deux éléments du motif.

## I.2 - Développement par voie microfluidique

Comme explicité dans le chapitre I section II.2, l'étape de développement par nanoxérographie est communément réalisée par immersion manuelle. Elle est simple à mettre en œuvre mais présente plusieurs limites en pratique : les temps de développement de quelques secondes sont difficiles à contrôler, la façon de mettre en contact le substrat chargé et la dispersion colloïdale ainsi que le retrait du substrat sont difficilement reproductibles, les opérations de rinçage et séchage s'avèrent également compliquées à ajuster. Enfin le développement par immersion manuelle requiert une quantité importante de dispersion colloïdale (typiquement 2-3 mL pour un substrat de  $\sim 3 \text{ cm}^2$ ).

Afin de réduire la quantité de dispersion colloïdale utilisée, nous avons tout d'abord mis en place un développement par dépôt de gouttes de dispersion colloïdale (*drop casting*) sur le substrat chargé.

Pour aller plus loin, nous avons décidé de mettre en œuvre un développement automatisé en puce microfluidique afin d'avoir un contrôle fin de tous les paramètres expérimentaux clés de cette étape. Au-delà, deux objectifs étaient visés : (i) réaliser des observations *in situ* des assemblages et ainsi mieux appréhender les mécanismes physico-chimiques impliqués, (ii) exploiter les phénomènes d'écoulement singuliers opérant en puce microfluidique (création de flux laminaires) pour réaliser des assemblages combinés de divers types de nanoplaquettes en parallèle.

Nous détaillerons dans le chapitre 3 la configuration de développement choisie pour une injection de la dispersion colloïdale par capillarité et un séchage avec un contrôleur de pression. Nous précisons également le cas plus complexe d'un développement en co-écoulement, qui nécessitera des contrôleurs de débit pour l'injection des fluides et le séchage contrôlé de la dispersion, ainsi qu'une vanne pour dériver l'écoulement.

Dans la suite de ce chapitre, la puce microfluidique spécifiquement développée et les deux bancs microfluidiques réalisés pour mener ces expériences sont présentés.

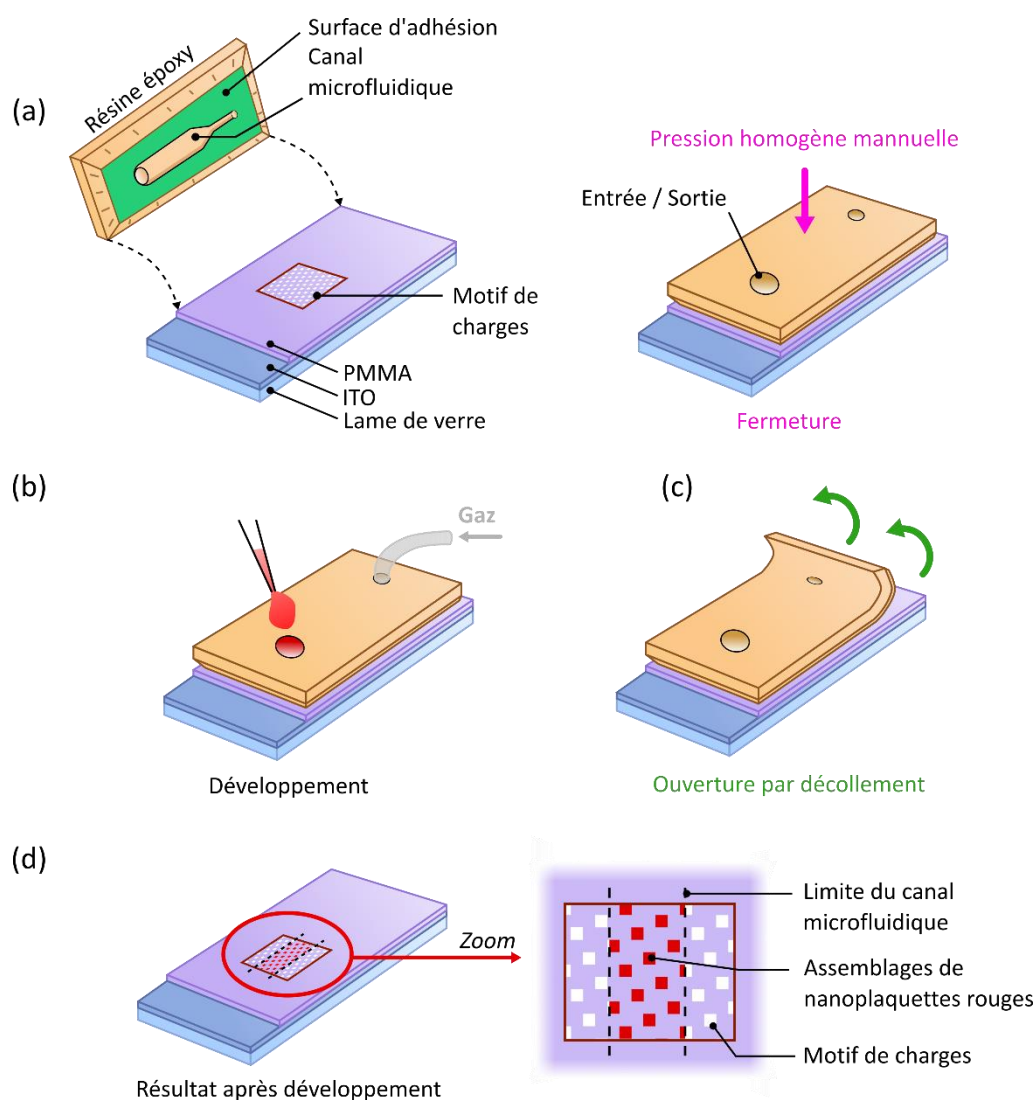
### I.2.1 - Puce microfluidique élaborée

#### I.2.1.a - Concept

Pour être compatible avec le procédé de nanoxérographie, une puce microfluidique doit répondre à un cahier des charges assez contraint évoqué dans le chapitre 1 (cf. section III). Ce constat nous a orientés vers l'utilisation de matériaux de type époxy dont les propriétés mécaniques sont ajustables sur une large gamme de modules d'Young typiquement de la dizaine de MPa au GPa, et qui bénéficient d'une forte capacité d'adhésion aux surfaces. En combinant une couche d'époxy souple à une couche d'époxy rigide, l'équipe *Nanotech* a démontré la possibilité de fabriquer des puces microfluidiques réversibles multi-fonctions compatibles avec le procédé de nanoxérographie. <sup>[23,24]</sup>

Forts de ces résultats, nous avons développé, dans le cadre de ces travaux de thèse, une nouvelle puce à base de matériau époxy dont le procédé de fabrication a été simplifié. Comme indiqué sur la Figure II.10, cette puce est constituée d'une partie supérieure (capot) incluant les canaux microfluidiques qui vient se sceller réversiblement par pression mécanique manuelle directement sur une partie inférieure qui est le substrat de verre/ITO/PMMA préalablement

chargé électrostatiquement par injection par AFM ou micro-contact printing électrique (e- $\mu$ CP). Cette puce est ensuite reliée par des connecteurs en inox scellés avec de la colle époxy au banc expérimental dédié qui permet de contrôler l'écoulement des fluides tout en offrant la possibilité d'observation *in situ* de l'assemblage. Cette puce est ensuite reliée au banc expérimental dédié qui permet l'observation *in situ*. L'étape de développement est conduite par aspiration capillaire immédiate de la dispersion colloïdale, préalablement injectée dans le puits d'entrée. L'étape de séchage se fait ensuite par application d'une surpression d'air comprimé en sortie de la puce, ce qui permet de purger instantanément vers le puits d'entrée le canal microfluidique de la dispersion et ainsi d'arrêter l'étape de développement. Une fois le développement réalisé, la partie supérieure est retirée du substrat qui comporte à présent des assemblages dirigés de nanoplaquettes.



### I.2.1.b - Fabrication du capot de la puce microfluidique

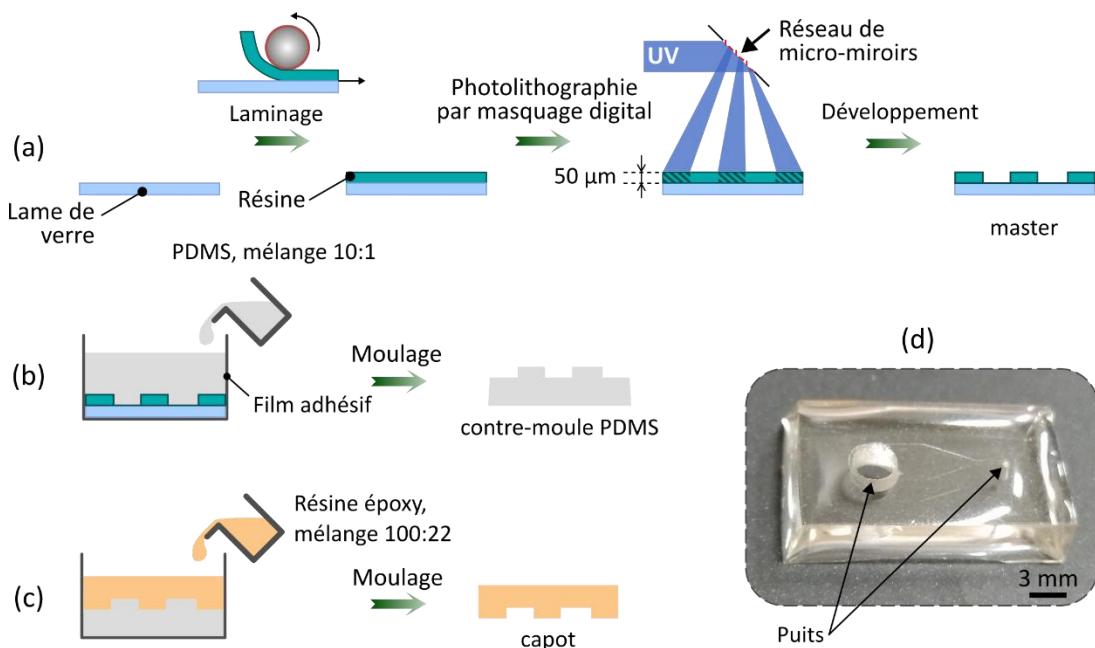
Les trois étapes du procédé de fabrication du capot de la puce microfluidique sont présentées sur la Figure II.11.

Lors de la première étape (Figure II.11 (a)), un film sec de 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur de résine photosensible négative *DF-1050* (*EMS*) est laminé à 80°C à 0.03 m.min<sup>-1</sup> sur une lame de verre vierge. Pour améliorer son adhésion, un traitement corona des deux surfaces est réalisé avant leur mise en contact et le laminage. La résine est sélectivement structurée selon la géométrie de canaux désirée par photolithographie par masquage digital en utilisant la technologie DMD détaillée précédemment (cf. section I.1.3.b) et un développement dans une solution de cyclohexanone sous agitation pendant 3 minutes.

Dans la deuxième étape (Figure II.11 (b)), le moule maître ainsi créé est utilisé pour le micromoulage d'un contre-moule en PDMS (*Sylgard 184* de chez *Dow Europe*) réticulé en mélange 10:1 à 60°C pendant 2 heures.

Puis, lors de la troisième étape (Figure II.11 (c)), une résine époxy souple (*WWAS* et *WWB4* de chez *Résoltech*) obtenue par mélange en proportion massique de 100:22 est coulée sur le contre-moule de PDMS réticulé. L'époxy est alors réticulée à 60°C pendant 24 h puis démoulée afin d'obtenir le capot.

Ce dernier est finalement percé par fraisage pour faire un puits d'entrée et un puits de sortie (Figure II.11 (d)).



**Figure II.11** (a) (b) et (c) Protocole de fabrication d'un capot de puce microfluidique en résine époxy. (d) Photographie d'un capot percé avec un puits d'entrée et un puits plus fin de sortie.

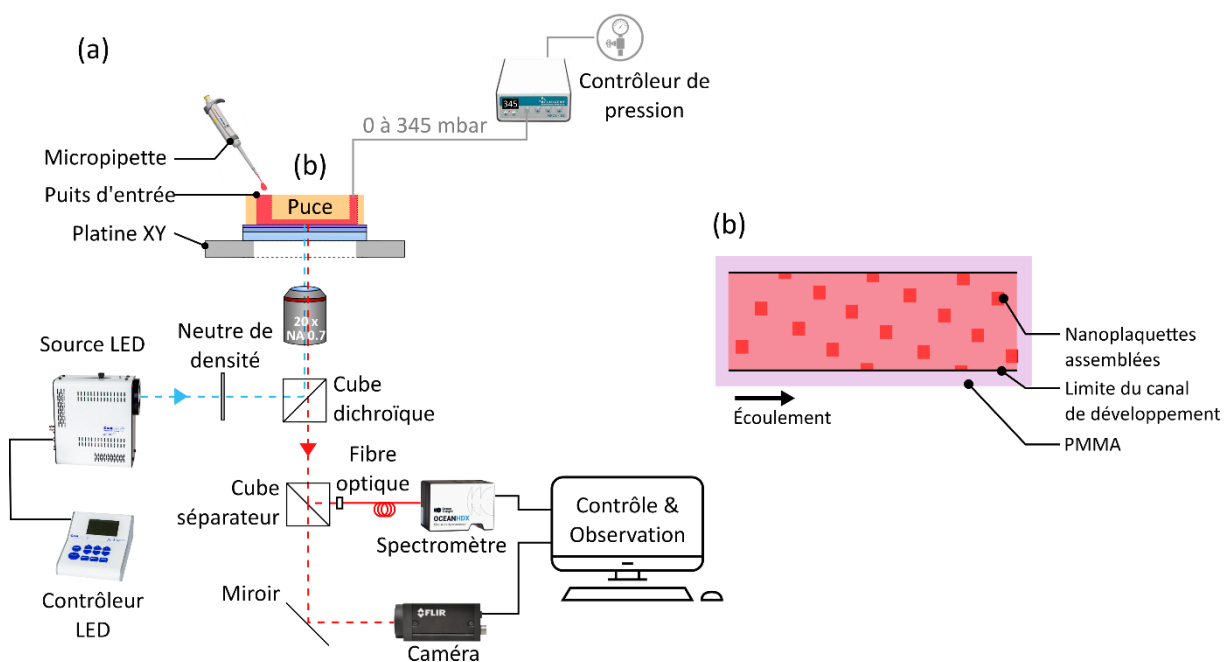
Le capot étant directement positionné sur le substrat chargé, il n'est pas nécessaire d'inclure dans la géométrie de la puce une chambre où placer le substrat. Le détail de la géométrie spécifique des canaux, entrées/sorties utilisés sera précisé dans chaque partie concernée.

## I.2.2 - Banc microfluidique par aspiration capillaire

Le premier banc microfluidique développé permettant de réaliser de manière automatisée l'étape de développement et les observations optiques *in situ* associées est présenté sur la Figure II.12.

Ce banc est organisé autour d'un microscope optique inversé. Sur la platine x, y de ce microscope est placé le substrat chargé, sur lequel est scellé le capot de la puce microfluidique. L'injection de la dispersion colloïdale au sein de la puce est réalisée en déposant une goutte avec une micropipette dans le puits d'entrée. La dispersion colloïdale vient immédiatement remplir la puce par capillarité (vitesse de remplissage de l'ordre de  $30 \text{ mm.s}^{-1}$ ). La force de capillarité gouverne ce mécanisme de remplissage du fait des dimensions micrométriques des canaux microfluidiques (hauteur  $50 \mu\text{m}$ , largeur  $300 \mu\text{m}$ ). La puce est reliée en sortie à un contrôleur de pression qui permet de déclencher la phase ultime de séchage du substrat et ainsi d'arrêter l'étape de développement.

Le microscope optique utilisé est équipé d'un système d'éclairage LED ainsi que d'une caméra rapide et d'un spectromètre. Ce système permet de réaliser par transmission à travers le substrat transparent des observations optiques *in situ* et caractérisations en photoluminescence (cartographies et spectres d'émission) de l'assemblage de nanoplaquettes s'opérant sur les motifs chargés au sein du canal microfluidique.



**Figure II.12** (a) Schéma du banc expérimental de microfluidique mis en œuvre pour le développement contrôlé et les caractérisations *in situ* de l'assemblage. (b) Vue du dessus de la partie puce microfluidique au niveau du canal de développement.

Le rôle, le fonctionnement et les performances des éléments significatifs qui constituent ce banc expérimental sont détaillés ci-dessous :



➤ Contrôleur de pression

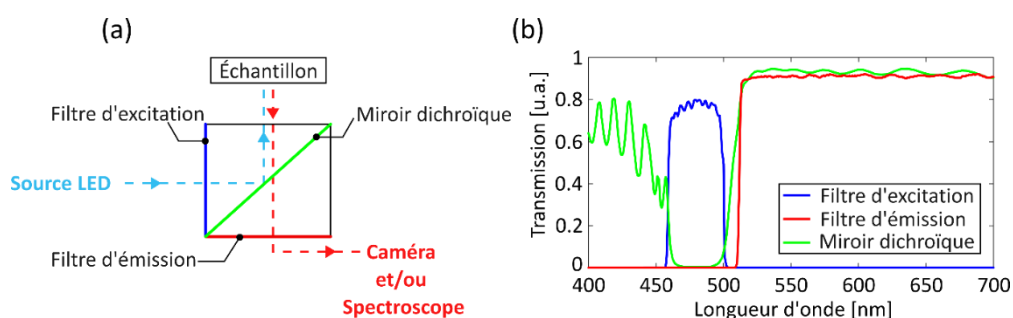
Le contrôleur de pression (*MFCZ-EZ* de chez *Fluigent*) permet d'ajuster avec précision le temps de développement souhaité. En effet, il induit un différentiel de pression contrôlé entre l'entrée et la sortie de la puce microfluidique permettant de purger instantanément le canal de la dispersion de nanoplaquettes et ainsi de mettre fin à l'étape de développement. Le modèle sélectionné, fonctionnant sur une gamme de variation de pression positive de 0 à 345 mbar, permet de contrôler la vitesse du ménisque lors du séchage. Nous avons fixé cette pression à une valeur intermédiaire de 100 mbar pour cette phase critique. Il s'agit d'un compromis permettant d'avoir une vitesse du ménisque reproductible de l'ordre de  $10 \text{ mm.s}^{-1}$  en évitant d'arracher les couches supérieures de nanoplaquettes assemblées sur les motifs chargés.

➤ Source LED et neutre de densité

Afin d'éviter tout phénomène d'assemblage dirigé par piégeage optique, <sup>[25]</sup> la puissance de la source LED (*CoolLED pE-300 WHT-365* de chez *CoolLED Ltd*) a été limitée à 10 % de sa valeur et un neutre de densité de niveau 2 a été ajouté en sortie de la source LED. La puissance résultante correspond ainsi à 1/1000 de la puissance maximale de la source. L'intensité lumineuse qui atteint l'échantillon est de  $14,6 \mu\text{W.cm}^{-2} \pm 5,8 \mu\text{W.cm}^{-2}$ .

➤ Cube dichroïque

Le cube dichroïque est un élément optique qui permet de réfléchir ou transmettre la lumière en fonction de la longueur d'onde incidente. La Figure II.13 présente le cube dichroïque utilisé dans ces travaux (*Cube 41012* de chez *Chroma*). Il est constitué d'un filtre d'excitation qui transmet les longueurs d'onde de 460 à 500 nm (*HQ480/40x* de chez *Chroma*), d'un miroir dichroïque centré à 480 nm avec une largeur de bande de 40 nm (*DM 505dcxt* de chez *Chroma*) et d'un filtre d'émission à bande large démarrnant à 520 nm (*HQ510lp* de chez *Chroma*). Il permet de sélectionner seulement les longueurs d'onde nécessaires à l'excitation de l'assemblage, mais aussi les longueurs d'onde qui seront collectées en sortie par la caméra et/ou le spectromètre.



**Figure II.13** (a) Représentation schématique du cube dichroïque utilisé dans ces travaux. (b) Spectre de transmission de ses éléments constitutifs

➤ Spectromètre optique

Le signal de photoluminescence émis par les assemblages de nanoplaquettes, cartographié par la caméra, peut aussi être analysé grâce à un spectromètre (*OCEAN-HDX-VIS-NIR* de chez *Ocean Insight*) via un cube séparateur avec un miroir semi-transparent. Ce spectromètre détecte le nombre de photons émis sur une gamme de longueurs d'onde de 350 à



1000 nm. Il permet de collecter le spectre d'émission des nanoplaquettes sur une surface circulaire d'environ  $8 \mu\text{m}$  de diamètre. Cette valeur a été déterminée en plaçant une source lumineuse en entrée de la fibre optique et en observant le spot lumineux atteignant l'échantillon avec la caméra du microscope.

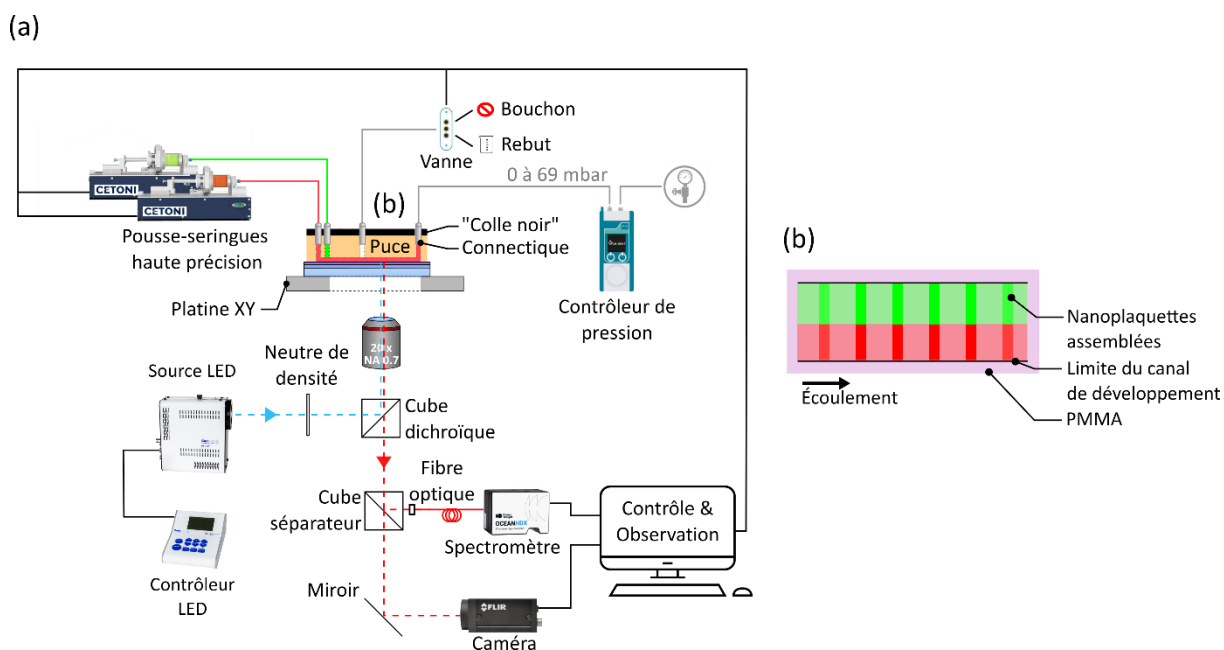
➤ Caméra rapide

La caméra doit permettre d'observer en temps réel l'assemblage de nanoplaquettes qui a lieu sur les motifs micrométriques chargés. Le piégeage de ces dernières s'opérant en seulement quelques secondes, la caméra doit être suffisamment rapide pour capturer l'assemblage précisément mais aussi caractériser les autres événements comme le passage du ménisque liquide/air à la surface du substrat. Le modèle retenu est une caméra couleur à haute vitesse (*Grasshopper3* de chez *FLIR Systems*) permettant l'acquisition de près de 163 images par seconde pour une fenêtre d'observation maximale de  $344 \times 550 \mu\text{m}$  avec un objectif (20x).

### I.2.3 - Banc microfluidique pour co-écoulement

Le banc microfluidique mis en place pour réaliser des co-assemblages de nanoplaquettes est présenté dans la Figure II.14. L'objectif de ce banc est de réaliser la phase de développement en injectant en parallèle, de manière simultanée, plusieurs dispersions colloïdales différentes dans un même canal microfluidique de façon à induire un co-écoulement non mixé et donc un adressage spécifique de certains motifs chargés seulement avec un certain type de nanoplaquettes.

Ce banc expérimental exploite plusieurs éléments (neutre de densité, cube dichroïque, spectromètre et caméra) décrits dans la section précédente. Quelques spécificités sont cependant à relever :



**Figure II.14** (a) Schéma du banc expérimental pour un développement par co-écoulement 2 voies. (b) Vue du dessus de la partie puce microfluidique au niveau du canal de développement.

➤ Contrôleur de pression

Le contrôleur de pression employé ici (*LU-FEZ-0069* de chez *Fluigent*) fonctionne sur une gamme de pression positive plus petite (0-69 mbar) que le contrôleur de pression présenté précédemment avec une précision plus fine. Cela assure une excellente stabilité avec un déplacement du ménisque de l'ordre du  $\text{mm.s}^{-1}$  (dépendant de la section du canal microfluidique).

➤ Pousse-seringues haute précision

Les pousse-seringues haute précision permettent une injection contrôlée de liquide au sein du canal avec une consigne appliquée directement en  $\mu\text{L.min}^{-1}$ . Le débit qui ne dépend que du diamètre de la seringue utilisée et du pas de déplacement du moteur n'est de fait pas impacté par le type de solvant de dispersion contrairement à un débitmètre que l'on peut associer à un contrôleur de pression. Cependant, comme il n'y a aucun contrôle de pression, un souci de fonctionnement et de surpression peut conduire à l'endommagement de certains éléments microfluidiques. Pour ces travaux, nous avons sélectionné des pousse-seringues (*Nemesys S* de chez *Cétoni*), reconnus pour être les plus précis du marché. Ils ont été couplés à des seringues de 500  $\mu\text{L}$ . Le débit étant dépendant de la section de la seringue, plus la section est faible et plus le débit contrôlable est faible. <sup>[26]</sup> (cf. § III.3.2) À titre d'exemple, les données du fournisseur indiquent - pour ces seringues - qu'il est possible d'injecter de  $3,8.10^{-2} \mu\text{L.min}^{-1}$  à  $3.10^3 \mu\text{L.min}^{-1}$  avec une valeur seuil recommandée en deçà de laquelle la pulsation de l'appareil (vibration pas moteur) pourrait être détectée à  $8.10^{-2} \mu\text{L.min}^{-1}$ .

Nous nous sommes placés pour les expériences réalisées dans un régime de débit de 2 ordres de grandeur supérieur à la limite de « sans pulsation » donnée par le constructeur afin de s'assurer d'un fonctionnement optimal de l'appareil.

➤ « Colle noire »

Il s'agit d'un mélange de colle époxy (*LOCTITE EA 3430* de chez *Henkel*) et de noir de carbone (*Black Pearls 2000* de chez *Carbot*) coulé sur la face supérieure du capot. Son rôle est double : sceller des connectiques en inox pour les entrées / sorties de la puce microfluidique et homogénéiser le signal lumineux dans la fenêtre d'observation. En effet, la colle époxy est naturellement fluorescente et peut perturber le signal global reçu par la caméra. Ce phénomène est évité par l'ajout de noir de carbone qui absorbe - notamment - ce signal de fluorescence parasite.

➤ Vanne

La vanne (*2-switch* de chez *Fluigent*) utilisée permet de dériver l'écoulement d'une entrée vers deux sorties au choix et est contrôlée par ordinateur via le logiciel propriétaire du constructeur. Elle est actionnée dans le co-écoulement afin de démarrer et de terminer la séquence de développement au sein de la puce microfluidique dans le chapitre 3.

## II - Caractérisations *ex situ* des assemblages réalisés

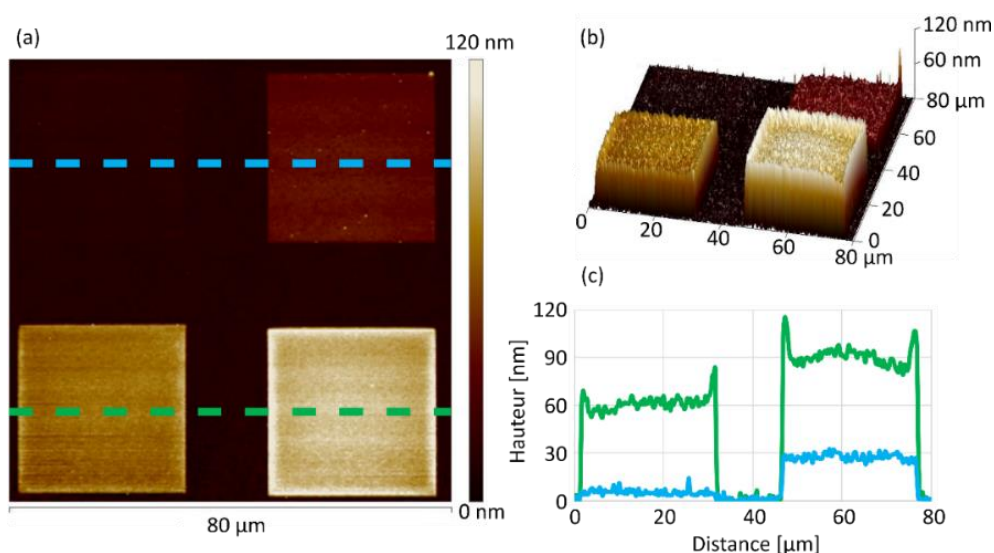
Une fois les assemblages réalisés et le capot de la puce retiré, le substrat comportant les motifs de nanoplaquettes est caractérisé *ex situ* topographiquement et optiquement.

### II.1 - Caractérisation topographique

#### II.1.1 - Microscopie à Force Atomique (AFM) en mode « *tapping* »

Nous avons utilisé un AFM de type ICON en mode « *tapping* » pour déterminer systématiquement les dimensions latérales et verticales des motifs de nanoplaquettes réalisés. Avec les pointes utilisées (*ARROW NCR* de chez Nanoworld), et nos conditions d'observations, la résolution latérale des images réalisées est de l'ordre de la vingtaine de nanomètres. La résolution verticale, de l'ordre de l'Angstrom, permet une mesure très précise de l'épaisseur des motifs de nanoplaquettes obtenus.

À titre d'exemple, la Figure II.15 présente une image topographique par AFM d'un assemblage de nanoplaquettes CdSe/CdZnS réalisé sur 4 motifs carrés de 30  $\mu\text{m}$ , chargés différemment par injection par AFM (+30, +50, +70 et +80 V d'amplitude de tension de consigne). Cette caractérisation montre qu'il est possible d'ajuster l'épaisseur des motifs de nanoplaquettes en ajustant la charge des motifs. On obtient ici 3, 29, 59 et 84 nm de hauteur respectivement en fonction des valeurs d'amplitude de tension de consigne données ci-dessus, ce qui correspond à  $\sim 1$  monocouche peu dense,  $\sim 3$  couches,  $\sim 7$  couches et  $\sim 10$  couches respectivement de nanoplaquettes assemblées.



**Figure II.15** Caractérisation topographique par AFM de 4 carrés de nanoplaquettes de CdSe/CdZnS de 30  $\mu\text{m}$  espacés de 15  $\mu\text{m}$  de différentes épaisseurs : (a) Image 2D, (b) Vue 3D (c) Sections de l'image (a), en bleu (section sur les carrés du haut injectés à +30 et +50 V d'amplitude de tension de consigne), en vert (section sur les carrés du bas injectés à +70 et +80 V d'amplitude de tension de consigne).

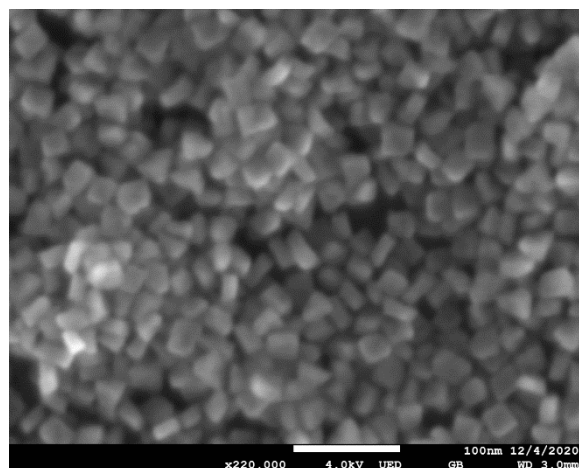
## II.1.2 - Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

En complément des caractérisations par AFM, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage (MEB) (*JEOL JSM 7800F* de chez *JEOL*) doté d'une source FEG pour réaliser des caractérisations topographiques pour obtenir des informations sur l'empilement et l'organisation des nanoplaquettes sur les motifs.

Cet outil permet de réaliser une cartographie topographique 2D de la surface des échantillons en détectant les électrons émis suite à l'interaction entre un faisceau d'électrons incident et la surface de l'échantillon. Les électrons secondaires ont été majoritairement exploités pour la caractérisation de nos échantillons.

Nos assemblages de nanoplaquettes sont réalisés sur une couche de PMMA, extrêmement sensible à un faisceau électronique. Le PMMA est d'ailleurs utilisé en lithographie électronique comme résine électrosensible dont la polarité peut être inversée en fonction de la dose injectée. <sup>[27]</sup> Étant isolant, il empêche l'évacuation des charges lors de l'imagerie MEB, ce qui conduit à une détérioration de la surface. Par ailleurs, les nanoplaquettes assemblées sur les motifs conservent leurs ligands organiques non conducteurs en surface, ce qui les rend difficiles à imager. Pour s'affranchir de ces effets de chargement dus à la fois à la couche de PMMA et aux ligands organiques des nanoplaquettes, et permettre l'évacuation des charges générées par le faisceau électronique, une couche d'or de 5 nm a été systématiquement déposée par CVD sur l'ensemble des échantillons avant imagerie, ce qui les rendait inexploitable par la suite

Un exemple d'image MEB d'assemblage de nanoplaquettes de CdSe/CdZnS est présenté dans la Figure II.16



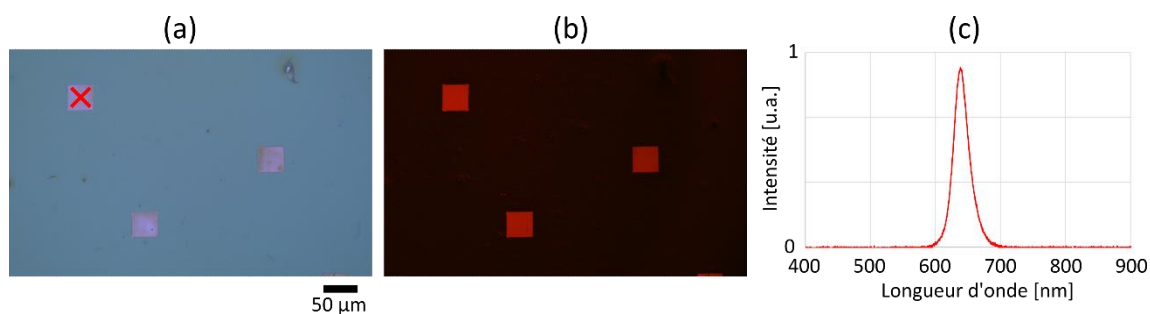
**Figure II.16** Image MEB d'assemblage de nanoplaquettes de CdSe/CdZnS sur des motifs de charges permettant de voir l'empilement des nanoplaquettes sur le sommet d'un motif chargé.

## II.2 - Caractérisations optiques

### II.2.1 - Cartographie de photoluminescence

Après assemblage, des cartographies de photoluminescence des motifs de nanoplaquettes ont été systématiquement réalisées sur le banc microfluidique utilisé pour l'étape de développement. En employant seulement le signal de la LED bleue de la source *CoolLED* comme signal d'excitation ( $\lambda_{\text{ex}}$  : 455 nm), une cartographie en niveaux de rouge ou de vert du signal en photoluminescence émis par les motifs de nanoplaquettes sur la caméra peut être recueillie. Un spectre moyen d'émission des assemblages correspondant est récupéré sur une zone de l'échantillon correspondant à une surface circulaire de  $\sim 8 \mu\text{m}$  de diamètre permettant ainsi de déterminer une longueur d'onde d'émission moyenne et de quantifier la finesse des pics.

À titre d'exemple, une image optique en champ clair et une image en fluorescence d'un réseau de carrés de  $50 \mu\text{m}$  de nanoplaquettes CdSe obtenu par nanoxérographie est présenté sur la Figure II.17. Le croix rouge visible sur l'image (a) correspond à la zone de détection du spectromètre, le spectre associé est montré dans la partie (c).



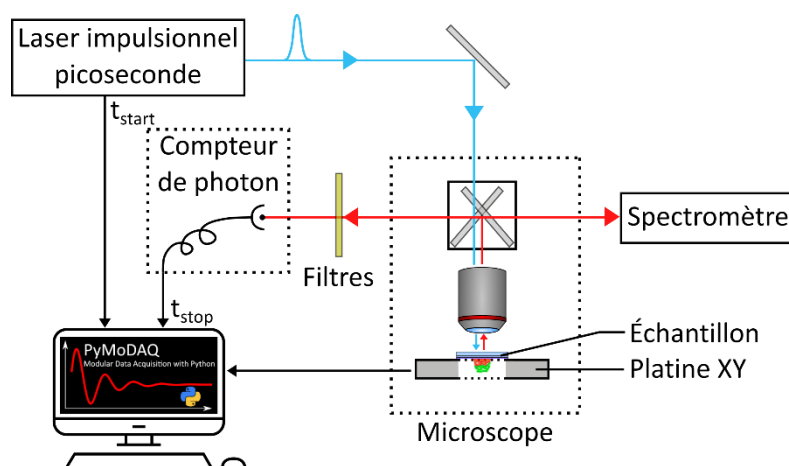
**Figure II.17** (a) Images optiques en champ clair et (b) en fluorescence d'un réseau de carrés de nanoplaquettes de CdSe/CdZnS assemblées émettant dans le rouge, (c) Spectre d'émission des nanoplaquettes assemblées sur la croix rouge au centre du carré en (a).

### II.2.2 - Cartographie hyperspectrale

Une caractérisation optique complémentaire des assemblages exploitant l'imagerie hyperspectrale et l'imagerie en durée de vie a également été réalisée dans certains cas spécifiques par le biais d'une collaboration avec Aurélien Cuche et Romain Hernandez du Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales (CEMES).

La Figure II.18 montre le dispositif expérimental utilisé pour ces caractérisations. Les échantillons ont été excités par un laser impulsionnel, focalisé à la surface. Cette excitation est à l'origine d'une émission de photons par la surface par un phénomène de fluorescence. Deux types de détecteurs sont présents sur ce type de microscope afin de récupérer le signal : un spectromètre et une photodiode à avalanche. Le premier permet de réaliser les images hyperspectrales en enregistrant le spectre d'émission en chaque point. Dans le second cas, le détecteur est couplé à une carte électronique qui réalise une analyse temporelle. Cette analyse est basée sur le nombre de photons détecté pour une plage de temps donnée selon le principe de comptage de photons uniques corrélés au temps (TCSPC).<sup>[28]</sup> Cela permet de réaliser les images en durée de vie (FLIM).

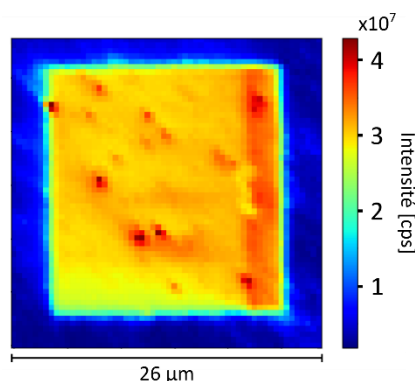
Pour les analyses décrites ultérieurement dans ce manuscrit, un laser émettant à une longueur d'onde de 405 nm avec une fréquence d'impulsion à 20 MHz pour les images hyperspectrales et 5 MHz pour les images FLIM a été employé. La longueur d'onde du laser permet théoriquement une résolution des pixels d'environ 200 nm ( $\sim \lambda/2$ ). Néanmoins, la taille des pixels a été fixée à 450 nm pour les images hyperspectrales et 700 nm pour les images FLIM afin de réduire la durée d'acquisition nécessaire. La surface balayée pour ces analyses correspond à un carré de 26 x 26  $\mu\text{m}$ , la durée d'acquisition nécessaire associée est de plusieurs minutes par image. Les données sont ensuite affichées en une image construite en temps réel via le logiciel open source *PyMoDAQ* « *Modular Data Acquisition with Python* »<sup>[29]</sup> développé au sein du CEMES par Sébastien Weber. L'ensemble des métadonnées est enregistré dans des fichiers spécifiques de type «.h5».



**Figure II.18** Schéma du banc optique pour les images hyperspectrales et les images FLIM. Adapté d'un poster de Sébastien Weber, ingénieur de recherche au CEMES.

Les images hyperspectrales réalisées sont composées de pixels. La valeur d'un pixel correspond à l'intégration du spectre d'émission ramené à 1 s. Pour le lot de nanoplaquettes rouges ( $\lambda_{\text{ém}} = 646$  nm, FWHM = 25 nm) utilisé dans ce manuscrit, le spectre d'émission est intégré entre 600 et 700 nm. Pour le lot de nanoplaquettes vertes ( $\lambda_{\text{ém}} = 558$  nm, FWHM = 30 nm), le spectre d'émission est intégré entre 500 et 600 nm. À chaque pixel correspond une valeur d'intensité lumineuse en coups par seconde (cps) correspondant à l'émission de photons d'une population de nanoplaquettes pendant 1 s excitée localement par laser.

La Figure II.19 montre un exemple d'image hyperspectrale type obtenue sur un assemblage de nanoplaquettes de CdSe/CdZnS par nanoxérographie. L'assemblage correspond à un carré de 20  $\mu\text{m}$  de côté pour 73 nm de haut de nanoplaquettes. L'intensité lumineuse moyenne de l'assemblage sur une seconde est de  $2.76 \times 10^7$  cps.

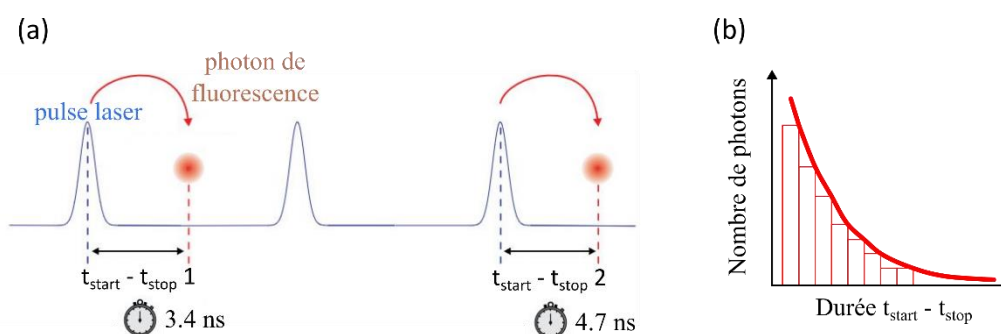


**Figure II.19** Exemple d'une cartographie d'intensité lumineuse en nombre de coups par seconde (cps) d'un assemblage de nanoplaquettes de CdSe/CdZnS de 73 nm de haut et 20 x 20 μm de côté pendant une seconde. (Pixel de 450 nm).

### II.2.3 - Cartographie de durée de vie

Les pixels d'une image de microscopie à durée de vie par fluorescence (FLIM) correspondent à la collection dans le temps des photons émis après excitation. Ce nombre de photons décroît dans le temps de façon exponentielle. Ces signaux sont ensuite traités pour extraire la durée de vie moyenne de la transition électronique  $\tau$  caractéristique de cette décroissance pour une population de nanoplaquettes analysée.

Cette méthode est basée sur une analyse temporelle entre le pulse d'excitation (appelée  $t_{\text{start}}$ ) et la détection de photons (appelée  $t_{\text{stop}}$ ) ainsi que sur la répétition d'un cycle de détection de photon unique illustrée dans la Figure II.20 (un cycle correspond à la durée entre deux impulsions laser). On réalise autant de cycles que possible sur une durée d'acquisition fixée par l'utilisateur (dans ces travaux 0.5 s). À l'issue de cette durée, le nombre de photons arrivés par tranche de temps (équivalent à  $t_{\text{start}} - t_{\text{stop}}$ ) est tracé dans un histogramme qui décroît de façon exponentielle avec une constante caractéristique  $\tau$  correspondant à la durée de vie.



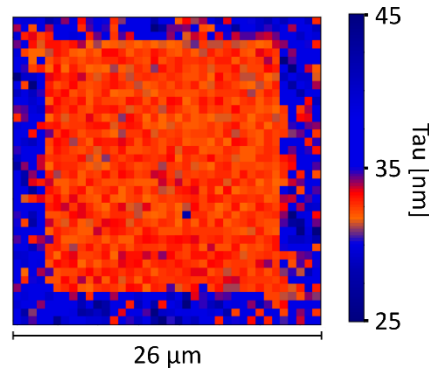
**Figure II.20** Principe de la méthode de comptage de photons uniques corrélés en temps. (a) Des impulsions lasers sont émises avec un certain taux de répétition. L'intervalle de temps entre l'impulsion du laser et la détection d'un photon émis est enregistré. (b) Les intervalles de temps sont inscrits dans un histogramme. Extrait et adapté de [28,30]

Afin de déterminer la durée de vie moyenne de la transition électronique  $\tau$ , on cherche à corréliser les données extraites avec une courbe de tendance exponentielle décroissante de type  $f(x) = a * \exp\left(-\frac{x}{\tau}\right) + b$  avec  $a$  et  $b$  des constantes ajustables,  $x$  la valeur temporelle (en ns)



et  $\tau$  la durée de vie moyenne (en ns). De la même façon que les analyses hyperspectrales, le temps  $\tau$  est corrélé à une position  $x, y$  de la surface de l'échantillon afin de créer une image.

La Figure II.21 correspond à une image typique en durée de vie du même assemblage présentée en Figure II.19. La carte des couleurs a été fabriquée afin d'améliorer le contraste entre la surface de l'échantillon et l'assemblage. Le  $\tau$  moyen de l'assemblage de nanoplaquettes de CdSe/CdZnS est de  $\sim 31$  ns.



**Figure II.21** Exemple d'une cartographie en durée de vie d'un assemblage de nanoplaquettes de CdSe/CdZnS de 73 nm de haut et de 20 x 20  $\mu\text{m}$  de côté. (Pixels de 700 nm)

### III - Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons détaillé les protocoles expérimentaux déployés tout au long de ce travail de thèse pour réaliser les assemblages de nanoplaquettes par la technique de nanoxérographie ainsi que leur caractérisation topographique et optique.

Deux techniques d'injection de charges complémentaires dans des couches minces de PMMA de 200 nm d'épaisseur ont été utilisées dans le cadre de ces travaux : l'injection de charges séquentielle via la pointe polarisée d'un AFM sur des zones maximales de 90 x 90  $\mu\text{m}^2$  et l'injection de charges parallèle sur des surfaces centimétriques par micro-contact printing électrique (e- $\mu\text{CP}$ ). Les conditions optimales d'injection de charges ont été adaptées à des substrats transparents en verre recouverts d'une couche de 370 nm d'ITO de façon à pouvoir réaliser des observations optiques *in situ* par transmission.

Un développement en puce microfluidique a été mis en œuvre grâce à la conception de puces microfluidiques réversibles en époxy et de deux bancs expérimentaux automatisés. Un premier montage microfluidique permettant l'injection des dispersions colloïdales dans la puce par capillarité, a été conçu pour observer *in situ* la formation des motifs de nanoplaquettes photoluminescentes assemblées par nanoxérographie. Un second montage microfluidique, permettant l'injection simultanée de plusieurs dispersions colloïdales dans un même canal, a été mis en œuvre pour élaborer des co-assemblages horizontaux de plusieurs types de nanoparticules colloïdales sur une même surface en une seule étape de développement.



# Bibliographie

---

- 1 Zhang H, Xing X, Zhu J, Chen T, Zhang Y, Zhang W, Lu Z. Arbitrary Gold Nanoparticle Arrays Fabricated through AFM Nanoxerography and Interfacial Seeded Growth. *ACS Appl Mater Interfaces* 2019; **11**: 38347–38352. [DOI: 10.1021/acsami.9b13899]
- 2 Humbert M, Hallez Y, Larrey V, Fournel F, Palleau E, Paillard V, Cuche A, Ressier L. Versatile, rapid and robust nano-positioning of single-photon emitters by AFM-nanoxerography. *Nanotechnology* 2022; **33**: 215301. [DOI: 10.1088/1361-6528/ac50f1]
- 3 Teulon L. Nouvelles approches pour l'assemblage électrostatique de particules colloïdales par nanoxérogaphie : du procédé aux applications. 2018. Available from: <http://www.theses.fr/2018ISAT0044>
- 4 Platel R. Marqueurs photoluminescents à base de quantum dots pour l'anti-contrefaçon et la traçabilité combinées : de l'élaboration à l'intégration. <http://www.theses.fr>. 2021. Available from: <http://www.theses.fr/2021ISAT0006>
- 5 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* 2016; **27**: 245702. [DOI: 10.1088/0957-4484/27/24/245702]
- 6 McCarty LS, Whitesides GM. Electrostatic Charging Due to Separation of Ions at Interfaces: Contact Electrification of Ionic Electrets. *Angew Chem Int Ed* 2008; **47**: 2188–2207. [DOI: 10.1002/anie.200701812]
- 7 Palleau E. Assemblage électrostatique dirigé de nanoparticules colloïdales sur des surfaces par nanoxérogaphie par microscopie à force atomique. 2011. Available from: <https://www.theses.fr/2011ISAT0013>
- 8 Wiseman GG, Feaster GR. Experiments on the Polarization and Decay of Electrets. *J Chem Phys* 1957; **26**: 521–527. [DOI: 10.1063/1.1743337]
- 9 Ressier L, Le Nader V. Electrostatic nanopatterning of PMMA by AFM charge writing for directed nano-assembly. *Nanotechnology* 2008; **19**: 135301. [DOI: 10.1088/0957-4484/19/13/135301]
- 10 Makasheva K, Villeneuve-Faure C, Laurent C, Despax B, Boudou L, Teyssedre G. Dielectric charging by AFM in tip-to-sample space mode: overview and challenges in revealing the appropriate mechanisms. *Nanotechnology* 2015; **26**: 295704. [DOI: 10.1088/0957-4484/26/29/295704]

- 11 Zhou H, Jiang Y, Dmurchowski CM, Ke C, Deng J. Electric-Field-Assisted Contact Mode AFM-Based Nanolithography with Low Stiffness Conductive Probes. *J Micro Nano-Manuf* (e-pub ahead of print 9 April 2022; doi:10.1115/1.4054316).
- 12 Ling Q-D, Liaw D-J, Zhu C, Chan DS-H, Kang E-T, Neoh K-G. Polymer electronic memories: Materials, devices and mechanisms. *Prog Polym Sci* 2008; **33**: 917–978. [DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2008.08.001]
- 13 Torisawa Y, Mosadegh B, Cavnar SP, Ho M, Takayama S. Transwells with Microstamped Membranes Produce Micropatterned Two-Dimensional and Three-Dimensional Co-Cultures. *Tissue Eng Part C Methods* 2011; **17**: 61–67. [DOI: 10.1089/ten.tec.2010.0305]
- 14 Wolfe DB, Love JC, Gates BD, Whitesides GM, Conroy RS, Prentiss M. Fabrication of planar optical waveguides by electrical microcontact printing. *Appl Phys Lett* 2004; **84**: 1623–1625. [DOI: 10.1063/1.1651329]
- 15 Poirot D. Développement de marqueurs photoluminescents à base de nanocristaux de CdSe/CdS pour l'anti-contrefaçon. ; : 201.
- 16 Jacobs HO, Whitesides GM. Submicrometer Patterning of Charge in Thin-Film Electrets. *Sci New Ser* 2001; **291**: 1763–1766.
- 17 Hardy BS, Uechi K, Zhen J, Kavehpour HP. The deformation of flexible PDMS microchannels under a pressure driven flow. *Lab Chip* 2009; **9**: 935–938. [DOI: 10.1039/B813061B]
- 18 Shao G, Wu J, Cai Z, Wang W. Fabrication of elastomeric high-aspect-ratio microstructures using polydimethylsiloxane (PDMS) double casting technique. *Sens Actuators Phys* 2012; **178**: 230–236. [DOI: 10.1016/j.sna.2012.01.034]
- 19 TOPAS COC Datasheets - Scroll or filter below | TOPAS. Available from: <https://topas.com/tech-center/datasheets>
- 20 Singh-Gasson S, Green RD, Yue Y, Nelson C, Blattner F, Sussman MR, Cerrina F. Maskless fabrication of light-directed oligonucleotide microarrays using a digital micromirror array. *Nat Biotechnol* 1999; **17**: 974–978. [DOI: 10.1038/13664]
- 21 Suh K y., Lee H h. Capillary Force Lithography: Large-Area Patterning, Self-Organization, and Anisotropic Dewetting. *Adv Funct Mater* 2002; **12**: 405–413. [DOI: 10.1002/1616-3028(20020618)12:6/7<405::AID-ADFM405>3.0.CO;2-1]
- 22 Jacobs HO, Leuchtman P, Homan OJ, Stemmer A. Resolution and contrast in Kelvin probe force microscopy. *J Appl Phys* 1998; **84**: 1168–1173. [DOI: 10.1063/1.368181]
- 23 Raffy S, Palleau E, Calvignac B, Brotons G, Lefebvre G, Rolley N, Teychene S, Viguier B, Cerezo SC, Truan G, Ressler L. “All in One” Epoxy-Based Microfluidic Chips at Your Fingertips. *ACS Appl Polym Mater* (e-pub ahead of print 11 January 2021; doi:10.1021/acsapm.0c01112).
- 24 Raffy S, Ressler L, Palleau E. Reversible microfluidic chip. 2021. Available from: <https://patents.google.com/patent/US20210387182A1/en#patentCitations>

- 25 Bradac C. Nanoscale Optical Trapping: A Review. *Adv Opt Mater* 2018; **6**: 1800005. [DOI: 10.1002/adom.201800005]
- 26 Raffy S. Synthèse de métamatériaux acoustiques par voie microfluidique. ; : 127.
- 27 Rahman F, Carbaugh DJ, Wright JT, Rajan P, Pandya SG, Kaya S. A review of polymethyl methacrylate (PMMA) as a versatile lithographic resist – With emphasis on UV exposure. *Microelectron Eng* 2020; **224**: 111238. [DOI: 10.1016/j.mee.2020.111238]
- 28 Wahl M. Time-Correlated Single Photon Counting. ; : 14.
- 29 Weber SJ. PyMoDAQ: An open-source Python-based software for modular data acquisition. *Rev Sci Instrum* 2021; **92**: 045104. [DOI: 10.1063/5.0032116]
- 30 Humbert M. Couplage déterministe de nanodiamants contenant des centres azote-lacune à des nano-antennes de silicium par nanoxérographie-AFM: vers le contrôle de l'émission de sources de photons uniques. ; : 258.

# Chapitre 3

---

## Étude *in situ* des mécanismes d'assemblage dirigé par nanoxérographie

<b>I - LES NANOPLAQUETTES CŒUR/COQUILLE DE CdSe/CdZnS.....</b>	<b>96</b>
<i>I.1 - Synthèse chimique .....</i>	96
<i>I.2 - Caractéristiques des nanoplaquettes .....</i>	96
<i>I.3 - Expériences préliminaires d'assemblage dirigé par nanoxérographie .....</i>	97
I.3.1 - Lavage des dispersions colloïdales.....	97
I.3.2 - Identification des forces électriques prédominantes.....	98
<b>II - ÉTUDE <i>IN SITU</i> DE L'ASSEMBLAGE DIRIGÉ .....</b>	<b>100</b>
<i>II.1 - Contexte et objectifs.....</i>	100
<i>II.2 - Résultats et analyse.....</i>	100
<i>II.3 - On the in situ 3D electrostatic directed assembly of CdSe/CdZnS colloidal quantum nanoplatelets towards display applications.....</i>	101
<b>III - BILAN ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>115</b>

Après une présentation des caractéristiques des nanoplaquettes choisies comme système colloïdal modèle, nous détaillerons les résultats de l'étude *in situ* des mécanismes d'assemblage par nanoxérographie menée en exploitant la puce microfluidique introduite au chapitre précédent.

## I - Les nanoplaquettes cœur/coquille de CdSe/CdZnS

Comme indiqué au chapitre 1, nous avons sélectionné des nanoplaquettes (NPLs) cœur/coquille luminescentes de CdSe/CdZnS dispersées dans l'octane comme système colloïdal modèle pour mener cette étude. Ces nano-objets combinent en effet deux avantages : non chargés et très polarisables ils sont parfaitement adaptés à l'assemblage 3D par nanoxérographie et ils présentent par ailleurs une fluorescence piquée dans le rouge, intense et stable permettant de les tracer *in situ* par microscopie optique en fluorescence.

### I.1 - Synthèse chimique

Les nanoplaquettes de CdSe/CdZnS utilisées ont été synthétisées par notre partenaire industriel *Nexdot*. Pour des raisons de confidentialité, les informations précises sur leur synthèse chimique ne seront pas divulguées dans ce manuscrit.

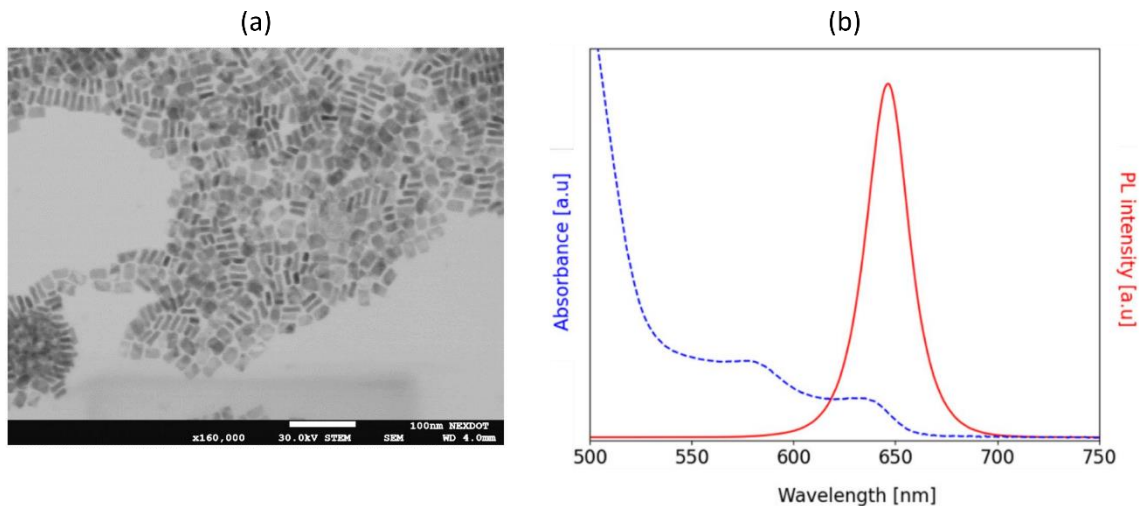
La voie de synthèse employée se rapproche de celle utilisée dans les travaux de recherche de Qu *et al.* [cf. [27] et [32] et leurs références] Elle comporte deux grandes étapes à haute température dans le solvant organique octadécène (ODE), sous atmosphère inerte d'argon. Dans les deux étapes, la réaction est interrompue par une baisse de la température et l'addition de ligands d'acide oléique. La première étape, dédiée à la synthèse du cœur en CdSe se réalise à partir de précurseurs de cadmium et de sélénium dans l'ODE à haute température (240 °C). Après deux lavages intermédiaires à l'hexane et l'éthanol par centrifugeuse, la seconde étape de synthèse de la coque en CdZnS peut avoir lieu. Elle est réalisée par injection au pousse-seringue des cœurs de CdSe dispersés dans l'ODE dans un milieu de réaction stabilisé à 300°C sous atmosphère argon. Deux étapes de lavage sont finalement réalisées avant de disperser les NPLs synthétisées dans l'octane.

La stabilité des NPLs en solvant organique est assurée par répulsion stérique grâce aux ligands acides oléiques. La concentration de la solution mère obtenue est de  $\sim 10 \mu\text{M}$  ce qui est équivalent à  $6.10^{15}$  NPLs.mL<sup>-1</sup>.

### I.2 - Caractéristiques des nanoplaquettes

La morphologie et la dispersion en taille des NPLs utilisées ont été analysées par Microscopie Électronique à Transmission (TEM). La Figure III.1 (a) présente une image typique des NPLs. On constate qu'elles se sont déposées à plat ou sur leur tranche sur la grille de microscopie. Leurs dimensions latérales sont de 20 nm x 15 nm pour une épaisseur de 9 nm. La dispersion sur la taille latérale est estimée à moins de 10 % alors que leur épaisseur est contrôlée à la monocouche près.

La Figure III.1 (b) présente les spectres d'émission (courbe rouge) et d'absorption (courbe bleue en pointillés) caractéristiques de ces NPLs en solution, obtenus par spectroscopie optique sous une excitation à 450 nm. On constate un pic d'émission à 646 nm (couleur rouge), avec une pureté importante caractérisée par une largeur à mi-hauteur (FWHM<sup>2</sup>) de 20 nm. Le rendement quantique (QY<sup>3</sup>) de ces NPLs en solution est de 88 % pour une excitation à 460 nm.



**Figure III.1** (a) Image typique en microscopie électronique à transmission et (b) spectres d'absorption (en pointillé bleu) et d'émission (en trait plein rouge) des NPLs de CdSe/CdZnS utilisées en solution.

La détermination du potentiel zêta des NPLs est délicate car elles sont dispersées dans l'octane, solvant fortement apolaire ( $\epsilon = 1.95$ ).<sup>[2]</sup> Les mesures réalisées indiquent néanmoins que ces NPLs ne sont pas chargées en surface ( $|\zeta| < 30$  mV).

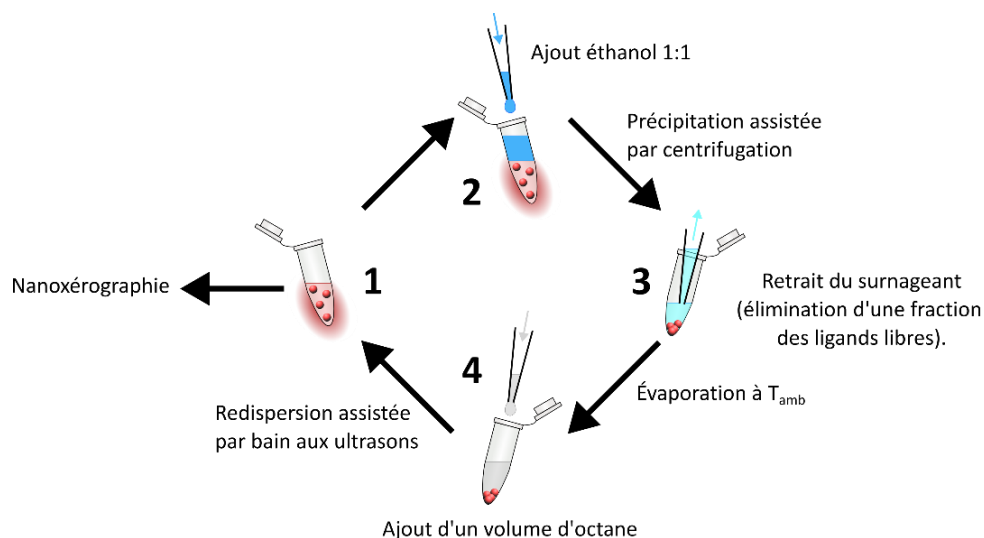
## I.3 - Expériences préliminaires d'assemblage dirigé par nanoxérographie

### I.3.1 - Lavage des dispersions colloïdales

Afin de minimiser la quantité de ligands libres en excès en solution susceptibles d'écranter les motifs de charges, il est nécessaire de procéder à un lavage des dispersions post synthèse.<sup>[3]</sup> La Figure III.2 présente le protocole de lavage retenu.

<sup>2</sup> FWHM pour *Full Width at Half Maximum*

<sup>3</sup> QY pour *Quantum Yield*, dans ce cas précis nous évoquons le EQE (*External Quantum Efficiency*)



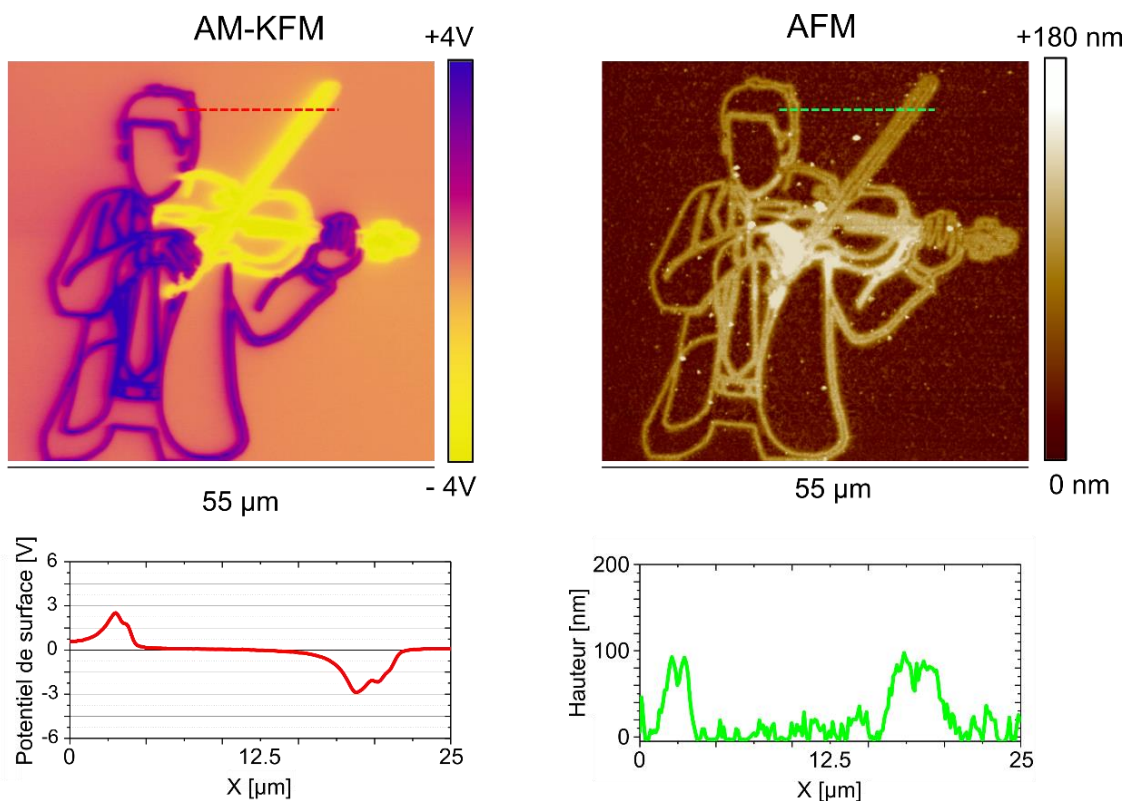
**Figure III.2** Représentation schématique du protocole de lavage appliqué aux dispersions colloïdales de NPLs de CdSe.

Dans ce protocole de lavage, l'éthanol agit comme un contre-solvant permettant de faire précipiter les NPLs par centrifugation. Le surnageant contenant une partie des ligands libres est ensuite retiré avant de disperser à nouveau les NPLs dans l'octane. Les expériences réalisées révèlent qu'au maximum 2 lavages consécutifs peuvent être opérés sans déstabiliser les dispersions. C'est ce qui a donc été systématiquement fait par la suite.

### I.3.2 - Identification des forces électriques prédominantes

Les nanoplaquettes synthétisées étant non chargées et fortement polarisables, dans un solvant apolaire, à forte concentration, on s'attend a priori à un assemblage par nanoxérographie prédominé par les forces de diélectrophorèse.<sup>[4]</sup>

Pour confirmer cette hypothèse, des expériences préliminaires d'assemblage ont été réalisées en utilisant une injection de charges par AFM et un développement standard manuel par dépôt de goutte. Un motif de charges bipolaire en forme de violoniste a été généré à ces fins dans une couche de 200 nm de PMMA déposée par *spin-coating* sur un substrat transparent de verre/ITO. À l'issue de l'injection de charges, une cartographie du potentiel de surface a été réalisée par Microscopie à Force Kelvin à Modulation d'Amplitude (AM-KFM) (Figure III.3 (a)). Celle-ci confirme que ce motif de géométrie complexe est parfaitement défini. Il est constitué d'une partie chargée positivement (l'instrumentiste en violet) et d'une partie chargée négativement (l'instrument en jaune). L'amplitude de la tension des impulsions utilisées pour l'injection de charges par AFM a été ajustée pour obtenir approximativement un potentiel de surface équivalent de 2.6 +/- 0.3 V en valeur absolue sur l'ensemble du motif.



**Figure III.3** (a) Image AM-KFM d'un motif chargé bipolaire représentant un violoniste : l'instrumentiste est chargé positivement (en violet) et l'instrument est chargé négativement (en jaune). Une section le long de la ligne rouge en pointillés est présentée en dessous. (b) Image topographique par AFM de l'assemblage multicouche de NPLs de CdSe/CdZnS obtenu après développement sur le motif présenté en (a). Une section le long de la ligne verte en pointillés est donnée en dessous.

Après injection de charges, l'étape de développement a été réalisée par dépôt de goutte. Le substrat chargé a été mis en contact pendant 10 s avec une goutte de dispersion colloïdale de NPLs à une concentration  $C = 10^{12}$  NPLs.mL<sup>-1</sup>. Après séchage, la surface de l'échantillon a été analysée par AFM. L'image topographique et la section présentées sur la Figure III.3 (b) révèlent que les NPLs se sont assemblées en multicouches sur le motif chargé, sur une épaisseur identique d'environ 90 nm sur les parties chargées positivement et négativement du motif.

Si les NPLs de CdSe/CdZnS dispersées dans l'octane avaient été chargées, elles se seraient assemblées par les forces électrophorétiques sur la partie chargée du motif de signe opposé (et auraient été repoussées par le reste du motif). [cf. [36] et ses références] Dans le cas présent, l'assemblage sur les parties à la fois positives et négatives du motif, est clairement la preuve d'un assemblage par les forces diélectrophorétiques, sensibles au carré du gradient de champ électrique. L'épaisseur identique de l'assemblage sur les 2 polarités du motif confirme que la charge des NPLs (et donc la force électrophorétique) est négligeable ici.



## II - Étude *in situ* de l'assemblage dirigé

### II.1 - Contexte et objectifs

Le projet Q-PIXEL, porté par le consortium constitué de notre laboratoire le Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets (LPCNO), du Laboratoire de Génie Chimique (LGC) et de l'entreprise *Nexdot*, propose de développer une technologie générique innovante d'écrans. Cette solution repose sur l'élaboration d'un film polymère transparent sur lequel est réalisé un assemblage 3D sous la forme d'une matrice de « pixels rouges » et « pixels verts » de nanoplaquettes CdSe(S)/CdZnS. Soumises à une excitation bleue produite soit par un rétroéclairage de LEDs ou OLEDs bleues ((Organic) Light-Emitting Diodes), ces pixels 3D de nanocristaux semiconducteurs extrêmement luminescents émettront dans le rouge ou le vert selon la nature des NPLs utilisées. La technologie proposée s'intégrera à terme dans des écrans haute performance en offrant une luminosité et un gamut améliorés ainsi qu'un coût de production réduit par rapport aux technologies actuelles.

L'étude menée ici s'inscrit dans ce projet. Elle vise à comprendre finement les mécanismes d'assemblage des nanoplaquettes mis en jeu lors de l'étape clé de développement sur les motifs de charges, en combinant des expériences de nanoxérographie en puce microfluidique, des caractérisations *in situ* par microscopie en fluorescence et des simulations numériques.

### II.2 - Résultats et analyse

Nous avons publié les résultats de cette étude dans la revue internationale à comité de lecture *Journal of Colloids and Interface* de l'éditeur Elsevier. En guise d'introduction, voici une brève présentation de l'article et du *Supporting Information*, insérés ci-après.

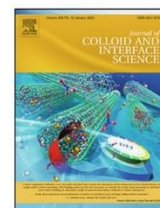
Après avoir présenté et justifié le choix des nanoplaquettes de CdSe/CdZnS (partie 2.1), les expériences d'assemblage dirigé par nanoxérographie réalisées dans cette étude sont détaillées, de l'étape d'injection de charges par AFM dans une couche mince de 200 nm de PMMA sur un substrat transparent de verre recouvert d'ITO, jusqu'au développement dans une puce microfluidique dédiée, transparente et réversible en résine époxy, installée sur un microscope optique inversé en fluorescence (partie 2.2). Les détails sur la fabrication du capot de la puce et de la plateforme microfluidique mise en place sont donnés à la fin de la publication (partie 4). L'assemblage sur des motifs rectangles chargés de taille micrométrique est suivi en temps réel par le signal de photoluminescence des NPLs enregistré par transmission à travers le substrat transparent. Le recours à une caméra à haute cadence (163 frames/s) a permis d'acquérir des cartographies de fluorescence avec une résolution temporelle suffisante pour analyser finement les assemblages qui s'opèrent en quelques secondes seulement. En parallèle, la puce microfluidique utilisée étant réversible, des caractérisations topographiques *ex situ* par AFM et MEB des assemblages de NPLs à différents temps clés du développement ont été faites.

Pour aller plus loin dans l'analyse des mécanismes d'assemblage, des modélisations numériques, ont été effectuées par notre partenaire Yannick Hallez, maître de conférences au LGC, et sont décrites dans la publication (partie 2.4). Une étude de la cinétique d'assemblage a par ailleurs été réalisée grâce à une série d'expériences d'assemblage en faisant varier le potentiel de surface des motifs et la concentration de la dispersion colloïdale (partie 2.5). Finalement, les résultats de cette étude ont été exploités pour élaborer une matrice de micro-pixels 3D de nanoplaquettes (partie 2.6).



Contents lists available at ScienceDirect

## Journal of Colloid and Interface Science

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jcis](http://www.elsevier.com/locate/jcis)

## On the *in situ* 3D electrostatic directed assembly of CdSe/CdZnS colloidal quantum nanoplatelets towards display applications



Clyde Midelet<sup>a,b</sup>, Gaëtan Petit<sup>a</sup>, Simon Raffy<sup>a</sup>, Yannick Hallez<sup>c</sup>, Stéphanie Mendes Marinho<sup>b</sup>, Marc Pousthomis<sup>b</sup>, Michele D'Amico<sup>b</sup>, François Guérin<sup>a</sup>, Etienne Palleau<sup>a,\*</sup>, Laurence Rossier<sup>a</sup>

<sup>a</sup>LPCNO, Université de Toulouse, CNRS, INSA, UPS, 135 avenue de Rangueil, 31077 Toulouse, France

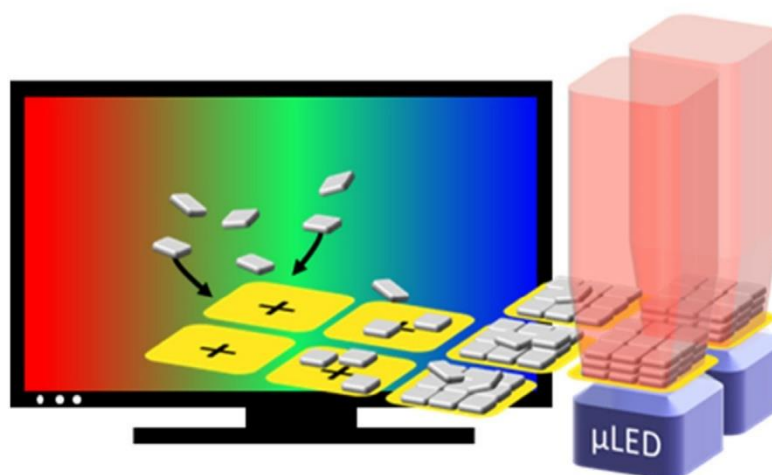
<sup>b</sup>NEXDOT, 102 Av. Gaston Roussel, 93230 Romainville, France

<sup>c</sup>Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse, France

### HIGHLIGHTS

- Development of an experimental platform based on a smart resealable microfluidic chip coupled to an inverted optical fluorescence microscope and a high-speed camera to perform *in situ* monitoring of the assembly of photoluminescent nano-objects on surfaces.
- Deciphering the 3D assembly mechanisms of CdSe/CdZnS colloidal quantum nanoplatelets by nanoxerography, coupling experiments with numerical simulations.
- Tuning on demand the thickness of CdSe/CdZnS quantum nanoplatelet-based patterns from monolayers to multilayers.
- Realization of an array of  $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m} \times 60\ \text{nm}$  CdSe/CdZnS quantum nanoplatelets based pixels on a  $\text{cm}^2$  transparent surface area towards applications in photoemissive displays.

### GRAPHICAL ABSTRACT



### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 12 July 2022

Revised 8 September 2022

Accepted 3 October 2022

Available online 8 October 2022

#### Keywords:

Quantum nanoplatelets

Directed assembly

Nanoxerography

### ABSTRACT

**Hypothesis:** Due to their unique quantum yield and photostability performances, quantum nanoplatelets are very promising building blocks for future generations of displays. The directed assembly of such colloidal nano-objects in the shape of micro-pixels is thus the next mandatory step to reach this goal. Selectively trapping them on electrostatically charged patterns by nanoxerography could be a versatile and appealing strategy but requires a full understanding of the assembly mechanisms in order to make the most of their integration.

**Experiments:** We propose an experimental platform based on a smart resealable microfluidic chip coupled to an inverted optical fluorescence microscope and a high-speed camera for *in situ* access of such assembly mechanisms, using CdSe/CdZnS quantum nanoplatelets as model nano-objects. The

\* Corresponding author.

E-mail address: [epalleau@insa-toulouse.fr](mailto:epalleau@insa-toulouse.fr) (E. Palleau).



Displays  
Microfluidics  
*In situ* optical characterizations

photoluminescence signal of the nanoplatelet patterns is thus recorded in real time during their assembly and data extracted after image processing.

**Findings:** The coupling of experimental results and numerical simulations evidences the main role of advection at the origin of this directed nanoparticle trapping. Deep understanding of the involved mechanisms and tuning of experimental parameters allow to make high resolution quantum nanoplatelet based micro-pixels with a fine control of their lateral and vertical dimensions.

© 2022 Elsevier Inc. All rights reserved.

## 1. Introduction

Colloidal photoluminescent nano-objects of various natures (semiconductor, carbon, perovskite, etc.), structures (core, core/shell, core/shell/shell, etc.) and geometries (dots, rods, nanoplatelets, etc.) have attracted a lot of interest as sophisticated building blocks in future display technologies [1–5]. The actual trend is to be capable of patterning them in the shape of micro-pixels to take advantages of their high optical performances along with reducing the required quantity and waste of material and so the global device cost. Indeed, such approach appears as a promising alternative to commercialized technologies like quantum dot enhancement films (QDEF) where a mixture of quantum dots is randomly suspended inside a polymer matrix [1].

While inkjet printing and photolithography are intensively employed to make light based devices, [6] electrostatic trapping on charged patterns by the nanoxerography technique [7] could be used as a versatile alternative approach to reach this goal. Seen as the transfer at the nanoscale of the laser printing method (xerography), it has already demonstrated capabilities to make micro-patterns made of a large variety of nano-objects [7–9] on  $\text{cm}^2$  areas [10,11].

Whatever the patterning technique used to generate photoluminescent nanoparticle pixels, a perfect mastery and understanding of directed assembly or structuring techniques of these nano-objects is a prerequisite to take advantage of their original properties in active areas of devices [12–14]. It requires in particular a comprehensive description of assembly mechanisms, mandatory to tune their reduced dimensions [15–18].

Assembly phenomena in nanoxerography, in the range of a few seconds [9], have only been studied on the basis of *ex situ* experiments up to now [19]. In this work, we demonstrate that it is possible to gain significant new insights on nanoxerography assembly mechanisms thanks to *in situ* optical microscopy observations through a dedicated transparent microfluidic platform. While optical tracking of micro-sized colloids has a long history, following the real time motion of any kind of single nano-object is not obvious [20–22]. It can however be eased on photoluminescent nano-objects, such as quantum dots or nanodiamonds, by monitoring their specific optical emission, in combination with high resolution imaging for example [23–26].

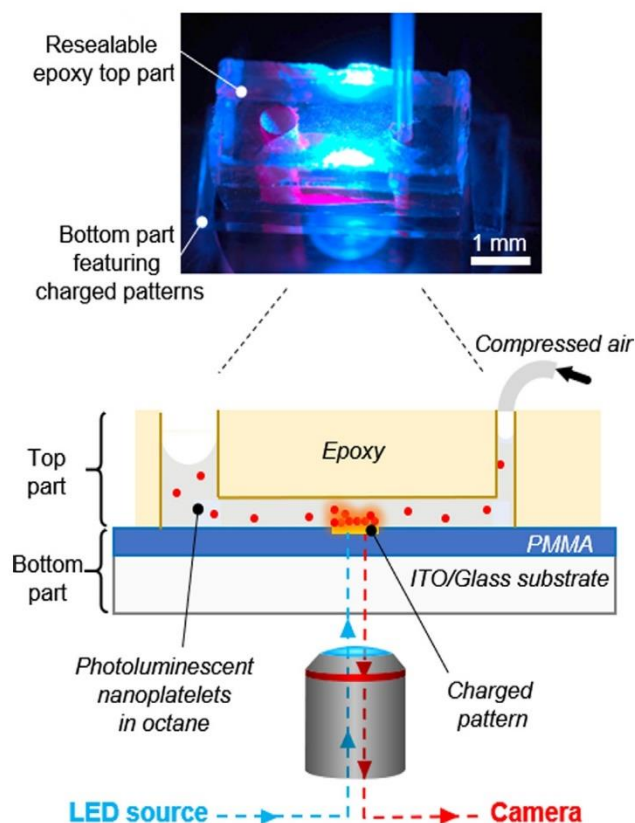
Herein we have chosen, as a model colloidal system, photoluminescent CdSe/CdZnS quantum nanoplatelets which have demonstrated high capabilities in light source and display applications [27–31]. We have developed an experimental platform based on a smart resealable microfluidic chip coupled to an inverted optical fluorescence microscope and a high-speed camera. It allowed us to monitor *in situ* and in real time the photoluminescent signal of mono to multi-layered NP patterns of desired geometry assembled by nanoxerography on optically transparent substrates. Based on advanced numerical image processing coupled with *ex situ* atomic force microscopy (AFM) characterizations, a real time *in situ* estimation of the assembly thickness was possible. These experimental observations, qualitatively assessed by numerical simulations, evidenced the assembly mechanisms and highlighted

two phenomena, undetectable by *ex situ* characterizations. The concentration of the colloidal dispersion along with the strength of the driving electrical forces have also been investigated to control the assembly thickness on charged patterns and to get in addition quantitative insights on associated kinetics. These results were finally exploited to assemble a large-scale array of high resolution 3D (*i.e.* multilayered) micro-pixels of CdSe/CdZnS quantum nanoplatelets.

## 2. Results and discussion

### 2.1. CdSe/CdZnS quantum nanoplatelets as model colloidal nano-objects

In this work, colloidal CdSe/CdZnS quantum nanoplatelets (NPs), chosen as model nano-objects, were synthesized at hot temperature on the basis of previous published works [27,32]. Their chemical synthesis was adapted by the Nexdot company to obtain monodispersed  $15 \text{ nm} \times 20 \text{ nm}$  large and  $9 \text{ nm}$  thick quantum nanoplatelets in octane at a typical concentration  $C_1 = 6.10^{12} \text{ NPs. mL}^{-1}$  (Fig. S1(a)). Absorption and emission spectra of the NPs used



**Fig. 1.** Photograph (top) and schematics (bottom) of the microfluidic chip used for real time *in situ* fluorescence observations of the 3D directed assembly of quantum nanoplatelets by nanoxerography.



in this study are shown in the [supporting information \(Fig. S1\(b\)\)](#). These NPs present two main advantages:

First, they exhibit a narrow emission peak (less than 20 nm FWHM) in the red wavelengths at 640 nm with a quantum yield of  $\sim 90\%$  in solution making them promising candidates for the next display and light source generation.[27–31] Their high photoluminescence (PL) emission allows us to track easily their directed assembly on charged patterns using a standard optical set up.

Second, these CdSe/CdZnS NPs are well adapted to the specific requirements for 3D directed assembly by nanoxerography [19,33]. Being dispersed in octane, these NPs are indeed not charged and polarizable, making them highly sensitive to the dielectrophoretic forces generated by the charged patterns [34]. Their lateral size in the tens of nanometers is also of paramount importance to allow efficient 3D directed assembly considering that dielectrophoretic forces increase as a function of the particle radius to the cube [35]. Finally, they are available at high concentration ( $>10^{12}$  NPs.mL<sup>-1</sup>) with a minimum of remaining free ligands which should ease to maximize the assembly thickness [36] by preventing unwanted screening of charged patterns.

## 2.2. Directed assembly of colloidal NPs by nanoxerography in a microfluidic chip and in situ observations

The nanoxerography technique consists of two main steps: (i) charge writing on an electret thin film to create electrostatically charged patterns of desired geometries and (ii) development by contacting the charged substrate with the colloidal dispersion of interest. Charged patterns then act as electrostatic traps to selectively assemble the nano-objects on the surface.

In the present experiments, the charge writing step was performed *ex situ* using a polarized AFM tip on a 200 nm thick polymethylmethacrylate (PMMA) film spincoated on a 370 nm ITO/1.1 mm glass substrate. Such an optically transparent substrate was selected to allow both optical observations in the visible range and to act as a counter electrode in the charge writing process.

AFM charge writing was selected among the available charging methods already applied for nanoxerography [37–41] for its flexibility and the capability to access with the same instrument surface potential mapping in the amplitude modulation Kelvin Force Microscopy (KFM) mode [42].

In typical experiments, positively charged rectangular micro-patterns were generated by applying 1 ms voltage pulses at 50 Hz with various amplitudes (+30, +50 and +80 V) between the conductive AFM tip and the ITO layer.

The development step was not performed by classical immersion in the colloidal bath but inside a reversible epoxy microfluidic chip which enables *in situ* observations of the assembly construction based on PL measurements. As shown on Fig. 1, this microfluidic chip is made of a soft epoxy based top part [43] directly placed on the bottom PMMA/ITO/glass substrate, previously charged. The top chip features a simple channel of rectangular cross-section with an open reservoir as single inlet and a smaller single outlet plugged to an air pressure controller (see experimental section for fabrication procedure and set up details). Thanks to the dry viscoelastic adhesion phenomena,[44] the top part of the chip can be easily sealed by simple manual pressing on top of the previously charged bottom substrate. 5  $\mu$ L of the colloidal dispersion was then manually injected in the inlet reservoir, and instantaneously filled the channel by capillarity. It is worth noting that this approach strongly decreases the required quantity of colloids since such a dispersion volume is 400 times smaller than the one usually necessary for a standard development by immersion. Moreover these experimental conditions were chosen to avoid any continuous supply of colloidal dispersion in the chip and thus to minimize the flow velocity inside the channel (measured around 22  $\mu$ m/s).

With this configuration, the microfluidic chip is truly reversible, *i.e.* it can be opened or sealed on demand, so that once the development step is completed, the bottom substrate part can be removed for further *ex situ* characterizations. Moreover, contrary to polydimethylsiloxane (PDMS) based microfluidic chips, this chip is not damaged by non-polar solvents like octane as used here. The NP assembly process was then observed inside the channel from the transparent backside substrate via an optical set up using the PL of quantum nanoplatelets as tracking signal.

Electrically driven assembly of the colloidal nanoparticles on charged patterns is initiated instantaneously, and completed within seconds. Consequently, a high-speed CMOS camera (163 frames/second for full frame) was used to record the PL signal of NPs over time.

The sample was finally dried with an air flow corresponding to a 100 mbar pressure drop across the chip. Such soft drying conditions reduce the risk of destructing multi-layered NP patterns.

Preliminary nanoxerography experiments on both negatively and positively charged patterns confirmed that the directed assembly of the selected quantum nanoplatelets is mainly due to predominant dielectrophoretic forces (Figure S2 in SI). Thereafter, for sake of clarity, only positively charged patterns were considered in this study but results would have been identical with negatively charged ones.

## 2.3. Investigation of the mechanisms involved in the NP directed assembly using in-situ PL monitoring

*In situ* videos of the NP patterns during the development allowed us to extract the time evolution of the PL signal of the assembly on the charged patterns (*cf.* an example in the Supporting Movie M1).

Fig. 2(a) presents two typical curves depicting the time evolution of the PL signal of NPs assembled by nanoxerography on two 20  $\mu$ m  $\times$  10  $\mu$ m patterns charged with +30 and +80 V, presenting surface potentials of 0.9 V and 9.6 V, respectively.

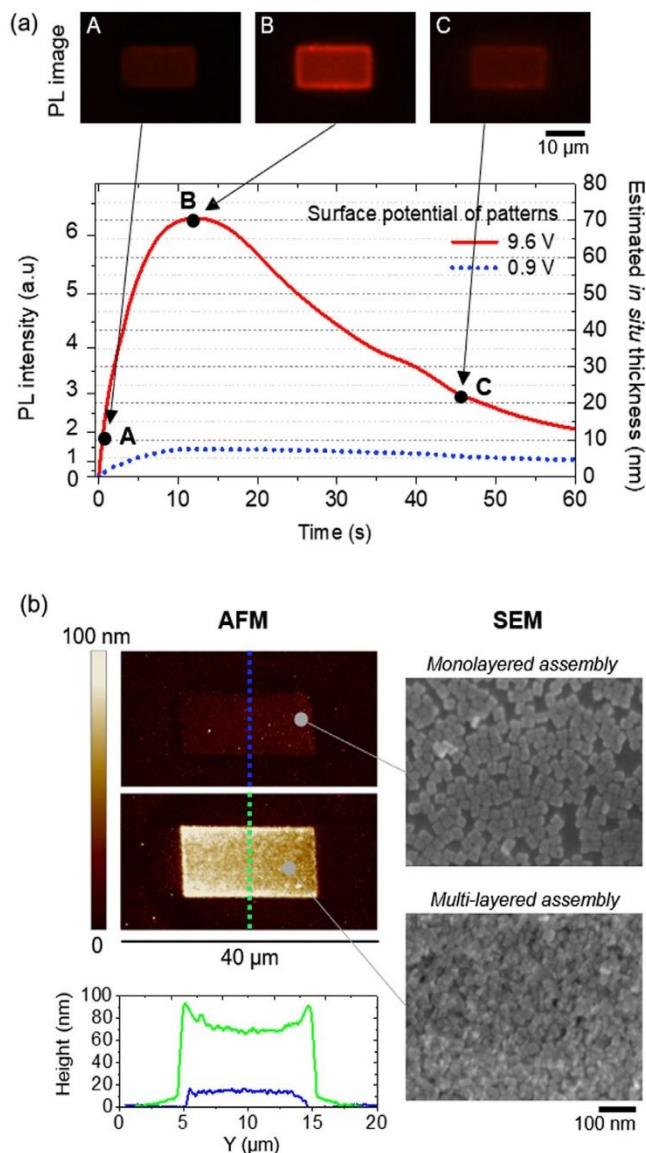
Image processing of PL mappings coupled to AFM *ex situ* characterizations enabled us to convert the PL signal into an estimated *in situ* thickness of the NP assembly on the patterns. Full explanation and details of the used method are provided in the [Supporting Information](#). These results, in good agreement with the ones obtained from *ex situ* analyses,[19] confirm that the PL signal is a relevant tracking parameter to quantify *in situ* the thickness of the NP patterns during the development.

The *in situ* PL profile on the most charged pattern (full red curve in Fig. 2(a)) reveals that the PL signal and so the thickness of the NP assembly reach a maximum (corresponding to 8–9 layers) at  $t_{PL\_max} = 11$  s approximately (point B in Fig. 2(a)) before decaying exponentially to a minimal plateau value.

The *in situ* PL profile on the least charged pattern (dotted blue curve in Fig. 2(b)) follows a similar trend reaching a maximum at the same  $t_{PL\_max}$  time but the attraction of NPs on the charge pattern is much more limited because the electrical forces are much lower. For a development time long enough, these two curves would ultimately reach the same plateau of around 6 nm which corresponds to a non-densely packed monolayer of NPs on the charged patterns.

The temporal evolution of the NP pattern thickness evidenced on Fig.2 originates from a competition between advection, diffusion and attractive dielectrophoretic (DEP) forces. DEP forces are first predominant, leading to the construction of multi-layered NP patterns whose thicknesses increase in time. A possible explanation for the subsequent thickness decrease could be the natural charge decaying already observed in different conditions.[42] At a specific time  $t_{PL\_max}$ , when the thickness of the NP patterns is maximum, dielectrophoretic forces would be reduced enough for diffu-





**Fig. 2.** (a) Time evolution of the *in situ* PL signal of the CdSe/CdZnS nanoplatelet assembly on two 20 μm × 10 μm differently charged patterns. PL images taken on the mostly charged pattern are given at three different times. (b) *Ex situ* AFM and SEM images recorded on both NP patterns dried at  $t_{PL\_max} = 11$  s and corresponding AFM topographical profiles.

sion to become the dominant transport mechanism, inducing the destruction of the NP assembly from the top layers. Another possible explanation could be a competition between a rapid vertical dielectrophoretic migration inducing a strong NP depletion in the bulk and a slower lateral migration close to the substrate. These mechanisms will be detailed hereafter in the modelling section.

In both cases, the final plateau thickness, corresponding ultimately to a single layer of NPs strongly grafted on the charged patterns, cannot be removed by diffusion.

*Ex situ* scanning electron microscopy (SEM) and AFM characterizations of NP patterns obtained after drying at  $t_{PL\_max}$  for these two charged conditions were performed (Fig. 2(b)). A multi-layered 70 nm thick NP pattern is observed in the most charged case while a not fully close-packed 9 nm monolayer is observed in the less charged case. It is to note that the AFM height peaks recorded at the edges of the mostly charged pattern reflect stronger dielectrophoretic forces acting where the electric field gradient is the greatest.

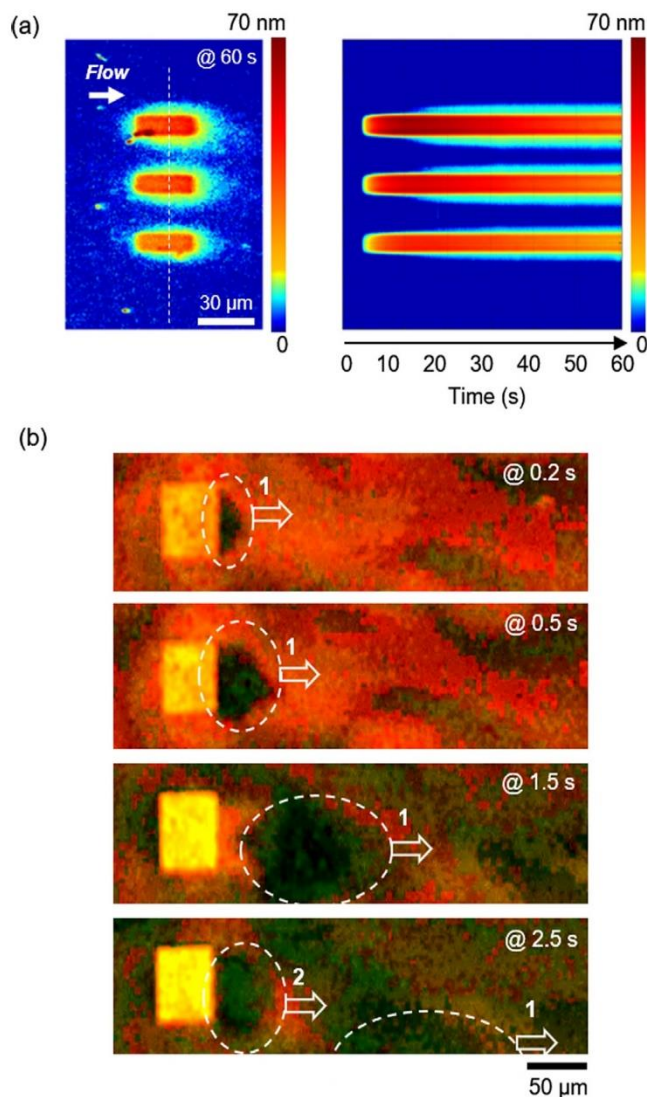
Interestingly, SEM observations reveal that the first monolayer of assembled NPs is systematically assembled with NPs laying on

their “flat” side. Such organization is however not conserved for the extra layers which appear more randomly oriented. This may explain why the top NP layers can be more favorably eroded over time.

Importantly, the real time *in situ* monitoring of the directed assembly by nanoxerography reveals two new phenomena which could not be detected by *ex situ* characterizations.

Supporting movie **M2** reports the typical time evolution of the PL signal of three NP patterns written with + 30, +50 and + 80 V. This video shows that a lateral oval spreading of the NP patterns in the flow direction starts at  $t_{PL\_max}$  and gets quickly stabilized. Looking at how the NPs/clusters move and are repositioned in time in **M1** for instance, it seems that some NPs from the top layers are migrating towards the side of the patterns when other are diffused back in the dispersion.

Fig. 3(a) shows the estimated *in situ* topographical image on the three rectangular charged patterns at 60 s (left) and the reconstruction of their lateral spreading over time (right). It reveals that the lateral dimensions of these NP patterns are doubled between



**Fig. 3.** (a) *Left*: Estimated *in situ* topographical image on three 30 μm × 10 μm differently charged patterns (+ 30 V / +50 V / + 80 V from bottom to top) at  $t = 60$  s. *Right*: Reconstruction of the lateral spreading for these same patterns over time. This spreading starts at  $t_{PL\_max} = 11$  s. (b) Frames extracted from an *in situ* video where the creation of two successive halos in the trail of a 70 μm × 50 μm pattern (charged with + 50 V) is observed. Note that the image treatment has deteriorated the colours and resolution to enhance the contrast so that the halos appear more clearly.



$t_{PL\_max} = 11$  s and  $t = 60$  s. Considering this lateral spreading phenomenon is important since it might degrade the lateral resolution of the NP patterns.

Besides, supporting movie **M3** depicts the creation of cyclic “halos” with a period in the range of seconds which may appear downstream of the charged patterns. They seem to tie in volumes of fluid initially depleted from NPs above the patterns, then transported in the trail of the charged patterns and finally vanishing in time. Fig. 3(b) corresponds to selected frames from **M3** to show the creation of two successive “halos”.

The asymmetric NP spreading and the appearance of halos clearly transported downstream both suggest that the flow field in the micro-channel may play a non-negligible role in the assembly process. This is quite expected from the Péclet number  $UL/D$  of about 25 ( $U = 22$   $\mu\text{m/s}$  the channel flow velocity,  $L = 20$   $\mu\text{m}$  the pattern length, and  $D = 1.87 \cdot 10^{-11}$   $\text{m}^2/\text{s}$  the diffusion coefficient of NP calculated from [45]), but to ascertain the importance of the flow on the assembly thickness reported in Fig. 2(a) the following order of magnitude analysis can be performed.

Very close to the substrate, at distances smaller than the DEP force range  $l$ , migration due to DEP forces largely dominates advection and diffusion fluxes so there is a quasi-instantaneous assembly of NPs in a volume  $V_i = Sl$ , with  $S$  the pattern surface area. After that, one or both of the latter phenomena are limiting the total number of NPs that can be assembled by setting the maximum transport rate towards the pattern. Diffusion acts isotropically on a length scale  $L_d = \sqrt{DT} \sim 14$   $\mu\text{m}$  during the assembly time  $T = 11$  s necessary to reach the maximum thickness reported in Fig. 2(a), so the number of NPs that could be brought close to the charged pattern by DEP and diffusion only in the course of the experiment would be of order  $N_d = S(l + L_d)C_1$ . On the other hand, advection transports NP initially upstream from the pattern over a horizontal distance  $L_a = UT \sim 240$   $\mu\text{m}$ . Advected NP passing above the pattern at distances smaller than  $l + L_d$  can then be captured by DEP and/or diffusion. The number of NPs that can be collected via this mechanism is of order  $N_a = L_a(L_d + l)wC_1$ , with  $w = S/L$  the pattern width. The dimensionless ratio  $\frac{N_a}{N_d} \sim \frac{UT}{L}$  is an acceleration factor indicating how much the maximum assembly thickness can be increased when introducing a flow compared to the case of an assembly with DEP and diffusion only. It is about 12 here, showing the dramatic impact of the flow field on the assembly thickness.

For a DEP force range  $l$  small compared to  $L_d$ , the assembly thickness would be  $\frac{N_a V_{QP}}{S} \sim 42$  nm assuming a close-packed assembly. This order of magnitude is in line with results reported in Fig. 2. Neglecting the flow influence would lead to a maximum thickness of less than 4 nm (a half-empty monolayer), in contradiction with experiments. Note that the effect of the surface potential  $V$  on the DEP force range was not accounted for in this estimation whereas it clearly has an effect from results reported in Fig. 2. This aspect will be detailed hereafter based on additional experimental results.

The essential point of this short dimensional analysis is that the flow velocity in the microfluidic channel is a crucial parameter to control the maximum thickness of the NP patterns. The decrease of this thickness at longer times can be understood with the more quantitative modeling of transport phenomena detailed in the next section.

#### 2.4. Numerical modeling of the directed assembly of NPs on charged patterns

A qualitative numerical model was introduced to get insights on the phenomena previously described. A simulation domain corresponding to the quasi-2D microfluidic channel, with  $(\vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$

unit vectors in the flow, vorticity, and velocity gradient directions respectively, was considered. The NP mass conservation equation reads:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \nabla \cdot (\vec{u}_{bg} C + \vec{v} C - D \nabla C) = 0, \quad (1)$$

where  $\vec{u}_{bg} = 6U \frac{z}{L_z} \left(1 - \frac{z}{L_z}\right) \vec{i}$  is a Poiseuille flow of average velocity  $U$ ,  $D$  is the NP diffusion coefficient, and  $\vec{v} = \mu \vec{F}$  is a migration velocity due to a force field  $\vec{F} = F \vec{k}$ , with the NP mobility  $\mu = \frac{D}{kT}$ . The precise DEP force field present in the experiments depends in principle on the details of the charge distribution on the charged pattern. However, for the present discussion, the model force field below is proposed:

$$\vec{F} = -F_0 e^{-\frac{z}{l}} e^{-\frac{3h}{h_{max}}} \Theta \vec{k}$$

as a simple ersatz with maximum absolute intensity  $F_0$  and a range  $l$ . The  $\Theta$  function is 1 above the charged pattern and vanishes elsewhere. Finally, the  $e^{-\frac{3h}{h_{max}}}$  term mimics a cut-off of the charge effects when the NP pattern thickness  $h$  reaches a value of order  $h_{max}$ , due to the screening of the electric field by assembled NPs. Note that no natural decay of the charge carried by the patterns is considered in this modelling. The DEP drift velocity scale  $v \sim \mu F_0$  will always induce fluxes much larger than the advection or diffusion fluxes, so the assembly of any NP approaching  $z = 0$  above the charged pattern can be considered virtually instantaneous, and the boundary condition in the fluid just above the pattern is set to  $C = 0$ . Elsewhere, a no-flux condition is applied on the channel walls. The solution of this model depends on the evolution of the assembly thickness  $h(t)$ . The latter is related to the number of assembled NPs  $N(t) = h(t)S\varphi/V_{QP}$ , assuming the NP assembly has a parallelepipedal shape, with  $S$  the pattern surface area,  $V_{QP}$  the volume of one NP and  $\varphi$  the NP volume fraction in the assembly.  $N(t)$  obeys the mass conservation equation:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = - \int_S (\vec{v} C - D \nabla C) \cdot \vec{k} dS$$

where the right-hand side is the total NP flux arriving on the pattern, so the assembly thickness follows.

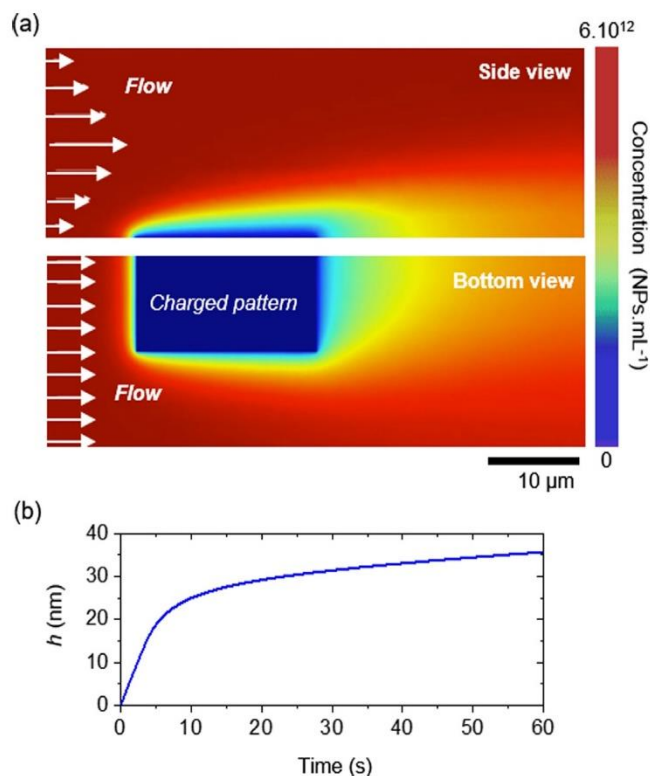
$$\frac{\partial h}{\partial t} = - \frac{V_{QP}}{S\varphi} \int_S (\vec{v} C - D \nabla C) \cdot \vec{k} dS \quad (2)$$

The simultaneous resolution of equations (1) and (2) leads to results such as those reported in Fig. 4.

The concentration fields observed close to the substrate surface in Fig. 4(a) present the same spatial characteristics (lateral spreading and upstream/downstream asymmetry) as the PL signature reported from experiments in Fig. 3(a), which is closely related to the surface density of assembled NPs.

The assembly thickness  $h$  reported in Fig. 4(b) over time shows two phases. At short times, the linear increase is reminiscent of a constant NP flux arriving on the pattern, which is typical of pure advection or drift phenomena before the boundary layer is fully developed. At longer times corresponding to an established boundary layer, the slower increase of  $h(t)$  is influenced also by diffusion. The numerical model employed here does not show an overshoot in  $h$  as is it observed in the experiments reported in Fig. 2. Indeed, such a maximum in  $h(t)$  can only be due to a release of some weakly assembled NPs, a mechanism not implemented in the model. However, examination of the concentration field near the substrate outside the pattern in the simulation of Fig. 4(a) suggests an explanation for this phenomenon. Indeed, concentration gradients exist in the lateral direction along the substrate, on the sides of the pattern. These are due to diffusion, because it is the only





**Fig. 4.** (a) Side and bottom views of the simulated concentration field solution of equations (1) and (2) over a  $20\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$  charged pattern. The colour scale ranges linearly from 0 (blue) to  $C_1 = 6.10^{12}$  NPs.mL $^{-1}$  (red). (b) Corresponding time evolution of the assembly thickness  $h$ . Parameters used in simulations were  $U = 22\ \mu\text{m/s}$ ,  $D = 1.87 \cdot 10^{-11}\ \text{m}^2/\text{s}$ ,  $F_0 = 1\ \text{pN}$ ,  $l = 10\ \mu\text{m}$ ,  $h_{\text{max}} = 15\ \text{nm}$ ,  $v \sim \mu F_0$   $4.6\ \text{mm/s}$ ,  $\varphi = 0.7$ . The pattern is considered as square of length  $L = 20\ \mu\text{m}$ . Symmetry is exploited to compute the solution in a half domain only.

term in the transport model (1) that can generate fluxes in direction  $\vec{j}$ . Moreover, the diffusion length scale over the time  $T = 60\ \text{s}$  of the assembly process needed is  $L_d = \sqrt{DT} \sim 30\ \mu\text{m}$ , which is totally compatible with the gradients observed in Fig. 4 (a). Interestingly, the lateral spreading of NPs overflowing the initial charged patterns dimensions and visible in Fig. 3(a) is very similar to the concentration field in Fig. 4(a), which suggests that it is due to a similar balance of advection and diffusion fluxes. Therefore, it seems that some assembled NPs can actually still be transported downstream by advection and laterally by “diffusion” although they touch previously assembled NPs or the substrate. Here “diffusion” could be real diffusion, but also tumbling or sliding motions along the substrate. This would imply that the top-most layers of NPs assembled when using a high bulk NPs concentration would be more fragile than the layers closer to the substrate, and that it is this initial fragile layer that is eroded by diffusion on a time scale slower than the time scale for its initial formation due to DEP forces. This is in good agreement with the SEM pictures of the disorganization of the top upper multilayered patterns (see Fig. 2(b)). This sequence of events seems to be confirmed by the spatial–temporal plots of  $h(t)$  reported in Fig. 3(a): during the first phase,  $h(t)$  quickly increases without noticeable lateral diffusion, on a time scale of about 10 s compatible with the fast initial increase of  $h(t)$  due to advection and drift, as reported in Fig. 2. During the second phase, the time scale is large enough for diffusion to act on length scales of order  $L$ , and the decrease of  $h(t)$  occurs concurrently with the growth of the lateral assemblies of NPs outside the pattern, visible in Fig. 3(a).

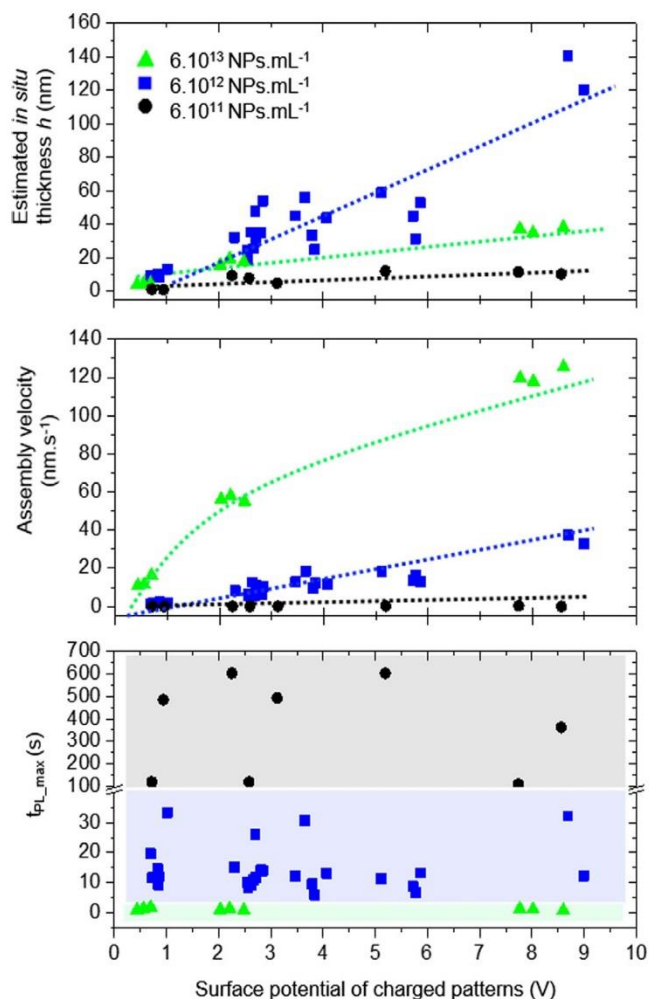
Finally, the appearance of a more pronounced maximum in  $h(t)$  at high bulk concentration or highly charged pattern can be discussed. In these situations, the NP assembly occurs in the range of seconds, which is expected to lead to very loose and ramified

structures typical of the well-known diffusion-limited cluster aggregation (DLCA).[46] At low concentration or low pattern charge, NPs have more time to explore the surface (and sometimes to be released) before final assembly in an energy state deep enough to stabilize them. In this case, assembled structures are thus denser as in reaction-limited cluster aggregation (RLCA). These RLCA structures are more robust and less likely to be eroded than the DLCA structures.[46]

### 2.5. Parameters influencing the assembly kinetics

Based on the conclusions extracted from the numerical modelling, series of experiments were performed by varying the surface potential of charged patterns and the concentration of the colloidal dispersion on a three-decade range. Fig. 5 gathers all related results.

The results reveal that there is an intermediate range of concentration (from 2 to  $6.10^{12}$  NPs.mL $^{-1}$ ) which allows to reach the highest  $h_{\text{max}}$  values (Fig. 5 - top graph). Indeed, if the NP concentration is lower than this threshold value, the directed assembly by nanoxerography only leads to a single layer of NPs. It is equivalent to having a pattern with a lower charge (cf. Fig. 2). Understanding why the maximum concentration of NP does not lead to the thickest assembly is not intuitive. Two hypotheses are mentioned here. First, it may be possible that ligands interfere with the assembly process at high NP concentration because a higher concentration



**Fig. 5.** Evolution of the estimated *in situ* thickness of the assembly (top), the assembly building velocity (middle) and the optimal time to have the maximum PL signal (bottom) as a function of the surface potential of the charged patterns, for three different NP concentrations.



of NPs will require a large quantity of free ligands to maintain the colloidal stability, and because such ligands clearly compete with NPs in the assembly process. Second, it may be possible that a (too) fast assembly construction due to a high NP concentration (confirmed in Fig. 5 - middle graph) generates a poorly structured and fragile initial assembly, with a low NP packing in the assembly. This is the DLCA-like scenario mentioned in the previous section. In this case, additional NPs cannot assemble on the small initial assembly due to a lack of anchoring points at which van der Waals forces could contribute to consolidation. This hypothesis will be examined further hereafter.

The effect of the surface potential  $V$  on the maximum NP pattern thickness and assembly velocity is quite intuitive: increasing  $V$  both leads to higher  $h_{max}$  values and higher assembly velocities due to an increase of the DEP force.

The time  $t_{PL,max}$  required to reach the maximum assembly thickness is reported to be much longer for diluted dispersions (several hundreds of seconds) than for highly concentrated ones (few seconds) (Fig. 5 - bottom graph). It is not surprising as the NP flux towards the charged pattern is smaller in dilute systems. A very intriguing piece of information provided in the bottom graph of Fig. 5 is that  $t_{PL,max}$  is roughly independent of the surface potential, and therefore apparently independent of the DEP force. The maximum number of NPs in the final assembly  $N_{max}$  can be evaluated both as  $h_{max}S\phi$ , with  $S$  the pattern surface area and  $\phi$  the NP volume fraction in the final assembly, and as the integral of the NP flux received during the assembly time  $\sim \mu FCSt_{PL,max}$  (a constant flux is assumed for simplicity). This leads to  $t_{PL,max} \sim h_{max}\phi/\mu FC$ . Fig. 5 shows that  $h_{max} \sim V$ , and the DEP force  $F$  is proportional to  $V^2$ , so a constant NP assembly time shows that the volume fraction in the NP assembly should be roughly proportional to  $V$ . Such behavior has been reported for monolayers of gold nanospheres assembled by DEP.[36,47]

The layer of NPs growing on the charged pattern is likely to alter the electric field generated by the charged pattern and, therefore, to influence the DEP forces exerted on the dispersed NPs. Indeed, with a bare substrate the electric field induced by the charged pattern is associated to the surface potential  $V$  reported from KFM measurements, whereas on a substrate with a NP assembly of thickness  $h$ , the potential at the surface of the NP assembly takes another value  $V'$ . Considering this layer has a capacitance  $\epsilon/h$ , with  $\epsilon$  an effective dielectric constant depending on the NP volume fraction  $\phi$ ,  $V'$  could be estimated of order  $V - \frac{\sigma h}{\epsilon}$ , with  $\sigma$  the surface charge density on the charged pattern (this is only an estimation as the NP assembly is not an infinite and perfectly flat layer). During KFM surface potential measurements,  $V$  and  $\sigma$  are related by the capacitance of the substrate  $C_0 = \frac{\sigma}{V}$ . Then, the potential at the top surface of the NP assembly is  $V' \sim V(1 - \frac{hC_0}{\epsilon})$ , and the DEP force is  $F \sim V^2(1 - \frac{h}{\lambda})^2$  where we introduced the length scale  $\lambda = \epsilon/C_0$  corresponding to the NP assembly thickness that would make the DEP force vanish. Neglecting the diffusive flux, which is valid at least at short times due to the very important DEP forces over a bare substrate, and assuming uniform DEP forces over the charged pattern, the mass balance on the NP assembly eq. (2) reads :

$$\frac{dh}{dt} = \frac{V_{QP}}{\phi} \mu FC = \frac{\lambda}{\tau} \left(1 - \frac{h}{\lambda}\right)^2$$

where  $\tau \sim \lambda/(V_{QP}\mu CV)$  from the scalings of  $F$  and  $\phi$  mentioned above.

The solution for the thickness evolution is:

$$\frac{h}{\lambda} = \frac{t/\tau}{1 + t/\tau} \tag{3}$$

This result shows interesting scalings for comparison with the three experimental quantities reported in Fig. 5.

Eq. (3) indicates that the assembly velocity scale is  $v_a \sim \frac{\lambda}{\tau} = V_{QP}\mu CV$ . The approximately linear scaling with both  $V$  and  $C$  is confirmed by the measurements reported in Fig. 5. Note that the assumption of an assembly volume fraction independent of  $V$  (i.e. neglecting compaction of the assembly by DEP forces) would have led to an assembly velocity scaling as  $V^2$ , in clear contradiction with the experimental data reported in Fig. 5.

Eq. (3) also shows that the time scale for the assembly growth is  $\tau \sim \epsilon/(C_0V_{QP}\mu CV)$ . The inverse concentration dependence is in line with Fig. 5. A time scale independent of  $V$  for a given  $C$  as observed in Fig. 5 suggests that the effective dielectric constant of the NP assembly should be linear in  $V$ . We have seen above that assembly NP volume fraction  $\phi$  was linear in  $V$ , so  $\epsilon \sim V$  could be a just a consequence of the densification of the NP assembly when  $V$  increases.

Finally, the maximum thickness of NP patterns should be  $h_{max} \sim \lambda = \epsilon/C_0$  according to eq. (3). From the conclusions above,  $h_{max}$  is thus expected to be linear in  $V$ , and this is confirmed by Fig. 5. The dependence of  $\epsilon$  on the bulk NP concentration  $C$  cannot be clearly established. As mentioned above, because a high NP concentration leads to a fast assembly process, assemblies seem to be more open and fragile, i.e. with a lower volume fraction. As we have found that  $\epsilon \sim \phi$ , this hypothesis would explain why the assembly thickness reported in Fig. 5 decreases at high bulk NP concentrations.

To conclude, the simple model and scaling arguments presented here are consistent with all the experimental observations concerning the influence of the surface potential and bulk NP concentration on the pattern thickness, assembly velocity, and assembly time provided the following scenario is realized: NP in suspension experience attractive DEP forces induced by an electric field “screened” by the growing NP assembly; and the volume fraction in the assembly increases with the surface potential due to compaction by DEP forces, and decreases with a too high bulk NP concentration due to kinetic effects preventing reorganization of the NP during the last stages of their directed assembly.

### 2.6. Application: Realization of a large scale array of quantum nanoplatelet-based micro-pixels

With the developed microfluidic platform, it is now possible to select optimal parameters to obtain by nanoxerography RLCA-type of CdSe/CdZnS based micro-pixels which are robust, well defined and with a controlled thickness.

As a proof of concept, we realized an array of  $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m} \times 60 \text{ nm}$  CdSe/CdZnS pixels on a  $1 \text{ cm}^2$  area of a PMMA / ITO / glass substrate in less than 2 min. In that case, charge injection was realized by electrical microcontact printing [11,37] applying a DC voltage of 40 V during 45 s, followed by a development step, immersing the charged sample for 10 s in a CdSe/CdZnS NP bath at  $C_1 = 6.10^{12} \text{ NPs.mL}^{-1}$ , and subsequent air drying. Fig. 6 reveals that the final array of NP micro-pixels presents an excellent homogeneity, authenticating the great potentialities for an introduction in next generation displays and light source devices.

### 3. Conclusion

This work demonstrates that significant new insights on the key mechanisms occurring in the directed assembly of CdSe/CdZnS quantum nanoplatelets on charged patterns by nanoxerography, were obtained by coupling *in situ* fluorescence observations in a microfluidic chip with numerical modelling.



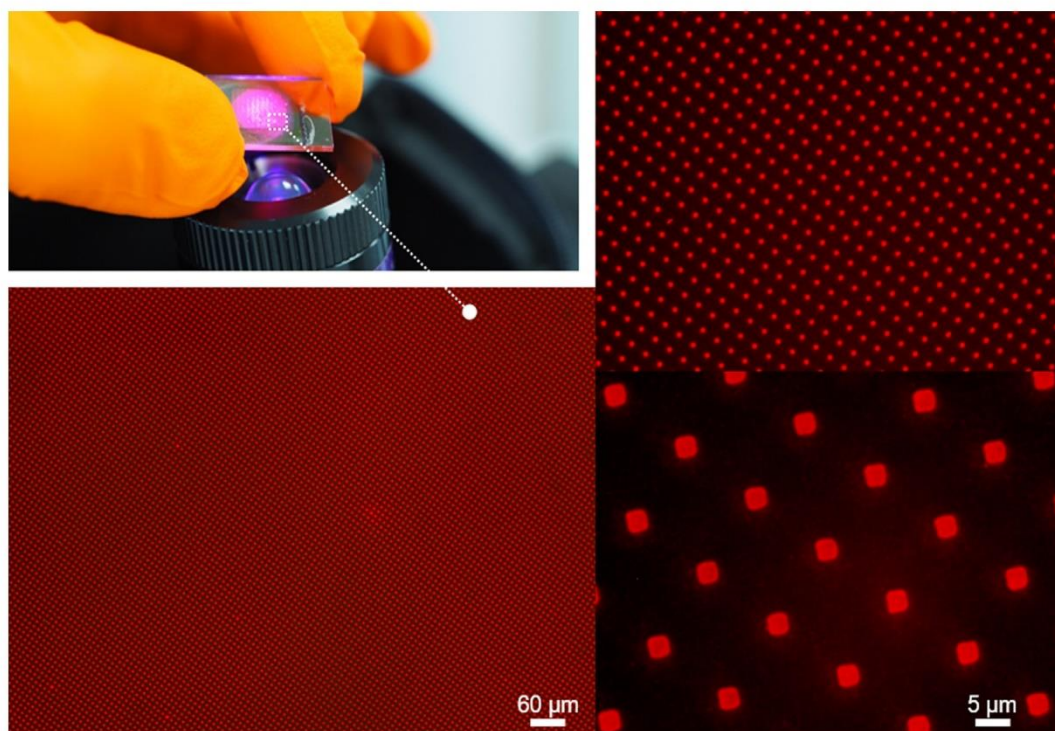


Fig. 6. Photograph and PL images at different scales of a  $\sim 1$  cm<sup>2</sup> array of  $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m} \times 60$  nm CdSe/CdZnS NP based micro-pixels on a glass substrate.

In particular, the major role of advection in the assembly kinetics and the presence of a delayed “diffusion” effect, spreading the NP patterns laterally were evidenced.

This complete study allows to get on demand NP micro-patterns with the desired thickness.

These results were finally exploited to fabricate a 1 cm<sup>2</sup> large array of  $3 \mu\text{m}$  wide and 60 nm thick pixels made of close-packed CdSe/CdZnS NPs. Since the nanoxerography technique is also capable of combinatorial directed assembly, [7] we may envision light and display applications where multicolors (commonly Red-Green-Blue) features are required, using various NPs or perovskites [48,49] and carbon dots [50,51] intensively studied as alternative promising candidates for optoelectronics and light sources.

## 4. Experimental

### 4.1. Fabrication of the reversible top part of the microfluidic chip

The resealable and reusable top part of the microfluidic chip employed in this study was produced based on a previous work. [43]

In brief, a soft epoxy was cast on demand on a polydimethylsiloxane (PDMS) microstructured master mold. It is worth noting that a same epoxy top chip can be typically reused more than ten times before having to replace it because of a too large absorption of NPs on surfaces disturbing the global PL signal.

A  $50 \mu\text{m}$  thick dry film (DF-1050 EMS) was laminated on a glass slide ( $100^\circ\text{C}$  with a speed in the  $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$  range after plasma treatment) and further patterned by UV-photolithography (UV-KUB2 from Kloé). Then a layer of  $\approx 5$  mm thick 10:1 Sylgard 184 PDMS was casted on it. Once cured ( $>1\text{h}$  at  $60^\circ\text{C}$ ) and unmolded, this PDMS piece served to cast a  $\approx 5$  mm thick layer of rigid epoxy (100:40 mixing ratio of WWAS resin / WWB4 curing agent from Resoltech). It thus creates a robust epoxy model. Once cured ( $60^\circ\text{C}$  for 24 h) and unmolded, the edges of the rigid epoxy model were bevelled and polished to ease future PDMS unmolding.

In parallel, a layer of several millimeters of PDMS was poured on a glass slide. When this PDMS layer was turning solid (after around 30 min at  $60^\circ\text{C}$ ), an extra 10 mm of PDMS was poured on it and the rigid epoxy model was submerged within it having its patterned face pointing down. During that step, a special care was given to avoid any bubble trapping.

After full PDMS curing, the rigid epoxy model was extracted. The remaining PDMS piece patterned on the glass slide finally corresponds to the PDMS master mold employed for microfluidic top chip fabrication.

The selected soft epoxy (100:22 WWAS resist / WWB4 curing agent from Resoltech) was poured on the PDMS master mold and then cured 24 h at  $80^\circ\text{C}$ .

The microfluidic design used in this study consists of a main rectangular channel with an observation chamber ( $[h,w,l] = [50, 3000, 2500] \mu\text{m}$  where the assembly of NPs on the charged patterns is recorded) followed by a constriction shape reducing the width of the channel down to  $300 \mu\text{m}$ . Two wells were mechanically drilled at the inlet and outlet of the channel with respective diameter of 3 and 1 mm.

It is worth noting that such top part, which can resist to organic solvents like octane, can then be sealed by hand pressure due to dry viscoelastic adhesion onto the bottom previously charged  $200 \text{ nm PMMA} / 370 \text{ nm ITO} / 1.1 \text{ mm glass}$  substrates.

### 4.2. The microfluidic platform

The microfluidic chip was filled by capillarity force. In the channel, the liquid meniscus creates the pressure variation to insure the filling. The inlet is large enough to avoid bubbles before the channels preventing the flow from stopping. A FEP tubing connects the outlet of the chip to a MFCS pressure controller from Fluigent company to dry the channel with an air flow corresponding to a pressure drop of 100 mbar across the chip once the NP assembly is completed.

The *in situ* development of nanoxerography was observed through a inverted reflection fluorescence microscope (IX73 –



Olympus). This microscope was composed of a LED light source (CoolLED pE-300 WHT-365 -CoolLED Ltd), a dichroic cube built with an excitation filter (340–390 nm), a dichroic mirror with a high transmittance at 410 nm and a filter barrier with a high transmittance at 420 nm. A high-speed color camera (Grasshopper3 USB3, 163 fps -FLIR Systems) was mounted on the microscope. Assembly kinetics were recorded through a microscope objective (20x, N. A = 0.7) provided with a correction ring.

#### Author contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

#### CRediT authorship contribution statement

**Clyde Midelet:** Conceptualization, Methodology, Investigation, Visualization, Validation, Software, Formal analysis. **Gaëtan Petit:** Conceptualization, Methodology, Validation, Resources. **Simon Raffy:** Conceptualization, Investigation, Methodology, Software, Formal analysis, Visualization. **Yannick Hallez:** Investigation, Methodology, Software, Formal analysis, Writing – original draft. **Stéphanie Mendes-Marinho:** Investigation, Resources, Writing – review & editing. **Marc Pousthomis:** Project administration, Funding acquisition, Resources, Writing – review & editing. **Michele D'Amico:** Project administration, Funding acquisition, Resources, Writing – review & editing. **François Guérin:** Resources. **Etienne Palleau:** Conceptualization, Visualization, Supervision, Project administration, Writing – original draft, Writing – review & editing, Funding acquisition. **Laurence Ressier:** Supervision, Project administration, Funding acquisition, Conceptualization, Writing – review & editing.

#### Data availability

Data will be made available on request.

#### Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Acknowledgment

This work has been supported through the grant n°ANR-20-CE09-0019-01 in the framework of the “appel à projets générique 2020” and through the grant NanoX n°ANR-17-EURE-0009 in the framework of the “Programme des Investissements d’Avenir.”

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.10.011>.

#### References

- [1] H. Chen, J. He, S.-T. Wu, Recent Advances on Quantum-Dot-Enhanced Liquid-Crystal Displays, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 23 (2017) 1–11.
- [2] Y.-M. Huang, K.J. Singh, A.-C. Liu, C.-C. Lin, Z. Chen, K. Wang, Y. Lin, Z. Liu, T. Wu, H.-C. Kuo, Advances in Quantum-Dot-Based Displays, *Advances in Quantum-Dot-Based Displays. Nanomaterials* 10 (7) (2020) 1327.
- [3] M.A. Triana, E.-L. Hsiang, C. Zhang, Y. Dong, S.-T. Wu, Luminescent Nanomaterials for Energy-Efficient Display and Healthcare, *ACS Energy Lett.* 7 (2022) 1001–1020.
- [4] Y.E. Panfil, M. Oded, U. Banin, Colloidal Quantum Nanostructures: Emerging Materials for Display Applications, *Angew. Chem. Int. Ed.* 57 (2018) 4274–4295.
- [5] M.K. Choi, J. Yang, T. Hyeon, D.-H. Kim, Flexible Quantum Dot Light-Emitting Diodes for next-Generation Displays, *Npj Flex. Electron.* 2 (2018) 1–14.
- [6] M. Yu, M.H. Saeed, S. Zhang, H. Wei, Y. Gao, C. Zou, L. Zhang, H. Yang, Luminescence Enhancement, Encapsulation, and Patterning of Quantum Dots Toward Display Applications, *Adv. Funct. Mater.* 32 (2022) 2109472.
- [7] E. Palleau, L. Ressier, Combinatorial Particle Patterning by Nanoxerography, *Adv. Funct. Mater.* 28 (2018) 1801075.
- [8] E. Palleau, N.M. Sangeetha, G. Viau, J.-D. Marty, L. Ressier, Coulomb Force Directed Single and Binary Assembly of Nanoparticles from Aqueous Dispersions by AFM Nanoxerography, *ACS Nano* 5 (2011) 4228–4235.
- [9] X. Xing, Z. Man, J. Bian, Y. Yin, W. Zhang, Z. Lu, High-Resolution Combinatorial Patterning of Functional Nanoparticles, *Nat. Commun.* 11 (2020) 6002.
- [10] L. Teulon, E. Palleau, D. Morales, D. Poirot, L. Ressier, Interactive Nanogel Marking at the Microscale for Security and Traceability Applications, *Adv. Mater. Technol.* 3 (2018) 1700244.
- [11] D. Poirot, R. Platel, T. Alnasser, F. Guerin, E. Palleau, L. Ressier, Smartphone-Identifiable Photoluminescent Nanoparticle-Based Multilevel Secured Tags by Electrical Microcontact Printing, *ACS Appl. Nano Mater.* 1 (2018) 5936–5943.
- [12] L. Chen, B. Su, L. Jiang, Recent Advances in One-Dimensional Assembly of Nanoparticles, *Chem. Soc. Rev.* 48 (2019) 8–21.
- [13] M. Grzelczak, J. Vermant, E.M. Furst, L.M. Liz-Marzán, Directed Self-Assembly of Nanoparticles, *ACS Nano* 4 (2010) 3591–3605.
- [14] P. Kumar, Directed Self-Assembly: Expectations and Achievements, *Nanoscale Res. Lett.* 5 (2010) 1367–1376.
- [15] Y. Min, M. Akbulut, K. Kristiansen, Y. Golan, J. Israelachvili, The Role of Interparticle and External Forces in Nanoparticle Assembly, *Nat. Mater.* 7 (2008) 527–538.
- [16] Morgan, H.; Green, N. G. *AC Electrokinetics Colloids and Nanoparticles*; Research Studies Press ; Institute of Physics Pub. ; Distribution, North America, AIDC: Baldock, Hertfordshire, England; Philadelphia, Pa.; Williston, VT, 2003.
- [17] N. Vogel, M. Retsch, C.-A. Fustin, A. del Campo, U. Jonas, Advances in Colloidal Assembly: The Design of Structure and Hierarchy in Two and Three Dimensions, *Chem. Rev.* 115 (2015) 6265–6311.
- [18] Kraus, T.; Wolf, H. Templated Self-Assembly of Particles. In *Springer Handbook of Nanotechnology*; Bhushan, B., Ed.; Springer: Berlin, Heidelberg, 2010; pp 187–210.
- [19] P. Moutet, P. Deram, N.M. Sangeetha, L. Ressier, Dynamics of Dielectrophoretic-Force-Directed Assembly of NaYF<sub>4</sub> Colloidal Nanocrystals into Tunable Multilayered Micropatterns, *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014) 2988–2993.
- [20] G.-H. Go, S. Heo, J.-H. Cho, Y.-S. Yoo, M. Kim, C.-H. Park, Y.-H. Cho, Real-Time Monitoring and Visualization of the Multi-Dimensional Motion of an Anisotropic Nanoparticle, *Sci. Rep.* 7 (2017) 44167.
- [21] L. Ye, B. Qi, T. Pearson, Y. Cordeau, O.T. Mefford, T.M. Crawford, Real Time Monitoring of Superparamagnetic Nanoparticle Self-Assembly on Surfaces of Magnetic Recording Media, *J. Appl. Phys.* 115 (2014) 17B513.
- [22] S. Kumar, Z. Peng, H. Shin, Z.L. Wang, P.J. Hesketh, Ac Dielectrophoresis of Tin Oxide Nanobelts Suspended in Ethanol: Manipulation and Visualization, *Anal. Chem.* 82 (2010) 2204–2212.
- [23] Y.Y. Hui, W.-W. Hsiao, S. Haziza, M. Simonneau, F. Treussart, H.-C. Chang, Single Particle Tracking of Fluorescent Nanodiamonds in Cells and Organisms, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 21 (2017) 35–42.
- [24] C. Manzo, M.F. Garcia-Parajo, A Review of Progress in Single Particle Tracking: From Methods to Biophysical Insights, *Rep. Prog. Phys.* 78 (2015) 124601.
- [25] K. Du, J.A. Liddle, A.J. Berglund, Three-Dimensional Real-Time Tracking of Nanoparticles at an Oil-Water Interface, *Langmuir* 28 (2012) 9181–9188.
- [26] A. Dupont, D.C. Lamb, Nanoscale three-dimensional single particle tracking, *Nanoscale Three-Dimensional Single Particle Tracking. Nanoscale* 3 (11) (2011) 4532.
- [27] J. Qu, P. Rastogi, C. Gréboval, C. Livache, M. Dufour, A. Chu, S.-S. Chee, J. Ramade, X.Z. Xu, S. Ithurria, E. Lhuillier, Nanoplatelet-Based Light-Emitting Diode and Its Use in All-Nanocrystal LiFi-like Communication, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12 (2020) 22058–22065.
- [28] J.C. van der Bok, D.M. Dekker, M.L.J. Peerlings, B.B.V. Salzmann, A. Meijerink, Luminescence Line Broadening of CdSe Nanoplatelets and Quantum Dots for Application in W-LEDs, *J. Phys. Chem. C* 124 (2020) 12153–12160.
- [29] L. Zhang, C. Wang, Y. Jin, T. Xu, Wide Color Gamut White Light-Emitting Diodes Based on Two-Dimensional Semiconductor Nanoplatelets, *Opt. Express* 30 (2022) 3719–3728.
- [30] Z. Wen, F. Fang, C. Zhang, S. Ding, J. Sun, H. Tang, B. Xu, K. Wang, K.L. Teo, X.W. Sun, Ultrawide Color Gamut LCD Display with CdSe/CdS Nanoplatelets, *J. Soc. Inf. Disp.* 27 (2019) 587–596.
- [31] P.D. Cunningham, J.B. Souza, I. Fedin, C. She, B. Lee, D.V. Talapin, Assessment of Anisotropic Semiconductor Nanorod and Nanoplatelet Heterostructures with Polarized Emission for Liquid Crystal Display Technology, *ACS Nano* 10 (2016) 5769–5781.
- [32] M.D. Tessier, B. Mahler, B. Nadal, H. Heuclin, S. Pedetti, B. Dubertret, Spectroscopy of Colloidal Semiconductor Core/Shell Nanoplatelets with High Quantum Yield, *Nano Lett.* 13 (2013) 3321–3328.
- [33] R. Platel, L. Vaure, E. Palleau, S. Raffy, F. Guérin, D. Lagarde, R. Cours, C. Marcelot, B. Warot-Fonrose, C. Nayral, F. Delpech, L. Ressier, Synthesis of Hybrid Colloidal Nanoparticles for a Generic Approach to 3D Electrostatic Directed Assembly: Application to Anti-Counterfeiting, *J. Colloid Interface Sci.* 582 (2021) 1243–1250.
- [34] 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.
- [35] Jones, T. B. *Electromechanics of Particles*; Cambridge Univ Pr, 1995.



- [36] N.M. Sangeetha, P. Moutet, D. Lagarde, G. Sallen, B. Urbaszek, X. Marie, G. Viau, L. Ressier, 3D Assembly of Upconverting NaYF<sub>4</sub> Nanocrystals by AFM Nanoxerography: Creation of Anti-Counterfeiting Microtags, *Nanoscale* 5 (2013) 9587–9592.
- [37] H.O. Jacobs, G.M. Whitesides, Submicrometer Patterning of Charge in Thin-Film Electrets, *Science* 291 (2001) 1763–1766.
- [38] Ressier, L.; Palleau, E.; Behar, S. Electrical Nano-Imprint Lithography. *Nanotechnology* 2012, 23, 255302.
- [39] D. Zhao, L. Duan, M. Xue, W. Ni, T. Cao, Patterning of Electrostatic Charge on Electrets Using Hot Microcontact Printing, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 6699–6703.
- [40] H. Zafri, J. Azougi, O. Girshevitz, Z. Zalevsky, D. Zitoun, Electron Beam Patterning for Writing of Positively Charged Gold Colloidal Nanoparticles, *J. Nanoparticle Res.* 20 (2018) 34.
- [41] H. Fudouzi, M. Kobayashi, N. Shinya, Site-Controlled Deposition of Microsized Particles Using an Electrostatic Assembly, *Adv. Mater.* 14 (2002) 1649–1652.
- [42] Ressier, L.; Le Nader, V. Electrostatic Nanopatterning of PMMA by AFM Charge Writing for Directed Nano-Assembly. *Nanotechnology* 2008, 19, 135301.
- [43] S. Raffy, E. Palleau, B. Calvignac, G. Brotons, G. Lefebvre, N. Rolley, S. Teychene, B. Viguier, S.C. Cerezo, G. Truan, L. Ressier, “All in One” Epoxy-Based Microfluidic Chips at Your Fingertips, *ACS Appl. Polym. Mater.* 3 (2021) 801–810.
- [44] M.P. Murphy, M. Sitti, Waalbot: An Agile Small-Scale Wall-Climbing Robot Utilizing Dry Elastomer Adhesives, *IEEEASME Trans. Mechatron.* 12 (2007) 330–338.
- [45] F. Perrin, Mouvement Brownien d'un ellipsoïde (II). Rotation libre et dépolari-sation des fluorescences. Translation et diffusion de molécules ellipsoïdales, *J. Phys. Radium* 7 (1) (1936) 1–11.
- [46] M.Y. Lin, H. Lindsay, D.A. Weitz, R.C. Ball, R. Klein, P. Meakin, Universality in Colloid Aggregation, *Nature* 339 (1989) 360–362.
- [47] L. Ressier, E. Palleau, C. Garcia, G. Viau, B. Viallet, How to Control AFM Nanoxerography for the Templated Monolayered Assembly of 2 Nm Colloidal Gold Nanoparticles, *Nanotechnol. IEEE Trans. On* 8 (2009) 487–491.
- [48] Y. Zou, L. Cai, T. Song, B. Sun, Recent Progress on Patterning Strategies for Perovskite Light-Emitting Diodes toward a Full-Color Display Prototype, *Small Sci.* 1 (2021) 2000050.
- [49] H. Lee, J. Park, S. Kim, S.-C. Lee, Y.-H. Kim, T.-W. Lee, Perovskite Emitters as a Platform Material for Down-Conversion Applications, *Adv. Mater. Technol.* 5 (2020) 2000091.
- [50] B. Zhao, Z. Tan, Fluorescent Carbon Dots: Fantastic Electroluminescent Materials for Light-Emitting Diodes, *Adv. Sci.* 8 (2021) 2001977.
- [51] M. Semeniuk, Z. Yi, V. Poursorkhabi, J. Tjong, S. Jaffer, Z.-H. Lu, M. Sain, Future Perspectives and Review on Organic Carbon Dots in Electronic Applications, *ACS Nano* 13 (2019) 6224–6255.

# Supporting Information

## 1/ Conversion of the *in situ* photoluminescence signal into *in situ* estimated thickness of the NP patterns

### Data treatment

Analysis were based on fluorescent microscopy data extracted from *in situ* video recording of the directed assembly of CdSe/CdZnS quantum nanoplatelets on charged patterns in the microfluidic channel (**Figure 1** of the main manuscript). The video monitoring started just before the filling of the microfluidic channel and ended after the drying. Having the full sequence of this development step allowed us to consider experimental artifacts and specifically select the photoluminescence (PL) response of the quantum nanoplatelets both during the *in situ* development and *ex situ* after drying.

This data treatment takes in consideration five different samples featuring each time three charged rectangular areas under different experimental conditions to explore the largest range of NP pattern thicknesses.

Initially, the full optical set up (light, microscope, camera) was calibrated to get comparable red levels of luminescence signals by tuning parameters such as gain, exposure time, beam splitter. Condenser aberrations were removed from each video frame. The frame tilting was modified in order to get the three NP assemblies on perfectly aligned rectangles which eases numerical calculations. To prevent lateral border effects, the left and right sides of each NP rectangular pattern were removed from the analysis area (**Figure S3(a)**). In all the data treatments presented in this work, the Red matrix (quantified in red levels) was the only one considered (from Red-Green-Blue available ones) because the maximal emission band of the selected NPs was in the red wavelengths (**Figure S1**).

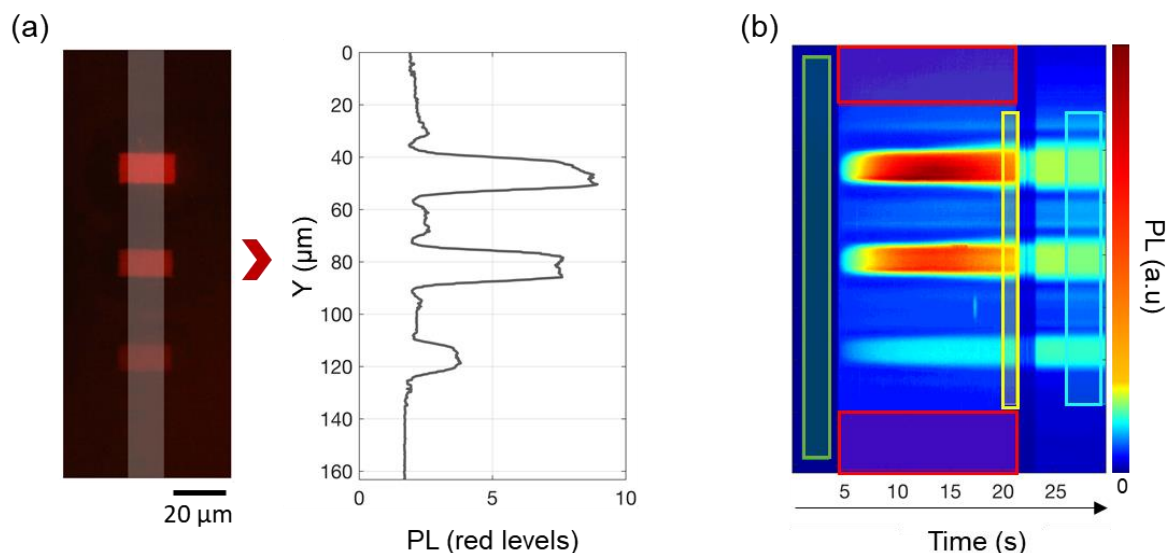
For each frame, the analysis area was converted into a single average pixel column and so a single PL profile (**Figure S3(a)**). To get the full evolution of the PL over time, all the photoluminescence profiles (PP) were concatenated (**Figure S3(b)**).

To consider pollution artifacts coming from previous experiments on the reusable microfluidic chip, an average column of all PP before the injection of the colloidal dispersion was calculated (*cf.* green rectangle area of **Figure S3(b)**). In order to remove the pollution from the observed assembly profiles, this average column was then subtracted to each single PL profile of each PP.

To consider the PL of the NP dispersion inside the channel of the microfluidic chip, an average row of the red levels of luminescence taken in areas far from the assembly regions was calculated for each

considered frame (*cf.* red rectangle areas of **Figure S3(b)**). To remove it from the observed assembly profiles, it was only subtracted to PP when the channel is filled.

Once these artifacts removed, we only kept the specific luminescence coming from the CdSe/CdZnS quantum nanoplatelet assembly on charged patterns ( $PP_{\text{clean}}$ ).



**Figure S3.** (a) Left: example of one extracted PL frame featuring three rectangular NP patterns. Right: the single PL profile obtained after averaging the grey region of the PL frame. It is then rescaled with 0 dB gain and 5 ms exposure time. (b) Photoluminescence profile (PP) with different colored rectangular regions (red, green, yellow, blue) used at different stages of the image treatment and analysis.

### Analysis

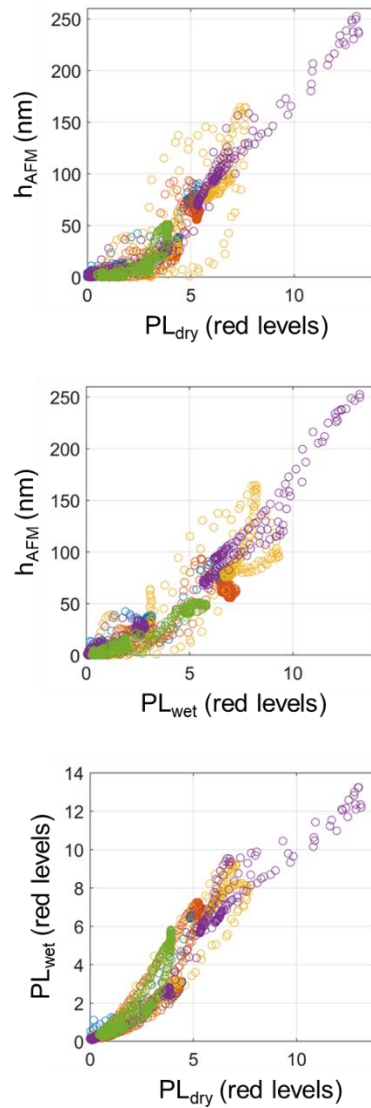
The last 10 columns of  $PP_{\text{clean}}$  signals before drying (*cf.* yellow rectangle area of **Figure S3(b)**) were averaged into a single one, called “wet photoluminescence profile”  $PL_{\text{wet}}$ .

After drying, the photoluminescence signal needs several seconds to stabilize. Once the signal stops fluctuating, all the remaining columns of luminescence signals (*cf.* blue rectangle area of **Figure S3(b)**) were averaged into a single one, called “dry photoluminescence profile”  $PL_{\text{dry}}$ .

AFM characterizations were carried out on each sample to extract the *ex situ* thickness of the NP patterns ( $h_{\text{AFM}}$ ).

Each AFM height profile was compared to the corresponding  $PP_{\text{clean}}$ . For that, we needed to autocorrelate them by shifting the position of the AFM height profile. The ratio  $h_{\text{AFM}}/PL_{\text{wet}}$  maximum for each shifting step was considered to get a curve whose minimum corresponds to the autocorrelated position (*cf.* supporting movie **S4**).

Then, a resizing function was applied on  $PL_{\text{dry}}$  and  $PL_{\text{wet}}$  to get the same amount of points than  $h_{\text{AFM}}$ . A clear relation appears between  $h_{\text{AFM}}$  and  $PL_{\text{wet}}$  which was not the case while fitting  $PL_{\text{dry}} = \text{fct}(PL_{\text{wet}})$  and  $PL_{\text{dry}} = \text{fct}(h_{\text{AFM}})$  (**Figure S4**).



**Figure S4.** Correlation between AFM height, PL<sub>wet</sub> and PL<sub>dry</sub>. Every photoluminescence signal is given only considering the Red matrix (in red levels). The five different colors correspond to the data from five different samples.

The extrema values of PL<sub>wet</sub> extracted from five different samples give a value ranging from 0 to 14, which was then subdivided into 10 000 steps (PL<sub>wetstp</sub>). For each PL<sub>wetstp</sub>, the corresponding PL<sub>wet</sub> values and their respective  $h_{AFM}$  values were extracted.

The number of collected points (CP) for each PL<sub>wetstp</sub> was stored for further statistical use.

For each PL<sub>wetstp</sub>, the standard deviation ( $std_{AFM}$ ), average ( $av_{AFM}$ ) and extrema ( $ext_{AFM}$ ) values were calculated or collected from the corresponding  $h_{AFM}$  values.

**Figure S5** plots  $h_{AFM}$  as a function of PL<sub>wetstp</sub>.  $av_{AFM}$  values are fitted with a formula:

$$av_{AFM} = a \times PL_{wetstp}^b \quad (\text{Eq. 4})$$

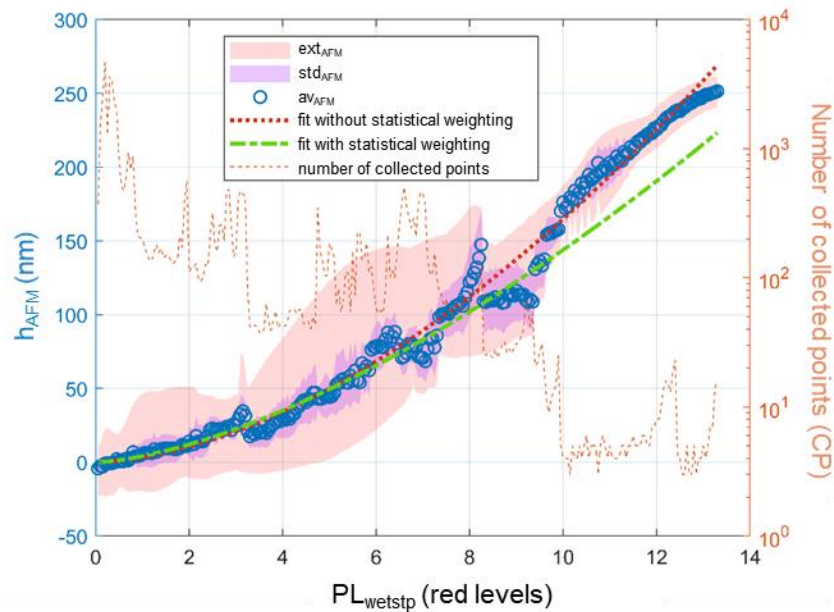
with a, b being adjustable parameters.

The mean square method was applied considering the statistical weighting CP. The minimum value with this methodology gives the best values for a and b in formula (Eq. 4).

Finally, the best fitting parameters was obtained for a=4.15 and b=1.54 which then leads to the practical conversion formula used in the main manuscript to get the “estimated *in situ* thickness”:

$$h_{\text{est}} = 4.15 \times PL_{\text{wet}}^{1.54} \quad (\text{Eq. 5})$$

The normalized weighting deviation standard between the fit (green curve) and  $av_{\text{AFM}}$  was 4.9 %.



**Figure S5.** Evolution of  $h_{\text{AFM}}$  (considering standard deviation ( $std_{\text{AFM}}$ ), average ( $av_{\text{AFM}}$ ) and extrema ( $ext_{\text{AFM}}$ ) values) as a function of  $PL_{\text{wetstp}}$ .

### III - Bilan et perspectives

Cette étude basée sur des observations optiques *in situ* de l'assemblage de nanoplaquettes luminescentes de CdSe/CdZnS en puce microfluidique combinées à des simulations numériques a permis d'affiner la compréhension des mécanismes impliqués dans l'assemblage dirigé par nanoxérographie. En effet, elle a permis d'une part de démontrer le caractère générique des mécanismes d'assemblage proposés précédemment par notre équipe [cf. [36] et ses références] et d'autre part de mettre en évidence deux nouveaux phénomènes survenant lors de l'étape de développement, indétectables par des caractérisations *ex situ*.

Les vidéos enregistrées lors de l'étape de développement en puce microfluidique ont permis de quantifier l'évolution temporelle du signal de photoluminescence de l'assemblage de nanoplaquettes sur les motifs de charges, de la monocouche jusqu'à plusieurs multicouches. Le couplage de ces observations optiques *in situ* avec des caractérisations topographiques *ex situ* par AFM a démontré une corrélation claire entre l'intensité du signal de photoluminescence mesurée *in situ* et l'épaisseur de l'assemblage de NPLs obtenu. Ce résultat a ainsi confirmé que l'intensité de photoluminescence de l'assemblage était bien un traceur pertinent de l'épaisseur en temps réel de l'assemblage de NPLs. L'aspect non linéaire de cette relation -visible dans la Figure S5- est probablement induit par une augmentation de l'auto-absorption due à l'augmentation de l'épaisseur de l'assemblage.

La cinétique d'assemblage des nanoplaquettes de CdSe/CdZnS en puce microfluidique mesurée par le biais de ces observations optiques *in situ* s'avère qualitativement similaire à celle mise en évidence lors de précédentes mesures *ex situ* au sein de l'équipe pour des nanocristaux de NaYF<sub>4</sub> dopés aux lanthanides. [cf. [19] et ses références] Cette cinétique typique, non monotone, présente deux phases bien distinctes : Dans les premiers instants du développement, la photoluminescence de l'assemblage (et donc son épaisseur) augmente rapidement jusqu'à atteindre une valeur maximale. Dans cette phase, les forces diélectrophorétiques supérieures à la diffusion, conduisent à un assemblage des NPLs sur les motifs chargés de plus en plus épais. Dans la seconde phase, le signal de photoluminescence de l'assemblage (et donc son épaisseur) diminue progressivement en intensité jusqu'à atteindre l'équivalent d'une monocouche peu dense de NPLs. Cette tendance est due au fait que la diffusion devient alors prépondérante par rapport aux forces diélectrophorétiques qui décroissent en intensité à mesure que l'assemblage écrante les motifs de charges. Les analyses par MEB ont révélé un arrangement compact à plat systématique de cette première monocouche de NPLs, expliquant son ancrage fort sur les motifs de charges alors que les couches supérieures s'empilent systématiquement de manière très désordonnée, conduisant nécessairement à une structure moins robuste mécaniquement.

Les simulations numériques faites par notre partenaire Yannick Hallez du LGC, en bon accord qualitativement avec les mesures expérimentales, ont permis d'expliquer deux nouveaux phénomènes : (i) les « halos » cycliques observés sur les vidéos en aval des motifs de charges correspondent à une déplétion temporaire de NPLs en solution au-dessus du motif de charges se déplaçant avec l'écoulement et (ii) l'étalement des motifs de nanoplaquettes observé dans la direction perpendiculaire à l'écoulement est dû à la diffusion « retardée » des NPLs assemblées sur les couches superficielles. Ces phénomènes mettent en évidence le rôle prédominant de l'advection dans l'assemblage.



L'étude expérimentale systématique de l'impact du potentiel de surface des motifs et de la concentration en nanoplaquettes a conduit à plusieurs résultats clés :

- Les assemblages les plus épais sont obtenus pour les motifs les plus chargés et une concentration intermédiaire ( $6.10^{12}$  NPLs.mL<sup>-1</sup>).
- La vitesse d'assemblage augmente avec le potentiel de surface des motifs et la concentration en nanoplaquettes.
- Le temps de développement conduisant à l'assemblage d'épaisseur maximale diminue quand la concentration augmente et il s'avère très peu dépendant du potentiel de surface des motifs de charges.

Ces tendances sont expliquées qualitativement par le recours à un modèle simple explicité dans l'article : plus les motifs sont chargés, plus les gradients de champ électrique sont forts et donc les forces diélectrophorétiques plus intenses conduisant à des assemblages plus épais, plus rapidement. L'impact de la concentration des nanoplaquettes est moins intuitif. En effet, la solution la plus concentrée en NPLs ne conduit pas comme on pourrait de prime abord l'imaginer à l'assemblage le plus épais pour une durée de développement optimale. Ce phénomène pourrait s'expliquer par l'élaboration de structures de type DLCA (*diffusion-limited cluster aggregation*) versus RLCA (*reaction-limited cluster aggregation*).<sup>[5,6]</sup> En effet, à forte concentration, l'assemblage étant réalisé très rapidement, une structure type DLCA est favorisée. Cela correspond à une structure poreuse, plus fragile. Les NPLs possèdent moins de points d'ancrage où les forces de van der Waals peuvent s'appliquer et stabiliser la structure et donc les assemblages sont moins épais. À l'inverse, à plus faible concentration, la cinétique d'assemblage beaucoup plus lente donne aux NPLs plus le temps pour « explorer » la surface et une structure type RLCA est favorisée. Cela conduit à une structure plus dense avec un état d'énergie plus bas, l'assemblage associé plus robuste pourra être plus épais.

Les résultats de cette étude sont très intéressants car ils permettent de définir les paramètres optimaux pour obtenir des motifs de nanoparticules de type RLCA, robustes, bien définis, d'épaisseur maximale. À titre d'exemple, ces résultats ont été exploités pour élaborer un réseau homogène de micropixels 3D de NPLs de CdSe/CdZnS sur une surface de 1 cm<sup>2</sup> en utilisant une injection de charges par e- $\mu$ CP. Chaque micropixel est un assemblage de 3  $\mu$ m x 3  $\mu$ m de NPLs de CdSe/CdZnS et de 60 nm d'épaisseur.

Les mécanismes mis en évidence dans cette étude sont a priori génériques et il est donc possible d'extrapoler les tendances observées à d'autres types de nanoparticules colloïdales. Au-delà d'assemblages simples d'un seul type de nanoparticules, cette étude ouvre la voie au contrôle d'assemblages plus complexes, tels que des co-assemblages verticaux et horizontaux de plusieurs types de nanoparticules, que nous allons étudier au chapitre 4.

# Bibliographie

(Complémentaire à celle de la publication)

---

- 1 Bera D, Qian L, Tseng T-K, Holloway PH. Quantum Dots and Their Multimodal Applications: A Review. *Materials* 2010; **3**: 2260–2345. [DOI: 10.3390/ma3042260]
- 2 Liquids - Dielectric Constants. Available from: [https://www.engineeringtoolbox.com/liquid-dielectric-constants-d\\_1263.html](https://www.engineeringtoolbox.com/liquid-dielectric-constants-d_1263.html)
- 3 Reiser B, González-García L, Kanelidis I, Maurer JHM, Kraus T. Gold nanorods with conjugated polymer ligands: sintering-free conductive inks for printed electronics. *Chem Sci* 2016; **7**: 4190–4196. [DOI: 10.1039/C6SC00142D]
- 4 Ressier L, MUNIKRISHNAIAH SN, MOUTET P. Micro/nano structures of colloidal nanoparticles attached to an electret substrate and method for producing such micro/nano structures. 2018. Available from: <https://patents.google.com/patent/US9975764B2/en>
- 5 Jungblut S, Joswig J-O, Eychmüller A. Diffusion- and reaction-limited cluster aggregation revisited. *Phys Chem Chem Phys* 2019; **21**: 5723–5729. [DOI: 10.1039/C9CP00549H]
- 6 Meakin P, Jullien R. The effects of restructuring on the geometry of clusters formed by diffusion-limited, ballistic, and reaction-limited cluster–cluster aggregation. *J Chem Phys* 1988; **89**: 246–250. [DOI: 10.1063/1.455517]



# Chapitre 4

---

## Co-assemblages binaires horizontaux et verticaux

<b>I - CO-ASSEMBLAGE VERTICAL DE NANOPLAQUETTES.....</b>	<b>120</b>
<i>I.1 - Contexte et objectifs.....</i>	<i>120</i>
<i>I.2 - Résultats et analyses .....</i>	<i>121</i>
<i>I.3 - Electrostatically Driven Vertical Combinatorial Patterning of Colloidal Nano-Objects ..</i>	<i>122</i>
<i>I.4 - Résultats clés.....</i>	<i>133</i>
<i>I.5 - Études complémentaires .....</i>	<i>133</i>
I.5.1 - Écrantage de charges par les deux types de NPLs.....	133
I.5.2 - Caractérisations optiques avancées .....	134
I.5.2.a - Détection de contour et traitement de données préalable .....	134
I.5.2.b - Étude optique d'assemblages simples de NPLs .....	135
I.5.2.c - Étude optique de co-assemblages de NPLs.....	136
<b>II - CO-ASSEMBLAGE HORIZONTAL DE NANOPLAQUETTES .....</b>	<b>139</b>
<i>II.1 - Circuit microfluidique utilisé.....</i>	<i>139</i>
<i>II.2 - Dimensionnement des circuits microfluidiques .....</i>	<i>140</i>
<i>II.3 - Protocole de co-assemblage .....</i>	<i>142</i>
II.3.1 - Injection de charges .....	142
II.3.2 - Développement .....	142
<i>II.4 - Premiers résultats.....</i>	<i>144</i>
<b>III - CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>148</b>

La combinaison de plusieurs nano-objets assemblés sur une même surface, appelée co-assemblage de nano-objets, permet le couplage de leurs propriétés, ce qui enrichit potentiellement les fonctionnalités de la zone active des dispositifs élaborés, en multipliant leurs capacités de détection, mesure ou analyse. On retrouve de telles applications dans des domaines très divers tels que l'optoélectronique ou la biologie. <sup>[1-5] [cf. [9] et [22] et leurs références]</sup> Le projet de recherche Q-Pixel actuellement mené par notre équipe en collaboration avec l'entreprise *Nexdot* et le laboratoire LGC en est un exemple. Il s'agit dans ce travail financé par l'ANR de réaliser des matrices de pixels de nanoplaquettes quantiques (NPLs) émettrices dans le rouge et le vert qui serviront de convertisseurs de couleur dans de nouvelles générations d'écrans.<sup>[6]</sup> La combinaison de ces pixels de 2 types de nanoplaquettes permettra, avec l'utilisation d'un *backlight* de micro-leds émettant dans le bleu de reconstituer de manière intense et piquée toutes les couleurs. On peut citer aussi le développement de nouvelles voies d'encodage en combinant des signatures optiques bien spécifiques de plusieurs nanomatériaux sur une même surface.<sup>[7]</sup>

Dans ce chapitre, nous présenterons les travaux menés dans cette thèse sur deux types de co-assemblages binaires inédits par nanoxérographie. Les preuves de concept ont dans les deux cas été réalisées avec des NPLs émettant dans le rouge et le vert. En s'appuyant sur les résultats du chapitre 3, le premier type de co-assemblage, appelé co-assemblage vertical, correspond à un empilement vertical des deux types de NPLs rouges et vertes sur un même motif et ce avec un contrôle sur l'épaisseur respective de chaque couche de couleur. Le deuxième type de co-assemblage, de type horizontal, correspond à l'assemblage côte à côte en simultané des deux types de NPLs rouges et vertes sur des motifs. Il a été obtenu en exploitant le co-écoulement dans un canal microfluidique des deux dispersions différentes de NPLs.

# I - Co-assemblage vertical de nanoplaquettes

## I.1 - Contexte et objectifs

L'étude microfluidique *in situ* présentée dans le chapitre 3 a démontré que l'évolution temporelle de l'assemblage multicouche de NPLs suit une courbe en forme de cloche qui va atteindre son maximum sur des temps typiques de l'ordre d'une douzaine de secondes, en fonction des conditions expérimentales de concentration et de potentiel de surface des motifs de charges (cf. section II.3). Lors de la phase de construction d'un motif en multicouches (partie gauche -montée- de la courbe en cloche), la superposition des couches de NPLs écrantera petit à petit le motif de charges. L'assemblage atteint ensuite une épaisseur maximale, correspondant à un écrantage maximal du motif de charges.

Nous avons fait l'hypothèse que si l'assemblage est interrompu avant d'atteindre l'épaisseur maximale d'assemblage, il subsisterait un champ électrique rémanent généré par le motif de charges alors seulement partiellement écranter. Ce dernier pourrait être suffisant pour assembler séquentiellement de nouveau sur le même motif de nouvelles couches d'un autre type de NPLs. Cela permettrait de créer un co-assemblage vertical de plusieurs types de NPLs dont les propriétés optiques se coupleraient.

L'objectif premier de cette étude a donc été de montrer la preuve de concept d'un tel co-assemblage vertical par nanoxérographie en choisissant deux types de NPLs de CdSe(S)/CdZnS distincts, présentant un pic d'émission à 646 nm et un pic d'émission à 558 nm

pour une excitation à 455 nm. Par la suite par souci de simplification, nous les nommerons NPLs rouges et vertes. Le second objectif était de caractériser par photoluminescence le couplage de leurs propriétés optiques respectives au sein d'un même assemblage. L'ensemble de ces travaux a fait l'objet d'une publication dans le journal *Colloids and Interfaces* présentée ci-dessous.




## I.2 - Résultats et analyses

La partie 2.1 « Matériaux et Méthodes » de la publication présente le concept de co-assemblage vertical par nanoxérogographie utilisé. Dans cette étude, l'injection a été réalisée par AFM sur un substrat verre/ITO/PMMA suivi de deux étapes de développement successives par *drop casting* dont la première a été arrêtée seulement après quelques secondes.

Les propriétés optiques d'absorption/émission de chacun des deux types de NPLs rouges et vertes utilisés sont ensuite caractérisées (partie 2.2). Au travers de mesures topographiques par AFM, de potentiel de surface par AM-KFM et de photoluminescence, toutes les étapes d'un co-assemblage vertical ont été vérifiées et validées expérimentalement (partie 3.1). La section 3.2 étudie ensuite la possibilité de faire évoluer indépendamment les épaisseurs de chacune des deux couches rouges et vertes de NPLs par variation de la concentration, du potentiel de surface des motifs chargés et la durée de développement. L'impact sur la couleur émise par le co-assemblage global est discuté. Il est révélé que cette couleur est différente en fonction de la direction d'observation (depuis la face assemblage ou depuis la face substrat) (partie 3.3). Des simulations sont ensuite proposées pour tenter de reproduire numériquement ces observations et en fournir l'explication (partie 4).

Article

# Electrostatically Driven Vertical Combinatorial Patterning of Colloidal Nano-Objects

Gaëtan Petit <sup>1</sup>, Romain Hernandez <sup>2</sup>, Simon Raffy <sup>1</sup>, Aurélien Cuche <sup>2</sup>, Lorena Soria Marina <sup>3</sup> , Michele D'Amico <sup>3</sup>, Etienne Palleau <sup>1,\*</sup>  and Laurence Ressler <sup>1</sup> 

<sup>1</sup> Laboratory of Physics and Chemistry of Nano-Objects (LPCNO), Université de Toulouse, CNRS, INSA, UPS, 135 Avenue de Rangueil, 31077 Toulouse, France

<sup>2</sup> CEMES-CNRS, Université de Toulouse, 29 Rue Jeanne Marvig, 31055 Toulouse, France

<sup>3</sup> NEXDOT, 102 Avenue Gaston Roussel, 93230 Romainville, France

\* Correspondence: epalleau@insa-toulouse.fr; Tel.: +33-561559672

**Abstract:** The hierarchically directed assembly of multiple types of colloidal nano-objects on surfaces is of interest for developing disruptive applications combining their original properties. We propose herein a versatile, electrostatically driven strategy to arrange various kinds of colloids vertically in the shape of 3D micropatterns by nanoxerography. We made the proof of concept of this vertical combinatorial nano-object patterning using two types of photoluminescent CdSe(S)/CdZnS core/shell nanoplatelets emitting in the red and green wavelengths as model colloidal nanoparticles. The key experimental parameters were investigated to tune the thickness of each independent level of nanoplatelets within the vertical stack. We finally applied such a concept to make dual-colored nanoplatelet patterns. Interestingly, we proved numerically that the relatively high index of the nanoplatelet level is responsible for the partially directed emissions observed in photoluminescence experiments.

**Keywords:** directed assembly; quantum nanoplatelets; nanoxerography; combinatorial assembly



**Citation:** Petit, G.; Hernandez, R.; Raffy, S.; Cuche, A.; Soria Marina, L.; D'Amico, M.; Palleau, E.; Ressler, L. Electrostatically Driven Vertical Combinatorial Patterning of Colloidal Nano-Objects. *Colloids Interfaces* **2023**, *7*, 6. <https://doi.org/10.3390/colloids7010006>

Academic Editor: Younjin Min

Received: 3 November 2022

Revised: 27 November 2022

Accepted: 4 January 2023

Published: 15 January 2023



**Copyright:** © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

## 1. Introduction

The directed assembly of colloidal nanoparticles on surfaces is a prerequisite for studying their original properties and for making the most of them as the active part of functional devices [1–3]. In this context, the precise assembly of different types of colloids to make micropatterns of desired geometry on the same substrate, also referred to as combinatorial nanoparticle patterning, co-, or hierarchical assembly [3,4], has brought about interesting developments. These include the creation of red-green-blue matrices for light-emitting devices [5–7], shadow masks for colloidal lithography [8], and peptide arrays [9], to name a few. This multiple deposition is either performed with various nano-object (NO) patterns arranged horizontally, side by side on the same plane, or by stacking them vertically, generating different layers/levels. Several patterning techniques are available to create them: a chip-based method [10], transfer printing [11], inkjet printing [12], capillary-based techniques [13], external field (electrical or magnetic)-driven assembly [9,14], etc. Among them, the layer-by-layer approach based on electrostatic interactions has been intensively studied to fabricate vertical combinatorial NO films [15] and coupled to lithography technologies [16,17] or topographical structures or electrodes [18,19] to shape them into specific patterns.

In this paper, we propose to use an alternative electrically driven directed assembly technique called nanoxerography to create vertical combinatorial NO patterns. This versatile approach employs charged patterns of desired geometries written on electret surfaces to selectively trap charged and/or polarizable NOs [20]. The combinatorial NO patterning by nanoxerography has been previously demonstrated in horizontal configurations [21,22] but its capabilities in vertical ones have not been investigated yet to the best of our knowledge.

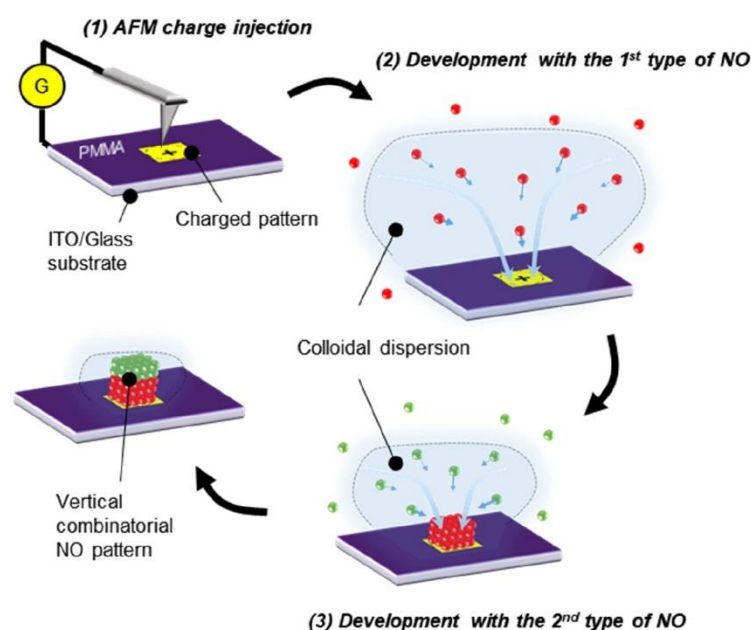


This work serves as a proof of concept for vertical combinatorial NO patterns by nanoxerography using two types of highly photoluminescent CdSe(S)/CdZnS core/shell nanoplatelets as model colloidal nanoparticles and demonstrates how they have been applied to make dual-colored patterns.

## 2. Materials and Methods

### 2.1. Vertical Combinatorial Patterning by AFM Nanoxerography

The vertical combinatorial electrostatically directed assembly of colloidal nano-objects on surfaces presented in this work was performed by atomic force microscopy (AFM) nanoxerography [21,23]. Figure 1 illustrates the three main steps of the proposed concept. The initial injection step consists in writing charged patterns of desired geometries on an electret surface using a polarized AFM (ICON from Bruker, Germany) tip (1). Then the charged substrate is put in contact with a first colloidal dispersion of interest for a few seconds before being naturally dried. During this first development step, NOs attracted by the electrostatic forces generated by the charged patterns, are selectively assembled on them, forming a multilayered microstructure (2). Then the same sample is put in contact again for a few seconds with a second colloidal dispersion, which creates a second level of NOs selectively deposited on top of the first one (3). The main point is to stop the first assembly building quite quickly to prevent NOs from reaching the highest possible assembly thickness, which corresponds to the ultimate screening by NOs of the electric field generated by the charged patterns [24]. Consequently, the resulting first assembly only partially screens the electric field, which remains strong enough to attract, on top of the first level of NOs, a second type of NO. After a last drying, a selective combinatorial pattern featuring vertically stacked multilayers of two types of NOs is thus obtained.

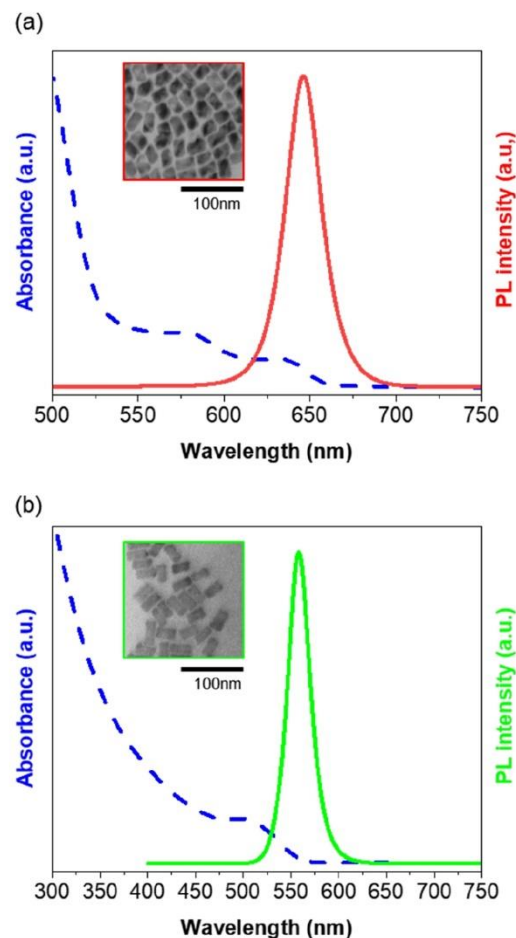


**Figure 1.** Schematics of the principle of vertical combinatorial patterning of colloidal nano-objects (NOs) on surfaces by AFM nanoxerography, here using two types of NOs (colored in red and green). The blue-colored region symbolized is the electric field extension generated by the charged pattern. This region is reduced over time due to the screening of the charged pattern by the successive directed NO assemblies.

To make the proof of principle of this combinatorial NO assembling method, we have selected  $27\text{ nm} \times 17\text{ nm} \times 8\text{ nm}$  and  $27\text{ nm} \times 13\text{ nm} \times 4\text{ nm}$  quantum nanoplatelets (NPs) with different sulfur content in the core, CdSe(S)/CdZnS, dispersed in octane emitting in the red and green wavelengths, respectively. Their chemical synthesis was adapted by the Nexdot company on the basis of previously published protocols to be compati-



ble with nanoxerography [25,26]. Our previous work demonstrated that these types of NOs are very sensitive to dielectrophoretic forces and can be efficiently and selectively assembled in multilayered patterns using nanoxerography [24]. Typical scanning electron microscopy (SEM) images along with emission and absorption spectra obtained from these two colloidal dispersions are shown in Figure 2. Absorption spectra were recorded on a Cary 60 UV-visible single-beam spectrometer (Agilent Technologies, CA, USA), while photoluminescence (PL) spectra were obtained with a FP 8500 spectrofluorometer (JASCO, Tokyo, Japan), with  $\lambda_{\text{exc}} = 350$  nm. The photoluminescence quantum yield (PLQY) of the NPs in dispersion was determined (with a 5% error bar) by using the Quantaury-QYPlus absolute photoluminescence quantum yield C13534 spectrometer (Hamamatsu, Japan) equipped with an integrating sphere, with  $\lambda_{\text{exc}} = 460$  nm.



**Figure 2.** Typical SEM image and absorption/emission spectra of (a) the colloidal core/shell red-emitting quantum nanoplatelets (peak emission = 646 nm, FWHM = 25 nm, and PLQY (460 nm)~88%) and (b) the green-emitting quantum nanoplatelets (peak emission = 558 nm, FWHM = 30 nm, and PLQY (460 nm)~80%).

For sake of simplicity, these two types of NPs are thereafter referred to, respectively, as red, and green NPs.

In a typical experiment, a  $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$  positively charged square was realized within 7 minutes on a 200 nm polymethylmethacrylate (PMMA) spincoated on a 370 nm indium tin oxide (ITO)/1.1 mm glass substrate by controlling the motion of a polarized AFM conductive tip. Positive voltage pulses of 1 ms were applied between the AFM tip and the ITO counter electrode at 50 Hz, with voltage amplitudes ranging from +40 to +80 V. PMMA acts here as the electret layer, featuring excellent charge retention properties [27]. An amount of 20  $\mu\text{L}$  of red and green NPs with concentrations of  $1.2\text{--}3 \times 10^{12}$  NPs $\cdot\text{mL}^{-1}$

and  $6 \times 10^{13}$  NPs·mL<sup>-1</sup>, were drop-cast sequentially from 1 to 20 s with a drying step in between. The surface potential of the patterns was measured at any stage by Amplitude Modulation-Kelvin Force Microscopy (AM-KFM) in lift mode (lift height of 30 nm).

### 2.2. Topographical and Optical Characterizations of NP Co-Assemblies

The thickness of each NP level of the vertical combinatorial patterns was measured by AFM in tapping mode after each corresponding development step. Photoluminescence (PL) responses from NP patterns under excitation at a wavelength of 455 nm were collected on an inverted IX73 microscope (Olympus, Japan) coupled an OCEAN-HDX-VIS-NIR spectrometer (Ocean Insight, FL, USA) and to a grasshopper3 USB3 163 FPS color camera (FLIR, OR, USA) for wide-field acquisitions.

### 2.3. Simulations of the Optical Emission of the Vertical Combinatorial NP Patterns

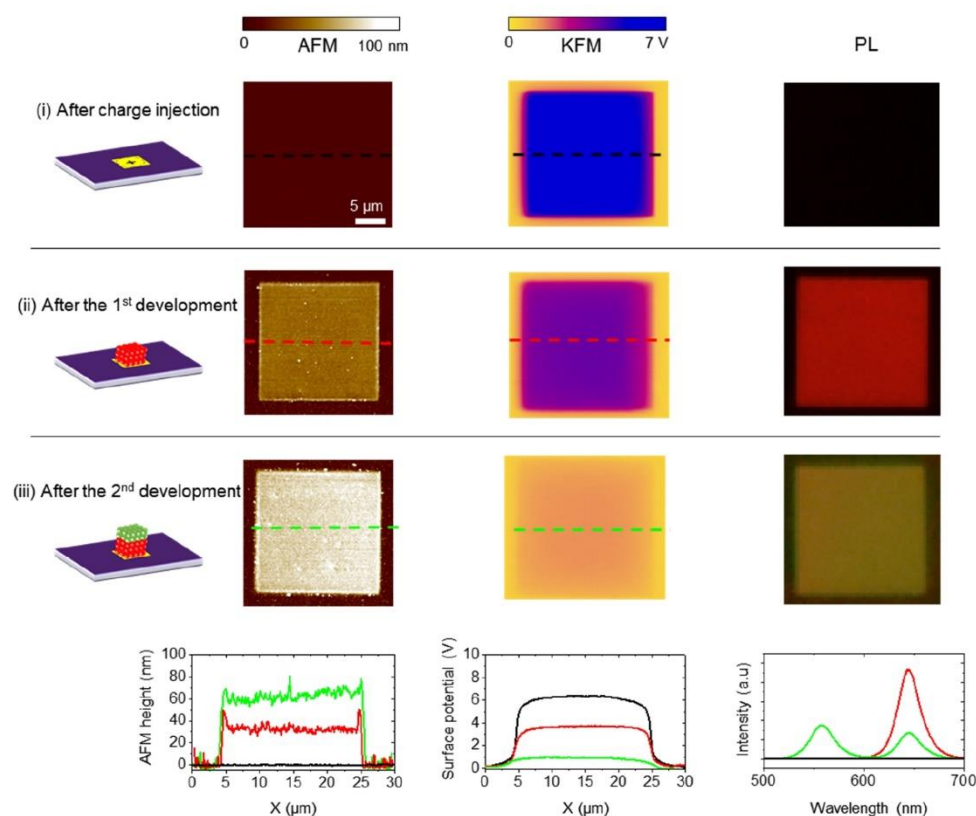
A numerical electromagnetic tool based on the Green Dyadic Method (GDM) and more specifically the pyGDM toolkit were used to model the optical emission of the vertical combinatorial NP patterns [28,29]. These NP patterns were modeled as single disks of 1 μm diameter and 100 nm height in order to maintain a reasonable number of dipoles and simulation time. Each disk was discretized in a mesh of 20 nm cubic cells and was associated with a relatively high real refractive index of 2.5 as a first approximation [30]. The NP emission was modeled by introducing a dipolar source emitter (a point-like electric dipole) inside the disk, in the center. The vertical position and the emission wavelength of the dipolar source were then modified to model the position and the nature (red or green NP-based) of each NP level within the stack.

## 3. Results

### 3.1. Proof of Concept of NP Vertical Co-Assembly

Figure 3 presents typical topographical, surface potential, and optical characterizations of a vertical combinatorial NP patterning at the various protocol stages. In this experiment, a 20 μm charged square was written with +60 V voltage pulses. Using these charging conditions, the PMMA surface was spotless, neither deteriorated nor structured, unlike the case of electrostatic nanolithography of PMMA [31]. The surface potential of the charged pattern measured by AM-KFM equaled approximately 6.3 V. After a first development step of 15 s of the charged sample using a drop of red NPs, the charged pattern area was characterized. It clearly reveals that red NPs were selectively trapped on the charged pattern, retaining the original lateral dimensions of the charged square. The assembly thickness measured by AFM was around 33 nm, confirming a multilayered (2–3 layers) deposition of red NPs. The edges of the red NP pattern appear slightly thicker because of the local increase in the dielectrophoretic forces in these areas. Indeed, their amplitude and therefore attraction were proportional to the electric field gradient to the square [32]. The recorded PL spectrum revealed a main red emission centered around 645 nm, in accordance with the PL mapping. The surface potential of the charged pattern partially screened by the red NP assembly was 3.7 V. Once dried, the NPs formed a robust assembly, firmly attached to the surface, which would not diffuse back into the dispersion. After a second development step of 15 s using green NPs, the same sample area was observed again. The thickness of the assembly had doubled, and there was still a 0.9 V surface potential emanating from the pattern. The associated PL spectrum showed this time two emission peaks, centered around 555 and 645 nm, which demonstrated both red and green NP emissions, with a global photoluminescent mapping turning yellow. It is worth noting that these results would have been identical on negatively charged patterns since such NPs are mainly attracted by dielectrophoretic interactions, which are independent of the sign of the injected charges [33].





**Figure 3.** Atomic force microscopy (AFM), Kelvin Force Microscopy (KFM), and photoluminescence (PL) mappings at various stages of a vertical combinatorial assembly by AFM nanoxerography of red and green NPs on a 20  $\mu\text{m}$  charged square pattern. The lateral scale is identical for all pictures. The corresponding AFM/KFM profiles and the PL spectra are reported in various colors depending on the protocol step: black after charge injection, red after the first assembly of red NPs, and green after the second assembly of green NPs.

### 3.2. Applications for Dual Colored Patterns

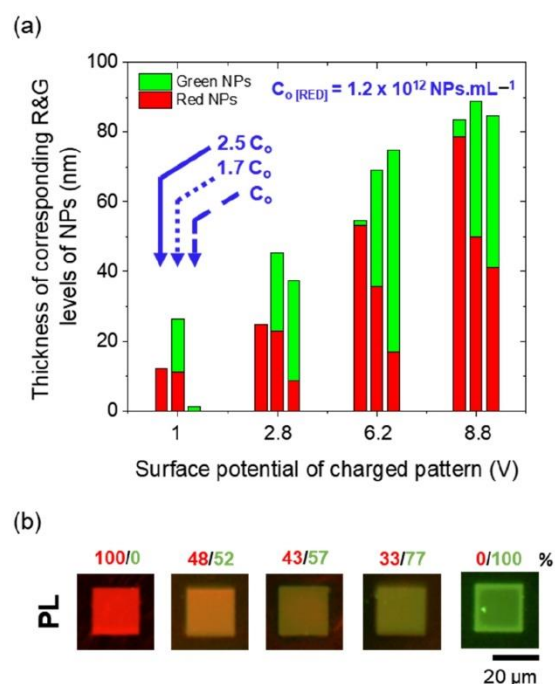
#### 3.2.1. Tuning the Thickness of Each NP Level

To adjust the global PL emission wavelength of the vertical combinatorial NP pattern, we investigate the capability of independently tuning the thickness of each NP level. For that, we varied three key parameters: the surface potential of the charged pattern, the concentration of the NP dispersion and the development time of the charged sample in the NP dispersions.

We previously demonstrated that the time evolution of the thickness of nanoparticle assemblies constructed in multilayers by nanoxerography follows a bell-shaped curve [34,35]. The extremum of this curve, corresponding to the maximum reachable assembly thickness, is reached at a time  $t_{\text{opt}}$  when the dielectrophoretic forces are no longer predominant over diffusion because of nanoparticles screening the charged pattern. Consequently, the increase in the contact time during the first drop casting, up to the  $t_{\text{opt}}$  limit without reaching it, will increase the thickness of the first assembly. The closer we are to  $t_{\text{opt}}$ , the thinner the second assembly will be. When the concentration of the dispersion increases, then  $t_{\text{opt}}$  decreases and the colloidal assembly gets thicker, in good agreement with previous results. However, too high nanoparticle concentrations will lead to too fast and fragile assembly construction and, therefore, lower global assembly thicknesses [24].

Figure 4a reports the respective thicknesses of both red and green NP levels in vertical combinatorial multilayered patterns obtained by AFM nanoxerography in various conditions. The concentration of the used green NP dispersion for the second assembly was fixed at  $1.2 \times 10^{12}$  NPs.mL<sup>-1</sup>, while the surface potential of the charged pattern and

the concentration of the red NP dispersion used for the first assembly were varied. The development time for both dispersions was fixed at 15 s.

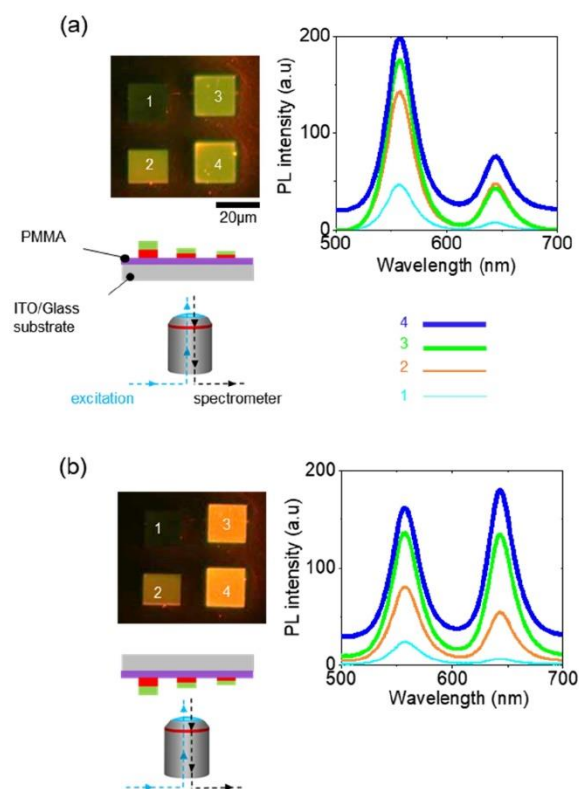


**Figure 4.** (a) Evolution of the thicknesses of the red and green NP levels forming vertical combinatorial patterns as a function of the initial surface potential of the charged pattern and the concentration of the red NP dispersion. (b) PL images of five red and green NP combinatorial 20  $\mu\text{m}$  square patterns. The different compositions of each NP combinatorial pattern (stated in percentages of the total NP pattern thickness) lead to different colors.

Experimental results confirmed that increasing the surface potential of the charged pattern leads to a thicker first red NP level. An increase of the concentration of the red NP dispersion for a fixed surface potential also results in a thicker first red level. Regarding the second green NP level, we observe that for a given charged pattern, it is thicker for a thinner first red NP level. Indeed, depending on how strong the first NP assembly screens the charged pattern for a given surface potential (i.e., how thick the first assembly is), the second one is building up accordingly based on the remaining attractive electrostatic electric field. In summary, tuning these three parameters allows for the construction of vertical combinatorial assemblies of controlled thicknesses featuring various contributions (i.e., thickness of each NP-multilayered level) from red and green NPs. Consequently, it is possible to access different colors for vertical combinatorial NP patterns ranging from red to green (cf. Figure 4b).

### 3.2.2. Flipping the Sample

By simply flipping the samples (looking through the substrate/assembly), the vertical combinatorial NP patterns present an extra-specific color. To illustrate this phenomenon, some of the various vertical combinatorial assemblies studied in the previous section were optically characterized. We selected NP patterns labelled from 1 to 4 with various compositions of red/green NPs, respectively 0/100, 23/77, 25/75, 48/55 (stated in percentages of the total NP pattern thickness). PL images and spectra of vertical combinatorial assemblies were first recorded looking at the sample from the bottom, through the transparent ITO/glass substrate (Figure 5a).



**Figure 5.** PL mapping and corresponding spectra of four co-assembled squares (initially charged with voltage pulses ranging from +40 V to +80 V, from 1 to 4), composed of a first red NP level with a second green NP level on top, where measurements were made from (a) the substrate side and (b) the assembly side. The scale bar is identical for both sets of PL images.

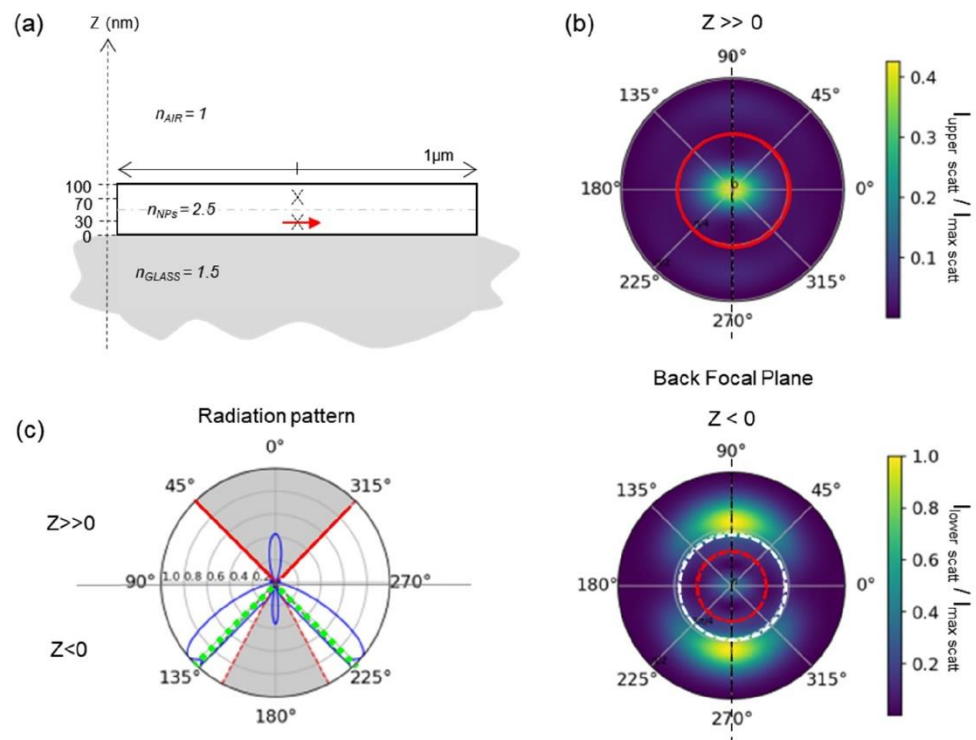
We observe that the position of the red and green peaks has not shifted from one square to another; only their amplitude has evolved. It was confirmed that decreasing the surface potential of the charged squares (from squares labeled 4 to 1) reduced the thickness of the first red NP level and, consequently, the amplitude of the PL spectra of the corresponding peak. On the other side, the amplitude of the PL spectra corresponding to the green NP level slightly increases with the surface potential of the charged patterns. It must be noted that a straight comparison and correspondence between the PL spectra and thickness of both colloidal systems was not possible since they do not have the same quantum yield and concentration. Most interestingly, flipping the sample (looking directly at co-assemblies) to run the same characterizations led to different colors for PL mappings and therefore to different emission spectra (Figure 5b). Indeed, it appeared that the red NPs emitted more photons towards the “assembly side” and less towards the “substrate side” while the green QDs emitted more photons towards the “substrate side” and less towards “the assembly side”.

#### 4. Discussion

Simulations were performed to gain insight into this color changing phenomenon (see details in the Materials and Methods Section) depending on the sample side. Figure 6a illustrates a typical simulation case in which a dipolar source emitting in the red region at a wavelength  $\lambda = 645$  nm was placed at the position  $z = 30$  nm, mimicking a first red NP level in a 100 nm-thick vertical combinatorial NP pattern. The light emitted by the dipolar source was then computed in the Fourier plane corresponding to the upper half-space in air ( $z \gg 0$  “NP assembly side”) (Figure 6b top). The dashed red circle corresponds to the maximal angle to collect light with a 0.7 numerical aperture microscope objective, as was the case in the experiments. It turns out that all the light emitted in the upper half-space in air was experimentally collected by the microscope objective in this case. Figure 6b bottom



shows the Fourier plane of the emitted light within the lower half-space in glass ( $z < 0$  “substrate side”). The presence of the glass substrate reduces the angle of collection from  $44.4^\circ$  in air to  $27.8^\circ$  in glass (red dashed circle). The Total Internal Reflection (TIR) angle, above which the emitted light is trapped and cannot be collected experimentally with an objective in air in the lower half space, is indicated by a white dashed circle in Figure 6b bottom. Thus, only a small emission lobe from the center can be collected in this case while two intense emission lobes are outside of the experimental collection solid angle.



**Figure 6.** (a) Schematic cross section of the NP combinatorial pattern model used for simulations: 100 nm thick disk of  $n_{NP} = 2.5$  on top of a glass substrate of  $n_{glass} = 1.5$ . The glass substrate corresponds to the lower half space. A single dipolar source emitter is placed either at  $z = 30$  nm or  $70$  nm (on dotted crosses), respectively, in the first and second levels of the NP assembly. In this example, a dipolar source emitting in the red region at  $\lambda = 645$  nm (red arrow) is positioned at  $z = 30$  nm, mimicking a first level of red NP. (b) Fourier plane of the emitted field, in relative intensity, within (top) the upper half space in air ( $z \gg 0$ ), and (bottom) the lower half space in glass ( $z < 0$ ). (c) A radiation pattern (blue line), in relative intensity, corresponding to a cross-section along the black dashed line presented in (b). The maximal angle of collection of the microscope objective is represented for the upper half space by the red lines ( $44.4^\circ$ ) and for the lower half space by the red dashed lines ( $27.8^\circ$ ). The Total Internal Reflection angle represented by the green-dashed line in (c) corresponds to the white-dashed line in (b) bottom.

Figure 6c presents the radiation pattern corresponding to a cross-section along the black dashed line drawn in Figure 5b. It highlights the two central lobes ( $\theta = 0^\circ$ ) gathered within the collection objective angle, one in each half space. In the lower half space ( $z < 0$ ), the two large lobes close to the (TIR) angle are not collected. The ratio  $K$  corresponding to the collected intensity in the upper half space over the collected intensity in the lower one gave a value of 2.2. It thus points out that there was more collection in the upper half space than in the lower one. If a dipolar source emitting in the green region at a wavelength  $\lambda = 555$  nm is now placed in the upper position of the stack (at a position  $z = 70$  nm from the substrate),  $K$  turned to 0.6, meaning that there is more collection in the lower half space in that case.



Those simulation results are in good qualitative agreement with the experimental results shown in Figure 5. Indeed, for a charge injection with +70 V pulses, the red (respectively green) peak was almost two times higher (respectively lower) seen from “the NP assembly side” (in air) than the red (respectively green) peak seen from the “substrate side” (in glass).

Since light is preferentially emitted in the medium of a higher index ( $n_{\text{NP}} = 2.5 > n_{\text{glass}} = 1.5 > n_{\text{air}} = 1$ ), the emission from NPs (red or green) of a given level is steered towards the complementary NP level (green or red, respectively).

Aiming to check the consistency of the model and confirm this assumption, the same simulations were run with reversed geometry, mimicking a second red NP level within the global stack. When adding a red dipolar source emitter at 70 nm,  $K$  was equal to 0.9. On the other hand, when adding a green dipolar source emitter at 30 nm,  $K$  was equal to 2.8. Therefore, in this inverted configuration, the green NP emission was preferentially collected in the upper direction, whereas the red ones were preferentially collected in the lower direction, demonstrating a symmetrical behavior of the  $K$  values. Moreover, changing the diameter of the disk did not affect  $K$ , excluding an antenna effect for a given size. Consequently, these simulations prove that the relatively high index of the NP levels is responsible for the partially directive emission observed in the experiments.

## 5. Conclusions

This work gives the proof-of-concept of a vertical co-assembly by nanoxerography using two types of CdSe(S)/CdZnS core/shell quantum nanoplatelets as model colloidal nanoparticles. Red and green NP-multilayered levels of tunable thicknesses were assembled on top of each other onto previously micrometric charged micropatterns thanks to dielectrophoretic forces. We demonstrated that the color of such vertical combinatorial NP micropatterns can be finely adjusted by tuning the thickness of each NP level within the stack through the surface potential of the charged patterns, the concentration of the colloidal dispersion, and/or the development contact times in the two dispersions. The high index of the quantum nanoplatelets finally drove the resulting photoluminescence emission of the vertical combinatorial patterns, which explains the color change depending on the observation side.

Since nanoxerography is a versatile directed assembly method that could be applied to a wide range of colloids, this work thus paves the way for other types of original vertical combinatorial micropatterns. Furthermore, while sequential AFM nanoxerography has been selected here to facilitate investigations, these results can be transposed to other existing parallel injection charge techniques (like electrical microcontact printing [36,37] or electrical nanoimprinting [38]) more appropriate to address  $\text{cm}^2$  areas and to answer industrial constraints for future possible applications.

**Author Contributions:** Conceptualization, G.P., S.R., E.P., R.H. and L.R.; methodology, G.P., E.P., R.H., A.C. and L.R.; software, R.H. and A.C.; validation, G.P., S.R., E.P., A.C. and L.R.; formal analysis, G.P., S.R., E.P., R.H., L.S.M., A.C. and L.R.; investigation, G.P. and R.H.; resources, S.R. and L.S.M.; data curation, G.P., E.P., R.H., A.C. and L.R.; writing—original draft preparation, E.P., R.H. and A.C.; writing—review and editing, G.P., E.P., A.C., L.S.M., M.D. and L.R.; visualization, G.P., E.P., L.S.M., R.H., A.C. and L.R.; supervision, E.P., A.C., M.D. and L.R.; project administration, E.P., A.C., M.D. and L.R.; funding acquisition, E.P., A.C., M.D. and L.R. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

**Funding:** This research was supported through the grant NanoX n°ANR-17-EURE-0009 in the framework of the “Programme des Investissements d’Avenir” and through the grant n°ANR-20-CE09-0019-01 in the framework of the “Appel à projets génériques 2020”.

**Data Availability Statement:** The data presented in this study are available on request from the corresponding author. The data are not publicly available due to privacy reasons.

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflict of interest.



## References

1. Grzelczak, M.; Vermant, J.; Furst, E.M.; Liz-Marzán, L.M. Directed Self-Assembly of Nanoparticles. *ACS Nano* **2010**, *4*, 3591–3605. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
2. Kumar, P. Directed Self-Assembly: Expectations and Achievements. *Nanoscale Res. Lett.* **2010**, *5*, 1367–1376. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
3. 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. [[CrossRef](#)]
4. von Bojnčić-Kninski, C.; Popov, R.; Dörsam, E.; Loeffler, F.F.; Breitling, F.; Nesterov-Mueller, A. Combinatorial Particle Patterning. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1703511. [[CrossRef](#)]
5. Choi, M.K.; Yang, J.; Kang, K.; Kim, D.C.; Choi, C.; Park, C.; Kim, S.J.; Chae, S.I.; Kim, T.-H.; Kim, J.H.; et al. Wearable Red-Green-Blue Quantum Dot Light-Emitting Diode Array Using High-Resolution Intaglio Transfer Printing. *Nat. Commun.* **2015**, *6*. [[CrossRef](#)]
6. Dai, X.; Deng, Y.; Peng, X.; Jin, Y. Quantum-Dot Light-Emitting Diodes for Large-Area Displays: Towards the Dawn of Commercialization. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1607022. [[CrossRef](#)]
7. Kim, T.-H.; Cho, K.-S.; Lee, E.K.; Lee, S.J.; Chae, J.; Kim, J.W.; Kim, D.H.; Kwon, J.-Y.; Amaratunga, G.; Lee, S.Y.; et al. Full-Colour Quantum Dot Displays Fabricated by Transfer Printing. *Nat. Photonics* **2011**, *5*, 176–182. [[CrossRef](#)]
8. Yang, S.M.; Jang, S.G.; Choi, D.G.; Kim, S.; Yu, H.K. Nanomachining by Colloidal Lithography. *Small* **2006**, *2*, 458–475. [[CrossRef](#)]
9. Stadler, V.; Felgenhauer, T.; Beyrer, M.; Fernandez, S.; Leibe, K.; Güttler, S.; Gröning, M.; König, K.; Torralba, G.; Hausmann, M.; et al. Combinatorial Synthesis of Peptide Arrays with a Laser Printer. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7132–7135. [[CrossRef](#)]
10. Zeng, A.-P. (Ed.) *Fundamentals and Application of New Bioproduction Systems*; Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2013; Volume 137, ISBN 978-3-642-41520-3.
11. Carlson, A.; Bowen, A.M.; Huang, Y.; Nuzzo, R.G.; Rogers, J.A. Transfer Printing Techniques for Materials Assembly and Micro/Nanodevice Fabrication. *Advanced Materials* **2012**, *24*, 5284–5318. [[CrossRef](#)]
12. Nayak, L.; Mohanty, S.; Nayak, S.K.; Ramadoss, A. A Review on Inkjet Printing of Nanoparticle Inks for Flexible Electronics. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 8771–8795. [[CrossRef](#)]
13. Ni, S.; Isa, L.; Wolf, H. Capillary Assembly as a Tool for the Heterogeneous Integration of Micro- and Nanoscale Objects. *Soft Matter* **2018**, *14*, 2978–2995. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
14. Erb, R.M.; Son, H.S.; Samanta, B.; Rotello, V.M.; Yellen, B.B. Magnetic Assembly of Colloidal Superstructures with Multipole Symmetry. *Nature* **2009**, *457*, 999–1002. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
15. Yang, P.; Li, C.L.; Murase, N. Highly Photoluminescent Multilayer QD–Glass Films Prepared by LbL Self-Assembly. *Langmuir* **2005**, *21*, 8913–8917. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
16. Hua, F.; Shi, J.; Lvov, Y.; Cui, T. Patterning of Layer-by-Layer Self-Assembled Multiple Types of Nanoparticle Thin Films by Lithographic Technique. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 1219–1222. [[CrossRef](#)]
17. Cui, T.; Hua, F.; Lvov, Y. Lithographic Approach to Pattern Multiple Nanoparticle Thin Films Prepared by Layer-by-Layer Self-Assembly for Microsystems. *Sens. Actuators A Phys.* **2004**, *114*, 501–504. [[CrossRef](#)]
18. Gao, M.; Sun, J.; Dulkeith, E.; Gaponik, N.; Lemmer, U.; Feldmann, J. Lateral Patterning of CdTe Nanocrystal Films by the Electric Field Directed Layer-by-Layer Assembly Method. *Langmuir* **2002**, *18*, 4098–4102. [[CrossRef](#)]
19. Wang, Y.; Liu, Y.; Cheng, Y.; Kim, E.; Rubloff, G.W.; Bentley, W.E.; Payne, G.F. Coupling Electrodeposition with Layer-by-Layer Assembly to Address Proteins within Microfluidic Channels. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 5817–5821. [[CrossRef](#)]
20. 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.* **2002**, *14*, 1553–1557. [[CrossRef](#)]
21. Palleau, E.; Rossier, L. Combinatorial Particle Patterning by Nanoxerography. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1801075. [[CrossRef](#)]
22. Xing, X.; Man, Z.; Bian, J.; Yin, Y.; Zhang, W.; Lu, Z. High-Resolution Combinatorial Patterning of Functional Nanoparticles. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 6002. [[CrossRef](#)]
23. Palleau, E.; Sangeetha, N.M.; Viau, G.; Marty, J.-D.; Rossier, L. Coulomb Force Directed Single and Binary Assembly of Nanoparticles from Aqueous Dispersions by AFM Nanoxerography. *ACS Nano* **2011**, *5*, 4228–4235. [[CrossRef](#)]
24. Midelet, C.; Petit, G.; Raffy, S.; Hallez, Y.; Mendes-Marinho, S.; Pousthomis, M.; D’Amico, M.; Guérin, F.; Palleau, E.; Rossier, L. On the in Situ 3D Electrostatic Directed Assembly of CdSe/CdZnS Colloidal Quantum Nanoplatelets towards Display Applications. *J. Colloid Interface Sci.* **2022**, *630*, 924–933. [[CrossRef](#)]
25. Qu, J.; Rastogi, P.; Gréboval, C.; Livache, C.; Dufour, M.; Chu, A.; Chee, S.-S.; Ramade, J.; Xu, X.Z.; Ithurria, S.; et al. Nanoplatelet-Based Light-Emitting Diode and Its Use in All-Nanocrystal LiFi-like Communication. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 22058–22065. [[CrossRef](#)]
26. Tessier, M.D.; Mahler, B.; Nadal, B.; Heuclin, H.; Pedetti, S.; Dubertret, B. Spectroscopy of Colloidal Semiconductor Core/Shell Nanoplatelets with High Quantum Yield. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 3321–3328. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
27. Rossier, L.; Le Nader, V. Electrostatic Nanopatterning of PMMA by AFM Charge Writing for Directed Nano-Assembly. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 135301. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
28. Wiecha, P.R. PyGDM—A Python Toolkit for Full-Field Electro-Dynamical Simulations and Evolutionary Optimization of Nanostructures. *Comput. Phys. Commun.* **2018**, *233*, 167–192. [[CrossRef](#)]
29. Wiecha, P.R.; Cuhe, A.; Arbouet, A.; Girard, C.; Colas des Francs, G.; Lecestre, A.; Larrieu, G.; Fournel, F.; Larrey, V.; Baron, T.; et al. Strongly Directional Scattering from Dielectric Nanowires. *ACS Photonics* **2017**, *4*, 2036–2046. [[CrossRef](#)]

30. Lisitsa, M.P.; Gudymenko, L.F.; Malinko, V.N.; Terekhova, S.F. Dispersion of the Refractive Indices and Birefringence of CdSxSe1-x Single Crystals. *Phys. Status Solidi* **1969**, *31*, 389–399. [[CrossRef](#)]
31. Lyuksyutov, S.F.; Vaia, R.A.; Paramonov, P.B.; Juhl, S.; Waterhouse, L.; Ralich, R.M.; Sigalov, G.; Sancaktar, E. Electrostatic Nanolithography in Polymers Using Atomic Force Microscopy. *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 468–472. [[CrossRef](#)]
32. Jones, T.B. *Electromechanics of Particles*; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 1995.
33. 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. [[CrossRef](#)]
34. Platel, R.; Vaure, L.; Palleau, E.; Raffy, S.; Guérin, F.; Lagarde, D.; Cours, R.; Marcelot, C.; Warot-Fonrose, B.; Nayral, C.; et al. Synthesis of Hybrid Colloidal Nanoparticles for a Generic Approach to 3D Electrostatic Directed Assembly: Application to Anti-Counterfeiting. *J. Colloid Interface Sci.* **2021**, *582*, 1243–1250. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
35. Moutet, P.; Deram, P.; Sangeetha, N.M.; Ressier, L. Dynamics of Dielectrophoretic-Force-Directed Assembly of NaYF4 Colloidal Nanocrystals into Tunable Multilayered Micropatterns. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 2988–2993. [[CrossRef](#)]
36. Jacobs, H.O.; Whitesides, G.M. Submicrometer Patterning of Charge in Thin-Film Electrets. *Science* **2001**, *291*, 1763–1766. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
37. Poirot, D.; Platel, R.; Alnasser, T.; Guerin, F.; Palleau, E.; Ressier, L. Smartphone-Identifiable Photoluminescent Nanoparticle-Based Multilevel Secured Tags by Electrical Microcontact Printing. *ACS Appl. Nano Mater.* **2018**, *1*, 5936–5943. [[CrossRef](#)]
38. Ressier, L.; Palleau, E.; Behar, S. Electrical Nano-Imprint Lithography. *Nanotechnology* **2012**, *23*, 255302. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

**Disclaimer/Publisher’s Note:** The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

## I.4 - Résultats clés

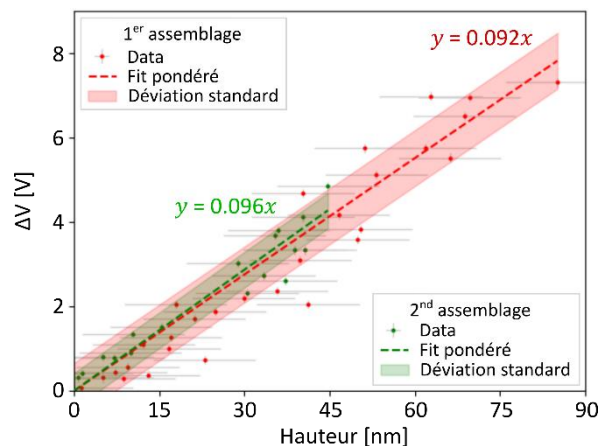
Cette étude nous a permis de démontrer qu'il était possible de réaliser des co-assemblages verticaux par nanoxéographie sur des substrats verre/ITO/PMMA de deux types de NPLs CdSe(S)/CdZnS émettant respectivement dans le rouge et le vert. En faisant varier la concentration de la dispersion des NPLs ( $x$  1 - 2.5) et la charge des motifs ( $\Delta$  potentiel de surface 1 - 8 V), des co-assemblages de hauteur variant de 10 à 90 nm ont été obtenus avec des proportions respectives entre les NPLs rouges et verts comprises entre 0 et 100%. Cela a également confirmé que malgré le second développement, le premier type d'assemblage reste totalement ancré sur la surface.

Des caractérisations optiques en photoluminescence ont prouvé que l'émission globale des co-assemblages pouvait être ajustée en jouant sur les proportions des hauteurs de chaque type de NPL au sein du co-assemblage. L'émission va ainsi du rouge au vert en passant par des variations de jaune/orange. Par ailleurs, nous avons remarqué que la longueur d'onde d'émission d'un même co-assemblage différait en fonction du sens d'observation (vu par le dessus de l'assemblage ou vu au travers du substrat transparent). Des simulations numériques sur des modèles de co-assemblages ont confirmé cet effet et nous ont permis de conclure que l'émission des photons générés par les couches de NPLs rouges et verts avait toujours lieu vers les milieux de plus fort indice optique.

## I.5 - Études complémentaires

### I.5.1 - Écrantage de charges par les deux types de NPLs

L'ensemble des expériences qui ont alimenté les données de la Figure 4 (a) de la publication sont ici reprises en prenant en compte cette fois la mesure du potentiel de surface résiduel sur motif après les 1<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup> assemblages. La Figure IV.1 présente l'évolution de la perte de potentiels de surface mesurée par AM-KFM sur le motif chargé suite au premier assemblage, puis suite au second.



**Figure IV.1** Évolution de la perte de potentiel de surface du motif de charges après les deux développements en fonction de la hauteur d'assemblage mesurée dans le cas des NPLs rouges (1<sup>er</sup> assemblage) et vert (2<sup>nd</sup> assemblage). Les barres d'erreurs sont basées sur une concaténation de résultats précédents et correspondent à 100 mV pour les valeurs de  $\Delta V$  et à 18 nm pour les valeurs de hauteur (équivalent à 2 monocouches denses pour notre système de NPLs).



Les deux courbes de tendances révèlent une évolution linéaire, de tendance équivalente pour les NPLs rouges et vertes. Cela semble indiquer que les NPLs ont le même pouvoir d'écrantage du potentiel de surface des motifs. A savoir autour de 94 mV +/- 14 mV par nm assemblé, quel que soit le type de NPLs considéré et/ou leur place dans le co-assemblage.

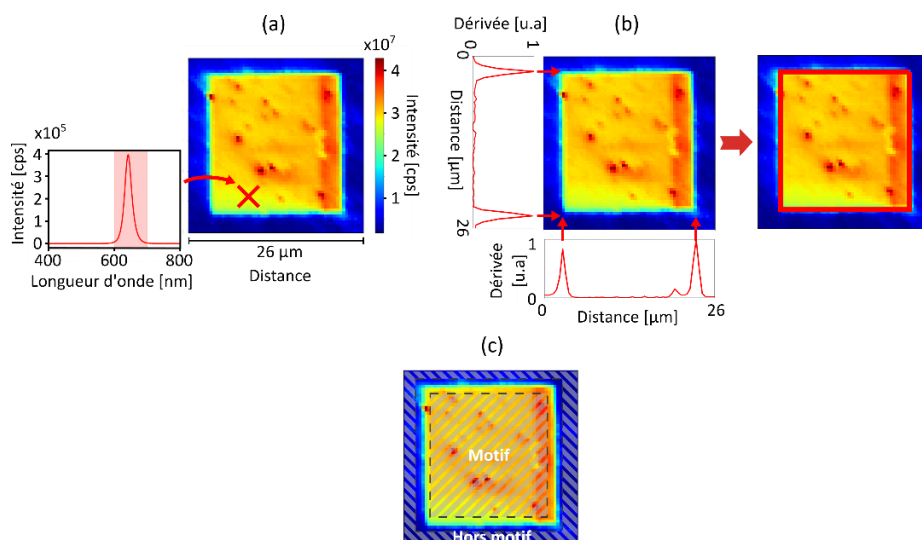
## I.5.2 - Caractérisations optiques avancées

Nous avons caractérisé plus finement l'émission d'assemblages simples et de co-assemblages de NPLs rouges et vertes par le biais d'images hyperspectrales et d'images en durée de vie. Ces mesures ont été réalisées par nos collègues Aurélien Cuche et Romain Hernandez sur des bancs optiques dédiés au CEMES (cf. présentation au chapitre 2).

### I.5.2.a - Détection de contour et traitement de données préalable

Il est tout d'abord nécessaire sur les images optiques acquises de bien discerner le pourtour des motifs de NPLs. Cela rendra possible l'automatisation du traitement des données.

Pour les images hyperspectrales, la valeur du pixel de l'image correspond à une intensité en nombre de coups par seconde (cps) enregistrée sur le spectre d'émission entre 500 et 600 nm pour les NPLs vertes et 600 et 700 nm pour les NPLs rouges (exemple en Figure IV.2 (a) pour un motif assemblé de NPLs rouges). La médiane de chaque ligne et colonne de l'image est récupérée pour ne former ensuite qu'une unique ligne et colonne. Ces résultats sont ensuite dérivés, et la valeur absolue des dérivés fait apparaître deux pics correspondant aux bords horizontaux et verticaux du motif (cf. Figure IV.2 (b)). Une marge raisonnable est construite autour de ces valeurs afin de correctement isoler les données sur et hors motif/assemblage. Cela correspond aux deux zones hachurées motif et hors motif visibles sur la Figure IV.2 (c). Les données de chacune des deux zones respectives sont récupérées et moyennées. Les données à l'extérieur du motif correspondent à un dépôt non sélectif des NPLs sur l'ensemble de la surface. C'est pourquoi elles sont ensuite soustraites des données de l'assemblage afin d'en extraire l'intensité uniquement induite par ce dernier.



**Figure IV.2** (a) Exemple typique d'une image hyperspectrale d'un assemblage de 20 x 20 µm et de 73 nm de haut de NPLs rouges (b) Projection selon x et y de la dérivée de la médiane de l'image, les pics associés correspondent aux côtés du carrés (c) Définition des zones motif et hors motif qui seront par la suite collectées et moyennées.

Pour les images en durée de vie, la valeur d'un pixel à l'image correspond à la durée de vie moyenne de la transition électronique  $\tau$ . Le nombre de photons émis est collecté dans les mêmes gammes de longueurs d'onde que précédemment. La probabilité d'émission de photons à un temps  $t$  décroît de façon exponentielle par rapport au temps après l'excitation des NPLs. Une courbe de régression suivant l'équation ci-dessous est appliquée afin de récupérer le temps caractéristique de décroissance  $\tau$  :

$$f(x) = a * \exp\left(\frac{-x}{\tau}\right) + b$$

avec  $a$  et  $b$ , des constantes ajustables

Une fois l'image recueillie, le même traitement préliminaire est appliqué afin de bien localiser le motif et de collecter la durée de vie moyenne au sein de l'assemblage.

### I.5.2.b - Étude optique d'assemblages simples de NPLs

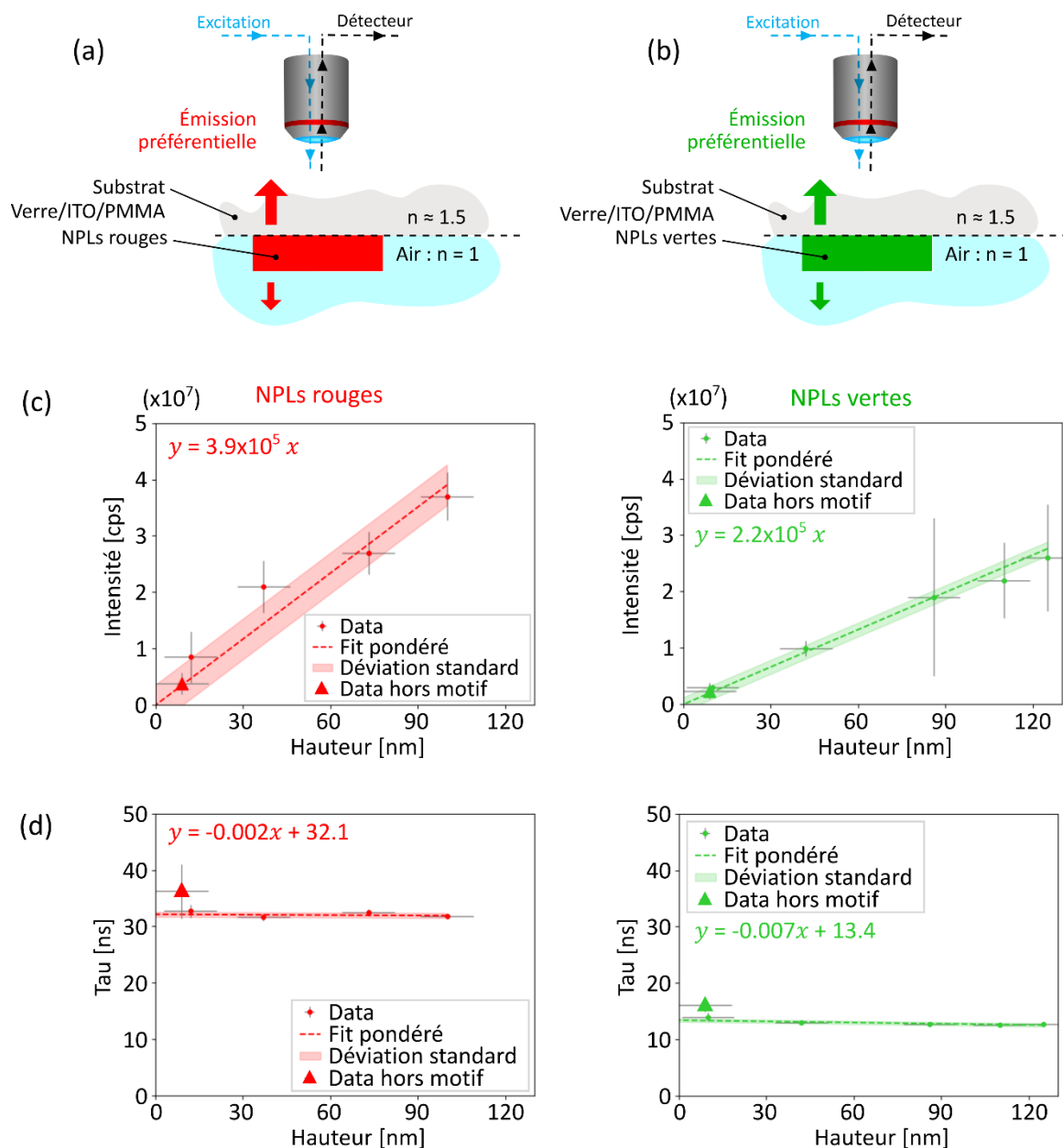
La Figure IV.3 reporte les études optiques menées sur des assemblages simples de NPLs rouges et vertes. L'observation des échantillons se fait côté substrat comme indiqué sur la Figure IV.3 (a&b), qui inclut aussi une représentation de l'émission attendue des assemblages simples de NPLs rouges et vertes basées sur les conclusions précédentes (cf. I.4). La partie (c) montre l'évolution de l'intensité émise par des assemblages simples de hauteurs différentes, sous excitation  $\lambda_{\text{ex}} = 455 \text{ nm}$  pour 1 seconde d'émission. Les données sont extraites des images hyperspectrales traitées suivant le protocole décrit à la section précédente. Les variations de hauteur d'assemblage sont ici obtenues en ne changeant que le potentiel de charge des motifs à l'étape d'injection. Des mesures ont été également réalisées sur des zones hors assemblage où a lieu un léger dépôt non sélectif, équivalent à une monocouche très peu dense de NPLs.

On constate que l'intensité d'émission évolue linéairement en fonction de la hauteur de l'assemblage quel que soit le type de NPLs. La pente des courbes de tendance vaut  $3.9 \times 10^5 \text{ +/- } 3.6 \times 10^4 \text{ cps.nm}^{-1}$  pour les NPLs rouges et  $2.2 \times 10^5 \text{ +/- } 1.2 \times 10^4 \text{ cps.nm}^{-1}$  pour les NPLs vertes. Ces résultats indiquent qu'un assemblage de hauteur donnée de NPLs rouges émet presque deux fois plus qu'un assemblage de hauteur identique de NPLs vertes. La différence visible dans les barres d'erreur entre les NPLs rouges et vertes pourrait s'expliquer par une plus grande sensibilité des NPLs vertes à l'environnement induite par des différences (de composition, de dimension) dans la coquille en CdZn(S).

Les courbes de Figure IV.3 (d) retracent la durée de vie moyenne de la transition électronique d'assemblages simples de NPLs rouges ou vertes en fonction de la hauteur d'assemblage. On remarque que les durées de vie moyenne relevées sont indépendantes de la hauteur d'assemblage mais que le temps de désexcitation est là encore deux fois plus important pour les NPLs rouges que pour les NPLs vertes ( $\tau_{\text{NPLrouge}} = 32.1 \text{ +/- } 0.4 \text{ ns}$  vs  $\tau_{\text{NPLvert}} = 13.4 \text{ +/- } 0.3 \text{ ns}$ ).

On constate un faible écart, certainement peu significatif, entre les  $\tau$  obtenus hors motifs et sur motifs, indiquant que les NPLs sont peu sensibles à leur environnement, confirmées par des données équivalentes en intensité d'émission.

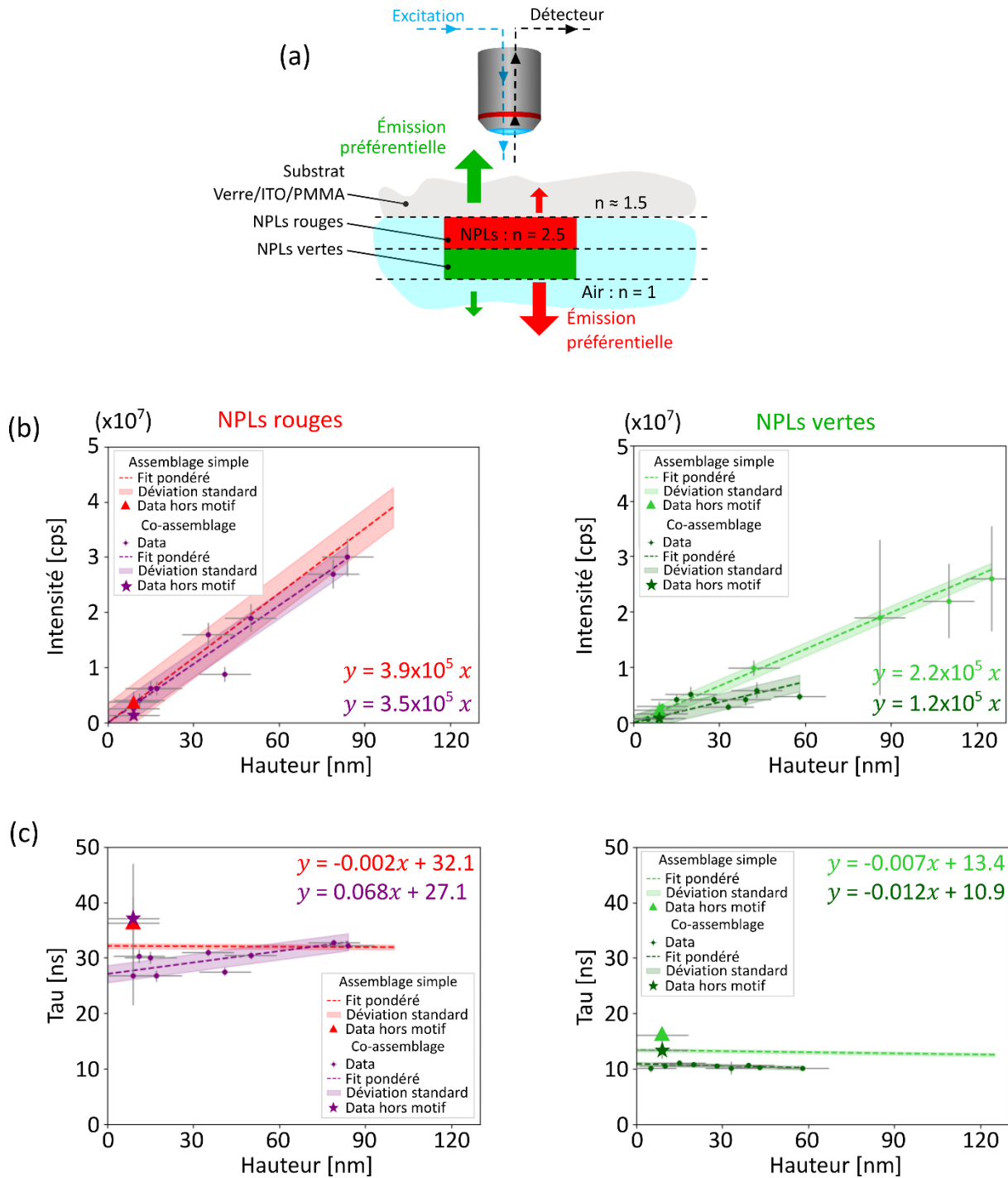




**Figure IV.3** Représentation schématique du principe des mesures optiques réalisées ainsi que de l'émission préférentielle en fonction de l'indice optique du milieu environnant l'assemblage de (a) NPLs rouges ou de (b) NPLs vertes. (c) Évolution des intensités en fonction de la hauteur de l'assemblage de NPLs rouges et vertes relevées dans et en dehors du motif d'assemblage. (d) Évolution des durées de vie moyennes des transitions électroniques relevées dans et hors du motif de NPLs rouges et vertes.

### I.5.2.c - Étude optique de co-assemblages de NPLs

On se focalise à présent sur des co-assemblages binaires de NPLs rouges et vertes sur substrat verre/ITO/PMMA identiques à ceux étudiés dans la publication, soit un premier assemblage de NPLs rouges suivi d'un second assemblage de NPLs vertes par-dessus. La concentration de NPLs rouges était variable pour s'autoriser un degré supplémentaire dans l'ajustement de la hauteur de l'assemblage alors que la concentration de NPLs vertes était maintenue fixe. L'observation des échantillons s'est fait côté substrat comme illustré sur la Figure IV.4 (a) qui inclut là encore selon I.4, une représentation de l'émission attendue des assemblages de NPLs rouges et vertes dans cette configuration.



**Figure IV.4** (a) Représentation schématique du montage utilisé pour les images hyperspectrales et en durée de vie ainsi que de l'émission préférentielle en fonction de l'indice optique du milieu environnant l'assemblage. Les co-assemblages étudiés sont tous formés de premières couches de NPLs rouges à leur base et de NPLs vertes sur les couches supérieures. (b) Évolution des intensités de l'émission des NPLs rouges (à gauche) et vertes (à droite) en fonction de la hauteur de l'assemblage pour des NPLs vertes et rouges co-assemblées. (c) Évolution des durées de vie moyennes des transitions électroniques pour les NPLs rouges (à gauche) et vertes (à droite) en fonction de la hauteur de l'assemblage pour des NPLs vertes et rouges co-assemblées.

La Figure IV.4 (c) présente les mêmes caractérisations optiques d'intensité émise et de durée de vie dans ces cas de co-assemblages, afin de les comparer aux données des assemblages simples discutées précédemment.

Dans le cas des NPLs rouges, les résultats d'intensité d'émission sont identiques pour des co-assemblages que pour des assemblages simples. En revanche, on constate que les co-assemblages avec des NPLs vertes présentent une intensité d'émissions pratiquement 2 fois plus faible que des assemblages simples de NPLs vertes (Figure IV.4 (c)). Comme nous l'avons démontré dans la publication, les NPLs vertes co-assemblées émettent de manière privilégiée dans la direction du substrat, de plus haut indice optique. Cette différence pourrait donc s'expliquer par le fait qu'une partie de l'émission des NPLs vertes est absorbée et/ou diffusée par la couche de NPLs rouges. Cela concorderait avec les spectres d'absorption des NPLs rouges et d'émission de NPLs vertes visibles dans la Figure 2 de la publication.

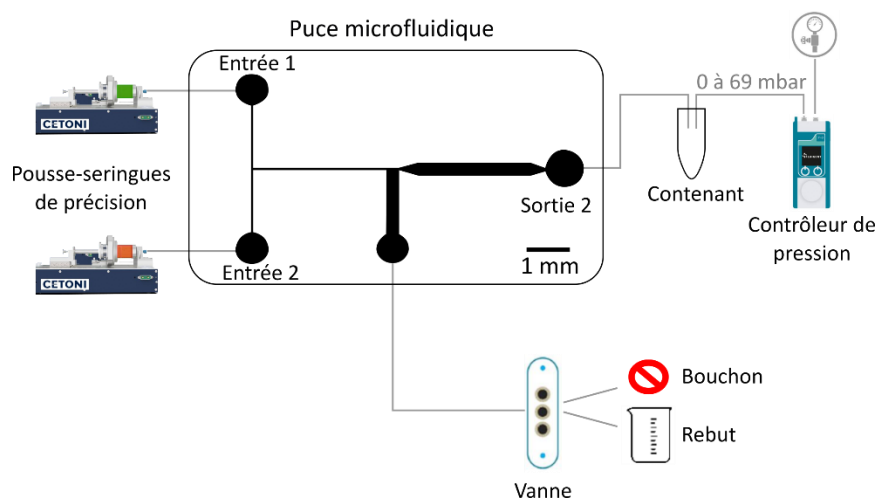
On remarque également que la durée de vie moyenne de la transition électronique dans le cas d'assemblages ou de co-assemblages de NPLs vertes et rouges diffère quelque peu. Pour les NPLs vertes,  $\tau$  ne varie quasiment pas en fonction de l'épaisseur pour les NPLs assemblées ou co-assemblées, et montre qu'elles sont donc moins sensibles à leur environnement que les NPLs rouges pour lesquelles on constate une faible évolution croissante. Cela signifie que la présence d'autres particules photoémettrices dans un environnement proche influence légèrement la dynamique de désexcitation des NPLs de CdSe(S)/CdZnS. Les mesures effectuées semblent de plus révéler une perturbation des propriétés optiques entre les NPLs assemblées ou co-assemblées par nanoxérographie et les NPLs déposées non sélectivement hors motifs. Cela indiquerait que le protocole d'assemblage par nanoxérographie semble légèrement influencer les propriétés optiques des NPLs. Les tendances observées restent néanmoins très faibles et dans certains cas inscrits dans les barres d'erreurs. Pour aller plus loin, nous pourrions chercher à construire un nouveau modèle plus fin que le modèle employé dans la publication pour mieux comprendre et appréhender les phénomènes en jeu.

## II - Co-assemblage horizontal de nanoplaquettes

Dans cette partie, nous allons étudier la possibilité de réaliser des co-assemblages horizontaux de ces mêmes NPLs rouges et vertes par nanoxérographie en exploitant cette fois le phénomène de flux laminaires et de co-écoulements visibles dans des canaux microfluidiques. (cf. chapitre 1 : section I.1.2.b). Afin de s'assurer d'une observation systématique d'une zone comportant des motifs de charges, la surface complète du réseau de motifs injectés correspond à  $5.1 \times 4.8$  mm avec 35 lignes de  $50 \mu\text{m}$  de large pour  $\sim 5000 \mu\text{m}$  de long espacé de  $100 \mu\text{m}$ .

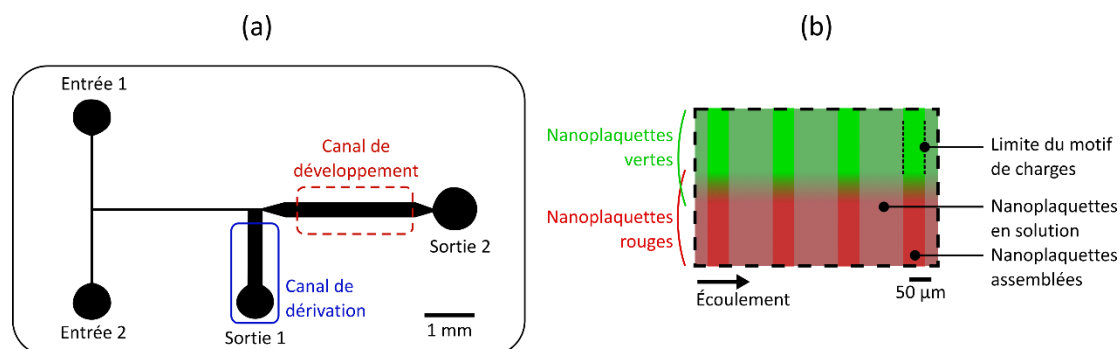
### II.1 - Circuit microfluidique utilisé

Pour cette étude, la puce microfluidique est connectée à un ensemble de dispositifs microfluidiques (vannes, pousse-seringues, contrôleurs de pression) représentés sur la Figure IV.5 (a).



**Figure IV.5** (a) Représentation schématique du montage microfluidique complet pour le co-assemblage horizontal.

Le circuit microfluidique inclus dans le capot de la puce est reproduit à l'échelle sur la Figure IV.6 (a). Son dimensionnement a été fait pour adapter l'hydrodynamique des écoulements au procédé de nanoxérographie. Il inclut deux zones clés dans le protocole : un canal de dérivation et un canal de développement. La partie inférieure de la puce est un substrat de verre/ITO/PMMA préalablement chargé avec le réseau de motifs de lignes définis précédemment. Les deux parties de la puce sont ensuite alignées pour que le canal de développement soit superposé à la zone comportant les motifs de charges. En injectant la dispersion de NPLs vertes en entrée 1 et de NPLs rouges en entrée 2, l'observation attendue dans le canal de développement est schématisée sur la partie (b).



**Figure IV.6** (a) Schéma du capot de la puce microfluidique utilisé pour le co-assemblage horizontal. (b) Observation attendue dans le canal de développement après injection des dispersions colloïdales rouges et vertes en entrée.

Le canal de dérivation -sortie 1- associé à une vanne « une entrée & deux sorties » a plusieurs utilités : (i) il permet d'évacuer initialement vers le rebut les deux dispersions provenant des pousse-seringues -entrées 1 et 2- en attendant la stabilisation du co-écoulement, (ii) Une fois bloqué/sous pression avec la vanne en position « bouchon », cela amorce l'étape de développement, (iii) lors de l'étape finale de séchage qui s'opère par mise en pression de la sortie 2, il draine la purge de la puce microfluidique vers le rebut.

Le canal de développement correspond à la zone où le co-assemblage horizontal est réalisé. La formation du co-assemblage est observée par microscopie optique en fluorescence à travers un objectif 20x. Cet objectif permet une fenêtre d'observation maximale de 344 µm de haut par 550 µm de long. La largeur du canal de développement a été ajustée en fonction de la largeur de la fenêtre d'observation du microscope optique.

Ce protocole simple n'est cependant pas optimisé, car il génère des bulles/poches d'air lors de l'attente de la stabilisation du co-écoulement. Pour remédier à cela, il faudrait retenir le ménisque provenant du co-écoulement suffisamment longtemps, au niveau de l'entrée du canal de développement, le temps de vider les bulles d'air présentes dans le canal de dérivation. Une solution employant des vannes capillaires<sup>[8,9]</sup> est actuellement à l'étude.

## II.2 - Dimensionnement des circuits microfluidiques

Afin de définir la géométrie de notre circuit microfluidique, nous avons déterminé au préalable les débits minimum et maximum appliqués à notre système microfluidique. Ils sont imposés par la vitesse minimale et maximale du poussoir des pousse-seringues ainsi que par la section des seringues employées. Selon les données du constructeur Cétoni, avec des seringues de 500 µL montées sur les pousse-seringues *Nemesys S* que nous utilisons dans nos montages, un débit minimum théorique de  $3,8 \times 10^{-4} \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  et un débit maximum théorique de  $3\,000 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  sont possibles. Ces pousse-seringues de précision fonctionnent via le déplacement d'un moteur pas à pas précis qui génère néanmoins de faibles à-coups (pulses) perturbant, sur une certaine gamme de débit ( $< 0,08 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ), l'écoulement.

Les dimensions (section et/ou longueur) des canaux depuis la sortie des contrôleurs de pression/débit jusqu'à la fin des tubes de raccordement de sortie de la puce microfluidique incluant les deux différentes zones des puces ont été ensuite déterminées grâce aux calculs des diverses résistances hydrodynamiques (cf. définition chapitre 1 : I.1.2.a) et adaptées en

conséquence. Du fait de l'analogie qu'il y a entre circuits électriques et circuits hydrauliques, les résistances hydrodynamiques qui limitent le flux correspondent aux résistances électriques qui limitent le courant électrique. Elles répondent ainsi aux mêmes lois d'association dite de Kirchhoff. Ce dimensionnement complet est crucial pour se prémunir entre autres de toute fuite par surpression par exemple.

En fonction de la géométrie de la section considérée, la résistance hydrodynamique  $R_h$  a été calculée en reprenant les équations décrites dans la littérature <sup>[10]</sup> (cf. 4.2) :

Pour une section circulaire  
(cas des tubes de raccordement)

$$R_h = \frac{8}{\pi} \eta L \frac{1}{a^4}$$

Pour une section carrée  
(cas des canaux de la zone d'immobilisation  
du ménisque)

$$R_h = 28.4 \eta L \frac{1}{h^4}$$

Pour une section rectangulaire  
(cas des canaux de la zone de  
développement)

$$R_h = \frac{12 \eta L}{1 - 0.63(h/w)} \frac{1}{h^3 w}$$

Avec  $\eta$  la viscosité (ici de l'octane, solvant de dispersion :  $\eta = 0.5 \times 10^{-3}$  Pa.s),  $L$  la longueur des sections respectives (en m),  $a$  le rayon,  $h$  la hauteur et  $w$  la largeur.

Une fois les  $R_h$  des sections individuelles déterminées, elles ont été additionnées entre elles en fonction de leur association respective « en série » ou « en parallèle » pour obtenir la  $R_h$  équivalente de l'ensemble du circuit microfluidique. <sup>[10]</sup> (cf. 4.5)

On rappelle que le régime d'écoulement laminaire nécessaire à l'obtention de co-écoulement non miscible au sein d'un même canal requiert un nombre de Reynolds  $Re$  inférieur ou proche de l'unité (cf. chapitre 1 : I.1.2.b).

Le tableau de la Figure IV.7 recense les valeurs de perte de charges (différentiel de pression) introduite par la résistance hydrodynamique dans la configuration étudiée et ce pour plusieurs débits. Les valeurs de  $Re$  sont également reportées, déterminées pour la section la plus petite de  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  de notre système (cas extrême le plus défavorable).

	Minimum	« Sans pulse » selon le constructeur					Maximum
<b>Débit</b> ( $\mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$3.8 \times 10^{-4}$	0.08	0,1	1	10	100	3 000
<b><math>\Delta P</math> - 2 voies</b> (mbar)	$5.89 \times 10^{-4}$	0.12	0.16	1.6	15.5	155	4 646
<b><math>Re</math></b>	$1.79 \times 10^{-4}$	0.04	0.05	0.5	4.7	47	1 410

**Figure IV.7** Tableau récapitulatif des différentiels de pression pour un circuit deux voies associés aux débits possibles selon les données de constructeur (Cétoni) pour une seringue de  $500 \mu\text{L}$  montée sur un pousse-seringue Nemesys S. Le  $Re$  a été calculé pour la section la plus faible des canaux microfluidiques de la puce soit une section carrée de  $50 \mu\text{m}$ .



Les données révèlent qu'à partir d'un débit de  $10 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ , le  $Re$  associé est supérieur à 4.7 ce qui correspond au début du régime de transition. Nous nous placerons de fait par la suite sur la gamme de débits maximum de l'ordre d'une dizaine de  $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ , qui vérifie à la fois  $Re \leq 5$  (régime laminaire) et qui se situe par précaution à deux ordres de grandeur au-dessus du débit mentionné comme « sans pulses » par le constructeur. Avec cette condition et dans le cas le plus critique, la perte de charge en entrée de la puce monte à  $\sim 15$  mbar, bien inférieure aux 2 bar de pression que ce type de puce est capable de supporter. <sup>[11]</sup>

## II.3 - Protocole de co-assemblage

### II.3.1 - Injection de charges

L'étape d'injection de charges a été réalisée par e- $\mu$ CP (cf. chapitre 2 : section I.1.3) en appliquant une consigne de 20 V avec une compliance de 100 mA pendant 45 s entre un timbre COC/Or et un substrat type verre/ITO/200 nm de PMMA. Cela assure de charger une surface suffisamment grande de près de  $25 \text{ mm}^2$  (constituée du réseau de 35 lignes de  $50 \mu\text{m}$  de large et de 5 mm de long espacées de  $100 \mu\text{m}$ ) afin qu'elle soit incluse dans le canal de développement, mesurant près de  $300 \mu\text{m}$  de large pour 3 mm de long. La surface d'injection est ainsi volontairement bien supérieure à celle du canal de développement pour en faciliter l'alignement.

### II.3.2 - Développement

Une fois l'étape d'injection de charges réalisée, le capot de la puce microfluidique a été scellé de façon réversible au substrat par pression mécanique manuelle (cf. chapitre 2 : section I.2.1.a). Le canal de dérivation a alors été aligné manuellement avec la zone d'injection de charges pour que les motifs de charges soient approximativement perpendiculaires au sens de l'écoulement dans le canal microfluidique et présents sur toute la largeur et longueur du canal. Le protocole de développement utilisé est détaillé schématiquement dans la Figure IV.8.

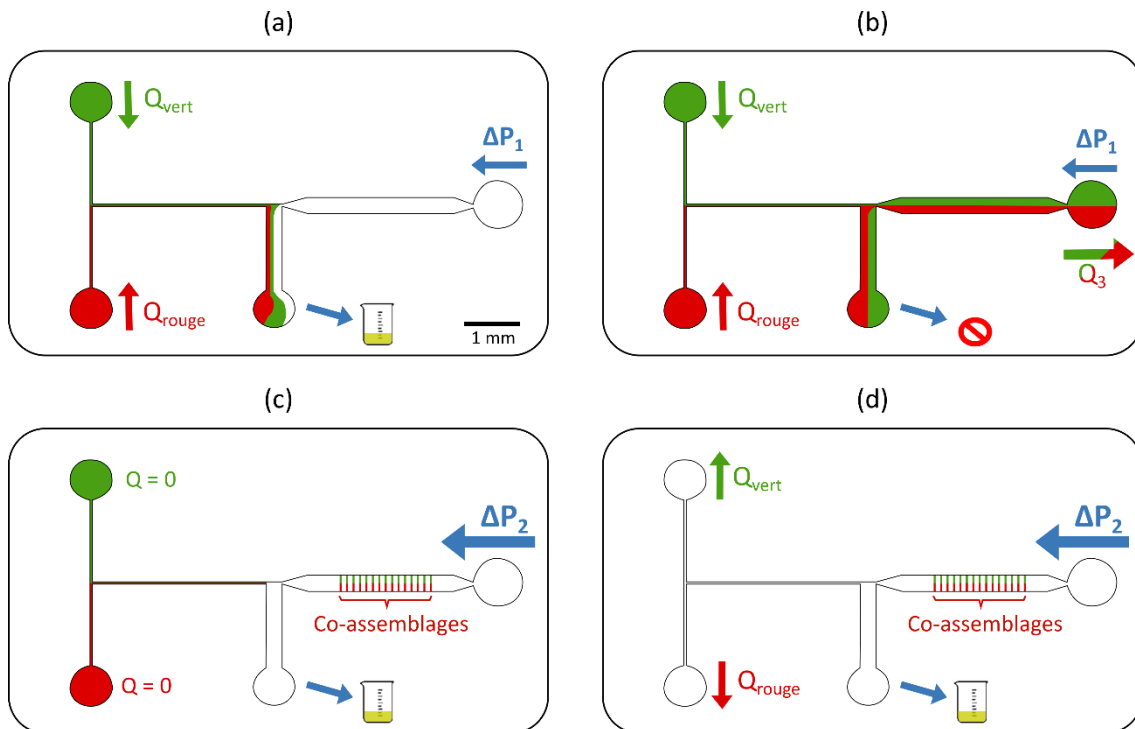
La première étape (a) consiste à remplir la puce tout en protégeant la zone où aura lieu le co-assemblage par nanoxérogaphie (canal de développement) par une surpression en sortie de puce. En considérant un débit de  $20 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  en sortie des pousse-seringues pour les dispersions de NPLs, on applique alors une suppression de 45 mBar grâce au contrôleur en pression en fin de circuit. Cette surpression en sortie suffit à détourner le co-écoulement dans le canal de dérivation latéral en attendant la stabilisation du co-écoulement. Quelques secondes suffisent pour équilibrer les débits.

Pour démarrer l'étape de développement (b), la vanne est fermée en position bouchon, bloquant le canal de dérivation. La surpression en sortie 1 devient insuffisante pour refouler le co-écoulement. Bien qu'il y ait des volumes de gaz dans le canal de dérivation qui vont se comprimer progressivement, les débits sont importants et ont été ajustés pour pallier -en partie- l'aspiration induite par la compression. Afin de conserver un front de co-écoulement approximativement au milieu du canal, le débit des NPLs rouges est supérieur de 50% à celui du débit des NPLs verts. Les dispersions colloïdales arrivent alors dans le canal de

développement avec un front quasiment stable et atteignent les motifs de charges presque instantanément.

L'étape (c) correspond à l'étape de séchage. Pour cela, on positionne la vanne pour un écoulement vers le rebut, le canal de dérivation redevient alors compressible. La surpression appliquée en sortie 2 est ensuite augmentée à sa valeur maximale soit  $\Delta P_2 = 69$  mbar. Cela entraîne la vidange complète du canal de développement vers la sortie du canal de dérivation.

Une fois que les dispersions ne sont plus présentes dans le canal de développement, on passe à la dernière étape (d). Les pousse-seringues en amont récupèrent le reste des dispersions à un débit de retrait de  $\sim 10 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ . Une fois qu'il n'y a plus de dispersion colloïdale dans les canaux de la puce, les pousse-seringues sont arrêtés et déconnectés de la puce. On attend 5 minutes avec le contrôleur en pression toujours activé avant d'ouvrir la puce microfluidique en décollant manuellement le capot (cf. chapitre 2 : section I.2.1.a). Cela doit permettre de sécher les derniers résidus de dispersions et de retirer le capot sans endommager l'assemblage pour d'éventuelles caractérisations *ex situ* futures.



**Figure IV.8** Représentation des différentes étapes nécessaires à la réalisation d'un co-assemblage horizontal par nanoxérographie de NPLs rouges et verts : (a) Dérivation du co-écoulement, (b) Remplissage du canal de développement, (c) Séchage du co-assemblage, (d) Purge complète de la puce.

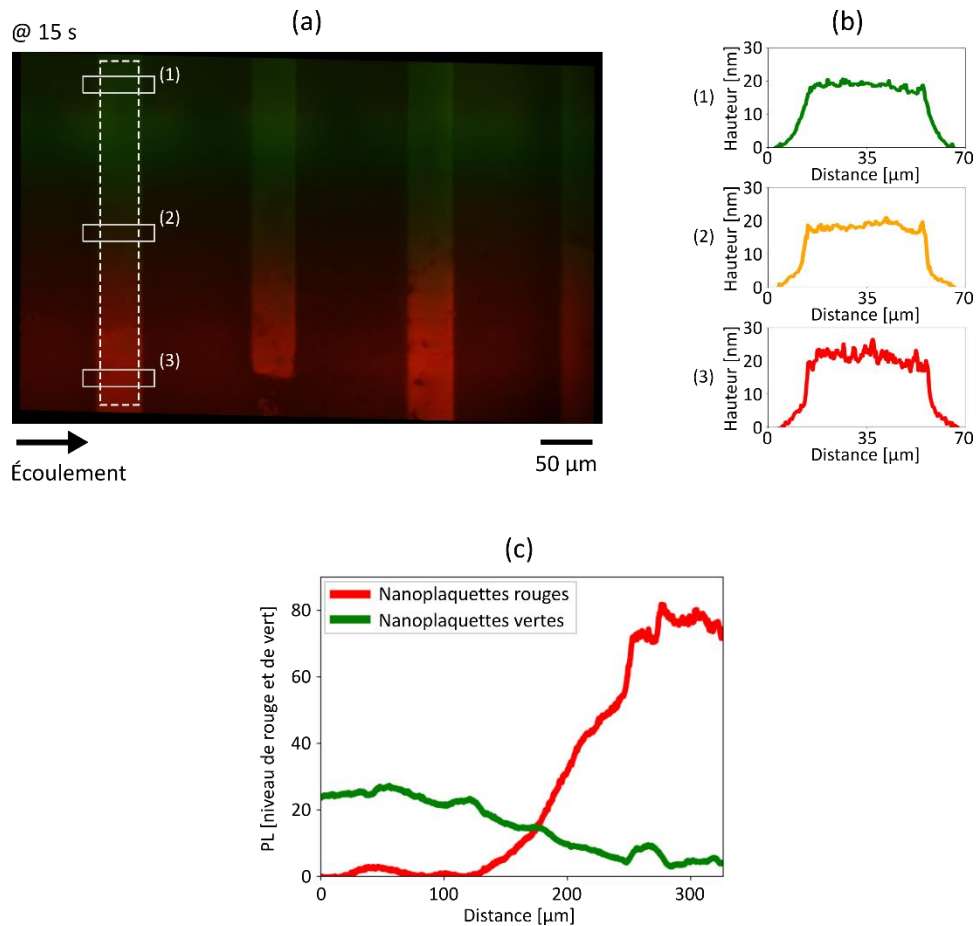
## II.4 - Premiers résultats

Des expériences de co-assemblage horizontal typique ont été réalisées suivant le protocole précédemment explicité, en suivant en temps réel le signal de photoluminescence dans la zone de développement en temps réel (cf. montage chapitre 2). Comme évoqué précédemment (cf. 1.4.2.b du chapitre 4), les NPLs rouges étant plus luminescentes que les NPLs vertes pour une même concentration, nous avons ajusté leurs concentrations respectives afin d'équilibrer le signal en PL des deux dispersions et de ne pas saturer une des deux matrices (rouges ou vertes) de la vidéo. La concentration des NPLs a ainsi été fixée à  $3 \cdot 10^{12}$  NPLs.mL<sup>-1</sup> pour les rouges et à  $6 \cdot 10^{13}$  NPLs.mL<sup>-1</sup> pour les vertes. Avec des débits de  $Q_{\text{rouge}} = 12 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$  et  $Q_{\text{vert}} = 8 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ , le co-écoulement était bien effectif et les deux débits étaient stabilisés en 3.2 s. Nous faisons l'hypothèse que le co-écoulement est considéré comme stable sur l'intégralité du canal lorsque que ses fluctuations ne dépassent pas 10% de la largeur de ce dernier. Une fois la vanne fermée, les dispersions colloïdales arrivaient dans la fenêtre d'observation en quelques centaines de ms. L'étape de séchage était amorcée après une vingtaine de secondes en ouvrant la vanne. Le ménisque arrivait dans la fenêtre d'observation 2.8 s après.

Dans ces conditions, un co-assemblage horizontal de lignes bicolores est observé. On note que l'étape de séchage n'est malheureusement pas encore optimisée, car il subsiste toujours des résidus de dispersions colloïdales qui s'engouffrent à l'interface entre la puce et le substrat au niveau des parois des canaux microfluidiques. Ces résidus sont alors responsables d'une dégradation partielle de l'assemblage lorsqu'on sèche avec le contrôleur en pression ou que l'on retire le capot.

Une vidéo extraite de ces premières expériences a été traitée image par image afin d'en extraire les données. Tout d'abord, chaque image a été divisée par une image normalisée permettant de corriger l'hétérogénéité d'illumination induite par le condensateur du microscope. Les 50 premières images (= 5 s pour 10 fps dans notre cas) ont été moyennées en une seule puis soustraite à chacune des images de la vidéo. Cela a permis de retirer la photoluminescence induite par la pollution en NPLS engendrées par les expériences précédentes. Les images ont été systématiquement ré-orientées afin que les limites du canal de développement soient parallèles à la fenêtre d'observation dans le sens de sa longueur. Les images ont ensuite été découpées horizontalement afin que les co-assemblages sous forme de lignes soient parfaitement verticaux, ce qui facilite l'automatisation du post-traitement. La contribution des NPLs vertes (resp. rouges) dans la matrice rouge (resp. verte) a été retirée des images RGB de la vidéo. Pour les NPLs rouges (resp. vertes), un facteur de correction de  $0.101 \pm 0.006$  (resp.  $0.266 \pm 0.010$ ) par niveau de rouge de contribution dans la matrice verte (resp. rouges) a été déterminé en analysant des images recombinaées de dépôts de NPLs rouges et vertes seules à la surface. Par l'application de ce facteur, il a ainsi été possible de sélectionner uniquement la contribution des NPLs rouges dans la matrice rouge (et inversement pour les NPLs vertes dans la matrice verte).

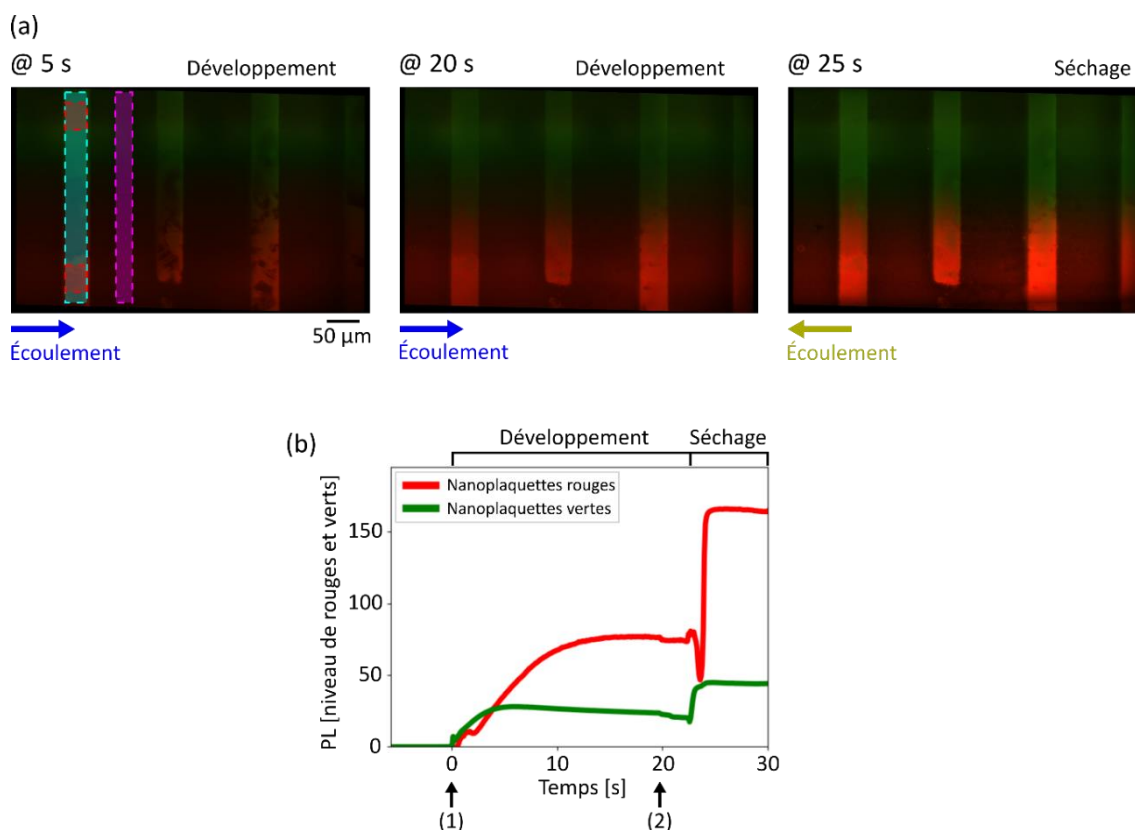
La Figure IV.9 (a) montre une image en PL après traitement prise dans les dernières secondes de développement du co-assemblage, juste avant le séchage.



**Figure IV.9** (a) Image en fluorescence de l'assemblage après 15 s de développement. (b) Sections topographiques des lignes par AFM correspondantes aux zones (1), (2) et (3) de l'image (a) après séchage de l'assemblage. (c) Section de PL après traitement correspondant à la moyenne effectuée sur la zone en pointillés de l'image (a).

On observe un réseau de 4 co-assemblages en forme de lignes verticales d'environ  $50\ \mu\text{m}$  de large dans un écoulement double. La dispersion de NPLs vertes s'écoule en haut de l'image du canal et la dispersion de NPLs rouges en bas. Une fois l'étape de séchage terminée et le capot retiré, l'analyse par AFM des lignes de NPLs obtenues révèle une hauteur équivalente de 18-20 nm pour toute la section du canal (Figure IV.9 (b)). Les profils de PL (après traitement pour ne conserver que les contributions respectives de chaque type de NPLs) acquis sur la longueur de la ligne témoignent de la présence de NPLs vertes majoritairement en haut de l'image et de NPLs rouges en bas de l'image. De plus, le niveau de PL des NPLs rouges au niveau de la zone d'assemblage des NPs vertes (haut de l'image) dans la zone d'assemblage est pratiquement nulle, contre quelques niveaux de PL des NPLs vertes seulement dans le cas inverse. Cette dernière valeur n'est pas significative et peut s'expliquer par l'instabilité du front d'écoulement dans les premiers instants qui est en faveur d'un dépôt de NPLs vertes sur l'ensemble de la largeur du canal de développement. Nous en concluons qu'il n'y a pas de réels dépôts croisés de NPLs rouges dans les zones de NPLs vertes assemblées et vice versa.

L'évolution temporelle en PL du co-assemblage horizontal est retranscrite sur la Figure IV.10. Les courbes de la Figure IV.10 (b) rendent compte de la cinétique des co-assemblages récupérée pour chaque image au niveau des maximums de PL rouges et vertes pour une section de 130 pixels de large équivalente aux zones encadrées en rouges sur la partie (a).

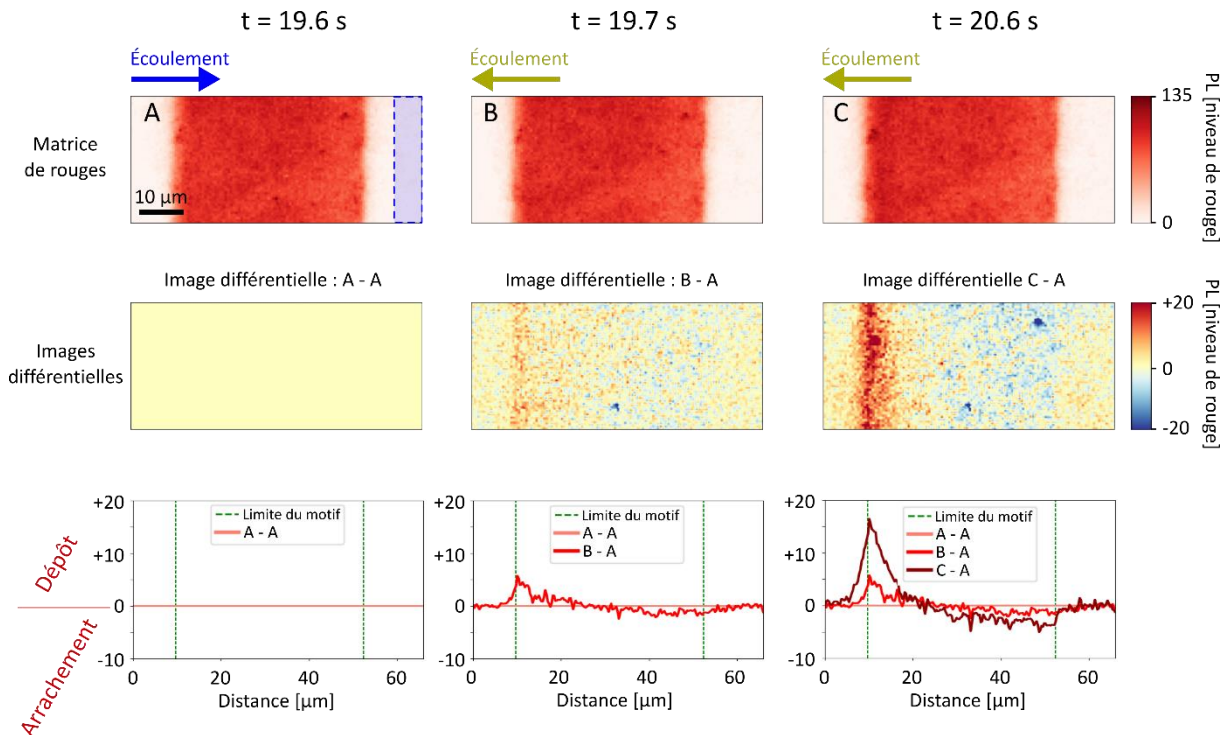


**Figure IV.10** (a) Série d'images en PL du co-assemblage prises dans la chambre de développement (b) Suivi en PL de l'assemblage pour les NPLs rouges et verts au cours du temps sur l'ensemble de la vidéo. Le temps  $t = 0$  correspond à l'arrivée dans le canal de la dispersion colloïdale, au moment (1) où la vanne passe en position bouchon. Elle est par la suite activée de nouveau en position rebut au moment (2), initiant la fin de l'étape de développement.

L'assemblage débute dès lors que la dispersion entre dans le canal de développement à  $t = 0$  s. L'évolution de la PL pour chaque type de NPL du co-assemblage suit les mêmes tendances que celles reportées au chapitre 3. L'étape de développement a été ici stoppée au temps optimal de développement -une épaisseur maximale déposée sur les motifs- pour les NPLs rouges soit après une vingtaine de secondes dans ces conditions expérimentales. On remarque que la cinétique de dépôt des NPLs verts est plus rapide, le temps optimal de développement étant seulement de quelques secondes. Le séchage est annoncé par le passage du ménisque, le canal de développement se vidant rapidement ; ce qui est visible par une forte variation de la PL à  $t = 22$  s. Quelques secondes sont nécessaires afin que la PL de l'assemblage se stabilise à nouveau vers  $t = 24$  s.

L'étape de séchage est initialisée par l'ouverture de la vanne qui passe en position rebut. À cet instant (2), il y a donc un changement de la direction de l'écoulement au sein du canal de développement, qui ne s'écoule plus en direction de la sortie 2 mais est retiré vers la sortie 1. Cela s'associe par une légère diminution de la PL du co-assemblage. Nous avons cherché à mieux comprendre ce qui se déroulait pendant cette phase en particulier l'influence de la direction de l'écoulement. Pour cela, nous avons analysé plus finement la zone du co-assemblage correspondant aux NPLs rouges au cours du temps en prenant pour référence le temps juste avant ce reflux ( $t = 19.6$  s). Les images (A), (B) et (C) de la Figure IV.11 correspondent à un agrandissement de la zone utilisée pour relever la cinétique d'assemblage

des NPLs rouges. Pour analyser uniquement les NPLs assemblées à la surface, on supprime la contribution des autres NPLs en solution. Pour cela, à chaque image, on moyenne le signal de PL sur une surface équivalente à la zone en bleu au niveau de l'image A que l'on soustrait à la valeur de chaque pixel de l'image. On utilise ensuite des images différentielles pour visualiser les variations de PL entre l'image à un temps  $t$  et notre image de référence initiale à  $t = 19.6$  s. Par conséquent, on attribue toutes les valeurs « positives » de l'image différentielle (resp. négatives) à un dépôt (resp. à de l'arrachement) de NPLs en surface.



**Figure IV.11** Analyse par images différentielles des matrices rouges des images RGB de la vidéo au moment du changement de la direction de l'écoulement dans le canal microfluidique. L'image à 19.6 s correspond à la dernière image où l'écoulement se fait de gauche à droite.

Le traitement des images différentielles confirme un phénomène d'étalement et d'arrachement de l'assemblage selon la direction de l'écoulement. Ce phénomène trouverait son origine dans la force d'advection déjà évoquée dans la publication du chapitre 3. Il s'agit alors d'une dégradation partielle des couches superficielles faiblement assemblées qui redescendrait sur les côtés selon la direction de l'écoulement. L'arrachement est visible de façon majoritaire au niveau de l'assemblage sur environ  $30 \mu\text{m}$  à partir de la limite droite du motif de l'assemblage dans la direction de l'écoulement (visible par les pixels bleus au niveau des images différentielles (B-A) & (C-A)). Le dépôt est visible majoritairement au niveau de la limite gauche motif de l'assemblage avec une variation de PL positive au-dessus du motif et en dehors du motif sur quelques microns. Ces phénomènes sont confirmés par les graphiques (en bas) correspondant aux courbes des images une fois moyennées dans le sens de la largeur. Au cours du temps, ces tendances s'accroissent tant pour l'arrachement que pour le dépôt.



### III - Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons fait la preuve de concept de deux types de co-assemblages binaires par nanoxérographie de NPLs rouges et vertes.

Le premier est un co-assemblage dit vertical avec les deux types de NPLs superposés l'un sur l'autre. Pour cela, deux étapes de développement ont été réalisées séquentiellement en exploitant les résultats des cinétiques d'assemblage *in situ* en puce microfluidique détaillés dans le chapitre 3. Les variations du potentiel de surface des motifs, de la concentration en NPLs ainsi que du temps de développement ont permis de contrôler et l'épaisseur de chaque couche rouge et verte au sein du co-assemblage. Les caractérisations optiques ont démontré que les propriétés de chacune des couches NPLs se couplait, ce qui a généré des co-assemblages de longueurs d'émission ajustables allant du rouge au vert en passant par le jaune/orange. Des simulations numériques, en bon accord avec les résultats expérimentaux ont montré que les NPLs émettaient de manière privilégiée vers les milieux de plus fort indice optique. Des premières investigations plus poussées menées récemment en collaboration avec le CEMES ont révélé que les assemblages de NPLs rouges émettaient globalement deux fois plus de photons que les NPLs vertes, et que le temps de vie/désexcitation des photons relevés était lui aussi près de deux fois plus grand pour les NPLs rouges que vertes. Par ailleurs, ces mesures complémentaires ont confirmé que le procédé de nanoxérographie ne détériorait significativement pas les propriétés des NPLs quelle que soit leur nature (rouge ou verte) ou leur configuration d'assemblage (simple ou co-assemblée).

Le second type de co-assemblage produit est dit horizontal avec les NPLs rouges et vertes assemblées simultanément côte à côte en une seule étape de développement sur un même motif. Cette approche ne peut être réalisée que dans un canal microfluidique où les écoulements sont laminaires. Les premières expériences réalisées ont permis de faire la preuve de concept de ce co-assemblage sans qu'il n'y ait de réels dépôts croisés. Le montage microfluidique mis en œuvre reste cependant encore à optimiser pour le rendre plus réactif et limiter l'apparition de bulles d'air.

Ces premiers résultats de co-assemblage inédits par nanoxérographie sont très prometteurs et ouvrent de très nombreuses perspectives. La nanoxérographie étant une technique générique, les approches d'assemblage combiné démontrées ici peuvent être étendues à d'autres types de micro/nano-objets aux propriétés diverses, magnétiques, électroniques... Il serait également intéressant d'étendre au-delà de deux types le nombre de MNOs co-assemblés sur une même surface pour bénéficier de nouvelles combinaisons originales. Enfin une étude est en cours et permettrait de générer des co-écoulements oscillants, non rectilignes, à la fois horizontaux et verticaux qui aboutiraient à la réalisation de motifs co-assemblés de géométrie plus complexe.

# Bibliographie

(Complémentaire à celle de la publication)

- 1 Loeffler F, Schirwitz C, Wagner J, Koenig K, Maerke F, Torralba G, Hausmann M, Bischoff FR, Nesterov-Mueller A, Breitling F. Biomolecule Arrays Using Functional Combinatorial Particle Patterning on Microchips. *Advanced Functional Materials* 2012; **22**: 2503–2508. [DOI: 10.1002/adfm.201103103]
- 2 Sebastián-Vicente C, Remacha-Sanz P, Elizechea-López E, García-Cabañes Á, Carrascosa M. Combinatorial nanoparticle patterns assembled by photovoltaic optoelectronic tweezers. *Appl Phys Lett* 2022; **121**: 121104. [DOI: 10.1063/5.0098784]
- 3 Han Y, Siol S, Zhang Q, Zakutayev A. Optoelectronic Properties of Strontium and Barium Copper Sulfides Prepared by Combinatorial Sputtering. *Chem Mater* 2017; **29**: 8239–8248. [DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b02475]
- 4 Li J, Du P, Li S, Liu J, Zhu M, Tan Z, Hu M, Luo J, Guo D, Ma L, Nie Z, Ma Y, Gao L, Niu G, Tang J. High-Throughput Combinatorial Optimizations of Perovskite Light-Emitting Diodes Based on All-Vacuum Deposition. *Advanced Functional Materials* 2019; **29**: 1903607. [DOI: 10.1002/adfm.201903607]
- 5 Zhao W, Yan Y, Chen X, Wang T. Combining printing and nanoparticle assembly: Methodology and application of nanoparticle patterning. *The Innovation* 2022; **3**: 100253. [DOI: 10.1016/j.xinn.2022.100253]
- 6 Shu Y, Lin X, Qin H, Hu Z, Jin Y, Peng X. Quantum Dots for Display Applications. *Angewandte Chemie* 2020; **132**: 22496–22507. [DOI: 10.1002/ange.202004857]
- 7 Ding L, Wang X. Luminescent Oxygen-Sensitive Ink to Produce Highly Secured Anticounterfeiting Labels by Inkjet Printing. *J Am Chem Soc* 2020; **142**: 13558–13564. [DOI: 10.1021/jacs.0c05506]
- 8 Olanrewaju A, Beaugrand M, Yafia M, Juncker D. Capillary microfluidics in microchannels: from microfluidic networks to capillary circuits. *Lab on a Chip* 2018; **18**: 2323–2347. [DOI: 10.1039/C8LC00458G]
- 9 Wang S, Zhang X, Ma C, Yan S, Inglis D, Feng S. A Review of Capillary Pressure Control Valves in Microfluidics. *Biosensors* 2021; **11**: 405. [DOI: 10.3390/bios11100405]
- 10 Bruus H. Theoretical microfluidics. Reprinted with corr. Oxford: Oxford Univ. Press
- 11 Raffy S, Palleau E, Calvignac B, Brotons G, Lefebvre G, Rolley N, Teychene S, Viguier B, Cerezo SC, Truan G, Ressler L. “All in One” Epoxy-Based Microfluidic Chips at Your Fingertips. *ACS Applied Polymer Materials* (e-pub ahead of print 11 January 2021; doi:10.1021/acsapm.0c01112).



# Conclusion

---

L'examen de la littérature effectué au premier chapitre de ce manuscrit a confirmé que la technique d'assemblage dirigé dite de nanoxérographie est très versatile car elle permet d'assembler de manière sélective et localisée sur une surface électret comportant des motifs de charges une large gamme de nano-objets colloïdaux, de manière unique ou sous forme de motifs de géométrie pouvant être très complexe, mono ou multicouches. Cependant, cela a également souligné d'une part, qu'aucune étude approfondie n'avait été menée pour comprendre les mécanismes d'assemblage mis en jeu dans ce procédé et que d'autre part, l'assemblage combiné de plusieurs types de nano-objets sur une même surface n'avait été traité que de manière anecdotique. Par ailleurs, la microfluidique, largement exploitée pour la synthèse et la manipulation de colloïdes, est apparue être une voie non explorée mais potentiellement prometteuse pour répondre à cette double problématique. Elle offrait en effet la possibilité d'observer et de détecter les nano-objets *in situ* pour en suivre les cinétiques mais aussi l'opportunité d'exploiter des phénomènes hydrodynamiques spécifiques opérant dans les canaux microfluidiques, tels que la création de flux laminaires multiples pour produire des co-assemblages dirigés inédits.

L'objet de ce travail de thèse a été de coupler les outils microfluidiques avec le protocole de nanoxérographie pour adresser ces points. Plus précisément, l'étape de développement mettant en contact les motifs chargés avec la dispersion colloïdale, classiquement exécutée par simple immersion manuelle, a été implémentée au sein d'une puce microfluidique. Nous avons mené ces travaux sur un système colloïdal modèle parfaitement adapté à l'assemblage par nanoxérographie et à un suivi optique *in situ* : des nanoplaquettes (NPLs) photoluminescentes de CdSe(S)/CdZnS dispersées dans l'octane, reconnues entre autres pour leur émission très piquée, leur fort rendement quantique et leur excellente photostabilité. Deux types de nanoplaquettes, l'une émettant spécifiquement dans le rouge ( $\lambda_{\text{ém}} = 646 \text{ nm}$ ) et l'autre dans le vert ( $\lambda_{\text{ém}} = 558 \text{ nm}$ ) pour une excitation dans le bleu ( $\lambda_{\text{ex}} = 455 \text{ nm}$ ) ont été retenus.

Deux techniques d'injection de charges complémentaires dans des couches minces d'électret PMMA de 200 nm d'épaisseur ont été utilisées dans le cadre de ces travaux : l'injection de charges séquentielle par la pointe polarisée d'un AFM sur des zones maximales de  $90 \mu\text{m} \times 90 \mu\text{m}$  et l'injection de charges parallèle sur des surfaces centimétriques par le micro-contact printing électrique (e- $\mu\text{CP}$ ). Les conditions optimales d'injection de charges ont été adaptées à des substrats transparents en verre recouverts d'une couche de 370 nm d'ITO de façon à pouvoir réaliser des observations optiques *in situ* par transmission. Pour mettre en œuvre l'étape de développement en nanoxérographie par voie microfluidique, il a fallu concevoir de nouveaux types de puces microfluidiques à base d'époxy au scellage réversible, transparentes dans le domaine visible et résistantes chimiquement à l'octane ainsi que de deux bancs expérimentaux de microfluidique automatisés. Le premier montage microfluidique permettant l'injection des dispersions colloïdales dans la puce par capillarité, a été monté pour observer *in situ* la formation des motifs multicouches de NPLs assemblées par nanoxérographie.

Le second montage, permettant l'injection simultanée des deux types de NPLs dans un même canal, a été conçu pour élaborer des co-assemblages horizontaux sur une même surface en une seule étape de développement.

L'étude des mécanismes d'assemblage dirigé 3D par nanoxérographie a été réalisée sur la base d'observations optiques en fluorescence *in situ* de l'assemblage de NPLs rouges. Elle a donné lieu à une publication parue dans « *Journal of Colloid and Interface Science* ». Les vidéos enregistrées lors de l'étape de développement en puce microfluidique ont permis de quantifier l'évolution temporelle du signal de photoluminescence de l'assemblage de nanoplaquettes sur les motifs de charges, de la monocouche jusqu'à plusieurs couches. Le couplage de ces observations optiques *in situ* avec des caractérisations topographiques *ex situ* par AFM a démontré une corrélation claire entre l'intensité du signal de photoluminescence mesurée *in situ* et l'épaisseur de l'assemblage de NPLs obtenu. Ce résultat a ainsi confirmé que l'intensité de photoluminescence de l'assemblage était bien un traceur pertinent de l'épaisseur en temps réel de l'assemblage de NPLs. La cinétique d'assemblage de ces NPLs s'est avérée qualitativement similaire à celle mise en évidence lors de précédentes mesures *ex situ* au sein de l'équipe pour des nanocristaux de NaYF<sub>4</sub> dopés aux lanthanides, démontrant ainsi sa généralité. Cette cinétique typique, non monotone, sous de forme de cloche, révèle que les forces diélectrophorétiques sont supérieures dans un premier temps à la diffusion et conduisent à un assemblage des NPLs sur les motifs chargés de plus en plus épais. La décroissance du signal observée dans un deuxième temps traduit le fait que la diffusion devient prépondérante par rapport aux forces diélectrophorétiques qui décroissent en intensité à mesure que l'assemblage écrante les motifs de charges. Des analyses par MEB ont révélé un arrangement compact « à plat » de la première monocouche de NPLs, expliquant son ancrage fort sur les motifs de charges alors que les couches supérieures s'empilent systématiquement de manière très désordonnée, conduisant nécessairement à une structure moins robuste mécaniquement. Les simulations numériques réalisées par Yannick Hallez du LGC se sont avérées en bon accord qualitativement avec les mesures expérimentales et ont de surcroît permis de mettre en évidence deux nouveaux phénomènes indétectables *ex situ* : (i) des « halos » cycliques observés sur les vidéos en aval des motifs de charges qui correspondent à une déplétion temporaire de NPLs en solution au-dessus des motifs se déplaçant avec l'écoulement et (ii) un étalement des motifs de NPLs observé dans la direction perpendiculaire à l'écoulement qui est dû à la diffusion « retardée » des NPLs assemblées sur les couches superficielles. Ces phénomènes témoignent du rôle prédominant de l'advection dans l'assemblage. L'étude expérimentale systématique de l'impact du potentiel de surface des motifs et de la concentration en NPLs a finalement conduit à plusieurs résultats clés :

- Les assemblages les plus épais sont obtenus pour les motifs les plus chargés et une concentration en NPLs intermédiaire ( $6.10^{12}$  NPLs.mL<sup>-1</sup>).
- La vitesse d'assemblage augmente avec le potentiel de surface des motifs et la concentration en NPLs.
- Le temps de développement conduisant à l'assemblage d'épaisseur maximale diminue quand la concentration augmente et il s'avère très peu dépendant du potentiel de surface des motifs de charges.

Ces tendances sont expliquées qualitativement par le recours à un modèle simple : plus les motifs sont chargés, plus les gradients de champ électrique sont forts et donc les forces diélectrophorétiques intenses conduisant à des assemblages plus épais, plus rapidement. L'impact de la concentration des nanoplaquettes est moins intuitif. A forte concentration, l'assemblage étant réalisé très rapidement, une structure type DLCA (*diffusion-limited cluster aggregation*), poreuse et fragile, est favorisée. Les NPLs possèdent moins de points d'ancrage où les forces de van der Waals peuvent s'appliquer et stabiliser la structure et donc les assemblages sont moins épais. À l'inverse, à plus faible concentration, la cinétique d'assemblage beaucoup plus lente donne aux NPLs plus le temps pour « explorer » la surface et une structure type RLCA (*reaction-limited cluster aggregation*) plus dense et robuste sera prédominante.

Forts de cette compréhension et optimisation des mécanismes d'assemblage en nanoxérographie, nous avons fait l'hypothèse que si l'assemblage était interrompu avant d'atteindre l'épaisseur maximale, le potentiel de surface rémanent des motifs de charges partiellement écrantés à cet instant pouvait être suffisant pour assembler séquentiellement sur les mêmes motifs de nouvelles couches d'un autre type de NPLs. Nous avons validé cette hypothèse en faisant la preuve de concept de co-assemblages verticaux des deux types de NPLs rouges et verts, alors superposés l'un sur l'autre. Ces résultats ont été détaillés dans une publication parue dans le journal *Colloids and Interfaces*. Nous avons montré que le contrôle de l'épaisseur de chacun des niveaux rouges et verts était possible par ajustement du temps de développement, du potentiel de surface des motifs de charges et de la concentration en NPLs. Des motifs co-assemblés de longueurs d'onde d'émission modifiables entre le vert et le rouge en passant par le jaune ont été ainsi réalisés. La longueur d'onde d'émission différente en fonction de la direction d'observation (à travers le substrat ou à travers l'assemblage) de ces co-assemblages verticaux a été modélisée numériquement par nos collaborateurs Aurélien Cuhe et Romain Hernandez du CEMES. Cela a confirmé que les NPLs émettent de manière privilégiée dans la direction d'indice optique le plus fort. Les caractérisations optiques complémentaires réalisées (durée de vie moyenne de la transition électronique, imagerie hyperspectrale) ont de plus prouvé que :

- L'assemblage des nanoplaquettes sur des motifs de charges ne perturbait pas les propriétés optiques des NPLs
- Les NPLs rouges étaient plus luminescentes avec des photons dont la durée de durée de vie moyenne de la transition électronique était près de deux fois celles des NPLs verts
- Une partie des photons émis par les NPLs verts était réabsorbée par les NPLs rouges sans que cela ne produise de photons supplémentaires.

Tirant parti de la création de co-flux laminaires au sein d'un canal microfluidique, ce manuscrit s'achève par les premiers essais de co-assemblages horizontaux de NPLs rouges et verts obtenus simultanément en une seule étape. On retrouve quel que soit le type de NPLs les allures des cinétiques d'assemblage définies au chapitre 3. Les cartographies en photoluminescence ont révélé qu'il n'y avait pas de contaminations croisées entre les assemblages accolés, seulement une très faible zone centrale de diffusion.

Ce travail de thèse, initiant pour la première fois le couplage de la nanoxérographie avec la microfluidique, ouvre de nombreuses perspectives à explorer. Grâce à la généralité des techniques mises en œuvre, on peut notamment imaginer étendre les co-assemblages dirigés



étudiés ici à d'autres types de micro/nano-objets présentant des propriétés variées (magnétiques, électriques, mécaniques...), et/ou en combinant plus que deux types de micro/nano-objets (co-assemblage ternaires, quaternaires...).





# Coupling nanoxerography with microfluidics: from *in situ* identification of assembly mechanisms to directed co-assembly of colloidal photoluminescent nanoplatelets.

---

**Gaëtan Petit**

LPCNO - CNRS - INSA - UPS

*École doctorale des Sciences de la Matière à Toulouse*

---

## **Abstract**

The nanoscale size of colloidal nano-objects gives them unique chemico-physical properties one wants to benefit from in the active area of new generations of functional devices. It requires to master their precise directed assembly on well-defined micrometric areas on solid surfaces. Producing co-assemblies, through the combination of various types of nano-objects and so diverse properties would potentially broaden the functionalities of the active area of produced devices, by multiplexing their sensing, measuring and analyzing capabilities.

In this work, we address this challenge by combining the so-called nanoxerography method, a directed assembly technique, with microfluidics. The nanoxerography process consists in generating charge patterns of predefined geometries on the surface of electret materials which then act as electrostatic traps for nano-objects of interest, once in contact with the colloidal dispersion. Herein, this last step known as development step and usually performed by simple manual immersion, is implemented in a microfluidic chip with a double goal: (i) a better understanding of directed assembly mechanisms owing to their *in situ* observation and (ii) make the most of (i) to realize co-assemblies on the same surface.

For these purposes, CdSe(S)/CdZnS photoluminescent nanoplates, which respectively emit in the red and green wavelength regions were chosen as colloidal model system. Epoxy-based microfluidic chips featuring reversible sealing, transparency in the visible range, chemical resistance with used solvents, were developed. The *in situ* observations of the photoluminescence of nanoplates during the development step inside these chips, associated to numerical simulations, allowed to quantify the thickness of assemblies in real time, to probe the impact of key experimental parameters, to confirm the competition between dielectrophoresis and diffusion on the assembly process, and to highlight the mayor role of advection forces. Based on these results, vertical co-assemblies of red and green nanoplates were generated by sequential developments, leading to microstructures of tunable emission wavelengths. The creation by microfluidics of laminar co-flows finally enables the first proofs of concept of horizontal co-assemblies using the very same red and green nano-objects simultaneously in a single development step.

## **Keys words**

Colloidal nanoplatelets, Nanoxerography, Directed co-assembly, Microfluidic, *In situ* observation, Photoluminescence







# Couplage de la nanoxérographie avec la microfluidique : de l'identification *in situ* des mécanismes d'assemblage au co-assemblage dirigé de nanoplaquettes photoluminescentes colloïdales.

---

**Gaëtan Petit**

LPCNO - CNRS - INSA - UPS

*École doctorale des Sciences de la Matière à Toulouse*

---

## **Résumé**

La taille nanométrique des nano-objets colloïdaux leur confère des propriétés physico-chimiques uniques que l'on cherche à exploiter pour réaliser la zone active de nouvelles générations de dispositifs fonctionnels. Cela requiert de maîtriser leur assemblage dirigé sur des zones micrométriques parfaitement définies de surfaces solides. La réalisation de co-assemblages dirigés, combinant différents types de nano-objets et donc diverses propriétés enrichirait potentiellement encore les fonctionnalités de la zone active des dispositifs élaborés, en multipliant leurs capacités de détection, mesure et analyse.

Ces travaux de thèse proposent d'adresser cette thématique en combinant la technique d'assemblage dirigé dite de nanoxérographie avec la microfluidique. La nanoxérographie consiste à générer des motifs de charges électrostatiques de géométrie prédéfinie à la surface d'un matériau électret, qui servent ensuite de pièges électrostatiques aux nano-objets d'intérêt lors de leur mise en contact avec la dispersion colloïdale. Dans ces travaux, cette étape de mise en contact, appelée développement et usuellement réalisée par simple immersion manuelle, a été mise en œuvre en puce microfluidique dans le double objectif : (i) mieux comprendre les mécanismes d'assemblage dirigé des nano-objets sur les motifs chargés grâce à leur observation *in situ* et (ii) en tirer profit pour réaliser des co-assemblages sur une même surface.

À ces fins, des nanoplaquettes luminescentes de type CdSe(S)/CdZnS, émettant respectivement dans les longueurs d'ondes du rouge et du vert ont été choisies comme système colloïdal modèle. Des puces microfluidiques en époxy au scellage réversible, transparentes dans le domaine visible et résistantes chimiquement aux solvants organiques utilisés ont été conçues. L'observation *in situ* de la photoluminescence des nanoplaquettes lors du développement dans ces puces, associée à des modélisations numériques, a permis de quantifier l'épaisseur en temps réel des assemblages, de mesurer l'impact des paramètres expérimentaux clés, de confirmer la compétition entre les forces de diélectrophorèse et de diffusion dans l'assemblage et de mettre en évidence le rôle majeur des forces d'advection. Sur la base de ces résultats, des co-assemblages verticaux de nanoplaquettes rouges et vertes ont été réalisés par développements séquentiels, donnant lieu à des microstructures de longueurs d'onde d'émission ajustables. La création par microfluidique de co-écoulements laminaires a finalement permis de démontrer la faisabilité de premiers co-assemblages horizontaux avec ces mêmes nano-objets de manière simultanée en une seule étape de développement.

## **Mots-clés**

Nanoplaquettes colloïdales, Nanoxérographie, Co-assemblage dirigé, Microfluidique, Observation *in situ*, Photoluminescence