

# Boostream : Procédé d'assemblage de nanoparticules à l'interface air/liquide basé sur un fluide en écoulement

O. DELLEA, O. LEBAIGUE

Grenoble Alpes University, CEA-LITEN, 17 rue des Martyrs,  
38054 Grenoble Cedex 09, France, [olivier.dellea@cea.fr](mailto:olivier.dellea@cea.fr), [olivier.lebaigue@cea.fr](mailto:olivier.lebaigue@cea.fr)

## Résumé

*Le CEA-LITEN développe un procédé original nommé Boostream® pour manipuler et assembler des micro- ou nano-particules afin de former des Cristaux Colloïdaux Monocouches (CCM). Ce procédé utilise la surface d'un liquide s'écoulant sur une rampe inclinée pour assembler les particules et former un film compact de façon similaire à la technique dite de Langmuir-Blodgett. En présence du film de particules à la surface du liquide, l'écoulement présente un ressaut hydraulique inhabituel résultant du passage du fluide sous la monocouche de particules. Afin de maîtriser ce procédé, l'écoulement a été modélisé et caractérisé expérimentalement par des moyens optiques, notamment une technique de moiré qui consiste à projeter une succession de franges périodiques noires et rouges sur la surface liquide. La déformation du réseau de franges à la surface du liquide peut être associée à la déformation de la surface du liquide et donc au ressaut hydraulique présent, la déformation des franges étant proportionnelle à la pente locale de la surface. Cette configuration expérimentale originale a permis d'obtenir le profil de surface dans la région du ressaut et de le caractériser en fonction des principaux paramètres (débit, angle de pente, viscosité dynamique, tension superficielle...). Ce travail présente le procédé Boostream®, un modèle fluide simple, les techniques de caractérisation et pour finir, l'évolution du ressaut hydraulique en fonction de différents paramètres.*

**Mots clefs : Nanoparticules/Langmuir-Blodgett/interface liquide/ressaut hydraulique/moiré**

## 1 INTRODUCTION

Les Cristaux Colloïdaux Monocouches CCM sont constitués d'une monocouche de micro ou nanosphères colloïdales monodisperses disposées dans le plan suivant une symétrie de type hexagonal compact [1] (Fig. 1). Les matériaux et surfaces structurés grâce aux CCM sont utilisés dans de nombreux domaines tels que le photovoltaïque pour le piégeage de la lumière [2], les capteurs optiques pour détecter certaines variations physiques [3,4,5] (Fig. 2), la mécanique pour modifier les conditions de frottement et la mouillabilité [6].

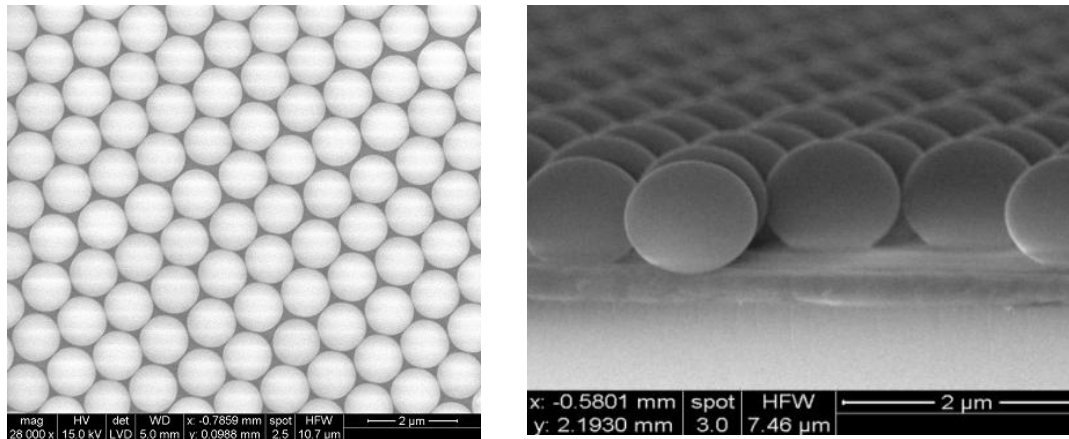


Figure 1 : Photos MEB de CCM constitués de sphères de silice ( $\varnothing = 1\mu\text{m}$ ) déposées sur substrat de silicium, en vue de dessus (gauche) et en coupe transversale (droite)

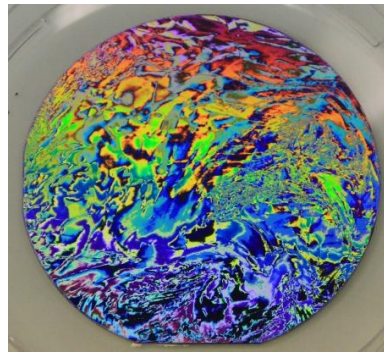


Figure 2 : Couleurs structurales générées par un CCM de sphères de silice ( $\varnothing = 1\mu\text{m}$ ) déposées sur un substrat de silicium de 4 pouces, éclairé par une source de lumière blanche non collimatée

Il existe aujourd'hui de nombreuses techniques pour fabriquer des CCM telles que Langmuir-Blodgett [7], le spin coating [8], l'assemblage par forces capillaires [9,10] ou encore par le biais de forces électrostatiques [11]. Cependant, les limites de ces techniques sont principalement liées à la difficulté de maîtriser les paramètres du processus d'assemblage à grande échelle, l'incompatibilité avec une production de masse, l'incompatibilité avec les surfaces non planes.

Dans ce contexte, un procédé original appelé Boostream® [12] inspiré de travaux antérieurs [13] a été développé au CEA pour assembler des micro- ou nanoparticules de différents matériaux, de différentes tailles, formes et fonctions permettant la fabrication de structures ordonnées comme par exemple les CCM. Ce procédé est similaire à la technique de Langmuir-Blodgett, mais utilise un film liquide s'écoulant sur une rampe pour assembler les particules à l'interface liquide et former un film compact. Le film flottant sur le liquide en mouvement donne lieu à des comportements hydrauliques spécifiques comme un ressaut hydraulique inhabituel résultant de l'accommodation de l'écoulement au changement de condition à la limite de la surface supérieure du fluide.

Dans cet article, nous décrivons l'équipement de dépôt et les techniques optiques de caractérisation utilisées pour l'analyse fluide. Nous présentons ensuite une approche théorique pour étudier la relation entre le ressaut hydraulique et les paramètres du procédé. Pour finir, nous étudions le rôle joué par les forces capillaires et les contraintes de cisaillement à l'interface liquide sur l'assemblage des particules.

## 2 EXPÉRIMENTATIONS

### 2.1 Dispositif expérimental

Le principe de base du processus Boostream® est illustré sur la figure 3. Une suspension colloïdale est dispensée sur un liquide en écoulement sur une rampe inclinée. L'angle  $\alpha$  de la rampe est maintenu constant à 11°. Le liquide est de l'eau déionisée (DI) à température ambiante avec un débit variant de 100 à 900 mL/min. Les colloïdes dispensés à la surface du liquide sont piégés à l'interface air-liquide et entraînés par les forces hydrodynamiques dans la zone dite de transfert "transfer zone". Les particules accumulées progressivement à l'interface liquide dans la zone de transfert donnent lieu à la formation d'un film compact et monocouche remontant sur le début de la rampe inclinée.

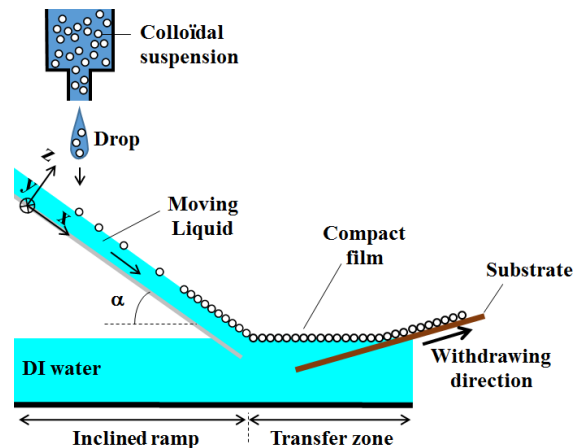


Figure 3 : Procédé Boostream®

Même si les particules sont microscopiques, le film compact de particules flottant sur la surface du liquide est généralement visible à l'œil en raison des phénomènes de diffraction, de diffusion ou d'interférence (Fig. 4). Ce film peut être transféré sur un substrat préalablement immergé dans la zone de transfert par tirage (quelques cm/min).

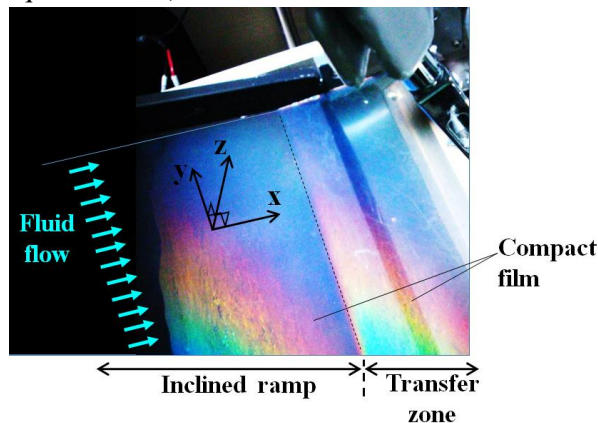


Figure 4 : CCM de sphères de silice ( $\text{Ø} = 1\ \mu\text{m}$ ) flottant à la surface du liquide en mouvement (les couleurs résultent de la diffraction de la lumière)

### 2.2 Matériaux et suspension colloïdale

La suspension de colloïde est composée de microsphères monodisperses de silice synthétisées au CEA et dispersées dans du butanol pur à une concentration de 35 mg/mL. Plusieurs suspensions ont été préparées avec différentes tailles de particules : 280 nm, 1, 2,5 et 10  $\mu\text{m}$ .

### 2.3 Moyens de caractérisation

La fluidique du système a été caractérisée par l'utilisation de deux moyens optiques : i) une technique de projection de franges (moiré) [14] pour déterminer la topographie de surface, ii) un capteur confocal chromatique sans contact fourni par STIL (numéro de série 12-10-1042) pour mesurer l'épaisseur du liquide sur la rampe. Le motif de moiré est composé d'un réseau périodique de franges rouges et noires rectilignes de 7 mm de largeur. Ce motif est projeté dans une direction normale à la surface de la zone de transfert et couvre la surface du liquide en mouvement. Une caméra également positionnée de façon normale à la zone de transfert capture l'image réfléchie par la surface reflétant les franges projetées. La figure 5 présente le motif de moiré reflété par la surface du liquide qui comporte des déformations spécifiques dues en particulier aux ressauts hydrauliques.

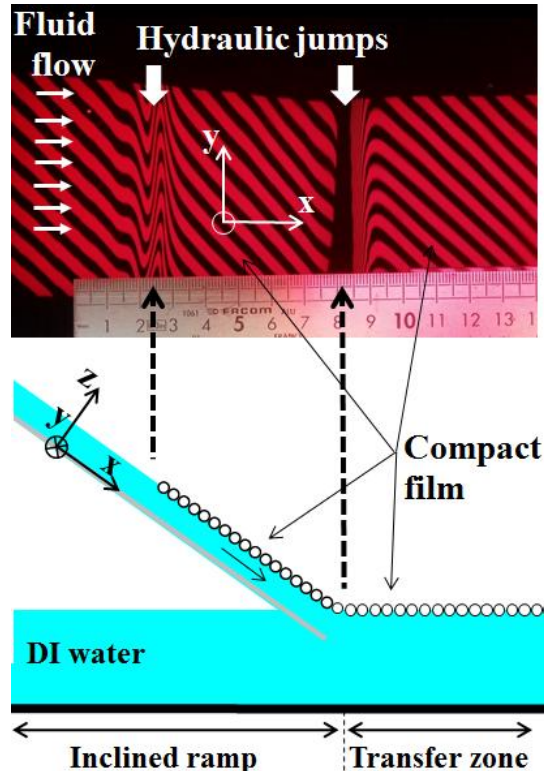


Figure 5 : Motif de moiré refléchi par le liquide en écoulement et comportant un film compact de sphères de silice flottant à la surface ( $\varnothing = 1\mu\text{m}$ )

Les franges sont donc déformées par les courbures de la surface liquide, ces déformations étant proportionnelle à la pente locale de la surface. Cette approche expérimentale originale nous a permis d'obtenir le profil de surface dans la région du ressaut hydraulique et de mesurer sa dépendance avec les principaux paramètres du procédé (débit, angle de la rampe, viscosité dynamique ou tension superficielle).

### 3 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

#### 3.1 Modèles

Le film liquide est un écoulement à faible nombre de Reynolds ( $Re \approx 100$ ), mais pas un écoulement rampant. Le profil de vitesse  $V(z)$  dans l'épaisseur du film est donc classique, de forme parabolique et s'obtient en intégrant l'équation de Navier-Stokes 1D (bilan de quantité de mouvement dans la direction  $x$ ) :

$$\mu \frac{\partial^2 V(z)}{\partial z^2} = \frac{\partial p}{\partial x} = -\rho g \sin \alpha \quad (1)$$

**Pour le film liquide en surface libre**, c'est-à-dire sans particule flottant à la surface, en négligeant le frottement avec l'air, l'intégration se fait avec une vitesse nulle au contact de la rampe ( $z=0$ ) et une contrainte visqueuse nulle au sommet du liquide ( $z=h$ ) :

$$V(z) = \rho g \sin(\alpha) \mu^{-1} \left( hz - \frac{1}{2} z^2 \right) \quad (2)$$

Le modèle est résolu en intégrant ce champ de vitesse dans l'épaisseur du liquide et égalant le débit volumétrique  $Q$  (avec une largeur de rampe  $L$  en direction  $y$ ) :

$$Q = \frac{1}{3} \rho g \sin(\alpha) \mu^{-1} L h^3 \quad (3)$$

Par conséquent, l'épaisseur classique du film (film de Nusselt) pour une surface libre est égale à :

$$h = \left( \frac{3 \mu Q}{\rho g \sin(\alpha) L} \right)^{1/3} \quad (4)$$

**Pour le film liquide s'écoulant sous la monocouche compacte de particules**, nous supposons que la condition à la limite supérieure est :

- vitesse tangentielle nulle (c'est-à-dire dans les axes  $x$  et  $y$ )
- vitesse normale libre (c'est-à-dire dans l'axe  $z$ ).

Cette condition aux limites est inhabituelle, sans aucun nom associé puisque ce n'est pas l'un des cas classiques de Neumann, Dirichlet ou Robin. Cependant, les résultats expérimentaux donnés par la suite valident cette hypothèse. Les vitesses tangentielles sont gelées tandis que la vitesse normale est libre.

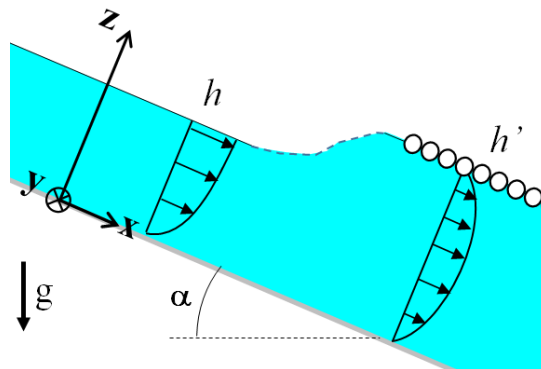


Figure 6 : Croquis du premier ressaut hydraulique reliant  $h$  à  $h'$

Dans cette hypothèse, le profil de vitesse passe à zéro à  $z=0$  et  $z=h'$  (Fig. 6), l'équation de bilan de quantité de mouvement (1) dans la direction  $x$  fournissant le reste des facteurs s'exprime alors :

$$V(z) = \frac{1}{2} \rho g \sin(\alpha) \mu^{-1} (h'z - z^2) \quad (5)$$

Comme précédemment, la conservation du débit volumique imposé  $Q$  conduit à :

$$h' = \left( \frac{12 Q}{\gamma L} \right)^{1/3} = \left( \frac{12 \mu Q}{\rho g \sin(\alpha) L} \right)^{1/3} \quad (6)$$

La conséquence principale de ce résultat est un facteur constant entre  $h$  et  $h'$  :

$$\frac{h'}{h} = 2^{2/3} \approx 1.59 \quad (7)$$



La contrainte visqueuse  $\tau'_w$  agissant sur la monocouche compacte de particules est déduite du profil de vitesse :

$$\tau'_w = \mu \left( \frac{\partial V}{\partial z} \right)_{z=0 \& h'} = \rho g \sin(\alpha) \frac{h'}{2} = (\rho g \sin(\alpha))^{2/3} \left( \frac{3}{2} \frac{\mu Q}{L} \right)^{1/3} \quad (8)$$

Les différents facteurs de cette équation sont des leviers potentiels pour contrôler et améliorer le compactage de la monocouche. Cependant, cette contrainte visqueuse est de plusieurs ordres de grandeur inférieure aux forces capillaires qui devraient affecter les particules à l'échelle micrométrique !

## 3.2 Mesures

La technique de projection de moiré utilise d'abord une extraction de contour sur les images capturées par caméra (Fig. 7). Les images grossières sont d'abord traitées pour affiner le contraste entre le rouge et le noir. Ensuite, les images sont converties en noir et blanc pur. Le contour est extrait, filtré puis capturé en courbes 1D. Le résultat est ensuite interprété en profils absolus en utilisant une simple reconstruction de la réflexion optique géométrique. La grande valeur de la distance entre les franges et la surface courbe réfléchissante, et entre la surface liquide et le point d'acquisition de l'image, permet un grandissement de l'extension du profil (100-200  $\mu\text{m}$  sont convertis en plusieurs cm).

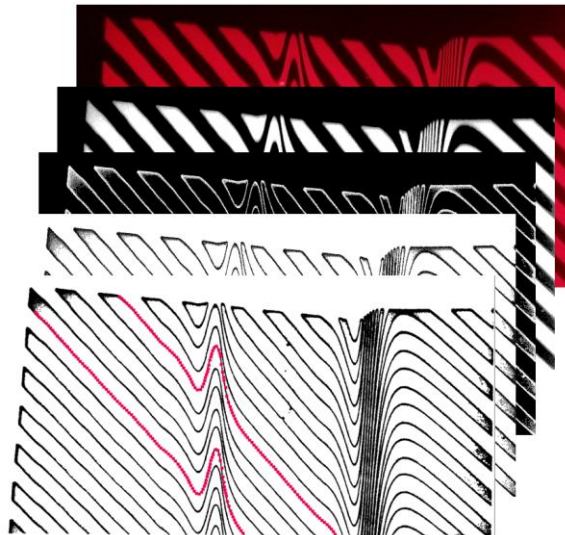


Figure 7 : Croquis de l'extraction du contour à partir des images de projection de moiré

La technique de moiré permet plus de détails que le seul suivi de la hauteur du ressaut hydraulique. La figure 8 recueille des exemples de profils pour différentes valeurs du débit. Comme  $h$  et  $h'$  varient avec le débit, les courbes utilisent une origine commune aux profils de surface libre. Il est intéressant de regarder la structure interne du ressaut : un ou plusieurs extrema sont présents dans les profils. Il est possible de déduire de la modélisation préliminaire de cette zone (pas entièrement rapporté ici) que ces extrema sont liés à la tension de surface agissant sur l'interface.

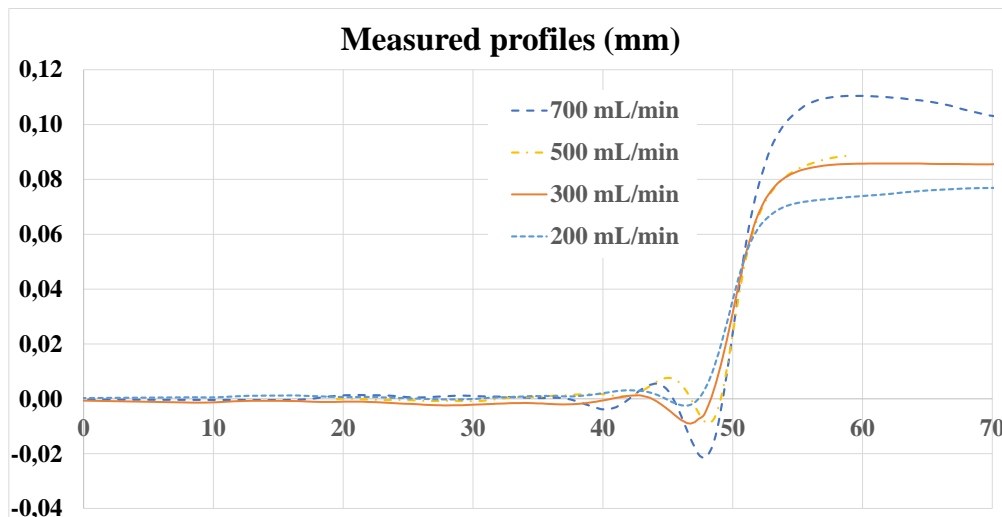


Figure 8 : Profils mesurés pour des particules de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre en fonction du débit (l'origine en  $z$  correspond à la surface libre)

**Le capteur confocal** monochromatique sans contact fournit une mesure d'épaisseur absolue, contrairement à la technique moiré. Des mesures ont été effectuées sur un film de surface libre pour différents débits allant de 100 à 900  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Les épaisseurs de film mesurées avec une monocouche de particules de silice (diamètres de 280 et 1000 nm), avec un écoulement en surface libre et en présence d'un film solide mince et continu de Parafilm® flottant sur l'eau sont reportées sur la Figure 9. Ils démontrent clairement que l'hypothèse des vitesses tangentielles gelées est valable. Le modèle de l'équation (6) se situe donc bien dans la mesure de la plage de débit et de la taille des particules que nous avons explorée.

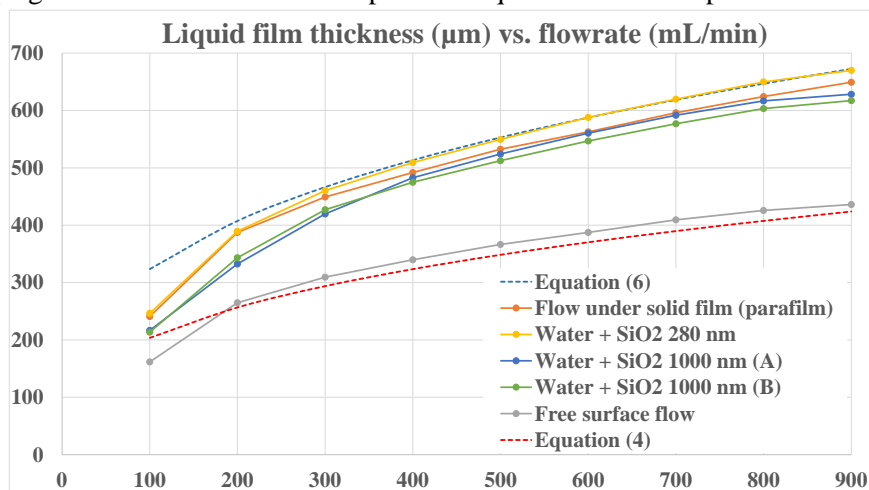


Figure 9 : Comparaison entre les épaisseurs de film mesurées et la prédiction des équations (4) et (6)

## 4 CONCLUSION

La mise en œuvre de films compacts et monocouches de particules colloïdales constitue un outil puissant et prometteur pour structurer aux échelles micro- et nanométriques à grande échelle les surfaces pour des domaines d'applications variés. Nous avons présenté un procédé original basé sur un liquide en écoulement sur une rampe inclinée pour assembler des particules flottant à l'interface

liquide. En présence de particules, le fluide s'adapte et génère un ressaut hydraulique qui peut être caractérisé par des moyens optiques. Nous avons étudié les caractéristiques de ce ressaut hydraulique à l'aide de la technique de moiré et d'un capteur optique sans contact et avons comparé les résultats avec des modèles simples. En ce qui concerne le profil, nous avons observé des courbures spécifiques en fonction du débit de liquide et des diamètres de particules. Une modélisation rigoureuse de ces courbures nécessite d'autres recherches théoriques et/ou par simulation numérique (*e.g.*, de type CFD), plus fines mais à venir.



**Acronymes :**

CFD : Computational Fluid Dynamics  
 DI : Déionisé  
 HCP : Hexagonal Close-Packed lattice  
 CCM : Cristaux Colloïdaux Monocouches

**Nomenclature :**

$g$	[m.s <sup>-2</sup> ]	Gravité
$h$	[m]	Épaisseur du film dans la zone de surface libre
$h'$	[m]	Épaisseur du film sous la monocouche de particules
$L$	[m]	Largeur de rampe, c'est-à-dire dans la direction $y$ (valeur réelle : 29 cm)
$p$	[N.m <sup>-2</sup> ]	Pression du liquide
$Q$	[m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> ]	Débit volumique du film liquide
$V$	[m.s <sup>-1</sup> ]	Champ de vitesse du film liquide
$x$	[m]	Coordonnée, parallèle à la surface de la rampe, sens d'écoulement
$y$	[m]	Coordonnée, parallèle à la surface de la rampe, direction de la largeur
$z$	[m]	Coordonnée normale à la surface de la rampe
$\alpha$	-	Angle d'inclinaison de la rampe (horizontale à 0°)
$\kappa$	[m <sup>-1</sup> ]	Courbure locale de l'interface (dans la direction $x$ )
$\lambda_{HJ}$	[m]	Longueur du ressaut hydraulique (dans la direction $x$ )
$\mu$	[Pa.s]	Viscosité dynamique
$\rho$	[kg.m <sup>-3</sup> ]	Masse volumique du liquide
$\sigma$	[N.m <sup>-1</sup> ]	Tension de surface
$\tau'_w$	[Pa]	Contrainte (visqueuse) de cisaillement sur les surfaces solides ou figées

**Références :**

- 
- [1] Y. Li, W. Cai, G. Duan, Ordered micro/nanostructured arrays based on the monolayer colloidal crystals, *Chemistry of Materials* 20 (2008) 615-624
- [2] L. Grenet, F. Emieux, O. Delléa, A. Gerthoffer, G. Lorin, F. Roux, S. Perraud, Influence of coevaporation process on CIGS solar cells with reduced absorber thickness and current enhancement with periodically textured glass substrates, *Thin Solid Films* 621 (2017) 188-194
- [3] H. Wang, K-Q Zhang, Photonic crystal structures with tunable structure color as colorimetric sensors, *Sensors* 13 (2013) 4192-4213
- [4] Z. Cai, N. L. Smith, J. T. Zhang, S. A. Asher, Two-dimensional photonic crystal chemical and biomolecular sensors. *Analytical Chemistry* 87 (2015) 5013-5025
- [5] C. Park, K. Koh, U. Jeong, Structural color painting by rubbing particle powder, *Scientific Reports* 5, Article number: 8340, 2015
- [6] C. Corbella, S. Portal, M. Rubio-Roy, M.A. Vallvé, J. Ignés-Mullol, E. Bertran, J.L. Andújar, Surface structuring of diamond-like carbon films by colloidal lithography with silica sub-micron particles, *Diamond & Related Materials* 19 (2010) 1124-1130
- [7] M. C. Petty, Langmuir-Blodgett films: an introduction, Cambridge University Press, ISBN: 0 521 41396 6, 1996

- 
- [8] A. Mihi, M. Ocaña, H. Miguez, Oriented colloidal-crystal thin films by spin-coating microspheres dispersed in volatile media, *Advanced Materials* 18 (2006) 2244-2249
- [9] B.G. Prevo, O.D. Velev. Controlled, rapid deposition of structured coatings from micro- and nanoparticle suspensions. *Langmuir* 20 (6) (2004) 2099-2107
- [10] T. Pinedo-Rivera, Assemblage convectif de colloïdes par forces de capillarité en milieu confiné : Applications en plasmonique, Thèse, Université Grenoble I – Joseph Fourier, 2009.
- [11] K. Askar, S.-Y. Leo, C. Xu, D. Liu, P. Jiang, Rapid electrostatics-assisted layer-by-layer assembly of near-infrared active colloidal photonic crystals, *Journal of Colloid and Interface Science* 482 (2016) 89-94
- [12] O. Delléa, O. Shavdina, P. Fugier, P. Coronel, E. Ollier, S.-F. Désage, Control methods in microspheres precision assembly for colloidal lithography, *IFIP Advances in Information and Communication Technology* 435 (2014) 107-117
- [13] <http://wenku.baidu.com/view/9e4c5e8dcc22bcd126ff0cad.html?from=search>
- [14] K. Creath, J.C. Wyant, Moiré and fringe projection techniques, Optical Shop Testing, Second Edition, John Wiley & Sons, 1992.
- [15] J.H. Snoeijer, G. Delon, M. Fermigier, B. Andreotti, Avoided critical behavior in dynamically forced wetting, *Physical Review Letters* 96 (2006) 174504-1 to 4
- [16] P. Aussillous, D. Quéré, Quick deposition of a fluid on the wall of a tube, *Physics of Fluids* 12 (2000) 2367-2690
- [17] A. Oron, S.H. Davis, S.G. Bankoff, Long-scale evolution of thin liquid films, *Reviews of Modern Physics* 69 (1997) 931-980