

## Description du sujet de thèse cotutelle (UTT-UL) proposée Safi Jradi

Titre : Assemblage 2D et 3D de nanostructures inorganiques pour la détection de faibles traces de molécules toxiques

La structuration directe par laser basée sur la photopolymérisation à deux photons est une des voies les plus prometteuses pour élaborer en trois dimensions avec un contrôle à l'échelle nanométrique des objets micro et nanostructurés innovants, particulièrement intéressants pour la nanophotonique ainsi que pour les micro- et nano-biotechnologies. Grâce à une réponse chimique dépendant de manière fortement non linéaire au flux de photons [1], une photopolymérisation localisée à un élément de volume de dimensions nanométriques peut être maîtrisée pour fabriquer des structures 3D de géométrie inédite dotées de fonctionnalités nouvelles (figure 1). On peut citer à titre d'exemple les micro-laboratoires multifonctionnels pour les études biologiques [2], les cristaux photoniques [3] et les méta-matériaux [4].

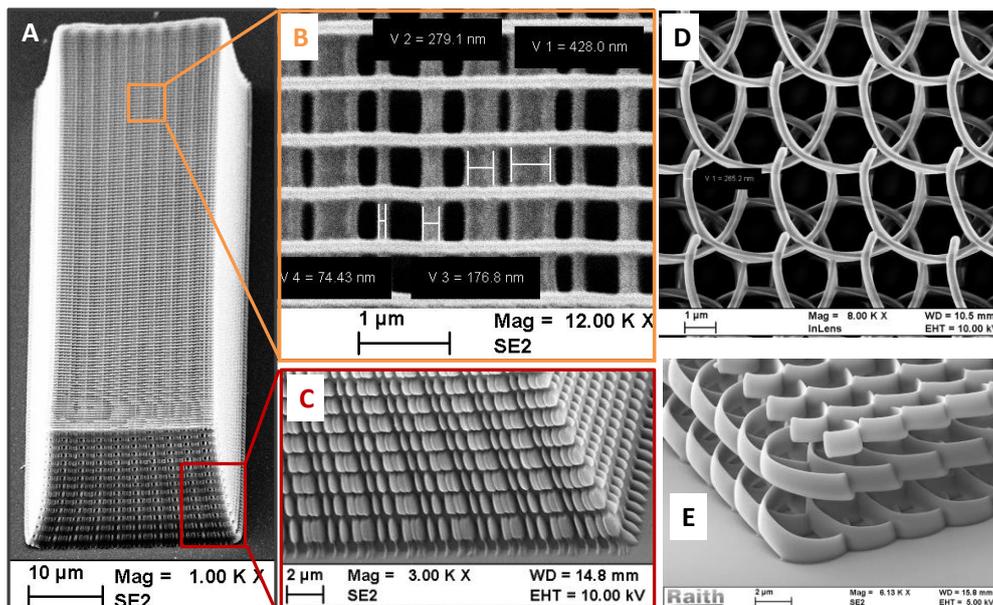


Figure 1 : Exemple de micro et nanostructures 3D réalisées par photopolymérisation à deux photons à l'aide du système de lithographie 3D disponible au LNIO.

**Dr. Safi JRADI**

Lab. de Nanotechnologie et d'instrumentation Optique  
ICD – CNRS UMR6281- Univ. de Technologie de Troyes  
Office : + 33 3 25 75 96 42 / Fax : + 33 3 25 71 84 56  
Mail : [Safi.Jradi@utt.fr](mailto:Safi.Jradi@utt.fr) / <http://lnio.utt.fr>



Le défi actuel est de développer des résines innovantes alliant photosensibilité, propriétés mécaniques et fonctionnalité améliorées afin de permettre la fabrication de micro- et nanostructures performantes tant attendues dans de nombreux domaines scientifiques et technologiques. En particulier, le contrôle de la chimie de surface du polymère est un atout important car ceci permettra de le rendre compatible avec des applications biologiques [5], mais également lui fera un « template » pour obtenir des métamatériaux par fonctionnalisation ou carrément remplissage des porosités.

Parallèlement, la maîtrise de la chimie de surface permet d'assembler de manière contrôlée plusieurs types de nanoparticules dont les propriétés optiques, magnétiques et catalytiques peuvent être amplifiées et contrôlées sur demande en fonction de la structure de polymère réalisée.

Récemment, nous avons mis en place une technique de fonctionnalisation de résines photopolymérisables à deux photons afin de permettre l'accrochage sélectif de nanoparticules d'or, d'argent et de polymère en 1D, 2D et 3D. L'objectif de cette thèse consiste à apporter une meilleure compréhension au mécanisme de fonctionnalisation et d'identifier également d'autres réactions de fonctionnalisation afin de rendre notre technique universelle.

Pour atteindre nos objectifs, nous allons dans un premier temps étudier la structuration de nouvelles résines photosensibles par photopolymérisation à deux photons. Ces résines seront formulées sur place et une attention particulière sera portée sur les réactions chimiques ayant lieu lors de la formulation et qui conditionnent l'état de surface du polymère après l'étape de lithographie. L'étude et le suivi de réactions chimiques aura lieu par IR, Raman, AFM et spectroscopie UV-Visible.

L'étude de structuration de la résine sera réalisée à l'aide d'un système de lithographie 3D basée sur la photopolymérisation à deux photons (figure 1). Une étude parallèle sera réalisée à l'université Libanaise afin de maîtriser la synthèse et la fonctionnalisation de nanoparticules métalliques de différentes tailles et formes.

**Dr. Safi JRADI**

Lab. de Nanotechnologie et d'instrumentation Optique  
ICD – CNRS UMR6281- Univ. de Technologie de Troyes  
Office : + 33 3 25 75 96 42 / Fax : + 33 3 25 71 84 56  
Mail : [Safi.Jradi@utt.fr](mailto:Safi.Jradi@utt.fr) / <http://lnio.utt.fr>



La deuxième tâche de cette thèse consiste en une deuxième étape de fonctionnalisation afin de permettre l'accrochage de nanoparticules métalliques. D'autres approches d'introduction de nanoparticules métalliques seront testées en s'inspirant, notamment, de travaux antérieurs réalisés au LNIO [8]. Les structures ainsi obtenues seront ensuite caractérisées et leurs propriétés optiques (plasmon de surface, SERS) seront étudiées.

Une troisième tâche sera également traitée à l'UTT où les propriétés plasmoniques originales des structures 3D fonctionnalisées seront étudiées en vue de réalisation d'un capteur d'espèces chimiques ultrasensible basé sur l'effet SERS.

Plusieurs enjeux scientifiques à la fois fondamentaux et appliqués sont associés à ce projet :

- Maîtrise de l'élaboration des réseaux polymères et de leur fonctionnalité
- Maîtrise de la fonctionnalisation de surfaces microstructurées
- Optimisation des propriétés optiques, physico-chimiques et fonctionnelles des microstructures ainsi élaborées
- Applications des résines multifonctionnelles et des microstructures 3D actives dans le domaine des capteurs chimiques et la nanophotonique.

**Références :**

[1] S. Zheng, X.H. Zeng, W. Luo, S. Jradi,, et al., "Rapid fabrication of micro-nanometric tapered fiber lens and characterization by a novel scanning optical microscope with submicron resolution", Optics Express (2013), 21, 30-38

[2] Franziska Klein et al., Elastic Fully Three-dimensional Microstructure Scaffolds for Cell Force Measurements, Advanced Materials, Volume 22, Issue 8, pages 868–871, February 23, 2010

[3] Hong-Bo Sun, Shigeki Matsuo and Hiroaki Misawa, Three-dimensional photonic crystal structures achieved with two-photon-absorption photopolymerization of resin, Appl. Phys. Lett. 74, 786 (1999)

[4] J. Moughames, S. Jradi, T.M. Chan, S. Akil, Y. Battie, A. En Naciri, H. Ziad, S. Guenneau, S. Enoch, L. Joly, J. Cousin, and A. Bruyant, Wavelength-scale light concentrator made by direct 3D

**Dr. Safi JRADI**

Lab. de Nanotechnologie et d'instrumentation Optique  
ICD – CNRS UMR6281- Univ. de Technologie de Troyes  
Office : + 33 3 25 75 96 42 / Fax : + 33 3 25 71 84 56  
Mail : [Safi.Jradi@utt.fr](mailto:Safi.Jradi@utt.fr) / <http://lnio.utt.fr>



laser writing of polymer metamaterials" Scientific Reports 6, Article number: 33627 (2016)

[5] Marc Hennemeyer, Ferdinand Walther, Sandra Kerstan, Katrin Schürzinger, Alexander M. Gigler, Robert W. Stark, Cell proliferation assays on plasma activated SU-8, *Microelectronic Engineering* 85 (2008) 1298–1301

[6] Sven Passinger, Mohammad S. M. Saifullah, Carsten Reinhardt, Kavasseri R. V. Subramanian, Boris N. Chichkov, and Mark E. Welland, Direct 3D Patterning of TiO<sub>2</sub> Using Femtosecond Laser Pulses, *Adv. Mater.* 2007, 19, 1218–1221

[7] Michael S. Rill, Christine Plet, Michael Thiel, Isabelle Staude, Georg von Freymann, Stefan Linden, Martin Wegener, Photonic metamaterials by direct laser writing and silver chemical vapour deposition, *Nature Materials* 7, 543 - 546 (2008)

[8] Safi Jradi et al., "Spatially controlled synthesis of silver nanoparticles and nanowires by photosensitized reduction", *Nanotechnology*, 21, pp. 095605 (2010)

[9] Irene Izquierdo-Lorenzo, Safi Jradi and Pierre-Michel Adam, Direct laser writing of random Au nanoparticle three-dimensional structures for highly reproducible micro-SERS measurements, *RSC Adv.*, 2014, 4, 4128

[10] Justyna K. Gansel, Michael Thiel, Michael S. Rill, Manuel Decker, Klaus Bade, Volker Saile, Georg von Freymann, Stefan Linden, Martin Wegener, Gold Helix Photonic Metamaterial as Broadband Circular Polarizer, *SCIENCE VOL 325 18 SEPTEMBER 2009*

[11] S. Kim, F. Qiu, S. Kim, A. Ghanbari, C. Moon, L. Zhang, B.J. Nelson, and H. Choi, Fabrication and Characterization of Magnetic Microrobots for Three-Dimensional Cell Culture and Targeted Transportation, *Advanced Materials* DOI: 10.1002/adma.201301484