

Elaboration de tags sécurisés à base de nanoparticules luminescentes par nanoxérographie pour la traçabilité de produits et la lutte anti-contrefaçon

Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets (LPCNO-UMR 5215 INSA-CNRS-UPS) @ Toulouse

- Sujet multidisciplinaire s'appuyant sur des partenariats académiques/industriels
- Financement MESR demandé, sujet prioritaire classé 1^{er} au laboratoire

MOTS CLES : Assemblage dirigé, Nanoparticules colloïdales, Nanoxérographie, Microscopie à Force Atomique, Microfluidique, tags sécurisés

Introduction et contexte - L'étude des propriétés originales de nanoparticules colloïdales synthétisées par voie chimique ainsi que leur intégration pour réaliser la zone active de dispositifs fonctionnels innovants requiert leur assemblage dirigé sur des zones parfaitement définies de surfaces solides ou flexibles. Depuis plusieurs années, l'équipe *Nanotech* du Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets (LPCNO) à Toulouse a développé une technique innovante, la nanoxérographie, répondant à ce défi. Ce procédé consiste à injecter, dans un matériau électret, par l'intermédiaire d'une pointe AFM (Microscope à Force Atomique) par exemple, des charges électrostatiques. Les motifs chargés obtenus servent ensuite de pièges pour assembler électrostatiquement sur la surface, des nano-objets chargés ou polarisables initialement dispersés en solution (cf. Fig. 1).

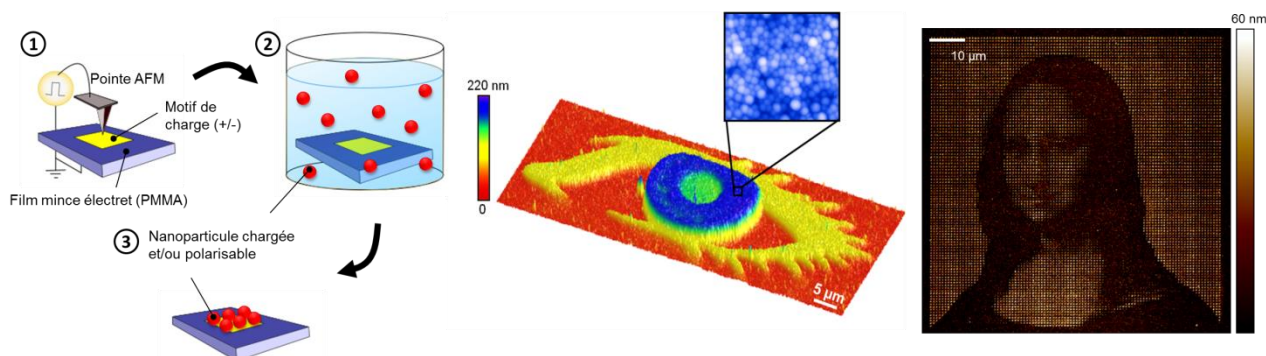


Fig. 1 : Schéma de principe décrivant les étapes de la technique de nanoxérographie AFM : (1) injection de charges électrostatiques, (2) Développement dans une suspension colloïdale aboutissant à l'assemblage localisé de nanoparticules (3) – 2 exemples d'assemblages 3D de nanoparticules de NaYF₄ de 22 nm réalisés par nanoxérographie AFM sont présentés sur la partie droite de la figure.

Au cours de deux thèses précédentes, l'équipe *Nanotech* a démontré que des assemblages de densité contrôlée [1], binaires (avec deux types de nanoparticules) [2] ou de nanoparticules individuelles étaient réalisables, en 2D et même en 3D dans certains cas spécifiques [3]. Dans l'optique d'un transfert industriel de la technique, l'équipe *Nanotech* a également exploré la possibilité de paralléliser la méthode de nanoxérographie par l'intermédiaire de deux procédés : le microcontact printing électrique [4] et la nanoimpression électrique, brevetée par l'équipe [5]. Ces avancées majeures ont abouti à une première application : la fabrication d'étiquettes de marquage sécurisées sous la forme de micro QR codes obtenus par assemblage de nanoparticules luminescentes [6]. Ce projet innovant, accompagné par la Société d'Accélération de Transfert de Technologies de Midi Pyrénées (SATT), Toulouse Tech Transfer, a permis de produire une première preuve de concept de « nanotags » brevetée [3,7] (cf. Fig. 2). En partenariat avec des industriels, le travail actuel porte sur le développement et l'optimisation du procédé pour des applications dans le domaine de la traçabilité de produits et la lutte anti-contrefaçon.

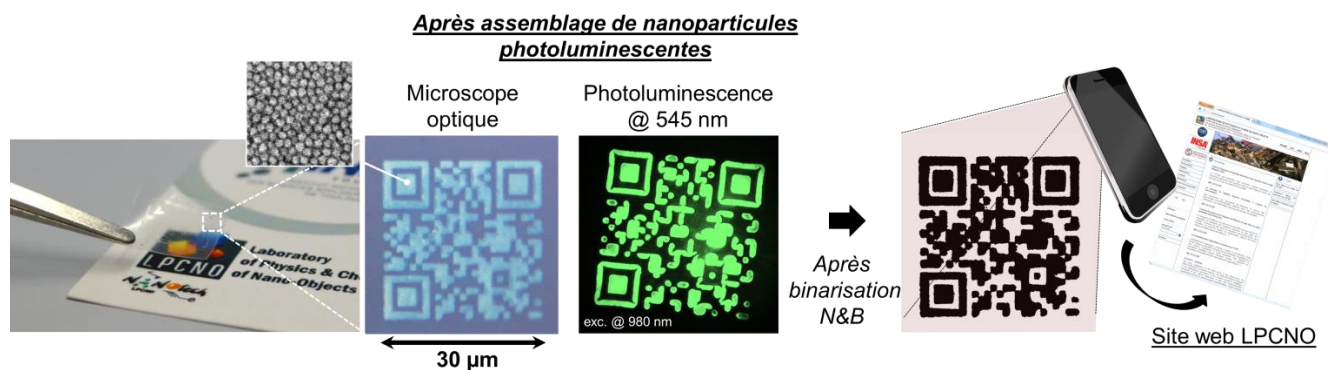


Fig. 2 : Exemple d'un « nanotag » intégré sur un film transparent. Il est obtenu par assemblage de nanoparticules luminescentes de NaYF_4 qui émettent spécifiquement à 545 nm lorsqu'elles sont excitées à 980 nm, permettant de fait de vérifier l'authenticité du marquage. L'information codée ici par ce micro QR code est lisible après grossissement optique / binarisation grâce à une simple application smartphone et redirige vers le site web du LPCNO.

Sujet – Inscrit dans ce contexte, le sujet de thèse s'articulera autour de deux axes principaux de recherche :

(i) Optimisation de la technique de nanoxérogaphie.

En s'appuyant sur des instruments de microfluidique de dernière génération récemment acquis dans l'équipe, le/la doctorant(e) devra mettre en place un banc expérimental afin (i) d'observer *in situ* l'assemblage des nanoparticules sur le substrat chargé, (ii) de contrôler finement la mise en contact de la suspension colloïdale avec le substrat. Cette approche permettra à la fois de mieux comprendre les mécanismes physico-chimiques d'assemblage mis en jeu (en particulier pour la réalisation de dépôts en 3D systématiques, la quantification des forces d'adhésion nanoparticules/substrat, ainsi que l'extension de l'assemblage à des particules plus larges >500 nm) mais également de minimiser le volume de suspension colloïdale nécessaire et ce afin de rendre cette étape viable industriellement.

(ii) Fabrication de nanotags 3D avec protection multi-niveaux.

En lien avec des industriels, le/la doctorant(e) emploiera la technique de nanoxérogaphie pour coder de l'information en réalisant des nanotags 3D innovants grâce à la combinaison des propriétés optiques de plusieurs types de nanoparticules. L'idée sera d'exploiter les 2 brevets récemment déposés par l'équipe pour réaliser des assemblages binaires, en niveaux de gris ou en demi-teintes afin d'empiler les niveaux de sécurité et rendre ces étiquettes de marquage inviolables et adaptables quel que soit le produit marqué.

Parallèlement, le/la doctorant(e) pourra également s'impliquer dans d'autres projets de l'équipe s'appuyant sur la technique de nanoxérogaphie : assemblage de nanofils d'or uniques pour des mesures de transport électronique sous champ magnétique intense, élaboration des réseaux de clusters de nanoparticules d'or pour des études en plasmonique,...

Profil recherché - Formation M2 ou Ingénieur en Physique du solide, Nanotechnologies, Colloïdes

Le/la doctorant(e) sera intégré(e) au sein de l'équipe *Nanotech* du LPCNO à Toulouse où il/elle sera formé(e) à l'utilisation de microscopes à force atomique ainsi qu'aux techniques de fabrication microfluidique et aux procédés de micro/nanostructuration liées à la méthode de nanoxérogaphie. Le/la candidat(e) devra présenter un attrait pour le travail expérimental qui se déroulera en majorité dans la nouvelle salle blanche de l'équipe. Dynamique, il/elle devra faire preuve de rigueur et curiosité scientifique pour mener à bien le sujet.

Contact - Intéressé(e)? N'hésitez pas à contacter Laurence Ressler

laurence.ressier@insa-toulouse.fr - tél : 05.61.55.96.72

Références - [1] Ressler et al, *IEEE T Nanotechnology*, 8, (2009); [2] Palleau et al, *ACS Nano*, 5, (2011) ; [3] Sangeetha et al, *Nanoscale*, 5, (2013) [4] Jacobs et al, *Science*, 291, (2001) [5] Ressler et al, *Nanotechnology*, 23 (2012) + Brevet FR 2959833 et Extension PCT n°PCT/FR 2011/050934 [6] Diaz et al, *Nanotechnology*, 25, (2014) [7] Ressler et al, Brevet FR 1352092 + Extension PCT N° PCT/IB2014/059308