



HAL
open science

Assemblage convectif de colloïdes par forces de capillarité en milieu confiné : Applications en plasmonique

Tatiana Pinedo Rivera

► **To cite this version:**

Tatiana Pinedo Rivera. Assemblage convectif de colloïdes par forces de capillarité en milieu confiné : Applications en plasmonique. Physique [physics]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2009. Français. NNT: . tel-00432563

HAL Id: tel-00432563

<https://theses.hal.science/tel-00432563>

Submitted on 16 Nov 2009

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.



UNIVERSITÉ GRENOBLE I – JOSEPH FOURIER

**ECOLE DOCTORALE ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE ET TRAITEMENT DU
SIGNAL**

Thèse de Doctorat

Spécialité : Micro et Nanoélectronique

présentée par :

Tatiana PINEDO RIVERA

**ASSEMBLAGE CONVECTIF DE COLLOIDES PAR FORCES DE CAPILLARITE EN MILIEU
CONFINE : APPLICATIONS EN PLASMONIQUE**

Soutenue le 15 octobre 2009

Rapporteurs : Yong CHEN, Professeur de l'Ecole Normale Supérieure, Paris
Jean-Claude WEEBER, Professeur de l'Université de Bourgogne, Dijon

Examineurs : Christophe VIEU, Professeur de l'Institut National des Sciences Appliquées, Toulouse
Jean BERTHIER, Ingénieur au Laboratoire d'Electronique et des Technologies de
l'Information, Commissariat à l'Energie Atomique, Grenoble
René-Louis INGLEBERT, Professeur de l'Université Joseph Fourier, Grenoble
David PEYRADE, Chargé de Recherche au Laboratoire des Technologies de la
Microélectronique, Grenoble

Thèse préparée au Laboratoire des Technologies de la Microélectronique (LTM/CNRS) situé sur le site du
LETI/CEA, Grenoble

REMERCIEMENTS

Je souhaite exprimer ma sincère reconnaissance envers l'ensemble des membres de mon jury de thèse, mes deux rapporteurs monsieur Yong Chen, professeur de l'ENS Paris et monsieur Jean-Claude Weeber, professeur de l'Université de Bourgogne, ainsi que mes deux examinateurs monsieur Christophe Vieu, professeur de l'INSA Toulouse et monsieur Jean Berthier, ingénieur au LETI-CEA, pour avoir accepté d'évaluer mon travail et avoir partagé leurs impressions et leurs riches connaissances scientifiques avec moi.

J'aimerais remercier Olivier Joubert, directeur du Laboratoire des Technologies de la Microélectronique et Jumana Boussey, directrice adjointe, pour m'avoir permis d'effectuer mes travaux de recherche dans leur laboratoire.

Je remercie mon directeur de thèse René-Louis Inglebert de m'avoir fait partager sa grande expérience et sa rigueur scientifique pour agrémenter mon travail. Je le remercie également d'avoir pris avec brio les choses en main lorsque ma soutenance de thèse a bien failli être décalée à cause d'un concours de circonstances quelque peu original.

Un merci chaleureux à mon encadrant David Peyrade. Il n'a pas pu assister à ma soutenance de thèse mais il est tout pardonné, car la naissance le jour même de sa fille Mathilde est la meilleure des excuses. Quelle aventure et quel souvenir ! Je le remercie pour avoir cru en moi et pour m'avoir toujours soutenue. Cela n'a pas toujours été facile ni pour lui, ni pour moi. Cependant, avec sa créativité scientifique débordante, son grand enthousiasme et sa grande passion pour les sciences, il a su me transmettre le goût pour l'expérimentation et l'envie d'exiger le meilleur de moi-même. Pour tout cela je lui en suis très reconnaissante.

Je voudrais remercier toutes les personnes ayant travaillé directement ou indirectement avec moi tout au long de ma thèse. Emanuela pour sa bonne humeur et son amitié, Jamal pour sa gentillesse et patience lorsqu'il m'a initiée aux nanotechnologies, Kévin pour son amabilité et son aide dans de nombreux aspects techniques, Mike pour m'avoir appris qu'il était possible de faire de la recherche scientifique de qualité avec des moyens modestes et pour m'avoir donné l'envie de lui arriver un jour ne serait-ce que jusqu'à la cheville, Philippe pour sa jovialité, Thibault pour son enthousiasme et en particulier Olivier pour sa générosité et sa précieuse contribution qui a permis de valoriser ces travaux. J'aimerais également remercier Alice pour ses remarques très constructives lors des répétitions de la soutenance de thèse. Enfin, un grand merci aux différents stagiaires que j'ai eu le plaisir d'encadrer durant ma thèse et qui ont contribué grandement à l'avancée de ces travaux : Johannes, Germain, Victor et Stéphane.

J'ai eu la chance de préparer cette thèse dans un laboratoire où les personnes sympathiques et aimables ne manquent pas. Je tiens à remercier nos secrétaires Malou, Stéphanie, Sylvaine et Leila pour leur bonne humeur et pour tous les petits et grands services qu'elles m'ont fait, toujours avec le sourire. Merci aux copains et copines qui ont partagé tant de pauses thé avec moi, ces personnes ont toutes contribué à leur façon à rendre mon expérience au sein du laboratoire encore plus agréable.

Neuf ans après mon arrivée en France pour mes études supérieures, je touche au but que je m'étais fixé. Je n'y serais pas arrivée sans le soutien de certaines personnes que j'aimerais particulièrement remercier :

Un grand merci à mes amies de toujours Stéphanie et Chi-anh et à leurs familles qui m'ont accueillie les bras ouverts et m'ont « adoptée » à mon arrivée en France. Merci à Nicole, Géraldine et Berty pour leur soutien moral tout au long de ces neuf années.

Je remercie tous mes amis en particulier Julie, Pierrick, Pierrot, Manu, Ana, Gaëlle, Romain, Marine, Numa, Olive, Hélo, Homa, Djeiii, Jey, Joe, Seb, Nico, Séverine et Kalex pour leur grande et fidèle amitié et pour tous

les fous-rires et les bons souvenirs de ces sept dernières années. Merci également à mes amis de l'École de Plongée des Universités de Grenoble, en particulier Virginie, Jérémy et Jérôme.

Je dois mon intérêt pour les sciences et surtout l'immense chance d'avoir effectué mes études en France à mes parents. Ils m'ont toujours soutenue même si cela impliquait de faire des sacrifices, comme celui de devoir se séparer de leur petite fille et de la voir partir à dix mille kilomètres de la maison alors qu'elle n'avait que dix-sept ans. Ils sont mes modèles et j'éprouve une grande admiration pour eux. Un grand merci à ma sœur Natasha, qui a eu le mérite d'avoir supporté mes humeurs dans les moments les plus difficiles. Merci à mon petit frère José-Luis pour sa bonne humeur qui m'a fait tant de bien dans la fin de la thèse. Merci également à toute ma famille et à mes amis au Mexique auxquels je pense très fréquemment.

J'aimerais remercier chaleureusement Françoise pour sa grande gentillesse et pour sa présence le jour de ma soutenance de thèse.

Enfin, merci à Adrien d'être resté à mes côtés alors que la thèse me rendait parfois insupportable. Il a su me remonter le moral dans les moments de doute et il a toujours cru en moi. Je ne sais pas comment j'y serais arrivée sans son soutien.

A mis papás con mucho cariño y admiración

A mi mami Velia

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
I COLLOÏDES ET NANOFABRICATION COLLOÏDALE	4
I.1 LE DOMAINE COLLOÏDAL	6
I.1.1 Définition et caractéristiques des dispersions colloïdales.....	6
I.1.2 Préparation des dispersions colloïdales	9
I.1.3 La physique des dispersions colloïdales.....	12
I.2 ÉTAT DE L'ART DES TECHNIQUES D'ASSEMBLAGE DE COLLOÏDES.....	23
I.2.1 Auto-assemblage de réseaux colloïdaux.....	23
I.2.2 Fabrication d'objets colloïdaux et positionnement de colloïdes.....	28
I.3 LA TECHNIQUE D'ASSEMBLAGE PAR FORCES CAPILLARITE DIRIGE.....	32
I.3.1 Les forces mises en jeu	32
I.3.2 Les variantes	32
I.4 CONCLUSION.....	35
II NOTIONS THEORIQUES DE L'ASSEMBLAGE PAR FORCES DE CAPILLARITE	37
II.1 TENSION SUPERFICIELLE ET INTERFACIALE	39
II.1.1 Définition physique	39
II.1.2 Définition mécanique	40
II.1.3 Tensions superficielles de quelques liquides	41
II.1.4 Variations de la tension superficielle.....	41
II.2 LE MOUILLAGE.....	42
II.2.1 Régimes de mouillage	42
II.3 LE CAS DE LA GOUTTE POSEE EN MOUILLAGE PARTIEL.....	45
II.3.1 Définition d'une goutte.....	45
II.3.2 Effet de la gravité.....	45
II.3.3 Hystérésis de l'angle de contact.....	46
II.3.4 Caractérisation d'une goutte	49
II.4 L'ÉVAPORATION D'UNE GOUTTE POSEE EN MOUILLAGE PARTIEL.....	53
II.4.1 Modes d'évaporation selon Picknett et Bexon.....	53
II.4.2 Régimes d'évaporation sur une surface non idéale d'après Bourges-Monnier et Shanahan.....	54
II.4.3 Modèles théoriques d'évaporation d'une goutte	55
II.4.4 Etat de l'art de l'étude dynamique de l'évaporation de gouttes posées	57
II.5 L'ÉVAPORATION D'UNE GOUTTE DE SUSPENSION COLLOÏDALE POSEE EN MOUILLAGE PARTIEL	60
II.5.1 Les phénomènes convectifs.....	60
II.5.2 Les flux dans une goutte posée qui s'évapore	62
II.5.3 L'évaporation d'une goutte de suspension colloïdale et les formations de colloïdes.....	63
II.5.4 État de l'art de l'étude dynamique de l'évaporation d'une goutte posée de suspension colloïdale...	64
II.6 CONCLUSION	65
III ÉTUDE DE L'ÉVAPORATION D'UNE GOUTTE	67
III.1 DISPOSITIF EXPERIMENTAL D'ÉTUDE DE GOUTTES.....	68
III.1.1 Observation d'une goutte en vue de dessus.....	69
III.1.2 Observation latérale d'une goutte.....	69
III.1.3 Acquisition d'images pour l'étude dynamique de l'évaporation d'une goutte.....	70
III.1.4 Protocole expérimental pour l'étude de l'évaporation de gouttes.....	70
III.2 ÉTUDE STATIQUE D'UNE GOUTTE	70
III.2.1 Mesure des caractéristiques géométriques d'une goutte	70
III.3 ÉTUDE DYNAMIQUE MACROSCOPIQUE DE L'ÉVAPORATION DE GOUTTES A L'AIR LIBRE	74

III.3.1 Suivi de l'évaporation d'une goutte.....	74
III.3.2 Extrapolation des valeurs des caractéristiques de la goutte au temps zéro.....	74
III.3.3 Discussion sur les incertitudes des valeurs calculées des caractéristiques d'une goutte.....	75
III.3.4 Régimes d'évaporation d'une goutte d'eau déionisée sur un substrat UVIII/Si.....	77
III.3.5 Evaporation d'une goutte de suspension colloïdale sur un substrat UVIII/Si.....	85
III.3.6 Influence du taux d'humidité sur l'évaporation de gouttes.....	92
III.4 CONCLUSION	95
IV DEVELOPPEMENT D'UNE TECHNIQUE EXPERIMENTALE D'ASSEMBLAGE PAR FORCES DE CAPILLARITE ASSISTE PAR CONVECTION FORCEE	97
IV.1 DESCRIPTION DE LA PLATEFORME EXPERIMENTALE D'ASSEMBLAGE.....	99
IV.1.1 La cellule microfluidique.....	99
IV.1.2 Le contrôleur de température.....	103
IV.1.3 Régulation de l'humidité dans la cellule.....	104
IV.1.4 Observation in situ.....	105
IV.2 PROTOCOLE EXPERIMENTAL DU PROCEDE D'ASSEMBLAGE.....	110
IV.2.1 Montage du dispositif d'assemblage.....	110
IV.2.2 Remplissage de la cellule.....	110
IV.2.3 Assemblage assisté par convection forcée.....	112
IV.3 ÉVAPORATION DE GOUTTES EN MILIEU CONTROLE.....	112
IV.3.1 Dispositif expérimental d'étude de l'évaporation de gouttes en milieu contrôlé.....	112
IV.3.2 Etude de l'évaporation de gouttes en milieu contrôlé.....	113
IV.4 CONCLUSION.....	117
V ÉTUDE DE L'ASSEMBLAGE.....	119
V.1 LES PARAMETRES DE L'ASSEMBLAGE PAR FORCES DE CAPILLARITE DIRIGE.....	120
V.1.1 Force d'entraînement et force de capillarité.....	120
V.1.2 Tension superficielle et angle de contact de la particule.....	121
V.1.3 Angle de contact du substrat.....	122
V.1.4 Conditions optimales.....	123
V.2 ÉTUDE DE L'EVAPORATION CONTROLEE D'UNE SUSPENSION COLLOÏDALE.....	123
V.2.1 L'évaporation du solvant.....	124
V.2.2 Comportement des grandeurs macroscopiques.....	125
V.2.3 Comportement des colloïdes.....	130
V.3 ÉTUDE DE L'ASSEMBLAGE DIRIGE.....	136
V.3.1 Étapes de l'assemblage par forces de capillarité assisté par convection forcée.....	136
V.3.2 Adaptation des motifs.....	138
V.3.3 Assemblages réalisés.....	143
V.4 CONCLUSION.....	146
VI PROPRIETES PLASMONIQUES D'ASSEMBLAGES DETERMINISTES DE COLLOÏDES D'OR.....	148
VI.1 PROPRIETES OPTIQUES DES COLLOÏDES METALLIQUES.....	149
VI.1.1 La résonance plasmon de surface localisée.....	149
VI.1.2 Les paramètres influençant la résonance plasmon de surface.....	152
VI.2 CARACTERISATION OPTIQUE DES SUSPENSIONS COLLOÏDALES D'OR.....	154
VI.2.1 Dispositif expérimental.....	154
VI.2.2 Spectres d'absorbance des suspensions colloïdales d'or.....	155
VI.3 SPECTROSCOPIE OPTIQUE LOCALISEE DE NANOSTRUCTURES ASSEMBLEES DE COLLOÏDES D'OR.....	156
VI.3.1 Protocole technologique et expérimental.....	157
VI.3.2 Étude du couplage plasmonique dans des nanostructures assemblées de colloïdes d'or.....	159
VI.4 CONCLUSION.....	167

CONCLUSION	169
ANNEXES	174
A EXPRESSION THEORIQUE DES FORCES DE CAPILLARITE LATERALES.....	174
B ESTIMATION DE L'ANGLE DE CONTACT DU SUBSTRAT A PARTIR DE LA LARGEUR DU FRONT D'EVAPORATION DE LA SUSPENSION COLLOIDALE DANS LA CELLULE MICROFLUIDIQUE.....	176
C LITHOGRAPHIE PAR FAISCEAU D'ELECTRONS.....	177
<i>C.1 LFE sur petit échantillon d'ITO sur verre avec le MEB modifié</i>	<i>177</i>
<i>C.2 LFE sur plaque de silicium de 100 et 200 mm avec le masqueur.....</i>	<i>179</i>
BIBLIOGRAPHIE.....	181

INTRODUCTION

L'échelle nanométrique attire l'attention de nombreux domaines scientifiques tels que la nanoélectronique, les systèmes nanoélectromécaniques, les biocapteurs, les capteurs nanooptiques, la nanofluidique, etc. Ce constant besoin de miniaturisation dans des domaines aussi variés n'est pas uniquement motivé par la réduction de la taille des matériaux. Par-dessus tout, il est fortement lié aux propriétés uniques qu'acquièrent les matériaux à cette échelle. En effet, la réduction de la taille des matériaux a pour conséquence l'augmentation de leur rapport surface sur volume et l'exaltation des interactions entre les nanomatériaux, offrant des propriétés (électriques, magnétiques, optiques, chimiques, etc.) que les matériaux massifs n'ont pas. Ce sont ces propriétés qui expliquent l'excitation du monde scientifique autour de l'échelle du nanomètre. A titre d'exemple, une propriété étonnante des nanoparticules semi-conductrices/métalliques est de pouvoir émettre/diffuser la lumière, offrant ainsi la possibilité de contrôler la propagation d'ondes électromagnétiques à l'échelle de la longueur d'onde ou d'exalter localement le champ électromagnétique. Ces propriétés ouvrent la voie à la réalisation de guides d'onde ou de capteurs optiques. Encore faut-il pouvoir les fabriquer collectivement et à moindre coût.

Les besoins de l'industrie de la microélectronique ont stimulé et accéléré le développement de techniques de réduction de la taille des matériaux. Ces techniques sont pour la plupart des techniques de lithographie permettant de fabriquer des nanostructures à partir de matériaux massifs. Ces approches sont dites « descendantes » (en anglais, « top-down »). Bien que certaines de ces techniques satisfassent les besoins de la microélectronique en termes de résolution et de densité d'intégration (lithographie par faisceau d'électrons ou par faisceau d'ions focalisé, utilisation de sondes locales), ces méthodes de nanofabrication sont lourdes et coûteuses. La nanoimpression et la lithographie molle sont des techniques de lithographie alternatives appréciées pour leur rapidité et leur coût raisonnable de mise en œuvre. Cependant ces techniques se heurtent à des problèmes tels que la fabrication des moules, le temps de cycle, le démoulage et l'élimination de l'épaisseur de résine résiduelle.

Par opposition aux techniques descendantes, les techniques ascendantes (en anglais, « bottom-up ») emploient des briques de base qui s'auto-organisent pour former des structures. Cette nouvelle approche a suscité un intérêt particulier pour le domaine colloïdal. En effet, une grande qualité des colloïdes est d'avoir la capacité de s'auto-assembler dans des structures organisées. Cette propriété a donné naissance à une nouvelle technique de nanofabrication : la nanofabrication colloïdale. Cette approche de nanofabrication a été encouragée par les progrès de la synthèse chimique. A l'heure actuelle, celle-ci propose une large palette d'objets colloïdaux avec une grande variété de propriétés, élargissant ainsi la gamme d'applications des colloïdes dans bien des domaines scientifiques. La nanofabrication colloïdale manifeste deux forces principales : D'une part, elle représente une technique alternative de nanofabrication pour laquelle la résolution est imposée par les colloïdes, dont la taille peut être de l'ordre du nanomètre. D'autre part, elle permet de positionner précisément des objets nanométriques dans le but de les étudier ou d'exploiter leurs propriétés intrinsèques.

L'objectif de ces travaux de doctorat est de développer une technique d'assemblage de colloïdes simple, flexible, rapide et peu onéreuse. La technique que nous avons développée est une variante de l'assemblage par l'emploi des forces de capillarité qui s'exercent sur les colloïdes à la ligne de contact d'une suspension colloïdale, et qui permettent de les diriger et de les positionner sur la surface d'un substrat. Notre approche se base sur le contrôle en milieu confiné de l'évaporation d'une suspension colloïdale sur un substrat comportant des motifs topographiques. Nous avons utilisé cette technique pour fabriquer des nanostructures déterministes de particules métalliques présentant des propriétés plasmoniques intéressantes. Le présent manuscrit est composé de six chapitres qui seront brièvement décrits dans les paragraphes suivants.

Le Chapitre I est une introduction au domaine colloïdal et à l'état de l'art des techniques d'assemblage des colloïdes. Dans un premier temps, les principales caractéristiques et propriétés physiques des systèmes

colloïdaux seront présentées. Cette partie permettra de comparer les différents phénomènes qui régissent les colloïdes et le panel des forces qui peuvent être utilisées pour l'assemblage. La seconde partie de ce chapitre sera consacrée à l'état de l'art des techniques d'assemblage de colloïdes. Finalement, nous nous attarderons sur la technique d'assemblage par forces de capillarité et les différentes variantes de la littérature.

Le Chapitre II permettra de se familiariser avec les notions importantes liées à l'assemblage par forces de capillarité. Les concepts de tension superficielle, capillarité et mouillage seront définis avant de s'intéresser au cas simple de la goutte posée. Les différents travaux de la littérature sur l'étude de l'évaporation de gouttes seront résumés. Ce chapitre se terminera par une introduction des phénomènes convectifs créés par l'évaporation d'une goutte de suspension colloïdale.

Dans le troisième chapitre une étude sur l'évaporation de gouttes à l'air libre sera présentée. En premier lieu, la plateforme d'étude et le protocole expérimental pour l'étude de gouttes seront décrits. Ensuite, une première étude portera sur la caractérisation statique des paramètres géométriques d'une goutte. Cette partie sera suivie de l'étude dynamique de l'évaporation de gouttes. Les comportements d'évaporation d'une goutte d'eau déionisée et d'une goutte de suspension colloïdale seront comparés. Ce chapitre permettra d'identifier les différents régimes du comportement d'évaporation d'une goutte afin de déterminer le régime le plus favorable pour l'assemblage. Finalement, nous nous pencherons sur l'influence du taux d'humidité sur le comportement d'évaporation.

Le Chapitre IV sera dédié à la description de la technique d'assemblage contrôlé que nous avons développée. Pour commencer, la plateforme expérimentale d'assemblage et ses différents composants seront détaillés. Puis, le protocole expérimental d'assemblage sera décrit. A la fin de ce chapitre, l'étude de l'évaporation de gouttes à l'air libre sera poursuivie en milieu confiné afin de vérifier l'efficacité de notre technique d'assemblage pour contrôler l'évaporation.

Dans le Chapitre V nous étudierons les différents aspects de l'assemblage. Après une présentation des différents paramètres d'assemblage et de leurs conditions optimales, l'effet de la température et du flux d'aspiration d'air sur l'évaporation du solvant, sur le contrôle du déplacement de la ligne de contact, sur l'angle de contact de la suspension colloïdale et sur la concentration de colloïdes à la ligne de contact sera étudié. Ensuite, nous décrirons les différentes étapes de l'assemblage dirigé dans des motifs topographiques avant de mentionner les points délicats de l'assemblage et les mesures prises pour l'optimiser. Finalement quelques exemples de nanostructures de colloïdes assemblées de manière déterministe seront présentés.

Le dernier chapitre portera sur l'étude en spectroscopie optique du couplage plasmonique dans des nanostructures déterministes fabriquées par notre technique d'assemblage. Une première partie traitera des propriétés optiques des particules métalliques. Après une brève définition de la notion de plasmon de surface, la théorie sur le comportement optique des particules métalliques sera succinctement décrite. Dans une seconde partie, une caractérisation optique de suspensions colloïdales d'or sera réalisée. Dans la dernière partie de ce chapitre des objets colloïdaux obtenus par assemblage seront étudiés en spectroscopie optique localisée. Dans un premier temps, une description du protocole technologique de la nanofabrication et de la caractérisation spectroscopique localisée sera effectuée. Finalement, le couplage plasmonique sera étudié dans deux nanostructures différentes : des chaînes de colloïdes constituées de 2 à 5 particules de 100 nm de diamètre; et des dimères de colloïdes d'or de 150 nm de diamètre de distances inter-particule variées.

I COLLOÏDES ET NANOFABRICATION COLLOÏDALE

I.1 LE DOMAINE COLLOÏDAL	6
I.1.1 <i>Définition et caractéristiques des dispersions colloïdales</i>	6
I.1.1.1 Taille des colloïdes.....	7
I.1.1.2 Formes et types de colloïdes.....	7
I.1.1.3 Concentration.....	8
I.1.1.4 Importance des phénomènes interfaciaux.....	8
I.1.1.5 Affinité avec le milieu de dispersion	9
I.1.2 <i>Préparation des dispersions colloïdales</i>	9
I.1.2.1 Approche descendante	9
I.1.2.2 Approche ascendante	9
I.1.2.3 Monodispersité.....	10
I.1.2.4 Quelques exemples de préparations de suspensions colloïdales	10
I.1.2.4.1 Les suspensions colloïdales métalliques	10
Les suspensions colloïdales d'or.....	11
I.1.2.4.2 Les suspensions colloïdales de polymère.....	11
I.1.3 <i>La physique des dispersions colloïdales</i>	12
I.1.3.1 Mouvement Brownien.....	12
I.1.3.2 Sédimentation.....	13
I.1.3.3 Stabilité colloïdale.....	14
I.1.3.3.1 Forces de Van der Waals	14
I.1.3.3.2 Interactions électrostatiques repulsives	15
I.1.3.3.3 Théorie de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO).....	17
I.1.3.3.4 Concentration critique de coagulation	17
I.1.3.4 Forces de capillarité	18
I.1.3.4.1 Forces de capillarité normales	18
I.1.3.4.2 Forces de capillarité latérales	19
Forces de capillarité de flottaison	19
Forces de capillarité d'immersion.....	20
Expression des forces de capillarité latérales	20
Attraction ou répulsion ?	21
I.1.3.5 Comparaison des forces dans les suspensions colloïdales.....	21
I.2 ÉTAT DE L'ART DES TECHNIQUES D'ASSEMBLAGE DE COLLOÏDES.....	23
I.2.1 <i>Auto-assemblage de réseaux colloïdaux</i>	23
I.2.1.1 Fabrication de réseaux 2D de colloïdes sphériques	23
I.2.1.1.1 Auto-assemblage par dépôt électrophorétique.....	23
I.2.1.1.2 Auto-assemblage par forces de capillarité d'immersion	24
Dépôt horizontal par évaporation d'un film	24
Dépôt par évaporation d'un bain.....	25
Dépôt par retrait vertical d'un substrat immergé	25
Dépôt horizontal par retrait forcé de la ligne de contact.....	26
I.2.1.2 Fabrication de réseaux 3D de colloïdes sphériques	27
I.2.1.2.1 Auto-assemblage par sédimentation et épitaxie colloïdale.....	27
I.2.1.2.2 Auto-assemblage par confinement physique.....	28
I.2.2 <i>Fabrication d'objets colloïdaux et positionnement de colloïdes</i>	28
I.2.2.1 Assemblage dirigé par application d'un champ électrique	29
I.2.2.1.1 Assemblage par dépôt électrophorétique dirigé.....	29
I.2.2.1.2 Piégeage par diélectrophorèse	29
I.2.2.2 Assemblage dirigé par adsorption sélective	30
I.2.2.3 Assemblage par forces de capillarité dirigé.....	30
I.2.2.3.1 assemblage par forces de capillarité dirigé par contraste d'énergie de surface	30
I.2.2.3.2 assemblage par forces de capillarité dirigé par des motifs topographiques	31
I.3 LA TECHNIQUE D'ASSEMBLAGE PAR FORCES CAPILLARITE DIRIGE.....	32
I.3.1 <i>Les forces mises en jeu</i>	32

<i>I.3.2 Les variantes</i>	32
1.3.2.1 Assemblage par évaporation	32
1.3.2.1.1 évaporation d'une goutte	32
1.3.2.1.2 évaporation d'un bain.....	33
1.3.2.2 Assemblage par démouillage	33
1.3.2.2.1 Démouillage lent en milieu confiné.....	33
1.3.2.2.2 Démouillage forcé de la ligne de contact	34
I.4 CONCLUSION.....	35

I

COLLOÏDES ET NANOFABRICATION COLLOÏDALE

I.1 LE DOMAINE COLLOÏDAL

En raison de leur petite taille, les systèmes colloïdaux présentent des caractéristiques physiques (optiques, électriques, magnétiques, etc.) qui sont propres à cette classe de matériaux. Depuis longtemps, ces objets sont intensivement utilisés dans de nombreux produits industriels (peintures, encres, revêtements, cosmétiques, nourriture, etc.). Plus récemment, depuis les années 90, les propriétés étonnantes des colloïdes suscitent une attention particulière en raison de leurs potentielles applications dans des domaines scientifiques émergents (nanotechnologie ³²⁻³⁶, microélectronique ^{13, 37-39}, photonique ^{10, 40-45}, plasmonique ⁴⁶⁻⁴⁹, nanobiotechnologie ⁵⁰⁻⁵³). Une caractéristique particulièrement remarquable des ces systèmes est leur aptitude à s'auto-assembler pour former des réseaux organisés d'objets. Cette caractéristique et les propriétés physiques uniques des colloïdes leur permettent d'être considérés comme des briques de base pour la fabrication de nanostructures déterministes ³²⁻³⁶. De nos jours, une très grande variété de colloïdes, de matériaux, formes et tailles différents sont synthétisés, augmentant le potentiel scientifique et technologique de ces systèmes. Dans ce chapitre, le domaine colloïdal et ses principales propriétés physiques seront abordés. Ensuite nous présenterons l'état de l'art des différentes techniques d'assemblage et de positionnement.

I.1.1 DEFINITION ET CARACTERISTIQUES DES DISPERSIONS COLLOÏDALES

Lorsqu'on parle de dispersions colloïdales, on pense généralement à des suspensions de fines particules solides dispersées dans un liquide. Pourtant les dispersions colloïdales ne se réduisent pas seulement à ce type de systèmes. En effet, dans la définition générale, un système colloïdal est constitué de deux phases ; une phase dispersée et une phase de dispersion, qui peuvent toutes les deux être solides, liquides ou gazeuses ⁵⁴. En pratique, les systèmes colloïdaux peuvent être plus complexes et peuvent comporter plus de deux phases dispersées. De plus, la phase de dispersion et la phase dispersée peuvent toutes deux avoir plusieurs composants ⁵⁵. Par exemple, une suspension aqueuse peut comporter un agent de surface, un électrolyte ou un polymère. Le Tableau I.1 montre les différents types de dispersions colloïdales simples en fonction de la nature de la phase dispersée et du milieu de dispersion. Les suspensions colloïdales (particules solides dispersées dans un liquide) et les émulsions (particules liquides dispersées dans un autre liquide non miscible avec le premier) sont les types de dispersions colloïdales les plus courants. Les suspensions colloïdales sont généralement appelées par abus de langage « dispersions colloïdales ». Dans ce manuscrit et les sections qui suivent, nous nous intéresserons uniquement à ce type de systèmes colloïdaux.

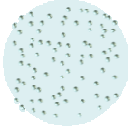
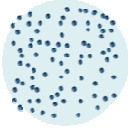
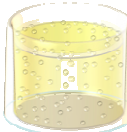
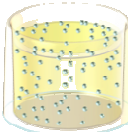
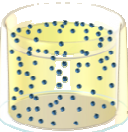
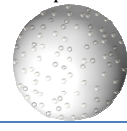
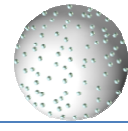
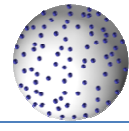
		Phase dispersée		
		Gaz (bulles)	Liquide (gouttes)	Solide (particules)
Phase de dispersion	Gaz	-	Aérosol liquide Brouillard, brume 	Aérosol solide Fumée, poussière 
	Liquide	Mousse Mousse de savon 	Émulsion Lait, mayonnaise 	Sol/Suspension Dentifrice, encre 
	Solide	Mousse solide Polystyrène expansé 	Émulsion solide Beurre, opales 	Suspension solide Plastique pigmenté 

Tableau I.1 - Les différents types de dispersions colloïdales et quelques exemples selon la nature de leur phase dispersée et de leur milieu de dispersion.

I.1.1.1 TAILLE DES COLLOÏDES

On estime que les composants de la phase dispersée sont des colloïdes lorsque leur dimension est suffisamment petite pour que les effets de la gravité soient négligeables. Par convention, un colloïde est considéré comme tel lorsqu'au minimum une de ses dimensions est comprise entre 1 nm et 1 µm. Cependant, cette gamme de taille varie en fonction de la masse volumique du matériau constituant la phase dispersée (cf. section I.1.3.2) et peut être étendue jusqu'à plusieurs dizaines de micromètres.

Pour des questions pratiques, dans le cadre de l'étude des systèmes colloïdaux, il est préférable de disposer de systèmes modèles monodispersés, c'est à dire pour lesquels la taille des particules et leur forme est identique. Cependant, les systèmes colloïdaux sont généralement polydispersés. La polydispersité signifie que la taille (et/ou la forme) des particules dans un système colloïdal varie. La dispersion en taille des particules d'une dispersion colloïdale est représentée par un histogramme (ou une courbe de dispersion) qui montre la relation entre la fréquence ($f_i = N_i / N_{tot}$, où N_i est le nombre de particules ayant un diamètre D_i donné et N_{tot} est le nombre total de particules) et le diamètre des particules (D_i) (Figure I.1) ⁵⁵. Le rapport entre l'écart-type et le diamètre moyen des particules ($\sigma / \langle D \rangle$) est appelé le coefficient de variation (CV) et est couramment employé pour décrire le degré de monodispersité d'une dispersion colloïdale. Dans le cadre de ces travaux, les colloïdes d'or qui ont été utilisés ont un coefficient de variation inférieur à 8% ¹ et nos sphères de polystyrène ont un coefficient de variation compris entre 3% (pour des diamètres moyens de 500 nm et 1 µm) et 15% (pour un diamètre moyen de 50 nm) ².

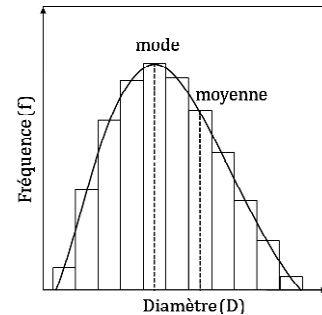


Figure I.1 - Histogramme et courbe de distribution en taille typiques d'une dispersion colloïdale.

I.1.1.2 FORMES ET TYPES DE COLLOÏDES

Lorsque la phase dispersée est un liquide ou un gaz, les gouttelettes ou les bulles sont sphériques. En revanche, pour une phase dispersée solide, la forme des particules est variée (sphères, bâtonnets, fils, disques, lentilles, tubes, cubes, etc.). Les composants d'une phase dispersée solide peuvent être des petites particules telles que les particules d'or, les colloïdes de silice, les nanofils de silicium et les nanotubes de carbone ; des macromolécules telles que les microsphères de polystyrène, les dendrimères, les protéines ou les molécules d'ADN ; et des entités biologiques telles que les cellules, les virus et les bactéries. Quelques exemples de systèmes colloïdaux sont représentés en fonction de leurs gammes de taille sur la Figure I.2.

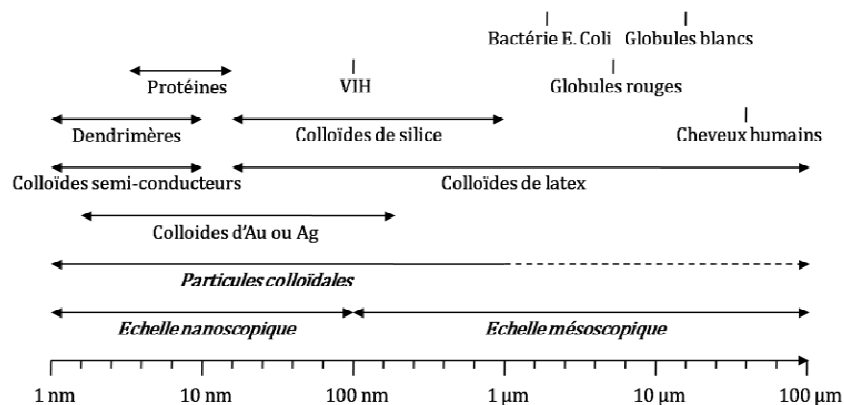


Figure I.2 - Quelques exemples de suspensions colloïdales et leurs gammes de taille caractéristiques ainsi que quelques objets de référence. ¹⁰

I.1.1.3 CONCENTRATION

La concentration des dispersions colloïdales est définie par une variété de termes différents. Le nombre volumique de particules, la fraction volumique et la fraction massique sont les mesures les plus courantes de la concentration d'une dispersion colloïdale ⁵⁵. Le nombre volumique de colloïdes (n) exprime le nombre total de particules (N) contenu dans un volume de dispersion (V) et est exprimé en part/mL :

$$n = \frac{N}{V} \quad \text{I.1}$$

La fraction volumique (ϕ) est le rapport des volumes de la phase dispersée et la phase de dispersion, soit :

$$\phi = \frac{NV_p}{V} = nV_p \quad \text{I.2}$$

Où V_p est le volume d'une particule. La fraction volumique est généralement exprimée en pourcentage. De manière analogue, la fraction massique (w) est le rapport des masses des deux phases :

$$w = \frac{NV_p \rho_p}{V \rho_s} = \frac{\phi \rho_p}{\rho_s} \quad \text{I.3}$$

Où ρ_p et ρ_s sont les masses volumiques des particules et du milieu de dispersion respectivement. La fraction massique des suspensions colloïdales d'or que nous avons utilisées est de $6 \cdot 10^{-3}$ %, ce qui correspond à un nombre volumique de $4 \cdot 10^8$ part/mL pour les colloïdes de 250 nm de diamètre, pouvant aller jusqu'à $4.5 \cdot 10^{10}$ part/mL pour les colloïdes de 50 nm de diamètre. Les suspensions de microsphères de polystyrène sont plus concentrées (2.5% massique), ce qui représente $4 \cdot 10^{14}$ part/mL pour les sphères de 50 nm de diamètre et $5 \cdot 10^{10}$ part/mL pour les sphères d'1 μm de diamètre.

I.1.1.4 IMPORTANCE DES PHENOMENES INTERFACIAUX

Puisque les systèmes colloïdaux comportent deux phases (au minimum), le rapport entre la surface de l'interface et le volume de la phase dispersée est d'une grande importance. Les composants de la phase dispersée (particules, gouttes ou bulles) ont un rapport surface sur volume élevé par rapport à celui des matériaux bruts. En d'autres termes, une grande partie des molécules ou atomes constituant une particule colloïdale se trouve à l'interface avec le milieu de dispersion, ou près de celle-ci ^{56, 57}. Le Tableau I.2 montre des agrégats formés par un réseau compact d'atomes. Nous pouvons observer que plus l'agrégat est petit, plus grand est le pourcentage d'atomes en surface. De ce fait, l'interface joue un rôle primordial dans la détermination des propriétés des colloïdes. C'est en effet à cet endroit que de nombreux phénomènes physiques tels que l'adsorption, ou l'effet de double couche électrique (cf. section I.1.3.3.2) se manifestent. Plus les composants de la phase dispersée sont petits, plus grande est la contribution des interactions interfaciales. Ainsi, ce sont les interactions particule-particule et particule-milieu de







Nombre de couches des agrégats		Nombre total d'atomes	Atomes en surface
1 couche		13	92 %
2 couches		55	76 %
3 couches		147	63 %
4 couches		309	52 %
5 couches		561	45 %
6 couches		923	39 %

Tableau I.2 - Pourcentage d'atomes en surface dans un agrégat en fonction du nombre de couches d'atomes autour d'un atome central dans un réseau compact ⁵⁶.

dispersion qui dominant le comportement des dispersions colloïdales.

I.1.1.5 AFFINITE AVEC LE MILIEU DE DISPERSION

Les termes « lyophile » et « lyophobe » caractérisent l'affinité d'un matériau solide (ou liquide) envers un milieu de dispersion liquide donné (appelé couramment « solvant »). Lorsque le solvant est aqueux les termes respectifs employés sont « hydrophile » et « hydrophobe ». Cependant, ces appellations sont quelque peu trompeuses puisque ces termes se réfèrent également aux propriétés de mouillage des matériaux (cf. Chapitre II). Les dispersions colloïdales lyophiles sont des systèmes stables constitués en général de macromolécules solvatées par le milieu de dispersion ⁵⁸. En d'autres termes, les colloïdes adsorbent une couche diffuse de solvant dont l'épaisseur est généralement de l'ordre d'une couche moléculaire.

Les particules lyophobes forment des systèmes colloïdaux instables en raison de leur non-affinité envers le milieu de dispersion. En général les colloïdes lyophobes sont des petites particules solides. Cependant, ces particules peuvent être rendues lyophiles par l'ajout d'un additif tel qu'un surfactant qui s'adsorbe sur la surface des composants de la phase dispersée et augmente leur affinité avec la phase de dispersion.

I.1.2 PREPARATION DES DISPERSIONS COLLOÏDALES

Les dispersions colloïdales peuvent être obtenues par deux approches distinctes : une approche descendante et une approche ascendante ⁵⁴⁻⁵⁷ (Figure I.3). Ces deux approches sont couramment connues sous leurs noms anglais « top-down » et « bottom-up », respectivement.

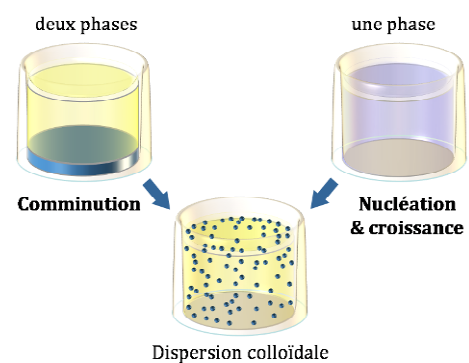


Figure I.3 - Approches ascendante (nucléation et croissance) et descendante (comminution) pour la préparation de dispersions colloïdales.

I.1.2.1 APPROCHE DESCENDANTE

L'approche descendante connue également sous le nom de comminution ⁵⁵, consiste à dégrader un matériau brut et à réduire la taille des particules par une action physique telle que celle d'un broyeur colloïdal, un jet de plasma, un faisceau d'électrons ou d'autres multiples techniques de lithographie. Les particules obtenues sont soit redispersées dans le milieu de dispersion voulu, soit, dans certains cas la comminution peut être directement effectuée dans le milieu de dispersion. Cependant, la taille minimale des particules obtenues par cette approche est limitée ⁵⁴. En particulier, la taille des particules fabriquées par lithographie est déterminée par la résolution de la technique employée. Dans un broyeur colloïdal, les particules ont tendance à se réunir entre elles sous l'effet des forces mécaniques mises en jeu. De plus, les forces d'attraction entre particules favorisent leur agglomération.

I.1.2.2 APPROCHE ASCENDANTE

L'approche ascendante (dite « nucléation et croissance »), concerne les méthodes dans lesquelles la phase dispersée est formée par un procédé de séparation de phase à partir d'une phase mère homogène sursaturée. La sursaturation de la phase mère est atteinte soit par des changements des paramètres physiques (tels que la température et la pression), soit par des changements de la composition chimique (substitution d'un mauvais solvant par un bon solvant, réaction chimique). L'approche ascendante se décompose en deux étapes, la nucléation (formation de centres de cristallisation) et la croissance des cristaux. La nucléation peut être homogène ou hétérogène ⁵⁷. La nucléation homogène a lieu lorsque la concentration du matériau en solution dépasse la concentration critique de sursaturation. Cette

concentration peut être atteinte, par exemple, en dissolvant le soluté à une température élevée, puis en abaissant sa température, ou bien en ajoutant des réactifs chimiques afin de synthétiser le matériau dans la solution sursaturée. Dans la nucléation hétérogène, des sites de nucléation tels que des impuretés sont ajoutées à la solution saturée. Dans cette méthode, la concentration de la solution est inférieure à la concentration de sursaturation. Pendant l'étape de croissance, la phase dispersée (bulles, gouttes ou particules) risquent de coalescer. Dans le but d'éviter cela, la phase dispersée peut être stabilisée par l'intermédiaire de charges interfaciales, ou d'un surfactant ou polymère adsorbé.

En général, l'approche ascendante est plus facile à contrôler que l'approche descendante. A travers le contrôle de la sursaturation des espèces en solution, une dispersion en taille plus étroite est observée. Notamment, une faible dispersion en taille est obtenue lorsque la vitesse de nucléation est élevée par rapport à la vitesse de croissance ⁵⁴.

I.1.2.3 MONODISPERSITE

Bien que l'approche de nucléation et croissance, permette un meilleur contrôle de la taille des particules, les dispersions colloïdales obtenues par cette technique sont polydispersées. Cette polydispersité est principalement due au fait que la nucléation de nouveaux cristaux et la croissance des cristaux préexistants se produisent simultanément tout au long de la préparation de la dispersion colloïdale ⁵⁴. Pour obtenir des systèmes monodispersés, la période de nucléation doit être courte avant de laisser place à la croissance des cristaux. En d'autres termes, les différentes étapes de la préparation doivent avoir lieu de manière séquentielle. Cette situation peut parfois être générée soit par l'ajout de sites de nucléation (nucléation hétérogène), soit dans des conditions qui favorisent une nucléation courte et rapide par rapport à l'étape de croissance.

I.1.2.4 QUELQUES EXEMPLES DE PREPARATIONS DE SUSPENSIONS COLLOÏDALES

I.1.2.4.1 LES SUSPENSIONS COLLOÏDALES METALLIQUES

Les suspensions colloïdales métalliques monodispersées sont généralement obtenues par des méthodes ascendantes chimiques. Ces méthodes mettent en jeu la réduction de cations métalliques par un agent réducteur. Ces cations peuvent se présenter sous la forme d'atomes ou peuvent être les centres d'un complexe. L'éthanol, le formaldéhyde, le citrate de sodium, le diborane et le tétrahydroborate de sodium sont des réducteurs communément employés dans la synthèse de colloïdes métalliques. La photoréduction est également une technique courante. Selon la nature chimique des sels ou complexes métalliques, le milieu de dispersion peut varier d'un milieu polaire tel que l'eau, jusqu'à des solvants très apolaires tels que les hydrocarbures (ex : le toluène et le cyclohexane) ⁵⁶.

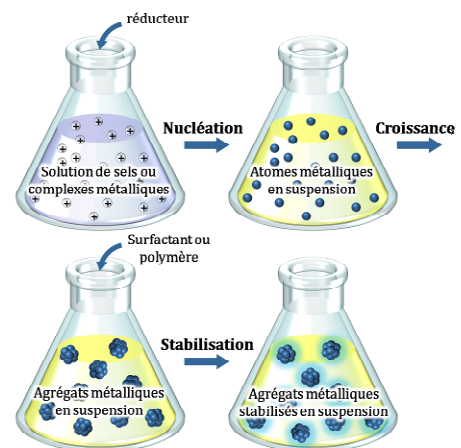


Figure I.4 – Schéma simplifié des principales étapes de la préparation par voie chimique d'une suspension colloïdale métallique stabilisée.

Les répulsions électrostatiques entre les particules stabilisent naturellement les suspensions colloïdales, cependant, cette stabilité est fragile et des précipités peuvent se former si une faible quantité de sels est ajoutée. Afin de stabiliser une suspension colloïdale et empêcher l'agglomération et la formation de précipités, la synthèse des colloïdes est généralement effectuée en présence de molécules adaptées telles que des polymères synthétiques solubles dans l'eau ou des surfactants (Figure I.4). Ces composés s'adsorbent sur la surface des colloïdes et stabilisent la suspension par répulsion électrostatique ou stérique ^{59,60}.

LES SUSPENSIONS COLLOÏDALES D'OR

Les suspensions colloïdales métalliques les plus couramment utilisées sont probablement les suspensions d'or. En 1857, Michael Faraday a élaboré la première suspension d'or en utilisant du phosphore gazeux pour réduire l'ion complexe $[\text{ClAu}_4]^-$ en milieu aqueux ⁶¹. De nos jours, les suspensions colloïdales d'or sont généralement obtenues par la méthode de Turkevitch ⁶². Dans cette méthode, une solution aqueuse de HClAu_4 est portée jusqu'à ébullition pour former les ions complexes $[\text{ClAu}_4]^-$. Ces ions sont ensuite réduits par du citrate de sodium sous agitation vigoureuse pour obtenir des particules sphériques de petite taille (10-50 nm). Des tailles plus grandes peuvent être obtenues au détriment de la monodispersité et de la forme. La solution finale est d'une couleur rouge caractéristique des suspensions d'or. La nuance de rouge varie selon la taille des particules (Figure I.5a). Le citrate de sodium a un double rôle dans la préparation des suspensions d'or, il est agent réducteur et stabilisateur. En effet, l'anion citrate ainsi que les ions chlorure et les cations correspondants (Na^+ et H^+) s'adsorbent sur la surface des particules d'or et forment une coquille (Figure I.5c) ⁵⁶. Cette coquille agit comme une double couche électrique et stabilise la suspension par répulsion électrostatique (cf. section I.1.3.3.2). Les suspensions colloïdales d'or employées dans ces travaux sont élaborées par la société British Biocell International ¹ (Figure I.5).

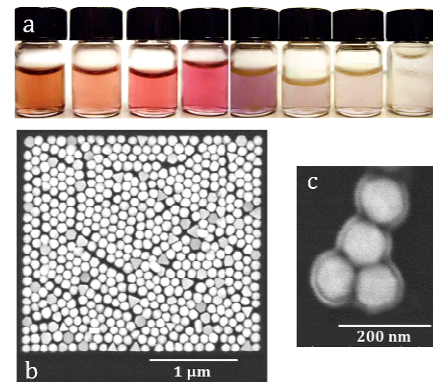


Figure I.5 - (a) Suspensions colloïdales d'or de la société British Biocell International ¹. Le diamètre des particules de gauche à droite est : 5, 10, 20, 50, 100, 150, 200 et 250 nm. La fraction massique des suspensions est de 6×10^{-3} %. (b et c) Images en microscopie électronique à balayage. (b) Particules d'or de 100 nm de diamètre assemblées. (c) Particules d'or de 100 nm de diamètre et leur coquille de citrate.

I.1.2.4.2 LES SUSPENSIONS COLLOÏDALES DE POLYMERES

Les polymères colloïdaux sont généralement élaborés par le procédé de polymérisation en émulsion ^{10, 54, 63}. Les principaux ingrédients de ce procédé incluent : un milieu de dispersion liquide, un monomère, un émulsifiant et un initiateur soluble dans le milieu de dispersion. Le principe de cette technique est représenté dans la Figure I.6a. Le milieu de dispersion est dans la plupart des cas de l'eau. Le monomère (le styrène par exemple) est peu soluble dans l'eau, c'est pourquoi de grandes gouttes de monomère se forment dans ce milieu de dispersion. Les molécules qui constituent l'émulsifiant (ou surfactant, tel que le savon) sont des longues chaînes d'hydrocarbures comportant un groupe fonctionnel polaire sur l'une des deux extrémités de la chaîne. Le groupe fonctionnel polaire est hydrophile et représente la tête de la molécule. En revanche, la chaîne d'hydrocarbures (la queue de la molécule) est très apolaire et donc hydrophobe. De ce fait, les molécules de surfactant se regroupent et s'assemblent en formant des micelles. Les micelles sont des agrégats sphériques de molécules de surfactant ayant un diamètre d'environ 10 nm et dans lesquels les têtes polaires des molécules sont orientées vers le solvant (vers l'extérieur des micelles). Des molécules de monomère provenant des grandes gouttes de monomère diffusent dans l'eau jusqu'au centre des micelles.

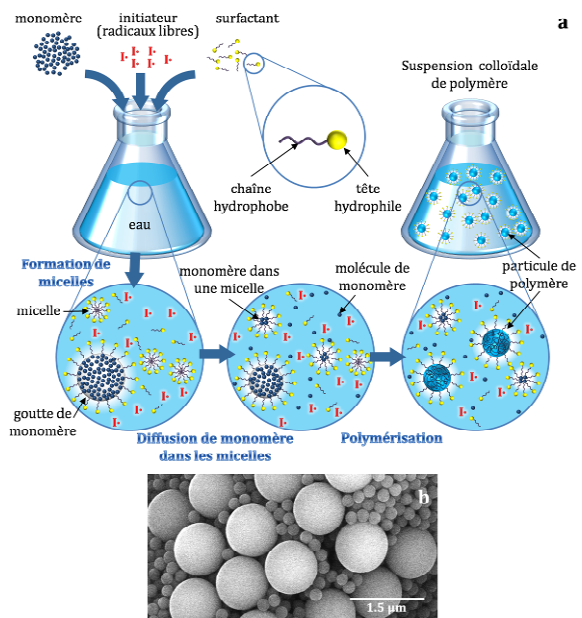


Figure I.6 - (a) Schéma simplifié du procédé de polymérisation en émulsion. (b) Image MEB (microscopie électronique à balayage) d'un assemblage de colloïdes de polystyrène de 200 nm et 1 µm de diamètre de la société Polysciences, Inc. ².

Ainsi, une émulsion de gouttelettes de monomère dispersées dans l'eau est créée. L'initiateur (ex : le persulfate de potassium) dissout dans l'eau génère des radicaux libres. La formation de particules de polymère débute lorsque que les radicaux migrent jusqu'à la surface des micelles et entrent ensuite en contact avec le monomère contenu à l'intérieur. Les particules de polymère qui sont créés par polymérisation des molécules de monomère continuent à croître jusqu'à épuisement du monomère et tant que celui-ci continue à diffuser à l'intérieur des micelles. Les microsphères de polystyrène et polyméthylméthacrylate (PMMA) monodispersées sont fabriquées par ce procédé. Le diamètre des sphères peut être contrôlée de 20 nm à 1 μm ¹⁰. Des variantes de ce procédé permettent de fabriquer des colloïdes pouvant atteindre un diamètre de 90 μm ². Lorsque le persulfate de potassium est utilisé comme initiateur, la surface des colloïdes de polymère présente une charge anionique due au groupe sulfate (SO_4^{2-})¹⁰. D'autres terminaisons avec un groupe carboxyle (-COOH) ou un groupe aminé (-NH₂) peuvent être intentionnellement introduites. Dans cette étude, les colloïdes de polystyrène employés ont été élaborés par la société Polysciences, Inc.² (Figure I.6b). Les microsphères de Polysciences, Inc. présentent une faible charge anionique attribuée à la présence du groupe ester sulfate.

I.1.3 LA PHYSIQUE DES DISPERSIONS COLLOÏDALES

I.1.3.1 MOUVEMENT BROWNIEN

En raison de leurs faibles dimensions, le mouvement des colloïdes dans un milieu de dispersion liquide ou gazeux est principalement déterminé par le mouvement Brownien. Celui-ci se caractérise par un mouvement perpétuel et aléatoire (en zigzags) des particules individuelles (Figure I.7). Ce phénomène est dû aux nombreuses collisions que subissent les colloïdes avec les molécules du milieu de dispersion, d'autres colloïdes ou les parois du récipient contenant le système colloïdal⁵⁴ (Figure I.7a). L'agitation thermique dans un liquide ou un gaz est responsable du constant mouvement des molécules. Aussi, l'énergie thermique ($k_B T$, avec k_B la constante de Boltzmann et T la température) représente le moteur du mouvement Brownien. La théorie cinétique des gaz stipule qu'à une température donnée et en l'absence de forces extérieures, toutes les particules dispersées, indépendamment de leur taille, ont la même énergie cinétique moyenne :

$$\frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} k_B T \quad \text{I.4}$$

Où m est la masse d'une particule et v est sa vitesse. Ainsi, $W_B \approx k_B T$, où W_B est l'énergie Brownienne. De manière simplifiée, on peut considérer que le maximum de la force Brownienne subie par une particule est la force nécessaire à déplacer la particule d'une distance égale à son diamètre⁶⁴, soit :

$$F_B \approx \frac{k_B T}{2R} \quad \text{I.5}$$

Plus la particule est petite, plus la force brownienne est grande.

Du point de vue statistique, si on considère le mouvement Brownien comme un trajet aléatoire, la vitesse moyenne d'une particule ainsi que la force subie par celle-ci intégrées sur un temps infini sont nulles⁶⁵

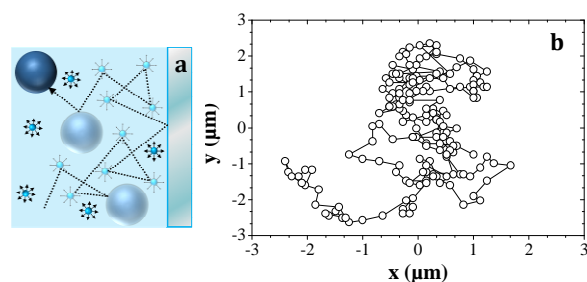


Figure I.7 - (a) Schéma décrivant les collisions d'une particule avec les molécules du milieu de dispersion, d'autres particules ou les parois du récipient. (b) Mouvement Brownien d'une particule d'or de 100 nm de diamètre en dispersion dans l'eau mesuré par un microscope optique en champ sombre relié à une caméra. La température était de 10°C. Le suivi de la particule a été effectué pendant 30 s à 30 images/s.

($\langle v \rangle_{(t \rightarrow \infty)} \approx 0$ et $\langle F_B \rangle_{(t \rightarrow \infty)} \approx 0$). En revanche, le déplacement moyen d'une particule $\langle x \rangle$ selon un axe donné au bout d'un temps t est donné par l'équation d'Einstein-Smoluchowski ⁶⁶ :

$$\langle x^2 \rangle^{1/2} = (2Dt)^{1/2} \quad \text{I.6}$$

Où D est le coefficient de diffusion des particules en dispersion. Ce dernier est relié au coefficient de friction (f) des particules avec le milieu de dispersion par la loi de diffusion d'Einstein :

$$Df = k_B T \quad \text{I.7}$$

Pour des particules sphériques, le coefficient de friction est : $f = 6\pi\mu a$ (où μ est la viscosité dynamique du milieu de dispersion et a est le rayon d'une particule). Le coefficient de diffusion devient alors :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\mu a} = \frac{RT}{6\pi\mu a N_A} \quad \text{I.8}$$

Cette expression est connue sous le nom de loi de Stokes-Einstein ⁶⁶. R est la constante des gaz parfaits et N_A est la constante d'Avogadro. En insérant cette expression dans l'équation I.6, le déplacement moyen d'une particule devient :

$$\langle x^2 \rangle^{1/2} = \left(\frac{RTt}{3\pi\mu a N_A} \right)^{1/2} \quad \text{I.9}$$

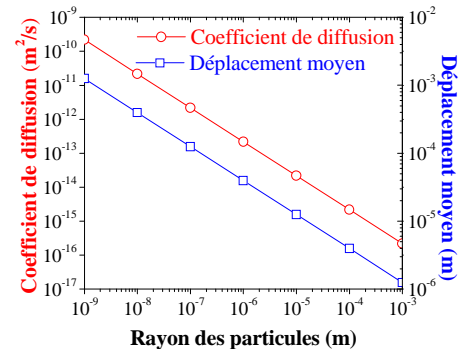


Figure I.8 - Coefficients de diffusion et déplacements moyens calculés en fonction du rayon des particules. Les particules sont non-chargées. Le milieu de dispersion est l'eau et la température est de 25°C.

D'après les relations I.8 et I.9, on remarque que le déplacement moyen des particules et le coefficient de diffusion sont plus importants pour des particules de faible taille (Figure I.8) et pour un milieu de dispersion de faible viscosité.

I.1.3.2 SEDIMENTATION

L'appellation « dispersion colloïdale » n'est justifiée que si les colloïdes sont uniformément dispersés dans le milieu de dispersion. Dans une suspension de particules non chargées, les colloïdes ne sont suspendus que si l'effet de la gravité est faible par rapport au mouvement Brownien. Pour des grandes particules, la gravité est responsable de leur sédimentation. Il existe une taille critique de colloïdes en dessous de laquelle la sédimentation n'a pas lieu. Afin de déterminer cette taille critique, on compare la vitesse de sédimentation d'une particule sphérique de rayon R non chargée avec la vitesse moyenne de cette même particule induite par le mouvement Brownien. La vitesse Brownienne (v_B) est déduite de l'équation I.4 :

$$v_B = \left(\frac{3k_B T}{m} \right)^{1/2} = \frac{3}{2} \left(\frac{k_B T}{\pi\rho R^3} \right)^{1/2} \quad \text{I.10}$$

Où ρ est la masse volumique de la particule. La vitesse de sédimentation (v_{sed}) est déterminée en écrivant l'équilibre des forces sur la particule en sédimentation (Figure I.9):

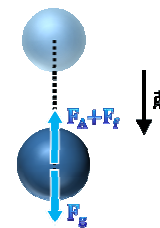


Figure I.9 - Equilibre des forces exercées sur une particule dans un liquide soumise au champ de la pesanteur. F_g est le poids de la particule, F_A est la poussée d'Archimède et F_f est la force de friction exercée par le liquide.

$$F_g = F_A + F_f \quad \text{I.11}$$

Où F_g est la force de gravité exercée sur la particule, F_A est la poussée d'Archimède et F_f est la force de freinage visqueux de Stokes. De manière développée l'équilibre des forces sur la particule devient :

$$\frac{4}{3}\pi R^3 \Delta\rho g = 6\pi\mu R v_{sed} \quad \text{I.12}$$

Où $\Delta\rho$ est la différence de masse volumique de la particule et du milieu de dispersion et μ est la viscosité dynamique du solvant. Ainsi, la vitesse de sédimentation est finalement donnée par la relation ⁵⁴ :

$$v_{sed} = \frac{2}{9} \frac{\Delta\rho g R^2}{\mu} \quad \text{I.13}$$

La taille critique de sédimentation (R_c) correspond à la condition $v_{sed} = v_B$ ⁶⁷ :

$$R_c \approx \left(45.5 \frac{k_B T \mu^2}{\pi \rho \Delta \rho^2 g^2} \right)^{\frac{1}{7}} \quad \text{I.14}$$

Matériau	ρ ($\times 10^3$ kg/m ³)	R_c (μ m)
Au	19.3	2
SiO ₂	2.2	5.5
Polystyrène	1.05	15

Tableau I.3 - Valeurs du rayon critique de sédimentation à 25°C dans l'eau pour trois matériaux couramment rencontrés sous forme colloïdale.

Les particules ayant un rayon $R < R_c$ ne sédimentent pas. Le Tableau I.3 récapitule quelques valeurs du rayon critique de sédimentation pour différents matériaux dans l'eau. On observe que la limite de sédimentation est fortement dépendante de la masse volumique des particules.

I.1.3.3 STABILITE COLLOÏDALE

La stabilité des suspensions colloïdales est régie par des interactions inter-particules répulsives (double couche électrique). Celle-ci peut être compromise par des interactions attractives (Van der Waals) qui génèrent la floculation (phénomène réversible) ou la coagulation (irréversible) des particules. Ces phénomènes d'agrégation des particules se manifestent lorsque celles-ci se rencontrent. Dans les sous-sections qui vont suivre, nous présenterons les deux types d'interactions électrostatiques (répulsives et attractives) et nous expliquerons leur rôle dans la stabilisation d'une suspension colloïdale.

I.1.3.3.1 FORCES DE VAN DER WAALS

Les forces de Van der Waals sont des forces d'origine électrostatique généralement attractives. Elles sont toujours présentes entre deux entités (atomes, molécules ou particules) indépendamment de la présence ou l'absence de charges. Trois différentes sortes d'interactions intermoléculaires sont responsables des forces de Van der Waals ^{54, 65} : les interactions dipôle-dipôle de Keesom ; les interactions dipôle-dipôle induit de Debye ; et les interactions dipôle induit-dipôle induit de London. Ces trois sortes d'interactions sont additives. Les interactions de Keesom sont observées lorsque deux atomes ou molécules présentent des dipôles permanents et s'auto-orientent entre elles de manière à favoriser leur attraction. Les interactions de Debye ont lieu lorsqu'une molécule dipolaire induit un dipôle sur une seconde molécule apolaire ce qui attire les deux molécules entre elles. Les interactions attractives dans les suspensions colloïdales résultent presque entièrement des interactions de London ⁵⁴. Ces interactions se manifestent entre des molécules apolaires et sont dues à la polarisation coopérative des molécules par les fluctuations de la distribution des charges autour de chaque molécule. En effet, les atomes, et les molécules peuvent être considérés comme des dipôles fluctuants. Les électrons autour des atomes ou des molécules sont en mouvement permanent, si bien qu'à n'importe quel moment, le nuage d'électrons peut être légèrement déformé. Cette déformation donne lieu à des dislocations de charges partielles et, par conséquent, à la formation de dipôles transitoires qui s'attirent entre eux (Figure I.10).

Les forces de Van der Waals entre deux molécules ou atomes sont des forces de courte portée. En revanche, dans le cas de deux particules, les atomes d'une particule interagissent avec ceux de l'autre. Ces interactions sont partiellement additives, c'est pourquoi les forces de Van der Waals deviennent des forces de plus « longue portée » dans les suspensions colloïdales ⁶⁵. L'énergie d'interaction de Van der Waals entre deux corps macroscopiques est déterminée en additionnant les attractions entre toutes les paires de molécules formées par les deux corps ⁵⁴. Dans le cas de deux particules sphériques identiques ($R_1 = R_2 = R$) séparées par une distance d telle que $d \ll R$, l'énergie d'interaction de Van der Waals est donnée par une expression simple qui ne dépend que du rayon des particules, de la distance de séparation et de la constante d'Hamaker (A) du système particule-milieu de dispersion-particule :

$$W_{vdw} = -\frac{AR}{12d} \quad 1.15$$

L'expression de la force de Van der Waals qui attire deux particules sphériques identiques entre elles est :

$$F_{vdw} = -\frac{AR}{12d^2} \quad 1.16$$

Les forces de Van der Waals sont la principale cause d'agrégation des particules dans une suspension colloïdale. Afin d'empêcher l'agrégation des particules, la présence de forces répulsives est nécessaire. A cet effet, les forces électrostatiques répulsives de double couche électrique assurent la stabilité d'une suspension colloïdale.

1.1.3.3.2 INTERACTIONS ELECTROSTATIQUES REPULSIVES

Dans la plupart des cas, lorsqu'un matériau est mis en contact avec un milieu polaire tel que l'eau, sa surface acquiert une charge électrique. Ainsi, dans une suspension colloïdale aqueuse la surface des particules développe une charge. Cette charge peut provenir soit de l'ionisation des groupes fonctionnels à l'interface des particules, soit de l'absorption d'ions à l'interface, ou bien de la dissolution et solvatation des espèces à l'interface suivie par leur dissociation en ions ^{54, 57}. La charge surfacique de la particule agit sur la distribution des ions du milieu de dispersion à proximité de celle-ci. Les ions de charge opposée à la charge surfacique (contre-ions) sont attirés vers la surface de la particule, tandis que les ions de même charge (co-ions) sont repoussés. Ainsi, une double couche électrique est formée autour des particules. La double couche électrique est appelée ainsi en raison des deux couches d'ions superposées qui la constituent. En effet, la double couche électrique est composée de la surface chargée de la particule et d'un excès de contre-ions adsorbés à la surface de celle-ci. Cependant, cette définition est

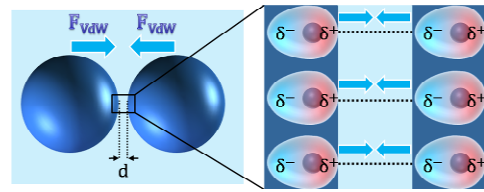


Figure 1.10 - Représentation schématisée simplifiée des forces d'attraction de Van der Waals entre deux particules non chargées. Le zoom montre les interactions de London entre les atomes des particules : Des dislocations coopératives des charges partielles des atomes engendrent des dipôles transitoires.

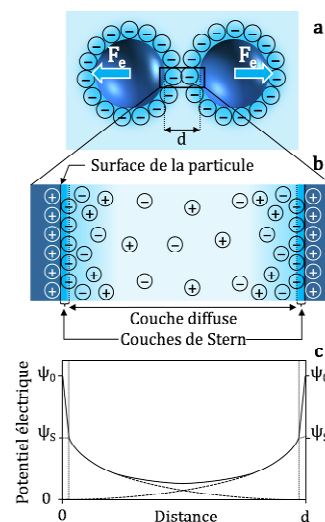


Figure 1.11 - (a) Schéma simplifié de la répulsion électrostatique entre deux particules identiques due au recouvrement de leurs doubles couches électriques. (b) Représentation schématisée des doubles couches électriques des particules selon la théorie de Stern. (c) Distribution du potentiel électrique.

quelque peu simpliste puisque la double couche électrique comprend également, au-delà de la couche de contre-ions, une distribution diffuse de contre-ions et co-ions dans le milieu de dispersion (Figure I.11b). Le modèle théorique de Stern (1924) divise la double couche électrique en deux parties : la couche de Stern et la couche diffuse (Figure I.11c). La couche de Stern est constituée des contre-ions adsorbés à la surface de la particule par des forces électrostatiques ou de Van der Waals. Cette couche est d'une épaisseur d'environ le rayon d'un contre-ion. Dans cette couche, le potentiel électrique diminue linéairement de ψ_0 (potentiel électrique à la surface de la particule) à ψ_S (potentiel de Stern). Dans la couche diffuse, le potentiel diminue de manière exponentielle de ψ_S à 0.

Lorsque deux particules identiques en taille et charge sont proches, le recouvrement de leurs couches diffuses repousse les particules (Figure I.11). L'énergie d'interaction électrostatique entre deux particules identiques ($R_1 = R_2 = R$ et $\psi_{S1} = \psi_{S2} = \psi_S$) ayant un faible potentiel électrique et espacées d'une distance d est donnée par la relation ^{54, 65} :

$$W_e = 2\pi R \varepsilon \varepsilon_0 \psi_S^2 \exp(-\kappa d) \quad 1.17$$

Où ε est la constante diélectrique du milieu de dispersion ($\varepsilon = 78$ dans le cas de l'eau) et ε_0 est la permittivité de vide ($\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^4 \cdot \text{A}^2$). κ^{-1} est l'épaisseur de la double couche électrique connue sous le nom de longueur de Debye :

$$\kappa = \left(\frac{2e^2 N_A c z^2}{\varepsilon \varepsilon_0 k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 1.18$$

Où e est la charge de l'électron, N_A est la constante d'Avogadro, c est la concentration d'électrolyte, z est le nombre de charge des ions et k_B est la constante de Boltzmann. Une seconde approximation de cette expression est la suivante :

$$W_e = \frac{32\pi R \varepsilon \varepsilon_0 (k_B T)^2 \Gamma^2 \exp(-\kappa d)}{e^2 z^2} \quad 1.19$$

Où

$$\Gamma = \frac{\exp\left(\frac{ze\psi_S}{2k_B T}\right) - 1}{\exp\left(\frac{ze\psi_S}{2k_B T}\right) + 1} \quad 1.20$$

Ces expressions sont valables lorsque le recouvrement des doubles couches électriques est faible ($[-\kappa d] \ll 1$). A partir de la relation I.17, la force de répulsion de double couche électrique s'écrit ⁶⁵ :

$$F_e = 2\pi R \varepsilon \varepsilon_0 \kappa \psi_S^2 e^{-\kappa d} \quad 1.21$$

Cette force est d'autant plus importante que le potentiel électrique à la surface des particules est grand.

I.1.3.3.3 THEORIE DE DERJAGUIN-LANDAU-VERWEY-OVERBEEK (DLVO)

La théorie de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) décrit la stabilité des suspensions colloïdales en termes de l'énergie totale d'interaction entre les particules en fonction de la distance inter-particule (d)^{54, 65, 68}. L'énergie totale d'interaction (aussi appelé potentiel DLVO) entre deux particules est estimée en additionnant l'énergie de recouvrement des doubles couches électriques et l'énergie de Van der Waals :

$$W = W_e + W_{vdW} \quad I.22$$

Soit d'après les relations I.15 et I.19, pour des sphères identiques ($R_1 = R_2 = R$ et $\psi_1 = \psi_2 = \psi_s$) espacées d'une distance d tel que le recouvrement des doubles couches électriques reste faible ($[-\kappa d] \ll 1$) :

$$W = \frac{32\pi R \epsilon \epsilon_0 (k_B T)^2 \Gamma^2 \exp(-\kappa d)}{e^2 z^2} - \frac{AR}{12d} \quad I.23$$

L'énergie de répulsion de double couche électrique croît exponentiellement lorsque la distance inter-particule diminue, tandis que l'énergie attractive de Van der Waals décroît comme l'inverse de la distance inter-particule. La Figure I.12 montre les courbes d'énergie d'interaction entre deux particules sphériques d'or de 100 nm de diamètre dans l'eau. Le potentiel DLVO montre un minimum pour des très faibles distances inter-particule. Ce minimum dérive des forces de Van der Waals. Pour des distances intermédiaires on observe la présence d'un maximum d'énergie potentielle qui est dû à la double couche électrique. Cette barrière de potentiel est un paramètre important puisque c'est elle qui régit la stabilité de la suspension. Si la hauteur du maximum d'énergie potentielle est plus importante que $k_B T$, le mouvement brownien ne permet pas le franchissement de cette barrière de potentiel et le système colloïdal est stable⁵⁴. Dans le cas contraire, les particules coagulent. A des distances inter-particule relativement grandes, un second minimum est parfois observé (Figure I.12). Si la profondeur de ce minimum dépasse $k_B T$, les particules flocculent de manière facilement réversible⁵⁴.

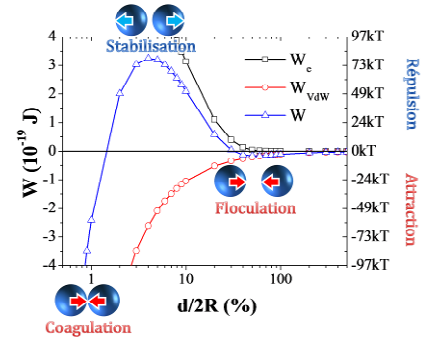


Figure I.12 - Courbes des énergies d'interaction entre deux sphères d'or de 100 nm de diamètre dans l'eau en fonction du rapport de la distance interparticulaire sur le diamètre des sphères : $\psi_s = 75$ mV ; $c = 1$ mmol/L ; $z = 1$; $A_{Au-eau-Au} = 2.5 \cdot 10^{-19}$ J. La courbe d'énergie d'interaction totale est obtenue en additionnant la courbe d'attraction de Van der Waals et la courbe de répulsion de double couche électrique.

I.1.3.3.4 CONCENTRATION CRITIQUE DE COAGULATION

La coagulation des suspensions colloïdales est fortement dépendante de la concentration en électrolyte. La valeur de la concentration critique de coagulation est un paramètre utile pour déterminer la stabilité d'un système colloïdal. Cette concentration correspond à la concentration d'électrolyte pour laquelle l'énergie du maximum d'énergie potentielle est nulle ($W = 0$ et $dW/dd = 0$), soit :

$$W = \frac{32\pi R \epsilon \epsilon_0 (k_B T)^2 \Gamma^2 \exp(-\kappa d)}{e^2 z^2} - \frac{AR}{12d} = 0 \quad I.24$$

$$\frac{dW}{dd} = -\kappa W_e - \frac{W_{vdW}}{d} = 0 \quad I.25$$

D'après l'équation I.25, la relation $dW/dd = 0$ est vérifiée pour $\kappa^{-1} = d$. Ainsi l'équation I.24 devient :

$$W = \frac{32\pi R \epsilon \epsilon_0 (k_B T)^2 \Gamma^2 \exp(-1)}{e^2 z^2} - \frac{AR\kappa}{12} = 0 \quad I.26$$

Et :

$$\kappa_{coagulation} = \frac{443.8\epsilon\epsilon_0(k_B T)^2 \Gamma^2}{Ae^2 z^2} \quad \text{I.27}$$

En comparant cette relation avec l'équation I.18, on obtient finalement l'expression de la concentration critique de coagulation (*c.c.c.*)⁵⁴:

$$c.c.c. = \frac{9.85 \cdot 10^4 (\epsilon\epsilon_0)^3 (k_B T)^5 \Gamma^4}{N_A A^2 e^6 z^6} \quad \text{I.28}$$

Dans le cas d'une suspension aqueuse de particules d'or avec $z = 1$ et $\psi_s = 75$ mV, *c.c.c.* ≈ 10 mmol/L. Si la concentration en électrolyte est supérieure à cette concentration, la suspension est instable et il y aura coagulation.

I.1.3.4 FORCES DE CAPILLARITE

A la surface d'une suspension colloïdale, les particules sont soumises à des forces de capillarité de très grande portée. Ces forces se produisent à l'interface triple entre la particule solide, le milieu de dispersion liquide et le milieu environnant gazeux, qui est généralement l'air. Les forces de capillarité résultent de la déformation de la surface du liquide (initialement plane) par une particule. En effet, comme nous le verrons dans la section II.1.2, lorsqu'une surface est déformée, l'énergie de surface augmente. Dans le but de diminuer cette énergie, la tension superficielle du liquide s'oppose à la déformation de la surface sous la forme d'une force appelée « force de capillarité ». Les forces de capillarité sont responsables d'interactions fortes entre les particules. On distingue deux catégories de forces de capillarité ; les forces de capillarité normales et les forces de capillarité latérales. Ces deux grandes catégories de forces de capillarité sont schématisées dans la Figure I.13 et seront décrites dans les sous-sections suivantes.

I.1.3.4.1 FORCES DE CAPILLARITE NORMALES

Les forces de capillarité normales sont observées lorsqu'un pont capillaire (liquide ou gazeux) se forme par condensation ou par cavitation entre deux corps (deux particules, ou bien une particule et une surface plane)^{65, 69}. Le nom de ces forces vient du fait qu'elles sont dirigées normalement par rapport au plan défini par la ligne de contact triple solide-liquide-vapeur qui décrit un cercle autour de chaque particule (Figure I.13 a et b). Les forces de capillarité normales peuvent être attractives (Figure I.13a) ou répulsives (Figure I.13b) selon le sens de l'incurvation du pont capillaire. L'incurvation du pont capillaire indique une différence de pression de part et d'autre de l'interface liquide-gaz appelée pression de Laplace (cf. section II.3.2). Le signe de la différence de pression est déterminé par le sens de l'incurvation. Si le pont capillaire est concave (par exemple lorsque les deux particules sont hydrophiles), la pression à l'intérieur du ménisque est inférieure à la pression extérieure et la différence de pression à travers l'interface incurvée est négative. De plus, la tension superficielle du liquide s'oppose à la déformation de l'interface incurvée en attirant les deux particules entre elles. En revanche lorsque le pont capillaire est convexe (dans le cas de deux particules hydrophobes, par exemple), la différence de pression est positive à travers l'interface incurvée et la tension superficielle minimise la déformation de l'interface en repoussant les particules entre elles. Les forces de capillarité normales attractives donnent lieu à la formation d'agrégats de particules, elles sont également responsables de la forte attraction entre les particules et une surface plane telle qu'un substrat.

I.1.3.4.2 FORCES DE CAPILLARITE LATERALES

Lorsque deux particules similaires flottent sur la surface d'un liquide en déformant la surface, elles s'attirent. Un phénomène similaire est observé lorsque deux particules sont partiellement immergées par un film liquide. La superposition des déformations interfaciales (ménisques) créées par les particules sur la surface liquide suscite des interactions fortes entre celles-ci. Plus ces déformations sont grandes, plus fortes sont les forces de capillarité latérales entre elles. Les forces de capillarité latérales sont appelées ainsi car elles sont parallèles au plan de la ligne de contact sur la surface de chaque particule. Les forces de capillarité attirent (ou repoussent dans certains cas) les particules entre elles de manière à abaisser l'énergie potentielle gravitationnelle des deux particules⁶⁹⁻⁷¹ et minimiser la déformation de la surface liquide. Les forces de capillarité latérales peuvent être de deux sortes : Des forces de flottaison ou des forces d'immersion.

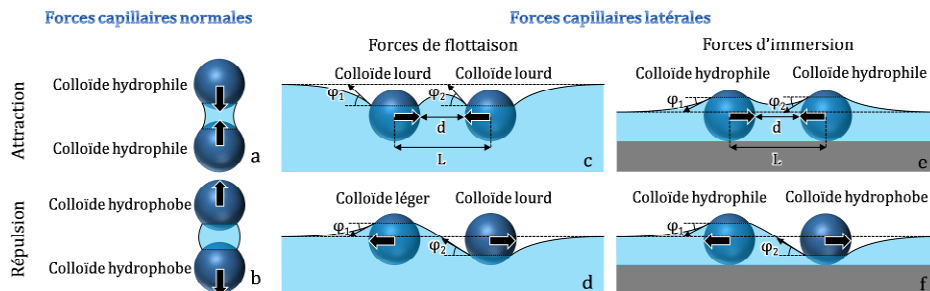


Figure I.13 – Les différents types de forces de capillarité. (a et b) Les forces de capillarité normales donnent lieu à des interactions particule-particule. Ces interactions peuvent être soit attractives, soit répulsives selon la nature des particules et la forme du pont capillaire. Les forces latérales sont de deux sortes : les forces de flottaison (c et d) et les forces d'immersion (e et f). Les forces de capillarité latérales peuvent être attractives ou répulsives selon la nature des deux particules qui détermine le signe des angles des pentes des ménisques créés par les particules (φ_1 et φ_2). Pour des particules de même nature (φ_1 et φ_2 de même signe), les forces de capillarité latérales sont attractives, pour des particules de nature différente (φ_1 et φ_2 de signe différent), elles sont répulsives.

FORCES DE CAPILLARITE DE FLOTTAISON

Un colloïde flottant sur la surface d'un liquide tend à déformer la surface avec la force de son poids. En réaction à cette force, en plus de la poussée d'Archimède, la tension superficielle du liquide oppose une force dite « force de capillarité de flottaison »^{30, 69-72}. Lorsque la masse volumique du colloïde est supérieure à celle du milieu de dispersion, le colloïde est considéré comme « lourd » et déforme la surface liquide en formant un ménisque concave (Figure I.14a). Un colloïde dit « léger » a une masse volumique inférieure à celle du milieu liquide et induit un ménisque convexe sur la surface liquide (Figure I.14b). Lorsque deux colloïdes identiques (deux particules lourdes ou deux particules légères) de rayon $R_1 = R_2 = R$ espacés d'une distance d flottent sur la surface d'un liquide, les forces de capillarité de flottaison rapprochent les deux colloïdes afin de minimiser la déformation de la surface liquide (Figure I.13c). Les forces de flottaison disparaissent lorsque les effets de la gravité sont trop faibles pour déformer de manière significative la surface liquide. Pour des

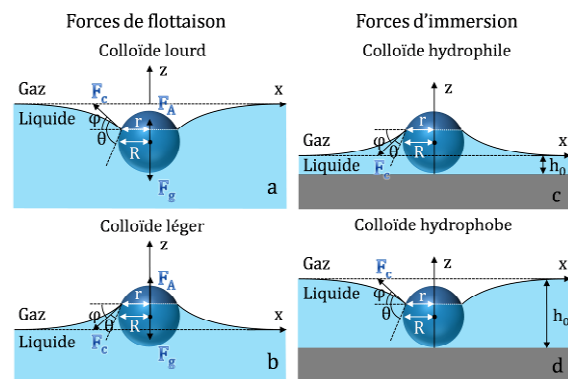


Figure I.14 – Déformation de la surface liquide par les forces de capillarité de flottaison ou d'immersion en fonction de la nature des particules. R est le rayon de la particule et r est le rayon du cercle défini par la ligne de contact. φ est l'angle de la pente du ménisque créée par la particule et θ est l'angle de contact. (a et b) L'origine des forces de capillarité de flottaison est le poids de la particule (F_g) (et la poussée d'Archimède (F_A)). (c et d) Les forces de capillarité d'immersion dérivent des propriétés de mouillage de la particule. h_0 est l'épaisseur de film liquide loin de la particule.

particules trop petites et légères l'énergie d'interaction due aux forces de flottaison devient négligeable par rapport à l'énergie thermique ^{70,71}.

FORCES DE CAPILLARITE D'IMMERSION

Lorsqu'un colloïde est partiellement immergé dans un film mince de liquide d'épaisseur inférieure au diamètre du colloïde, la surface liquide est déformée par les propriétés de mouillage de la particule. La déformation de la surface du film liquide est régie par l'angle de contact et la position de la ligne de contact sur la surface du colloïde. Ainsi, un colloïde hydrophile forme un ménisque convexe (Figure I.14c) tandis qu'un colloïde hydrophobe crée un ménisque concave (Figure I.14d). De manière similaire au cas des forces de capillarité de flottaison, deux colloïdes identiques partiellement immergés seront rapprochés entre eux par les forces de capillarité d'immersion qui minimisent ainsi la déformation de la surface ^{30,69-71,73}. Les forces de capillarité d'immersion permettent l'auto-assemblage de colloïdes sur un substrat solide pour former des réseaux 2D de particules (cf. section I.2.1.1.2).

EXPRESSION DES FORCES DE CAPILLARITE LATERALES

La détermination d'une expression théorique des forces de capillarité latérales est le fruit des travaux de Kralchevsky et coll. ⁶⁹⁻⁷³ (cf. Annexe A). D'une manière générale pour des particules de tailles inégales (R_1 et R_2) en immersion ou en flottaison, la relation de la force de capillarité latérale qui s'exerce entre les particules s'écrit :

$$F \approx -2\pi\gamma Q_1 Q_2 q K_1(qL) \quad \text{I.29}$$

Dans cette expression, les paramètres $Q_i = r_i \sin \varphi_i$ (avec $i = 1$ ou 2) sont appelées les « charges capillaires » et caractérisent l'aptitude des particules à déformer la surface liquide. r_i est le rayon du cercle défini par la ligne de contact autour de la particule i et φ_i est l'angle de la pente du ménisque créé par la particule. K_1 est la fonction de Bessel modifiée de seconde espèce et d'ordre un, q^{-1} est la longueur capillaire (cf. section II.3.2) et L est la distance entre les centres des deux particules. La forme asymptotique de l'équation I.29 lorsque la distance centre-à-centre entre les particules est beaucoup plus grande que les rayons des lignes de contact autour des particules et beaucoup plus petite que la longueur capillaire ($r_i \ll L \ll q^{-1}$) est :

$$F = -\frac{2\pi\gamma Q_1 Q_2}{L} \quad \text{I.30}$$

Les deux types de forces de capillarité (forces de flottaison et forces d'immersion) présentent une dépendance similaire vis-à-vis de la distance centre-à-centre L . Cependant leur comportement en fonction du rayon des particules et de la tension superficielle du liquide diffère beaucoup. Cette dissemblance est due aux origines physiques des charges capillaires des deux types de forces qui sont très différentes. Dans le cas de deux particules identiques ($R_1 = R_2 = R$) :

$$F_{flott} \propto \frac{R^6}{\gamma} K_1(qL) \quad \text{I.31}$$

$$F_{imm} \propto \gamma R^2 K_1(qL) \quad \text{I.32}$$

De ces expressions, il en découle que la force de capillarité de flottaison diminue avec la tension de surface alors que la force de capillarité d'immersion augmente avec celle-ci. On remarque également que la force de capillarité de flottaison décroît plus rapidement lorsque le rayon des particules diminue par rapport à la force de capillarité d'immersion.

ATTRACTION OU REPULSION ?

Les forces de capillarité de flottaison et d'immersion qui s'exercent sur deux colloïdes peuvent être attractives ou répulsives. Le caractère attractif ($F < 0$) ou répulsif ($F > 0$) des forces de capillarité est déterminé par le signe des angles des pentes des ménisques formés par les colloïdes. En effet, d'après la relation I.30, les forces de capillarité sont attractives lorsque que $\sin\varphi_1 \cdot \sin\varphi_2 > 0$, c'est-à-dire lorsque φ_1 et φ_2 sont de même signe. En revanche, lorsque $\sin\varphi_1 \cdot \sin\varphi_2 < 0$ (φ_1 et φ_2 sont de signe différent) les forces de capillarité sont répulsives. Par simple convention, le signe des angles des pentes des ménisques est choisi positif pour un ménisque convexe et négatif pour un ménisque concave. L'incurvation des ménisques est déterminée par la nature des particules. Ainsi deux colloïdes en flottaison ou en immersion partielle ne s'attirent que si tous deux déforment de manière similaire la surface liquide comme le montre la Figure I.13c-f^{30, 69-71}.

I.1.3.5 COMPARAISON DES FORCES DANS LES SUSPENSIONS COLLOÏDALES

	Type de force	Origine physique	Expression de la force	Expression de l'énergie
Interactions entre deux particules identiques	Forces électrostatiques de double couche électrique <i>répulsive</i>	Surfaces chargées par ionisation, adsorption d'ions ou dissolution d'ions	$F_e = 2\pi R \epsilon \epsilon_0 \kappa \psi_s^2 e^{-\kappa d}$	$W_e = 2\pi R \epsilon \epsilon_0 \psi_s^2 \exp(-\kappa d)$
	Forces de Van der Waals <i>attractive</i>	Interactions dipôle-dipôle, dipôle-dipôle induit ou dipôle induit-dipôle induit	$F_{vdW} = -\frac{AR}{12d^2}$	$W_{vdW} = -\frac{AR}{12d}$
	Forces de flottaison <i>attractive ou répulsive</i>	Compétition entre le poids, la poussée d'Archimède et la tension superficielle	$F_{float} \approx \gamma q^5 R^6 K_1(qL)$	$W_{float} \approx \gamma q^4 R^6 K_0(qL)$
	Forces d'immersion <i>attractive ou répulsive</i>	Tension superficielle	$F_{imm} \approx \gamma q R^2 K_1(qL)$	$W_{imm} \approx \gamma R^2 K_0(qL)$
Forces agissant sur une particule	Mouvement Brownien <i>directions aléatoires</i>	Collisions dues à l'agitation thermique des molécules	$F_B \approx \frac{k_B T}{dx}$	$W_B \approx k_B T$
	Force de gravité <i>verticalement vers le bas</i>	Omniprésente sur terre	$F_g = \frac{4}{3} \pi R^3 \rho_p g$	$W_g = \frac{4}{3} \pi R^3 \rho_p g \cdot dz$
	Poussée d'Archimède <i>verticalement vers le haut</i>	Phénomène hydrostatique	$F_A = \frac{4}{3} \pi R^3 \Delta \rho g$	$W_A = \frac{4}{3} \pi R^3 \rho_g \cdot dz$
	Force hydrodynamique d'entraînement <i>dans la direction du flux</i>	Friction visqueuse d'un fluide	$F_d = 6\pi \mu R v_p$	$W_d = 6\pi \mu R v_p \cdot dx$

Tableau I.4 - Tableau récapitulatif des principales forces auxquelles sont soumis les colloïdes en suspension. Dans les différentes expressions simplifiées, R est le rayon des particules, d est la distance bord-à-bord entre les particules et L est la distance centre-à-centre entre les particules. ρ_p est la masse volumique des particules et $\Delta\rho$ est la différence de masse volumique entre les particules et le milieu de dispersion. μ est la viscosité dynamique du milieu de dispersion et v_p est la vitesse d'une particule. dx et dz sont des éléments de longueur.

Au cours des sections précédentes nous avons abordé les principales forces qui régissent les phénomènes physiques des suspensions colloïdales. Afin de comparer ces forces, elles ont été répertoriées dans le Tableau I.4. Deux catégories sont mises en évidence : des interactions particule-particule telles que les forces de Van der Waals, et des forces agissant sur des particules individuelles telles que la force de gravité. La Figure I.15 compare les amplitudes de toutes ces forces (Figure I.15a) et celles des énergies d'interaction particule-particule (Figure I.15b) en fonction du rayon des particules (R) et de n , le rapport distance inter-particule sur diamètre des particules ($n = d/2R$).

Lorsque n est proche de zéro, les interactions particule-particule sont dominées par les forces de Van der Waals qui tendent vers l'infini. L'amplitude de ces forces diminue avec l'augmentation de R et n . Pour $n = 1$, l'énergie des forces de Van der Waals vaut $2.5 \cdot k_B T$, ce qui veut dire que les forces de Van der Waals prévalent encore sur l'agitation thermique.

Lorsque l'espacement est nul, les forces électrostatiques surpassent le mouvement Brownien et sont d'autant plus fortes que le rayon des particules est grand. Cependant, la tendance de ces forces se dégrade très rapidement avec le rapport $d/2R$; Pour une valeur de ce rapport de 1, les forces électrostatiques ne prédominent sur l'agitation thermique que dans une gamme étroite de rayon de particules comprise entre environ 1 nm et 20 nm (Figure I.15b). Pour $n = 1000$, ces forces disparaissent complètement.

Les forces de capillarité de flottaison s'estompent rapidement quand la taille des particules diminue. Elles deviennent négligeables par rapport au mouvement Brownien pour $R < 9 \mu\text{m}$ (Figure I.15b). Lorsque les particules se touchent, les forces répulsives de double couche électrique surpassent les forces de flottaison pour $R < 90 \mu\text{m}$. Ainsi, les forces de flottaison ne sont importantes que pour des grandes tailles de colloïdes. En revanche, les forces de capillarité d'immersion sont très fortes et prédominent sur toutes les autres forces même pour $R \approx 1 \text{ nm}$ (excepté à très faible rapport $d/2R$ où se sont les forces de Van der Waals qui l'emportent). Les forces de capillarité de flottaison et d'immersion ont le même comportement vis-à-vis de la distance inter-particule et sont seulement modérément affectées par le rapport $d/2R$. En effet, pour une distance inter-particule égale à 1000 fois le diamètre des particules, les forces d'immersion sont toujours prédominantes pour des rayons de particule relativement grands ($R < 3 \mu\text{m}$), limite au-delà de laquelle la force de gravité prend le dessus (Figure I.15a).

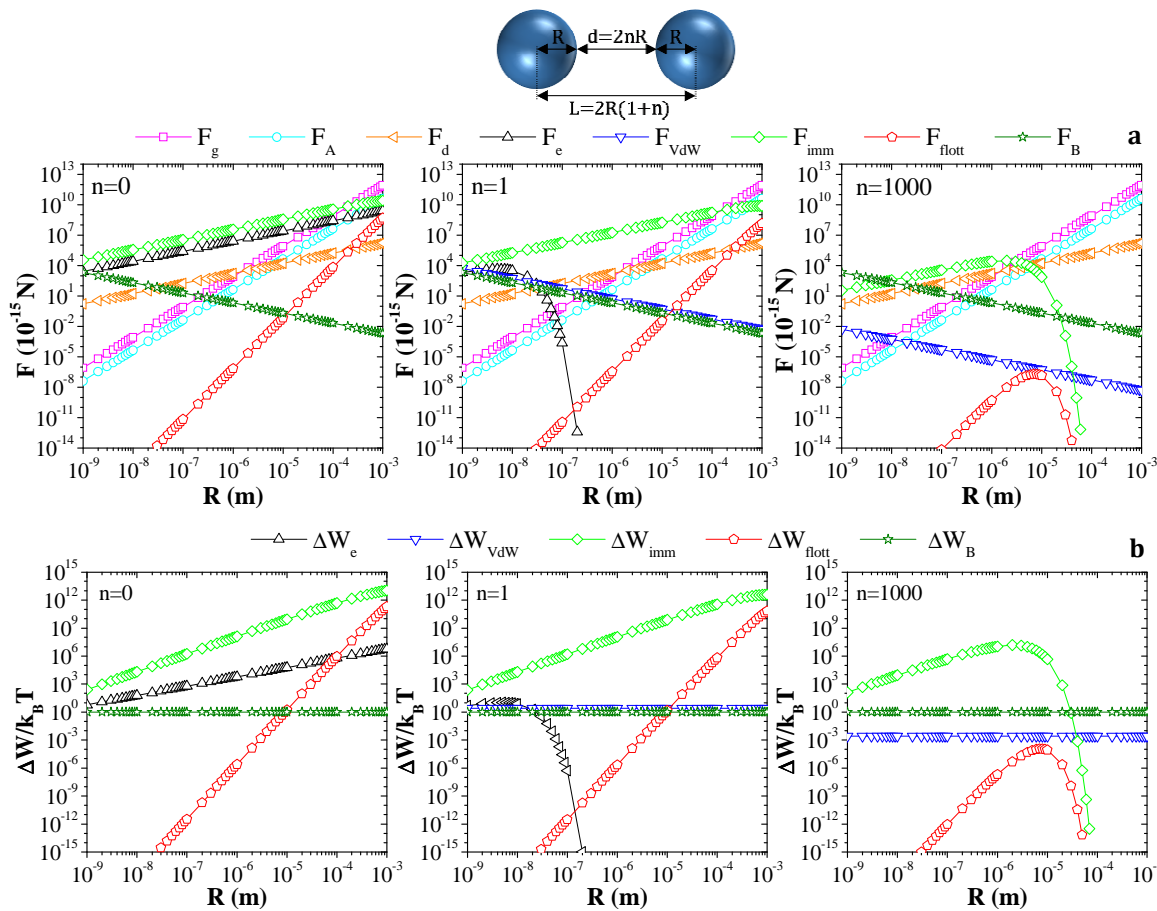


Figure I.15 - Comparaison des forces (a) et énergies d'interaction (b) s'exerçant sur un colloïde d'or ou entre deux colloïdes d'or identiques en fonction du rayon des particules et de trois espacements différents ($d = 0$, $d = 2R$ et $d = 2000R$). Les forces de Van der Waals tendent vers l'infini lorsque l'espacement entre particules est très faible c'est pourquoi elles ne sont pas représentées sur les graphiques correspondant à $n = 0$. Paramètres de calcul : $\gamma_{eau} = 72 \text{ mN/m}$, $\Delta\rho_{eau-air} = 10^3 \text{ kg/m}^3$, $\mu_{eau} = 0.896 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, $\epsilon_{eau} = 78$, $\rho_{Au} = 19.3 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$, $v_p = 100 \mu\text{m/s}$, $\psi_s = 75 \text{ mV}$, $C_{electrolyte} = 1 \text{ mmol/L}$, $z = 1$, $A_{Au-eau-Au} = 2.5 \cdot 10^{-19} \text{ J}$, $T = 298\text{K}$.

La force hydrodynamique d'entraînement ne sera abordée dans le détail que dans le Chapitre II. Cependant, il est important de comparer son amplitude à celles des autres forces agissant sur les colloïdes en suspension. Lorsque n est petit, la force d'entraînement hydrodynamique, calculée pour une vitesse des particules de $100 \mu\text{m/s}$, est dominée par de nombreuses forces. Cependant, pour n élevé ($d/2R > 1000$) la force électrostatique de double couche électrique disparaît entièrement et la force d'immersion perd de sa puissance. Dans ces conditions, la force d'entraînement peut prévaloir dans une fenêtre de rayon relativement large comprise entre 30 nm et $1.5 \mu\text{m}$.

Au vu de ces observations, il semble que les forces de capillarité d'immersion soient suffisamment fortes pour surpasser la majorité des forces colloïdales dans des gammes de taille de particule et de rapport distance inter-particule sur diamètre très larges. Encore faut-il que les colloïdes se trouvent partiellement immergés dans un film liquide pour pouvoir bénéficier des forces d'immersion. Lorsque les particules ne se trouvent pas à la surface ou sont beaucoup trop éloignées, la force d'entraînement hydrodynamique semble être une bonne alternative au contrôle du mouvement colloïdal dans une certaine gamme de taille des particules.

I.2 ÉTAT DE L'ART DES TECHNIQUES D'ASSEMBLAGE DE COLLOÏDES

Comme nous l'avons vu dans la section I.1.3, les systèmes colloïdaux sont gouvernés par quatre forces principales : Les forces de Van der Waals, les forces électrostatiques, les forces de capillarité et les forces hydrodynamiques. De nombreux travaux de recherche ont été dédiés au contrôle d'une ou plusieurs de ces forces afin d'assembler des colloïdes dans trois buts différents : fabriquer des réseaux organisés de colloïdes 2D ou 3D ; fabriquer des structures colloïdales de géométrie définie ; guider de manière précise le positionnement d'objets colloïdaux. Dans cette section, nous exposerons brièvement les principales techniques d'assemblage de colloïdes de la littérature et nous nous attarderons plus particulièrement sur la technique d'assemblage par forces de capillarité. A la fin de ce chapitre un tableau récapitulatif des différentes techniques d'assemblage sera présenté (Figure I.32).

I.2.1 AUTO-ASSEMBLAGE DE RESEAUX COLLOÏDAUX

I.2.1.1 FABRICATION DE RESEAUX 2D DE COLLOÏDES SPHERIQUES

Les sphères colloïdales monodispersées peuvent s'auto-assembler sur un substrat afin de former des réseaux organisés à deux dimensions (réseau monocouche). Les trois méthodes principales qui sont employées sont l'assemblage par électrophorèse, l'assemblage par forces de capillarité de flottaison et l'assemblage par forces de capillarité d'immersion.

I.2.1.1.1 AUTO-ASSEMBLAGE PAR DEPOT ELECTROPHORETIQUE

La méthode de dépôt électrophorétique est basée sur la migration de particules chargées lorsqu'elles sont soumises à un champ électrique (continu ou alternatif). Dans une expérience type, une suspension colloïdale est confinée entre deux électrodes parallèles telles que deux lamelles de verre recouvertes d'une fine couche conductrice d'ITO (oxyde d'indium-étain) (Figure I.16). Dans un premier temps, en présence d'un champ électrique suffisamment élevé, un dépôt aléatoire de particules se crée sur l'anode. Puis les particules s'agrègent entre elles en formant un réseau hexagonal 2D. Les interactions inter-particules attractives de longue portée qui permettent l'agregation des particules sont attribuées à des flux de fluide électrodynamiques induits par des distortions du champ électrique⁸. L'état d'ordre des réseaux de colloïdes obtenus par cette technique est contrôlé en ajustant l'amplitude ou la fréquence du champ électrique (Figure I.16a-d). Dans la littérature, cette technique a été employée pour assembler des colloïdes micrométriques de polystyrène ou de silice^{8,74,75}, mais également des colloïdes nanométriques d'or⁷⁶.

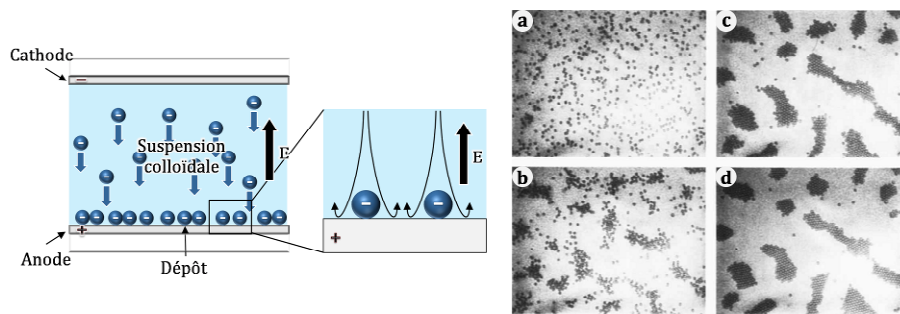


Figure I.16 – Schéma du principe du dépôt électrophorétique. (a-d) Formation de réseaux cristallins de sphères de polystyrène carboxylées de 2 µm de diamètre (Yeh et al. ⁸). L'état d'ordre augmente au fur et à mesure que la tension crête-à-crête est augmentée de 0 V (a) à 1.5 V(d) pour un champ électrique alternatif d'1 Hz.

I.2.1.1.2 AUTO-ASSEMBLAGE PAR FORCES DE CAPILLARITE D'IMMERSION

Les groupes de Kralchevsky et Nagayama ^{19, 26, 30, 31, 70, 71, 77-82} ont abondamment exploré la technique d'auto-assemblage par forces de capillarité d'immersion. La technique originale que nous appellerons « dépôt horizontal par évaporation », consistait comme son nom l'indique, à évaporer un film fin de suspension colloïdale, de manière à induire des forces de capillarité latérales attractives et ainsi former un réseau hexagonal 2D de colloïdes ^{30, 31, 78, 79, 81}. Trois variantes principales de cette technique ont été développées par la suite dans le but d'améliorer le contrôle de l'assemblage : la technique de dépôt par évaporation d'un bain ^{12, 83-86}, la technique de dépôt par retrait vertical du substrat immergé ^{19, 26, 87-89} et la technique de dépôt horizontal par retrait forcé de la ligne de contact ^{3, 90}.

DEPOT HORIZONTAL PAR EVAPORATION D'UN FILM

Le principe de cette méthode consiste à déposer une suspension colloïdale sur un substrat hydrophile, tel que le verre, afin de créer un film fin de liquide. Ensuite, l'auto-assemblage des particules a lieu pendant l'évaporation lente du solvant. Le mécanisme de cette technique s'effectue en deux étapes ^{30, 31} qui sont décrites dans la Figure I.17a : La première étape débute lorsque les colloïdes – qui se retrouvent partiellement immergés dans le film de liquide – sont attirés entre eux par les forces de capillarité d'immersion et initient la formation d'un réseau. Pendant la seconde étape, le réseau déjà formé accentue l'évaporation du solvant dans cette région. Un flux de convection dirigé vers la ligne de contact est alors créé. Celui-ci entraîne les particules dans la même direction, ce qui perpétue le mécanisme d'auto-assemblage. (Figure I.17b). Cette technique permet également de fabriquer des réseaux 3D de colloïdes (multicouches) en contrôlant la forme de la surface du film liquide et le taux d'évaporation ³⁰.

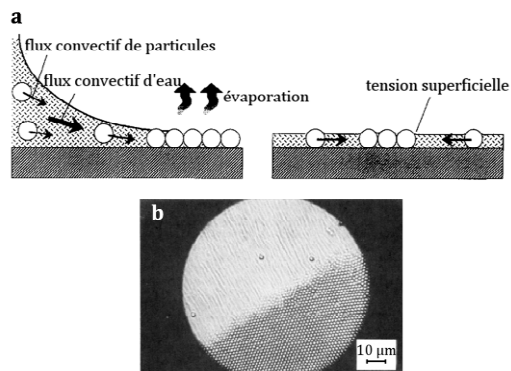


Figure I.17 – (a) Mécanisme de l'auto-assemblage 2D de colloïdes en deux étapes. 1- Un flux convectif d'eau transporte les particules vers la limite du réseau de colloïdes, où l'eau s'évapore. 2- Lorsque les particules sont partiellement immergées dans un film fin de liquide, les forces de capillarité latérales d'immersion attirent les particules entre elles (Nagayama ¹⁹). (b) Photographie du procédé d'auto-assemblage de sphères de latex de 1.70 µm de diamètre (Denkov et al. ^{30, 31}).

Micheletto et ses collaborateurs ⁶ ont utilisé la méthode de Nagayama pour fabriquer des réseaux organisés 2D de particules de latex de tailles aussi petites que 42 nm. Le système expérimental utilisé par Micheletto est très simple, il consiste à évaporer une suspension de particules sur un substrat en verre qui est fixé sur une cellule Peltier dans le but de réduire les gradients thermiques dans l'espace. Le système d'évaporation est placé dans une boîte afin de le préserver du flux d'air extérieur et la boîte est légèrement

inclinée pour favoriser l'évaporation par le haut du substrat (Figure I.18a). Le système d'évaporation de Micheletto a été repris par Rakers et al.⁹¹ pour étudier l'influence de la vitesse d'évaporation sur le taux d'organisation des particules de latex. Ainsi, Rakers a démontré qu'il est possible d'obtenir une monocouche de particules de latex d'un degré d'organisation élevé en diminuant la vitesse d'évaporation de l'eau.

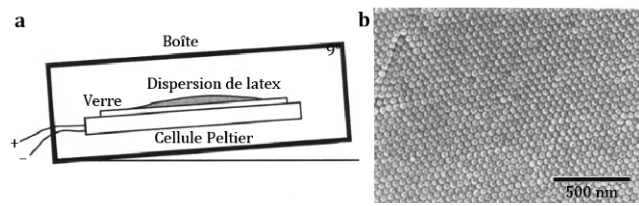


Figure I.18 – (a) Dispositif d'assemblage 2D de colloïdes employé par Micheletto et coll.⁶ (b) Image MEB (microscopie électronique à balayage) d'un assemblage de sphères de polystyrène de 42 nm de diamètre avec le dispositif décrit en (a).

DEPOT PAR EVAPORATION D'UN BAIN

Cette variante de l'auto-assemblage par évaporation consiste à immerger de manière inclinée un substrat dans un bain de suspension colloïdale et à évaporer le solvant du bain. Le principe du dépôt par évaporation d'un bain est illustré dans la Figure I.19. L'avantage principal de cette méthode est sa contrôlabilité par rapport à la technique classique de dépôt par évaporation d'un film. En effet, l'épaisseur des cristaux colloïdaux peut être contrôlée en modifiant l'angle d'inclinaison du substrat et en adaptant le taux d'évaporation du bain⁸³. La température du bain et la tension superficielle du solvant représentent des paramètres d'assemblage additionnels¹². Avec cette technique, le groupe de Jiang a fabriqué des réseaux opalins 3D ayant un nombre contrôlé de couches selon la direction [111] à partir de suspensions de nanoparticules de silice dans de l'éthanol⁸⁴. Dans une autre étude⁸⁵, Jiang et al. ont réalisé des cristaux colloïdaux multicouches par dépôts consécutifs de colloïdes de tailles différentes (200-500 nm). Le groupe de recherche de Masuda⁸⁶ a observé la formation de motifs (bandes horizontales) de dépôts colloïdaux cristallins lorsque l'évaporation de la suspension colloïdale induit un phénomène de broutage de la ligne de contact (cf. section II.3.3.3).

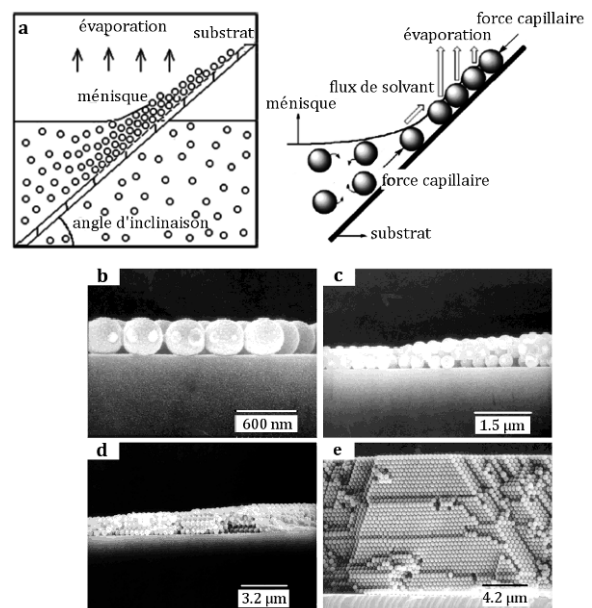


Figure I.19 – (a) Principe de la technique de dépôt incliné par évaporation d'un bain. (b-e) Images de microscopie électronique à balayage de cristaux colloïdaux en forme d'escalier. (b) une couche. (c) 2-3 couches. (d) 4-7 couches. (e) une trentaine de couches. (Cong et coll.)¹²

DEPOT PAR RETRAIT VERTICAL D'UN SUBSTRAT IMMERGE

Dimitrov et Nagayama ont imaginé une technique de fabrication de réseaux 2D de colloïdes dans laquelle la croissance du réseau est assistée mécaniquement^{19, 26}. Dans leur approche, un substrat positionné verticalement est retiré lentement du bain de suspension colloïdale dans lequel il est immergé (Figure I.20a). L'évaporation à la ligne de contact crée un flux convectif d'eau qui entraîne les particules vers elle, où elles initient la formation d'un réseau (Figure I.20b). Puis, les forces de capillarité d'immersion attirent les particules entre elles pour former un réseau hexagonal. La vitesse de retrait du substrat est contrôlée de manière précise à l'aide d'un moteur de façon à ce qu'elle soit constante et équivalente à la vitesse de croissance du réseau. De cette manière, le réseau de colloïdes est continu (Figure I.20c). Cette technique présente l'avantage de travailler à concentration de colloïdes constante dans le bain, contrairement à la méthode de dépôt par évaporation d'un bain. De plus, l'épaisseur du réseau peut être régulée en ajustant

la concentration des particules ou la vitesse de retrait⁸⁷. Ainsi, de grands domaines opalins (de l'ordre du centimètre) de grande uniformité et haute qualité sont obtenus avec cette technique de dépôt^{26, 87-89}.

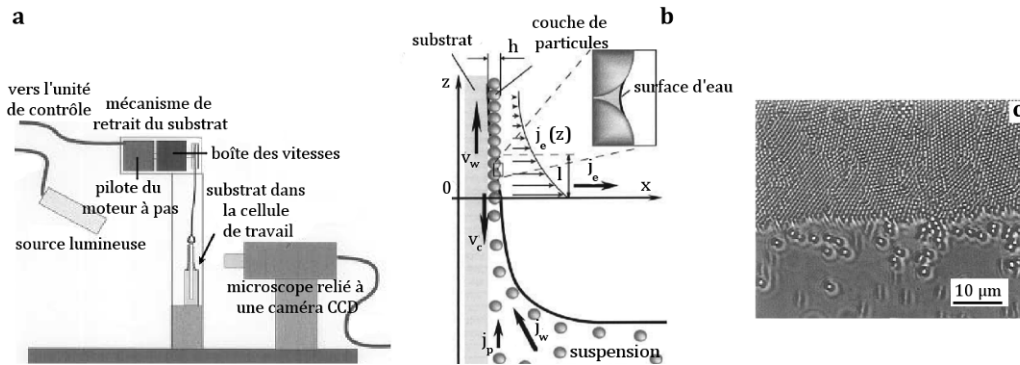


Figure 1.20 - (a) Schéma du dispositif de dépôt par retrait vertical d'un substrat immergé. (b) Schéma des flux d'eau et de particules au voisinage d'un réseau monocouche de particules. v_w est la vitesse de retrait du substrat et v_c est le taux de croissance du réseau de colloïdes. j_w est le flux d'eau, j_p est le flux de particules et j_e est le flux d'évaporation. h est l'épaisseur du réseau. (c) Photographie optique du procédé de croissance d'un réseau de sphères de polystyrène de 814 nm en diamètre. (Dimitrov et al. ²⁶)

DEPOT HORIZONTAL PAR RETRAIT FORCE DE LA LIGNE DE CONTACT

Une approche différente de l'auto-assemblage par forces de capillarité d'immersion est celle du dépôt horizontal par retrait forcé de la ligne de contact^{3, 90}. Le point commun de cette technique avec la méthode de dépôt par retrait vertical, est le fait qu'elle est également assistée de manière mécanique. Dans ce cas, une goutte de suspension colloïdale est piégée entre un substrat et une spatule. La spatule est déplacée horizontalement à l'aide d'un moteur de manière à étirer la goutte de suspension et à forcer le retrait de la ligne de contact (Figure I.21a). Le contrôle de la vitesse de retrait de la spatule et la concentration de la suspension colloïdale permettent de contrôler l'épaisseur et la qualité des dépôts. Avec cette technique, Prevo et Velev ont obtenu des dépôts cristallins de quelques centimètres carrés avec des microsphères de polystyrène (Figure I.21b) mais également avec des petites particules d'or (Figure I.21c)³.

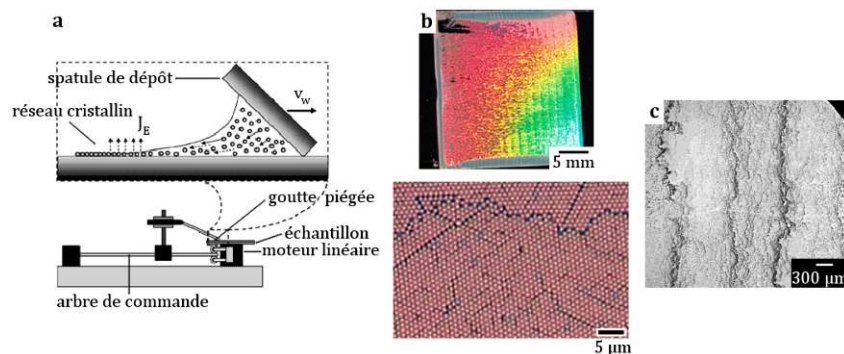


Figure I.21 - (a) Schéma du dispositif d'assemblage de Prevo et Velev³. (b) Photographie d'un réseau cristallin monocouche de particules de polystyrène de 1.1 μm de diamètre et photographie en microscopie électronique à balayage. (c) Dépôt de particules d'or de 12 nm de diamètre. (Prevo et al. ³)

I.2.1.2 FABRICATION DE RESEAUX 3D DE COLLOÏDES SPHERIQUES

Toutes les techniques d'assemblage de réseaux 2D peuvent être adaptées à la formation de réseaux 3D. Cependant, certaines techniques ne sont adaptées qu'à la fabrication de structures opalines 3D. Ces techniques sont l'assemblage par sédimentation et l'assemblage par confinement physique.

I.2.1.2.1 AUTO-ASSEMBLAGE PAR SEDIMENTATION ET EPITAXIE COLLOÏDALE

L'auto-assemblage par sédimentation (Figure I.22a) peut paraître un procédé simple. Cependant, cette technique met en jeu des phénomènes complexes tels que la sédimentation (section I.1.3.2), le mouvement Brownien des particules (section I.1.3.1) et la nucléation et croissance d'un réseau cristallin¹⁰. Les facteurs limitants de cette technique sont, d'une part, la taille et la masse volumique des particules et, d'une autre part, la vitesse de sédimentation. Ces paramètres doivent être tels que le rayon des particules dépasse le rayon critique de sédimentation (équation I.14). De plus, la vitesse de sédimentation doit être suffisamment lente pour que les particules qui se trouvent au fond du récipient puissent s'auto-organiser en un réseau cristallin 3D. Le principal désavantage de la méthode de sédimentation est le fait que la morphologie de la surface supérieure et le nombre de couches du réseau cristallin 3D sont difficiles à contrôler. Par ailleurs, la sédimentation est un procédé long.

En général, les réseaux 3D fabriqués par sédimentation ont une structure cristalline cubique faces centrées avec le plan (111) orienté parallèlement à la surface du substrat. Pour obtenir des réseaux 3D de structures cristallines différentes, van Blaaderen et al.⁵ ont développé une technique connue sous le nom d'«épitaxie colloïdale» par analogie avec la croissance épitaxiale. Dans ce procédé, la formation de cristaux colloïdaux est effectuée par sédimentation lente sur un substrat présentant un réseau périodique de motifs^{5,92}. La présence des motifs dirige la nucléation et la croissance des cristaux colloïdaux et permet ainsi d'ajuster la structure du réseau, son orientation et sa taille. Le groupe de recherche de van Blaaderen a utilisé un substrat avec un réseau de cavités produites par lithographie par faisceau d'électrons, disposées de façon à favoriser l'orientation du cristal colloïdal selon le plan (100)⁵ (Figure I.22b-d). L'utilisation de réseaux de motifs pour diriger la croissance d'un cristal a inspiré de nombreux groupes de recherche qui ont adapté ce procédé à d'autres techniques d'auto-assemblage de colloïdes⁹³⁻⁹⁵, telles que les techniques d'assemblage par forces de capillarité d'immersion.

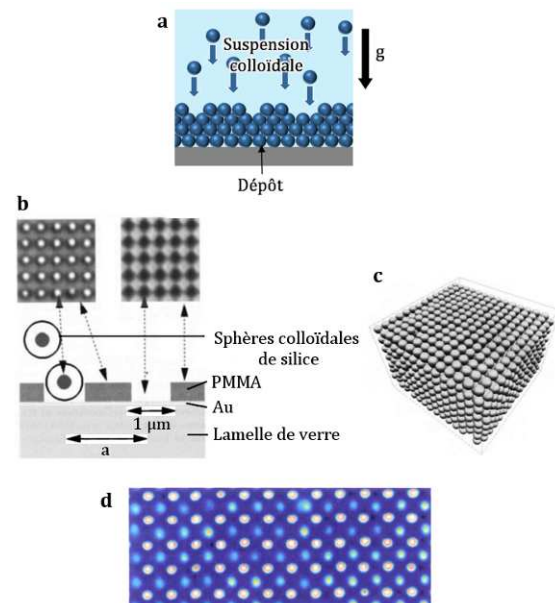


Figure I.22 - (a) Principe de l'auto-assemblage par sédimentation. (b-d) Epitaxie colloïdale (van Blaaderen et al.⁵). (b) Procédé de l'épitaxie colloïdale et micrographies confocales de réseaux de cavités reproduits par lithographie par faisceau d'électrons dans du PMMA, avec et sans la première couche de particules. (c) Image générée par ordinateur du cristal obtenu. (d) Micrographie confocale en fluorescence de la première et seconde couche d'un cristal colloïdal de particules de silice de 1 µm de diamètre. La surface est parallèle au plan (100) et la période entre les particules est égale à 1.35 fois leur diamètre.

I.2.1.2.2 AUTO-ASSEMBLAGE PAR CONFINEMENT PHYSIQUE

La technique d'auto-assemblage par confinement physique a été développée par le groupe de recherche de Xia ⁹⁶⁻⁹⁹. Dans ce procédé, l'assemblage a lieu dans une cellule de confinement spécifiquement prévue à cet effet (Figure I.23a). La cellule est formée par deux substrats en verre et un cadre de résine photosensible sur lequel un réseau de canaux est reproduit par photolithographie. Le but de ces canaux est d'évacuer le solvant tout en retenant les particules. La solution colloïdale est injectée dans la cellule et une pression positive (flux d'azote) est exercée pour forcer l'évacuation de solvant à travers les canaux. Les particules s'assemblent alors sous sonification pour former un réseau cristallin compact. Avec cette technique, de larges réseaux opalins de quelques centimètres carrés peuvent être fabriqués à partir de colloïdes de tailles variées allant de 50 nm à 1 µm en diamètre ^{96, 98, 99} (Figure I.23b-c). Cette méthode est relativement rapide et permet de contrôler étroitement la morphologie de la surface ainsi que le nombre de couches de l'assemblage cristallin.

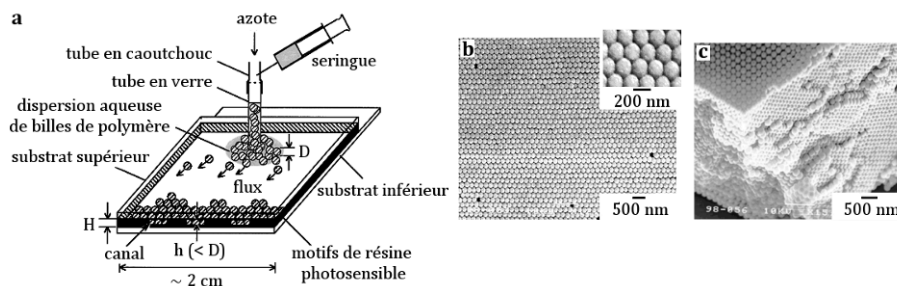


Figure I.23 – (a) Schéma du dispositif et procédé d'assemblage par confinement physique. (b-c) Images de microscopie électronique à balayage de cristaux colloïdaux 3D fabriqués par confinement physique de microsphères de polystyrène de 200 nm en diamètre. (Xia et al. ¹⁰)

I.2.2 FABRICATION D'OBJETS COLLOÏDAUX ET POSITIONNEMENT DE COLLOÏDES

Les colloïdes peuvent être utilisés comme briques de bases pour la nanofabrication d'objets de formes et tailles variées. Pour ce faire, leur organisation est dirigée dans des domaines qui imitent la forme et la taille des structures à fabriquer. Ainsi, le positionnement de ces objets est effectué à des endroits bien définis sur la surface d'un substrat. Les techniques d'assemblage dirigé s'inspirent des méthodes d'auto-assemblage classiques présentées dans les sections précédentes. Ces nouveaux procédés sont alors dits « dirigés » car la surface et l'emplacement des zones d'assemblage sont définis préalablement par divers artifices qui sont propres à chaque technique. Dans de nombreuses approches, l'assemblage est dirigé par structuration de la surface du substrat avec des motifs physiques ou chimiques. Les structures physiques sont des motifs topographiques en creux ou en relief. Les structures chimiques alternent des zones de composition chimique différente offrant soit un contraste de charge (cationique ou anionique), ou un contraste d'énergie de surface (hydrophile ou hydrophobe). Une approche différente pour la localisation de colloïdes est le piégeage par application d'un champ électrique.

I.2.2.1 ASSEMBLAGE DIRIGÉ PAR APPLICATION D'UN CHAMP ELECTRIQUE

I.2.2.1.1 ASSEMBLAGE PAR DEPOT ELECTROPHORETIQUE DIRIGE

La technique de dépôt électrophorétique présentée dans la section I.2.1.1.1 peut être dirigée sur des motifs conducteurs préalablement définis par une technique de lithographie. Par cette approche, Kumacheva et al.^{25, 100} ont déposé des colloïdes sphériques de polyméthylméthacrylate (PMMA) chargés négativement sur un substrat comportant des tranchées conductrices d'oxyde d'indium-étain (ITO) bordées de crêtes isolantes de résine. Les motifs sont reproduits par lithographie au laser sur une résine photosensible déposée sur un substrat de verre recouvert d'une fine couche d'ITO. Le dépôt électrophorétique dirigé est effectué dans une cellule comme celle de la Figure I.24a. Après dépôt, les particules restent confinées physiquement entre les murs des tranchées conductrices, où elles forment des cristaux colloïdaux par nucléation et croissance (Figure I.24b).

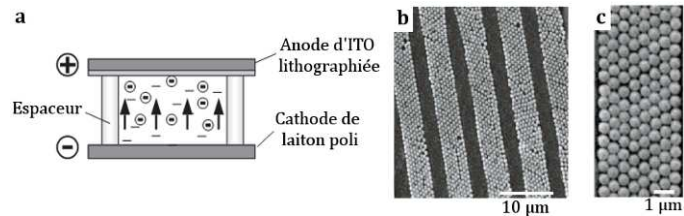


Figure I.24 - (a) Principe de l'assemblage dirigé par électrophorèse de particules chargées négativement sur des tranchées conductrices d'ITO bordées de crêtes isolantes. (b-c) Images par microscopie électronique à balayage de réseaux de colloïdes déposés sur des motifs d'ITO. Les particules sont des sphères de PMMA de 580 nm en diamètre chargées négativement. (Kumacheva et coll.²⁵)

I.2.2.1.2 PIEGEAGE PAR DIELECTROPHORESE

Le phénomène de diélectrophorèse est basé sur la migration de particules polarisées par un champ électrique non uniforme⁶⁴. A la différence de l'électrophorèse pour laquelle des particules chargées sont mises en mouvement lorsqu'elles sont soumises à un champ électrique (uniforme ou pas), la diélectrophorèse a lieu avec des particules non chargées qui, une fois leur charge délocalisée par un champ électrique non uniforme, peuvent être considérées comme des dipôles. Puisque la diélectrophorèse permet de contrôler le mouvement d'un colloïde, de nombreuses études ont été consacrées au piégeage de colloïdes entre deux ou plusieurs électrodes^{21, 38, 39, 101-103}. Ainsi, Tallal²¹ a pu positionner des particules d'or de tailles variées (50-200 nm de diamètre) entre deux électrodes métalliques fabriquées par nanoimpression grâce au dispositif expérimental décrit dans la Figure I.25b. Avec ce dispositif, le piégeage d'une particule unique de 50 nm a permis de fabriquer un dispositif électronique à nanostructure unique, grâce auquel le phénomène de blocage de coulomb a été observé^{21, 39}. Plus récemment, Rossitto¹⁰³ a positionné des nanobâtonnets semiconducteurs de CdSe de très petite taille (21 nm en longueur et 4 nm en diamètre) entre des électrodes interdigitées.

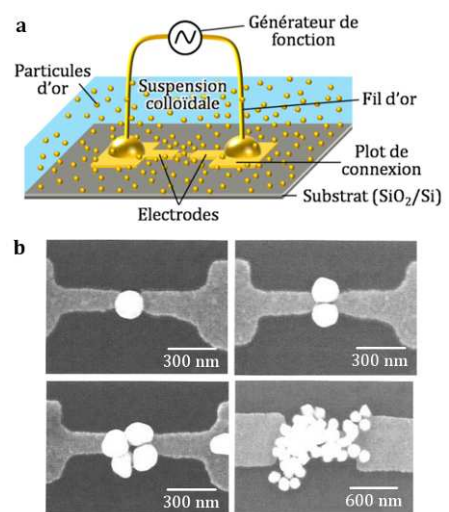


Figure I.25 - (a) Principe du piégeage par diélectrophorèse entre deux électrodes. (b) Images de microscopie électronique à balayage de 1, 2, 4 et plusieurs particules d'or de 200 nm de diamètre piégées entre deux électrodes métalliques. (Tallal J.²¹)

I.2.2.2 ASSEMBLAGE DIRIGÉ PAR ADSORPTION SELECTIVE

Aizenberg et al.^{24, 104, 105} sont les précurseurs de l'assemblage de colloïdes dirigé par adsorption sélective sur des motifs chimiques à contraste de charge. Dans cette technique, des motifs anioniques et cationiques sont alternés sur la surface d'un substrat. Celui-ci est ensuite immergé dans une suspension de particules chargées positivement ou négativement. Les colloïdes s'adsorbent sur les régions de charge opposée par attraction électrostatique. Finalement, au cours de l'évaporation du solvant restant entre les particules, celles-ci sont réarrangées dans des structures compactes par les forces de capillarité d'immersion²⁴. Aizenberg et al. ont utilisé la technique de lithographie par impression par microcontact afin de produire des motifs de monocouches auto-assemblées (SAMs pour « Self-Assembled Monolayers » en anglais) sur un substrat métallique (Figure I.26a). Grâce à cette technique des assemblages d'objets colloïdaux variés (cristaux de calcite^{104, 105}, particules de polystyrène micrométriques²⁴ (Figure I.26b)) ont été réalisés. De manière similaire, le groupe de recherche de Hammond¹⁰⁶⁻¹⁰⁹ a assemblé des particules de polystyrène chargées (de 530 nm à 4.5 µm en diamètre) en utilisant la technique d'impression par micro-contact pour reproduire des motifs alternant des régions de SAMs et des régions multicouches de polyélectrolyte. Dans une étude de Jonas et coll.¹¹⁰, des motifs silanisés obtenus par photolithographie et silanisation en phase vapeur ont été employés pour induire l'adsorption sélective de colloïdes de polybutylméthacrylate (PBMA) carboxylés de 217 nm de diamètre.

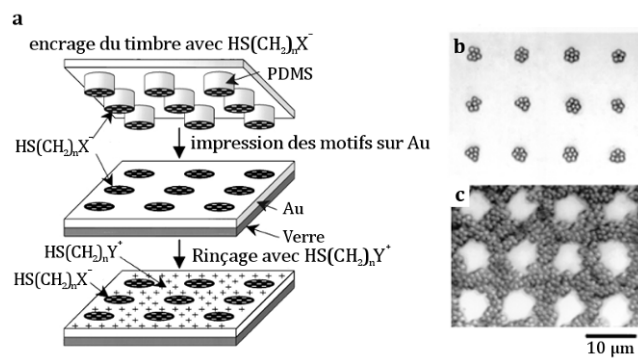


Figure I.26 - (a) Schéma du principe de fabrication par impression par microcontact d'un substrat avec des motifs chimiques à contraste de charge. (b-c) Images de microscopie optique d'assemblages par forces électrostatiques de colloïdes de polystyrène (~1 µm de diamètre) chargés par fonctionnalisation avec un groupe amidine (charge positive) (b) ou carboxylique (charge négative) (c). (Aizenberg et al.²⁴)

I.2.2.3 ASSEMBLAGE PAR FORCES DE CAPILLARITE DIRIGE

Il existe deux approches différentes pour diriger l'assemblage par forces de capillarité : l'utilisation de motifs chimiques à contraste d'énergie de surface et l'utilisation de motifs topographiques. Nous allons décrire brièvement ces deux techniques avant de nous intéresser plus particulièrement à l'assemblage par forces de capillarité dirigée par des motifs topographiques.

I.2.2.3.1 ASSEMBLAGE PAR FORCES DE CAPILLARITE DIRIGE PAR CONTRASTE D'ENERGIE DE SURFACE

Cette technique consiste à reproduire des motifs chimiques à contraste d'énergie de surface permettant d'alterner des zones hydrophiles et des zones hydrophobes sur un substrat. Lorsque la ligne de contact d'une suspension colloïdale balaye la surface du substrat, la surface liquide mouille de manière sélective les zones hydrophiles, ce qui a pour effet de déformer localement la ligne de contact et d'inciter l'assemblage des colloïdes dans ces régions. Ainsi, les zones hydrophiles représentent des sites préférentiels pour l'assemblage par forces de capillarité. Ensuite, la cristallisation des colloïdes est induite par les forces capillaires d'immersion. Fustin et ses collaborateurs^{22, 111} ont utilisé la technique de dépôt par retrait vertical d'un substrat immergé avec un substrat présentant des motifs hydrophiles (silicium) et hydrophobes (silane) reproduits par photolithographie et silanisation en phase vapeur (Figure I.27a). Ainsi, des colloïdes de polystyrène de 255 nm de diamètre ont été assemblés dans les régions hydrophiles (Figure I.27b).

La littérature compte de nombreuses approches pour la fabrication de motifs à contraste d'énergie de surface ¹¹²⁻¹¹⁵. La plupart des groupes de recherche qui se sont intéressés à l'assemblage par forces de capillarité dirigé par fonctionnalisation du substrat utilisent des SAMs ¹¹²⁻¹¹⁴. Ensuite, l'assemblage par forces de capillarité est effectué soit par retrait vertical d'un substrat immergé ^{22, 111, 114}, soit par évaporation de gouttes ^{112, 115} ou, encore, par évaporation en milieu confiné ¹¹³. Avec ces techniques, des colloïdes variés en matériaux (polystyrène ^{22, 111-115}, silice ¹¹⁴, or ¹¹²) et tailles (40 nm ¹¹² à 5.7 µm ¹¹³ en diamètre) ont été assemblés dans des motifs de diverses géométries et dimensions (plots carrés de 125 nm de côté ¹¹⁴, plots circulaires de 50 µm de diamètre ²², lignes de largeurs variant entre 150 nm ¹¹⁴ et 500 µm ¹¹¹).

I.2.2.3.2 ASSEMBLAGE PAR FORCES DE CAPILLARITE DIRIGE PAR DES MOTIFS TOPOGRAPHIQUES

L'assemblage par forces de capillarité dirigé par des motifs topographiques est une technique relativement récente puisque les premiers papiers sur le sujet remontent à 2001 ^{27, 116-119}. Cette technique permet créer des structures colloïdales de taille et géométrie bien définies. Dans cette approche, des motifs topographiques, généralement en creux, sont reproduits sur un substrat par une méthode de lithographie (photolithographie, lithographie par faisceau à électrons, etc.). Ensuite, une suspension colloïdale est démouillée ou évaporée sur la surface du substrat. Lorsque la ligne de contact balaye la surface de l'échantillon, elle est localement déformée par la présence des motifs. La déformation de la ligne de contact génère des forces de capillarité qui poussent les particules dans les motifs où elles sont étroitement confinées.

En raison de sa simplicité et des performances d'assemblage obtenues dans la littérature, c'est cette technique qui a retenu notre attention dans le cadre de cette thèse. Aussi, la dernière partie de ce chapitre sera consacrée à cette approche et à ses différentes variantes.

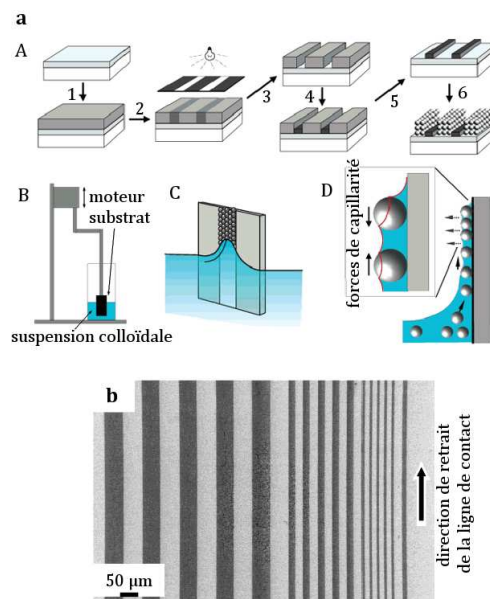


Figure 1.27 - (a : A) Fabrication de motifs chimiques par photolithographie et silanisation. (a : B-D) Assemblage par forces de capillarité par retrait vertical dirigé par fonctionnalisation. (b) Images de microscopie électronique à balayage de lignes de colloïdes de polystyrène (255 nm de diamètre) (zones foncées). (Fustin et al. ²²)

I.3 LA TECHNIQUE D'ASSEMBLAGE PAR FORCES CAPILLARITE DIRIGE

I.3.1 LES FORCES MISES EN JEU

L'assemblage par forces de capillarité dirigé par des motifs topographiques est régi par deux forces principales : une force hydrodynamique d'entraînement et une force de capillarité. La force hydrodynamique d'entraînement assure l'apport de colloïdes vers la ligne de contact. Comme nous le verrons dans la section II.5.2.2, cette force est produite par l'accentuation de l'évaporation du solvant à la ligne de contact. La force de capillarité joue deux rôles : Elle pousse les colloïdes situés à la ligne de contact dans les motifs et elle les organise au sein des motifs³³. Enfin, une troisième force peut être citée : les interactions de Van der Waals qui, une fois le solvant entièrement évaporé, maintiennent les structures fabriquées solidement attachées au substrat.

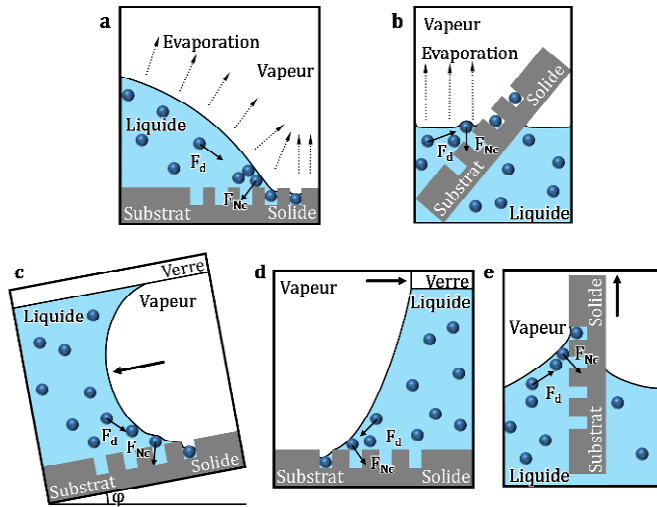


Figure I.28 - Schémas des différentes approches d'assemblage par forces de capillarité dirigé (a-b) Techniques d'évaporation. (a) Evaporation de goutte. (b) Evaporation d'un bain. (c-e) Techniques de démouillage. (c) Démouillage lent en milieu confiné. (d) Démouillage forcé par une spatule. (e) Démouillage forcé par retrait vertical. F_d est la force hydrodynamique d'entraînement et F_{nc} est la force de capillarité nette.

I.3.2 LES VARIANTES

Il est important de préciser que l'assemblage par forces de capillarité dirigé par des motifs topographiques dépend intimement du déplacement de la ligne de contact. En effet, si celle-ci est immobile, les motifs ne peuvent pas être balayés par la suspension colloïdale. Les divers procédés expérimentaux qui ont été développés se basent sur l'une des deux façons de contrôler le déplacement de la ligne de contact : l'évaporation (Figure I.28a-b) et le démouillage (Figure I.28c-e).

I.3.2.1 ASSEMBLAGE PAR EVAPORATION

I.3.2.1.1 EVAPORATION D'UNE GOUTTE

L'assemblage sélectif des colloïdes par forces de capillarité peut être effectué par évaporation contrôlée d'une goutte de suspension colloïdale sur un substrat lithographié (Figure I.28a)¹²⁰⁻¹²². Avec cette méthode, la température d'évaporation, et par conséquent le taux d'évaporation, peuvent être contrôlés en régulant la température du substrat^{6,91}. Afin d'éviter les instabilités thermiques induites par la présence d'un flux d'air extérieur, l'expérience peut être placée dans une boîte en plexiglas^{6,91}. Cette technique est intéressante car elle requiert des faibles quantités de suspension colloïdale de l'ordre du μL . Cependant, la vitesse et la direction de retrait de la ligne de contact sont difficiles à contrôler avec cette méthode, c'est pourquoi une autre approche a été envisagée.

I.3.2.1.2 EVAPORATION D'UN BAIN

Cette variante utilise la technique d'évaporation d'un bain de la section I.2.1.1.2 (Figure I.29a) ^{13, 33, 122, 123}. Alivisatos et al. ^{13, 123} ont été les premiers à utiliser cette méthode, grâce à laquelle des particules nanométriques d'or (2-50 nm en diamètre) (Figure I.29b-d), ainsi que des objets plus complexes tels que des tétrapodes de CdTe (Figure I.29e) ont été assemblés. Cette technique offre un meilleur contrôle de la vitesse de retrait de ligne de contact par régulation de la température du bain. Le principal désavantage de cette technique est le temps d'évaporation qui peut durer plusieurs jours (vitesse d'évaporation type de 10 $\mu\text{m}/\text{min}$). De plus, elle requiert des quantités de suspension colloïdales relativement grandes ($\sim 1\text{mL}$).

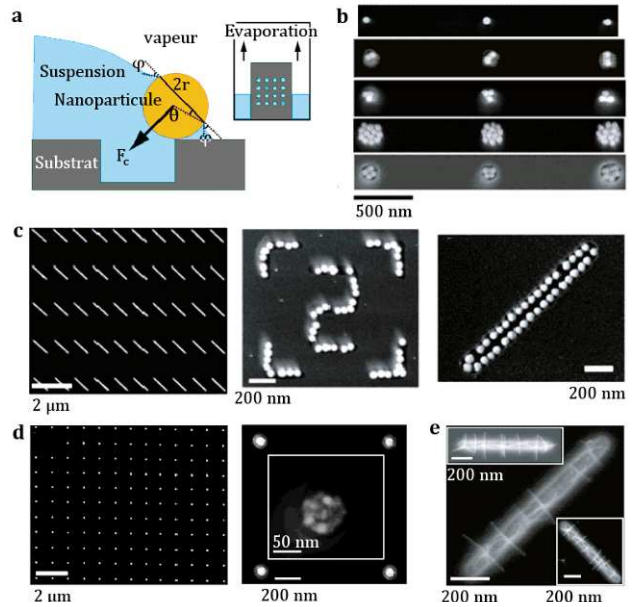


Figure I.29 – (a) Principe d'assemblage par forces de capillarité dirigé par des motifs d'après Alivisatos et al. ¹³. (b-e) Images de microscopie électronique à balayage d'assemblages d'objets nanométriques. (b-c) Particules d'or de 50 nm de diamètre assemblées dans des cavités de tailles différentes (b) et dans des tranchées (c). (d) Particules d'or de 2 nm de diamètre dans des cavités. (e) Tétrapodes de CdTe dans des tranchées.

I.3.2.2 ASSEMBLAGE PAR DEMOUILLAGE

Les techniques d'assemblage dirigé par évaporation induisent des gradients de température et de concentration au sein de la suspension colloïdale ce qui peut représenter une difficulté pour contrôler l'assemblage ⁸⁷. De plus, la concentration des colloïdes augmente au fur et à mesure que le solvant s'évapore. Les méthodes d'assemblage dirigé par démoillage pallient ce problème, car l'évaporation de solvant n'est pas nécessaire (tout du moins pour le déplacement de la ligne de contact).

I.3.2.2.1 DEMOUILLAGE LENT EN MILIEU CONFINE

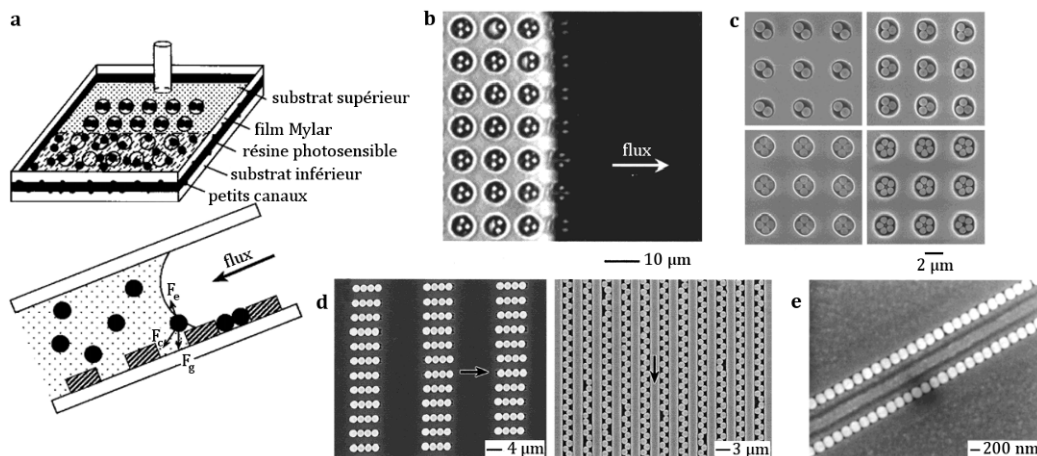


Figure I.30 – (a) Schéma de la cellule d'assemblage de Xia et du principe de l'assemblage par forces de capillarité sur des motifs. (b) Image de microscopie optique montrant l'assemblage de sphères de polystyrène de 2.5 μm de diamètre dans des cavités cylindriques de 6 μm de diamètre. (c-e) Images de microscopie électronique à balayage d'assemblages de sphères de polystyrène. (c) Sphères de diamètres 1 μm , 900, 800 et 700 nm dans des cavités cylindriques de 2 μm de diamètre. (d) Sphères de 2 μm et 1.3 μm de diamètre dans des tranchées. (e) Chaînes de sphères de 150 nm de diamètre. (Xia et al. ²⁷)

Xia et coll. ^{27, 116-119, 124} ont développé une cellule constituée de deux lamelles de verre (Figure I.30a). La lamelle inférieure est lithographiée avec des motifs topographiques par photolithographie et la lamelle supérieure comporte une cavité permettant de remplir la cellule. Une suspension colloïdale est injectée dans la cellule qui est légèrement inclinée afin d'inciter le démoillage de la suspension colloïdale. Ainsi, il se forme un ménisque de liquide entre les deux lamelles qui se déplace lentement vers le bas de la cellule. Les forces de capillarité engendrées par la déformation de la ligne de contact en présence des motifs pendant le démoillage du liquide entraînent les particules dans les motifs (Figure I.30a-b). Avec cette méthode, le groupe de recherche de Xia a assemblé des billes de polystyrène de diamètres variés (150 nm – 2.5 μm) dans des motifs de diverses géométries et tailles (Figure I.30c-e) ^{27, 116-119, 124}. Le milieu confiné présente l'avantage de protéger le procédé d'assemblage du flux d'air extérieur et d'éventuelles contaminations de la suspension colloïdale. Cependant, cette méthode rencontre des difficultés à intégrer des particules de taille inférieure à 150 nm.

I.3.2.2.2 DEMOILLAGE FORCE DE LA LIGNE DE CONTACT

Comme nous l'avons vu précédemment, le démoillage de la suspension colloïdale peut être forcé par deux techniques : le retrait vertical d'un substrat immergé (section I.2.1.1.2) et le retrait forcé de la ligne de contact par une spatule (section I.2.1.1.2). Récemment, Wolf et al. ^{28, 29, 90} ont développé une méthode d'assemblage dirigé inspirée par celle de Prévo et coll. ³ (I.2.1.1.2). Dans cette technique, une goutte de suspension colloïdale posée sur un substrat comportant des motifs topographiques est étirée à l'aide d'une spatule qui se déplace horizontalement. Le déplacement de la spatule induit le démoillage contrôlé de la ligne de contact (Figure I.31a-b). Cette technique est très intéressante puisqu'elle permet de contrôler précisément la vitesse de déplacement de la ligne de contact. Avec ce procédé des objets colloïdaux variés (Figure I.31c-d) ont été fabriqués sur un substrat de PDMS. Les structures fabriquées ont ensuite été transférées sur un substrat de silicium en contrôlant les forces adhésives entre les particules et les différents substrats.

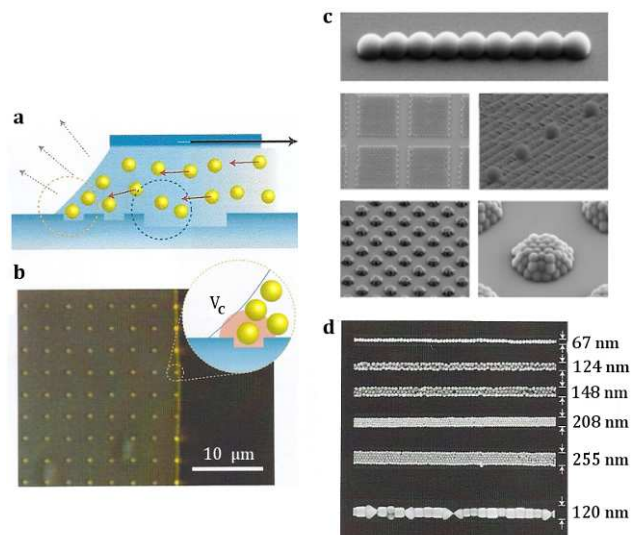


Figure I.31 - (a) Principe de l'assemblage dirigé par démoillage forcé. (b) Suivi in-situ de l'assemblage de particules d'or de 60 nm de diamètre. (c-d) Images de microscopie électronique à balayage d'assemblages divers. (c) Sphères de polystyrène de 500 nm de diamètre. (d) Particules d'or de 60 et 120 nm de diamètre. (Wolf et al. ^{28, 29})

I.4 CONCLUSION

Les colloïdes représentent une classe de matériaux à part entière. Ces objets ont des propriétés intéressantes (optiques, électromagnétiques, etc.) qui ne sont pas observées sur les matériaux bruts et qui offrent de nombreuses possibilités d'applications. Par exemple, la résonance plasmon de surface localisée induite par une particule métallique peut être utilisée pour des applications biologiques⁵³ ou dans les dispositifs photoniques⁴⁵ (cf. Chapitre VI). Pour pouvoir exploiter les propriétés physiques des colloïdes, il est nécessaire de les organiser ou de les positionner dans des structures bien définies. De ce fait, la capacité des colloïdes à s'auto-assembler facilement est une caractéristique essentielle. Les suspensions colloïdales, en particulier, sont régies par diverses forces qui offrent de nombreuses possibilités de techniques d'assemblage dans des structures diverses (réseaux 2D et 3D, objets multi-particule, objets uniques). Les forces de capillarité d'immersion semblent être les plus adaptées au contrôle de l'organisation de colloïdes de tailles très variées (nano et micrométriques). Par ailleurs, lorsque les colloïdes ne peuvent pas bénéficier de ces forces, la force hydrodynamique d'entraînement paraît apte à prendre le relais. Aussi, une technique d'assemblage basée sur ces deux forces s'annonce prometteuse.

L'état de l'art des techniques d'assemblage de colloïdes montre un intérêt particulier envers les techniques globales. En premier lieu, la technique d'assemblage par forces de capillarité est appréciée en raison de son efficacité, sa simplicité et du faible coût de mise en œuvre des expériences. Parmi toutes les variantes de cette technique, l'assemblage par forces de capillarité dirigé par des motifs topographiques offre une grande flexibilité de fabrication d'une diversité de structures de tailles et géométries bien définies. Dans cette thèse, nous avons développé une nouvelle approche de l'assemblage par forces de capillarité dirigé sur des motifs topographiques. Cette technique est basée sur le contrôle de l'évaporation d'une suspension colloïdale en milieu confiné. La Figure I.32 montre où se place cette approche par rapport à l'état de l'art des techniques d'assemblage. Avant d'introduire ce procédé, les notions théoriques importantes liées à cette technique d'assemblage seront abordées dans le chapitre suivant.

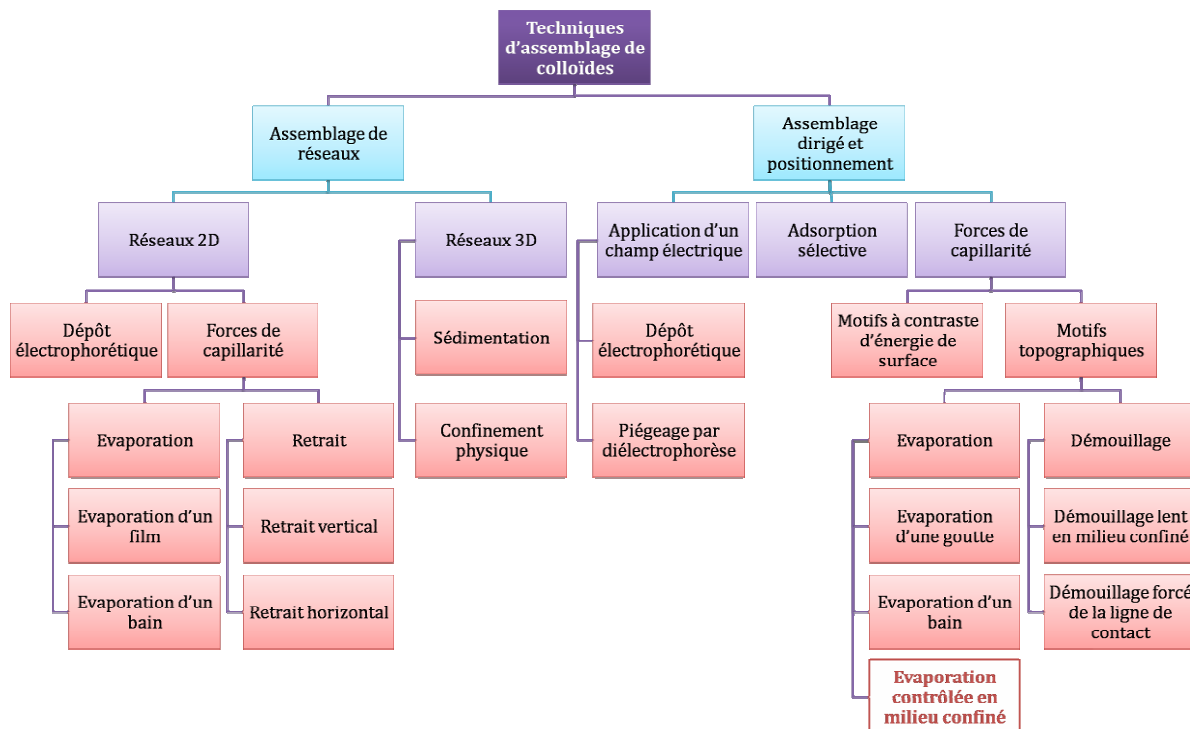


Figure I.32 – Tableau récapitulatif des techniques d'assemblage des colloïdes.

II NOTIONS THEORIQUES DE L'ASSEMBLAGE PAR FORCES DE CAPILLARITE

II.1 TENSION SUPERFICIELLE ET INTERFACIALE	39
II.1.1 Définition physique	39
II.1.2 Définition mécanique	40
II.1.2.1 La tension superficielle : une énergie de surface	40
II.1.2.2 Et une force également.....	40
II.1.3 Tensions superficielles de quelques liquides	41
II.1.4 Variations de la tension superficielle.....	41
II.1.4.1 Effet de la température	41
II.1.4.2 Effet de la concentration de solutés.....	42
II.2 LE MOUILLAGE.....	42
II.2.1 Régimes de mouillage	42
II.2.1.1 Mouillage total ($S \geq 0$).....	43
II.2.1.2 Mouillage partiel ($S < 0$)	43
II.2.1.2.1 La Relation de Young.....	43
II.2.1.3 Mouillage nul ($\theta_E \sim 180^\circ$)	44
II.3 LE CAS DE LA GOUTTE POSEE EN MOUILLAGE PARTIEL.....	45
II.3.1 Définition d'une goutte.....	45
II.3.2 Effet de la gravité.....	45
II.3.3 Hystérésis de l'angle de contact.....	46
II.3.3.1 L'ancrage de la ligne de contact	47
II.3.3.2 Techniques de mesure des angles de contact d'avancée et reculée.....	47
II.3.3.3 Le phénomène de broutage (stick-slip) pendant l'évaporation d'une goutte.....	48
II.3.4 Caractérisation d'une goutte	49
II.3.4.1 Techniques de caractérisation des gouttes	49
II.3.4.2 Détermination de l'angle de contact d'une goutte par le calcul	50
II.3.4.2.1 Première approche.....	50
II.3.4.2.2 Deuxième approche.....	51
II.3.4.3 Détermination du volume d'une goutte par le calcul	52
II.4 L'ÉVAPORATION D'UNE GOUTTE POSEE EN MOUILLAGE PARTIEL	53
II.4.1 Modes d'évaporation selon Picknett et Bexon	53
II.4.1.1 Mode à angle de contact constant.....	53
II.4.1.2 Mode à surface de contact constante	53
II.4.1.3 Mode mixte	54
II.4.2 Régimes d'évaporation sur une surface non idéale d'après Bourges-Monnier et Shanahan.....	54
II.4.3 Modèles théoriques d'évaporation d'une goutte	55
II.4.3.1 Taux d'évaporation d'une goutte d'après la théorie de la diffusion.....	55
II.4.3.2 Evolution dans le temps du volume et du rayon de contact d'une goutte dans le mode d'évaporation à angle de contact constant.....	56
II.4.3.3 Solutions théoriques pour $f(\theta)$	56
II.4.4 Etat de l'art de l'étude dynamique de l'évaporation de gouttes posées	57
II.5 L'ÉVAPORATION D'UNE GOUTTE DE SUSPENSION COLLOÏDALE POSEE EN MOUILLAGE PARTIEL	60
II.5.1 Les phénomènes convectifs	60
II.5.1.1 Instabilité thermique de Rayleigh-Bénard	60
II.5.1.2 Instabilité thermocapillaire de Bénard-Marangoni	61
II.5.2 Les flux dans une goutte posée qui s'évapore	62
II.5.2.1 Flux de convection Marangoni dans une goutte chauffée par l'échantillon sur lequel elle est posée ...	62
II.5.2.2 Flux induit par évaporation	62
II.5.2.3 Flux de convection Marangoni induit par le phénomène de refroidissement par évaporation.....	63
II.5.3 L'évaporation d'une goutte de suspension colloïdale et les formations de colloïdes.....	63
II.5.4 État de l'art de l'étude dynamique de l'évaporation d'une goutte posée de suspension colloïdale...	64

II NOTIONS THEORIQUES DE L'ASSEMBLAGE PAR FORCES DE CAPILLARITE

L'assemblage par forces de capillarité peut sembler un procédé simple, cependant il met en œuvre des procédés physiques complexes que nous allons expliquer. L'assemblage par forces de capillarité est intimement lié aux notions de tension superficielle, capillarité, mouillage, évaporation et convection. Afin de mieux comprendre les mécanismes mis en œuvre dans cette technique, ce chapitre s'articulera sur ces différents concepts. Dans un premier temps les notions de tension superficielle, capillarité et mouillage seront décrites. Ensuite, nous nous intéresserons au comportement de mouillage et d'évaporation du cas simple de la goutte posée. Enfin, les phénomènes convectifs mis en jeu pendant l'évaporation d'une goutte posée de suspension colloïdale seront décrits.

II.1 TENSION SUPERFICIELLE ET INTERFACIALE

Plusieurs définitions équivalentes s'appliquent à la tension superficielle (ou tension de surface). Comme nous le verrons par la suite, bien que la tension superficielle soit une grandeur macroscopique, son origine physique est définie à l'échelle moléculaire. Nous verrons également que la tension superficielle (ou interfaciale) peut être interprétée à la fois comme une énergie et comme une force.

II.1.1 DEFINITION PHYSIQUE

A l'échelle moléculaire, dans un matériau condensé (cristal ou liquide), la cohésion des molécules (ou des atomes) est assurée par des interactions attractives (forces de Van der Waals, liaisons hydrogène, etc.). Au sein d'un liquide, par exemple, une énergie de cohésion U est associée à chaque molécule. Cependant, une molécule qui se trouve à la surface (ou à l'interface liquide-liquide), perd une moitié de ses interactions attractives et possède donc une énergie de cohésion de $U/2$ (Figure II.1) ¹²⁵. Pour simplifier, les molécules peuvent être représentées comme des cubes de côté a (Figure II.2). La tension superficielle est alors définie comme l'énergie nécessaire à séparer deux molécules et s'exprime usuellement en mJ/m^2 ou en mN/m .

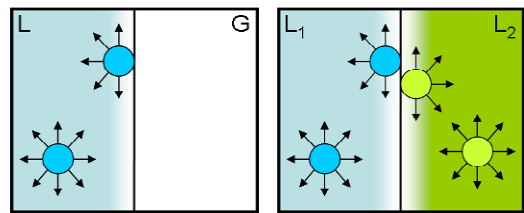


Figure II.1 - Interactions attractives entre les molécules dans un liquide. Les molécules situées à l'interface (liquide-gaz ou liquide-liquide) sont dans un état énergétique défavorable puisqu'elles perdent la moitié de leurs interactions.

$$\gamma = \frac{U}{2a^2}$$

II.1

De manière analogue, lorsque deux fluides immiscibles sont mis en jeu, on ne parle plus de tension superficielle (ou de surface), mais de tension interfaciale. Cette expression peut aussi s'écrire sous la forme :

$$\gamma = \frac{E_s}{A}$$

II.2

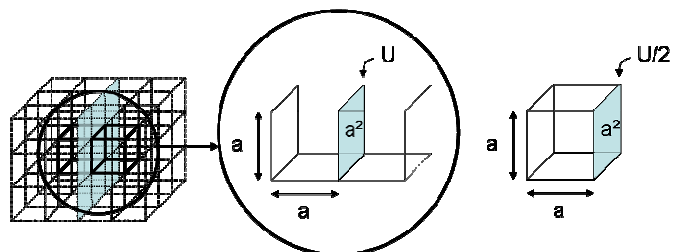


Figure II.2 - Molécules représentées par des cubes de côté a accolés entre eux. L'interface entre deux cubes accolés a une énergie U qui correspond au potentiel d'interaction attractif entre les deux molécules. Pour séparer deux molécules il faut fournir une énergie supérieure ou égale à $U/2$.

Où $E_s = nU/2$ est l'énergie de surface nécessaire à séparer deux plans de

molécules, $A = na^2$ est la surface créée par la séparation de ces deux plans et n est le nombre de molécules en surface. La tension superficielle est donc une énergie par unité de surface.

II.1.2 DEFINITION MECANIQUE

II.1.2.1 LA TENSION SUPERFICIELLE : UNE ENERGIE DE SURFACE

Du point de vue macroscopique, la tension superficielle est également définie par une énergie. Elle correspond à l'énergie nécessaire pour augmenter une surface d'une unité de surface. Si on déforme un liquide de manière à augmenter sa surface de A à dA , le travail fourni dW est proportionnel au nombre de molécules emmenées à la surface dans le but de l'augmenter¹²⁵. Ainsi :

$$\gamma = \frac{\delta W}{dA} \quad \text{II.3}$$

En termes de dimension, la tension superficielle est donc bien une énergie (E) sur une surface (L^{-2}).

II.1.2.2 ET UNE FORCE EGALEMENT...

Jusqu'à présent, que ce soit à l'échelle micro ou macroscopique, la tension superficielle a été assimilée à une énergie par unité de surface. Or, la tension de surface est également une force. En effet, un liquide cherche à minimiser son énergie de surface et, pour ce faire, diminue sa surface. C'est la raison pour laquelle les bulles et les gouttes ont une forme sphérique. Si un film de savon est tendu sur un cadre rectangulaire dont un de ses côtés serait mobile (Figure II.3), le côté mobile se déplace spontanément de manière à minimiser la surface du film tendu. Il est nécessaire de préciser que dans ce cas, nous sommes en présence de deux interfaces liquide/air de part et d'autre du film tendu. Le travail fourni pour déplacer le côté mobile de x dans le but d'agrandir la surface de $2Lx$ (où L est la longueur du cadre et le 2 rappelle qu'il y a deux interfaces) est :

$$W = 2Fx = 2\gamma Lx \quad \text{II.4}$$

Et donc :

$$\gamma = \frac{F}{L} \quad \text{II.5}$$

En conséquence, la tension superficielle est également la force par unité de longueur qui tend une interface¹²⁵. L'exemple le plus représentatif des cas où la tension de surface est assimilée à une force est celui de la force de capillarité. C'est cette force qui s'exerce sur un colloïde lors de l'assemblage par forces de capillarité (cf. Chapitre I).

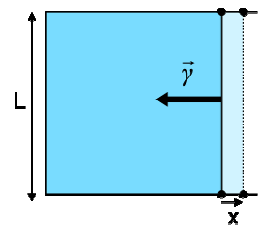


Figure II.3 - Film de savon tendu sur un cadre rectangulaire ayant un côté mobile de longueur L .

II.1.3 TENSIONS SUPERFICIELLES DE QUELQUES LIQUIDES

Les tensions superficielles de quelques liquides à 25°C sont répertoriées dans le Tableau II.1. La tension superficielle augmente avec l'augmentation de l'énergie de cohésion intermoléculaire (U) et avec la diminution de la taille moléculaire (a), en accord avec la relation II.1. On remarque que l'eau a une tension de surface relativement élevée par rapport à d'autres liquides usuels. Les tensions de surface les plus élevées sont celles des métaux liquides, tels que le mercure ¹²⁶.

Liquide	Toluène	Ethanol	Acétone	Glycérol	Eau	Mercure
γ (mN/m)	21.0	22.0	23.5	62.5	72.0	485.5

Tableau II.1 - Tensions superficielles de quelques solvants et autres liquides courants à 25°C ¹²⁷.

II.1.4 VARIATIONS DE LA TENSION SUPERFICIELLE

II.1.4.1 EFFET DE LA TEMPERATURE

La température a un effet considérable sur la tension superficielle. Comme le montre la Figure II.4, elle diminue avec l'augmentation de la température. Une relation semi-empirique relie les deux paramètres ^{126, 128} :

$$\gamma = \gamma^* \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^n \quad \text{II.6}$$

Où γ^* est une constante caractéristique de chaque liquide et correspond à la tension superficielle à une température de 0°C, T_c est la température pour laquelle la tension superficielle devient nulle et n est un paramètre empirique. Pour les liquides organiques, n est proche de 1. Dans le cas de l'eau on détermine que $\gamma^* = 75.7 \text{ mN/m}$, $T_c = 231.6^\circ\text{C}$ et $n = 0.445$. Pour des faibles augmentations en température, on peut considérer que la tension superficielle diminue linéairement selon l'équation ^{126, 128}:

$$\gamma = \gamma^* (1 + \alpha T) \quad \text{II.7}$$

Où α est le coefficient thermique empirique du liquide. Dans le cas de l'eau, γ^* devient $\gamma^* = 76.08 \text{ mN/m}$ et $\alpha = -0.0022^\circ\text{C}^{-1}$. L'effet de la température sur la tension superficielle est à l'origine de l'effet Marangoni qui sera abordé de manière plus détaillée dans la section II.5.1.2.

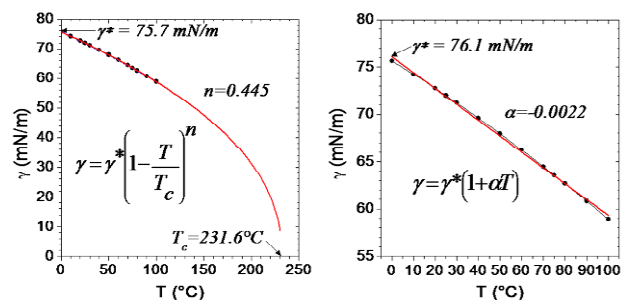


Figure II.4 - Effet de la température sur la tension superficielle de l'eau. Les courbes en rouge correspondent aux régressions selon les équations II.6 (à gauche) et II.7 (à droite).

II.1.4.2 EFFET DE LA CONCENTRATION DE SOLUTES

La présence de solutés (impuretés, colloïdes, tensioactifs) dans un liquide fait également varier la tension superficielle. Les tensioactifs, par exemple, sont des molécules amphiphiles, c'est-à-dire qu'elles comportent deux fonctionnalités opposées (une tête polaire et une chaîne apolaire). Ils sont couramment ajoutés dans des suspensions colloïdales afin d'éviter la formation d'agrégats. Les molécules amphiphiles diffusent dans le liquide et atteignent éventuellement la surface. Une fois à la surface, leur caractère amphiphile, les empêche de retourner dans le liquide, ce qui a pour effet de les concentrer à cet endroit. La présence de ces molécules réduit la tension superficielle du liquide comme le montre la Figure II.5. Au-delà d'une concentration en tensioactifs critique (CMC pour « concentration micellaire critique»), les molécules tensioactives forment des micelles (agrégats de molécules tensioactives), ce qui a pour effet de stabiliser la tension superficielle ^{68, 126}. Pour des faibles concentrations en tensioactifs, la diminution de la tension superficielle avec l'augmentation de la concentration peut être considérée comme une fonction linéaire ¹²⁶.

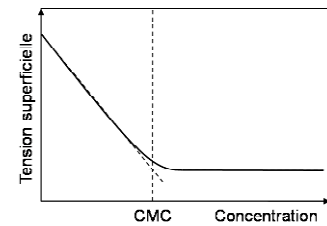


Figure II.5 - Effet de la concentration de tensioactifs sur la tension superficielle. La CMC est la concentration critique de tensioactifs.

II.2 LE MOUILLAGE

Le mouillage caractérise l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur la surface d'un solide. C'est grâce au mouillage que l'on peut expliquer le fait qu'une petite goutte d'eau s'étale sur une surface de verre propre, alors qu'elle adopte une forme quasi-sphérique sur une surface de téflon. Ce qui change entre ces deux exemples, c'est l'angle θ_E avec lequel l'interface liquide-gaz de la goutte rejoint la surface solide. Cet angle est connu sous le nom d'angle de contact (Figure II.6). Dans le cas de la surface de verre propre, l'angle de contact est proche de zéro, et à contrario celui-ci est grand ($\sim 108^\circ$ ¹²⁹) sur la surface de téflon. Pourtant, dans les deux cas le liquide est le même. Ceci porte à croire que l'angle de contact est défini par la combinaison des trois tensions interfaciales qui sont mises en jeu : liquide-gaz (γ_{LG}), solide-liquide (γ_{SL}) et solide-gaz (γ_{SG}). La contribution de ces tensions interfaciales peut être évaluée par l'intermédiaire du paramètre d'étalement qui sera présenté ci-après. Pour simplifier, nous négligerons l'effet de la pesanteur sur des gouttes de petite taille.

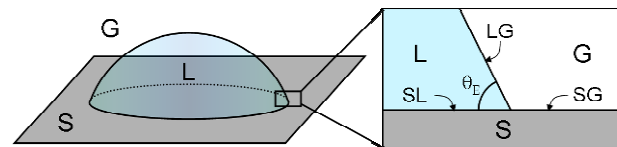


Figure II.6 - Phénomène de mouillage représenté par la forme que prend une goutte lorsqu'elle est posée sur un substrat solide. Au point triple solide-liquide-gaz (détail) les interfaces solide-liquide (SL) et liquide-gaz (LG) définissent l'angle de contact θ_E caractéristique du mouillage.

II.2.1 REGIMES DE MOUILLAGE

Le paramètre d'étalement (S) compare les énergies de surface d'un substrat solide dans le cas où celui-ci est sec et dans le cas où celui-ci est mouillé. En d'autres termes, il définit la capacité du liquide à remplacer une surface sèche (interface solide-gaz) par deux interfaces (une interface solide-liquide et une interface liquide-gaz) (Figure II.7) ¹²⁵. L'expression du paramètre d'étalement est :

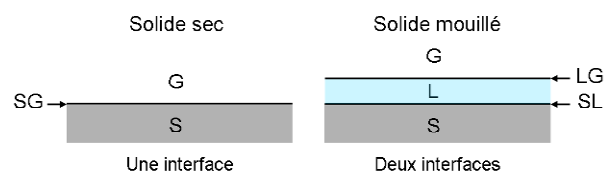


Figure II.7 - Passage d'une surface solide sèche à une surface solide totalement mouillée : on passe d'une seule interface (solide-gaz) à deux interfaces (solide-liquide et liquide-gaz).

$$S = E_{\text{substrat sec}} - E_{\text{substrat mouillé}} \quad \text{II.8}$$

Ce qui en termes de tensions interfaciales devient :

$$S = \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LG}) \quad \text{II.9}$$

Le signe du paramètre d'étalement permet alors de définir deux régimes de mouillage ^{125, 130, 131} :

II.2.1.1 MOUILLAGE TOTAL ($S \geq 0$)

Lorsque le paramètre de mouillage est positif, $E_{\text{substrat sec}} > E_{\text{substrat mouillé}}$ (ou $\gamma_{SG} > \gamma_{SL} + \gamma_{LG}$). Le solide minimise son énergie de surface en étant mouillé. Le liquide s'étale complètement sur le solide en formant un film d'épaisseur nanoscopique. En conséquence, l'angle de contact θ_E est nul et on parle alors de mouillage total.

Pour un solide donné, ce régime concerne les liquides ayant une faible tension superficielle du fait de leur aptitude à former l'interface liquide-gaz à moindre coût énergétique. Le critère empirique de mouillage de Zisman stipule que tout substrat solide a une tension superficielle critique γ_c telle que tout liquide de tension superficielle inférieure à γ_c s'étale complètement sur ce solide ¹³². En d'autres mots :

- $\gamma_{LG} < \gamma_c \Rightarrow$ mouillage total
- $\gamma_{LG} > \gamma_c \Rightarrow$ mouillage partiel

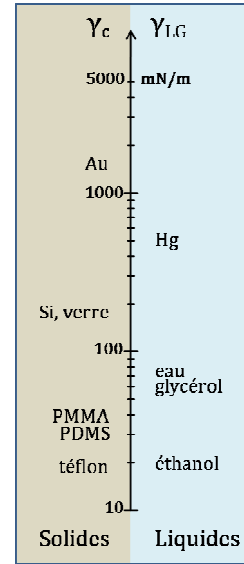


Figure II.8 - Diagramme de comparaison de la tension superficielle de quelques liquides et la tension superficielle critique de quelques solides.

Le Tableau II.2 donne les valeurs de tensions superficielles critiques de quelques solides. Pour la plupart des matières plastiques, γ_c est de l'ordre de 20–40 mN/m. La Figure II.8 compare la tension de surface critique de quelques solides et la tension superficielle de liquides usuels. On peut observer que les liquides de faible tension de surface, tels que l'éthanol, devraient s'étaler sur la plupart des surfaces.

II.2.1.2 MOUILLAGE PARTIEL ($S < 0$)

Pour un paramètre d'étalement négatif, le mouillage est partiel. En l'absence de la pesanteur, le liquide adoptera alors une forme de calotte sphérique en contact avec le solide avec un angle de contact θ_E .

II.2.1.2.1 LA RELATION DE YOUNG

L'ensemble des points de contact où se rejoignent les trois phases solide-liquide-gaz est appelé la ligne de contact (ou ligne triple). A cet endroit, chaque interface agit de manière à minimiser son énergie, et pour ce faire, réduit sa surface. La combinaison des tensions interfaciales de chaque interface (γ_{SG} , γ_{SL} , γ_{LG}) détermine l'angle de contact θ_E qui, comme décrit précédemment, est l'angle défini par l'interface liquide-gaz et l'interface solide-liquide d'un liquide en contact avec un substrat solide.

La Figure II.9 représente un agrandissement de la ligne de contact solide-liquide-gaz. $\vec{\gamma}_{SG}$, $\vec{\gamma}_{LG}$ et $\vec{\gamma}_{SL}$ sont les forces de capillarité par

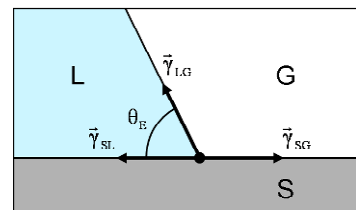


Figure II.9 - Schéma des forces de capillarité qui s'exercent sur la ligne triple de contact.

unité de longueur qui s'exercent sur la ligne de contact. À l'équilibre, la projection de ces forces sur le plan solide s'annule :

$$\gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta_E = \gamma_{SG} \quad \text{II.10}$$

Il est alors possible de déterminer l'angle de contact grâce à la relation de Young ¹³³:

$$\cos \theta_E = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad \text{II.11}$$

Cette relation peut également s'écrire en fonction du paramètre d'étalement (relation II.9):

$$\cos \theta_E = 1 + \frac{S}{\gamma_{LG}} \quad \text{II.12}$$

Où θ_E ne peut être compris qu'entre 0 et 180°, d'où : $-2\gamma_{LG} \leq S \leq 0$. L'angle de contact ne peut être défini que si le paramètre d'étalement S est négatif (mouillage partiel) ou égal à 0. Notons que $S = 0$ correspond à la transition entre mouillage partiel et mouillage total, puisque pour $S = 0$, $\theta_E = 0$.

Dans le régime de mouillage partiel, l'angle de contact détermine le caractère mouillant du liquide. Deux sous-régimes sont définis :

- Liquide mouillant $\Rightarrow \theta_E \leq 90^\circ$
- Liquide non-mouillant $\Rightarrow 90^\circ < \theta_E \leq 180^\circ$

D'après la Figure II.8, dans le cas de l'eau qui a une tension de surface de 72.8 mN/m, le mouillage devrait être partiel sur des matières à faible énergie de surface (plastiques). Ceci est confirmé par le Tableau II.2 qui donne quelques valeurs d'angle de contact de l'eau sur des substrats solides.

Solide	γ_c (mN/m)	$\theta_{\text{eau/solide}}$ (°)
PTFE (Téflon)	14-24 ^{129, 132, 134-139}	108.5 ^{129, 140}
Paraffine	15-22 ^{132, 136, 137}	106 ¹⁴⁰
PDMS	21-24 ^{125, 132, 135-137}	
Polyéthylène	31-50 ^{125, 129, 132, 135-139}	94 ¹²⁹
Polystyrène	33-43 ^{129, 132, 135-137, 139}	93 ¹²⁹
PMMA	33-42 ^{129, 134, 135, 141}	80 ¹²⁹
PVC	39 ^{125, 132, 136, 137}	
Nylon 6,6	42-46 ^{125, 129, 132, 136, 137, 139}	73 ¹²⁹
Verre	>150 ¹²⁵	0 ¹⁴⁰
Si	>150 ¹²⁵	

Tableau II.2 - Tensions superficielles critiques de quelques solides et leurs angles de contact avec l'eau.

II.2.1.3 MOUILLAGE NUL ($\theta_E \sim 180^\circ$)

L'angle de contact fait apparaître un troisième régime de mouillage : le mouillage nul. Ce régime est l'opposé à celui du mouillage total : La goutte reste parfaitement sphérique sur le substrat solide et l'angle de contact est idéalement proche de 180° ¹³⁰. Ce régime est observé, par exemple, lorsqu'on dépose une gouttelette d'eau sur l'aile d'un papillon ou sur une feuille de lotus.

Les trois régimes décrits ci-dessus sont présentés sur la Figure II.10.

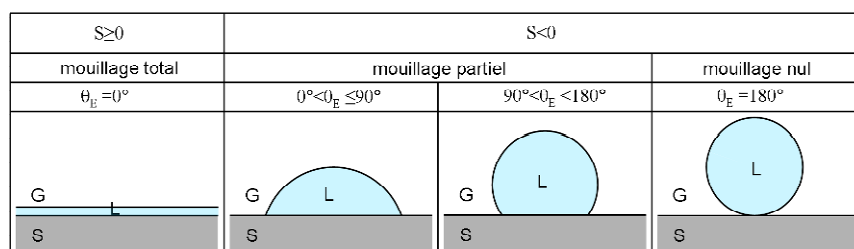


Figure II.10 - Les régimes de mouillage selon le signe du paramètre d'étalement S et l'angle de contact.

II.3 LE CAS DE LA GOUTTE POSEE EN MOUILLAGE PARTIEL

II.3.1 DEFINITION D'UNE GOUTTE

Nous savons tous ce qu'est une goutte, nous les connaissons sous des formes variées (en forme de larme, sphère, calotte sphérique, flaque). En règle générale, une goutte présente une forme arrondie. C'est la tension superficielle qui est responsable de cette forme caractéristique à toutes les gouttes. Du point de vue physique, une goutte est un petit volume de liquide entouré d'un fluide (gaz ou liquide) qui – comme tout système – tend à minimiser son énergie. Comme nous l'avons vu précédemment, on associe à l'interface liquide/fluide une énergie de surface proportionnelle à la surface de cette interface. En l'absence de la gravité et à volume constant, le liquide adopte alors une forme sphérique de façon à réduire autant que possible sa surface et ainsi minimiser son énergie de surface; la goutte est en tension.

Les différentes formes de gouttes que l'on peut observer dérivent des termes s'ajoutant à l'énergie de surface. Par exemple, en présence de la gravité, les gouttes s'affaissent sur elles mêmes. Aussi, la forme qu'adoptent les gouttes posées sur une surface résulte du phénomène de mouillage. Dans le cas de gouttes de petite taille posées sur une surface solide, on peut observer la formation de calottes sphériques. Dans cette section, nous nous intéresserons plus particulièrement aux notions reliées au cas de la goutte posée sur un substrat solide en mouillage partiel.

II.3.2 EFFET DE LA GRAVITE

Jusqu'à présent, l'effet de la pesanteur sur la forme des gouttes a été négligé. À petite échelle cette négligence est justifiée car, comme nous allons le voir, les effets de capillarité sont dominants sur les effets de la gravité. Lorsqu'une goutte de petite taille (~1–2 mm de diamètre) est déposée sur un substrat solide sans défauts, celle-ci semble adopter une forme de calotte sphérique. Cette forme ne semble pas être altérée par la gravité. En augmentant la taille de cette goutte (en rajoutant du liquide), on peut remarquer que plus la goutte grossit, plus l'effet de la pesanteur semble se manifester (Figure II.11); la goutte s'affaisse sur elle-même et se transforme en une flaque ¹²⁵. Une goutte est soumise à l'opposition entre la différence de pression capillaire (ou pression de Laplace) qui tend à courber la surface de la goutte, et la différence de pression hydrostatique qui tend à affaisser celle-ci. La pression de Laplace décrit la différence de pression entre deux fluides séparés par une interface courbe qui est en tension (Figure II.12). Pour que la surface de la goutte soit courbe, l'intérieur de celle-ci doit être en surpression par rapport à l'extérieur d'une quantité :

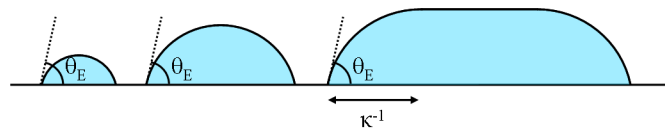


Figure II.11 – Effet de la pesanteur sur la taille d'une goutte posée sur une surface idéale. κ^{-1} est la longueur capillaire.

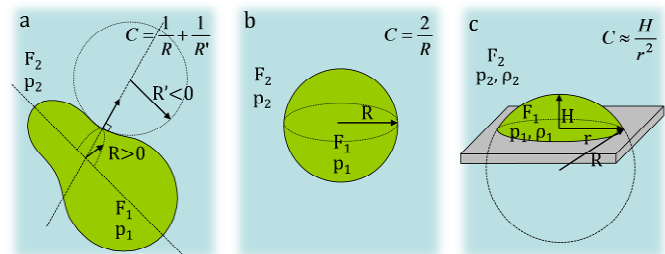


Figure II.12 – Différence de pression capillaire (pression de Laplace) lorsqu'on traverse une interface courbe entre deux fluides (F_1 et F_2). (a) Interface courbe quelconque. (b) Sphère. (c) Goutte posée.

$$\Delta p = p_1 - p_2 = \gamma C$$

II.13

C est la courbure de la goutte. Pour une surface courbe de forme quelconque caractérisée par les rayons de courbure R et R' (Figure II.12a), la courbure de la surface s'exprime de la manière suivante :

$$C = \frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \quad \text{II.14}$$

Ainsi, dans le cas d'une sphère la pression de Laplace est égale à $\Delta p = 2\gamma/R$ (Figure II.12b). Pour une goutte posée caractérisée par sa hauteur (H) et le rayon de sa surface de contact (r) (Figure II.12c), la pression de Laplace est ¹⁴² :

$$\Delta p_{cap} \approx \gamma H / r^2 \quad \text{II.15}$$

La différence de pression hydrostatique est due aux effets de la gravité. Dans une goutte posée de masse volumique ρ_1 soumise au champ de gravité terrestre g et entourée par un fluide de masse volumique ρ_2 , la différence de pression à une profondeur $h=H$ dans la goutte est donnée par:

$$\Delta p_{grav} = (\rho_1 - \rho_2)gH = \Delta\rho gH \quad \text{II.16}$$

Le nombre de Bond (Bo) détermine le rapport entre la différence de pression capillaire et la différence de pression hydrostatique.

$$Bo \approx \frac{\Delta\rho g r^2}{\gamma} \quad \text{II.17}$$

Pour une valeur du nombre de Bond de 1, les effets capillaires et les effets de gravités sont égaux et on peut alors définir une longueur caractéristique déterminant l'échelle sous laquelle les effets de capillarité surpassent les effets de gravité.

$$r = \sqrt{\frac{\gamma}{\Delta\rho g}} = \kappa^{-1} \quad \text{II.18}$$

La longueur caractéristique κ^{-1} est appelée la longueur capillaire. Pour l'eau, la masse volumique est de 997 kg/m³. La longueur capillaire dans l'eau est donc de 2,7 mm. Pour des petites gouttes de rayon de contact inférieur à κ^{-1} , les effets de capillarité prédominent sur la goutte et l'action de la pesanteur peut être négligée. Dans ce cas, la pression intérieure de la goutte ainsi que sa courbure sont constantes et la goutte prend la forme d'une calotte sphérique formant un angle de contact θ_E avec le substrat.

II.3.3 HYSTERESIS DE L'ANGLE DE CONTACT

Dans les sections précédentes, nous avons implicitement considéré que les gouttes reposaient sur une surface solide idéale exempte de défauts. Dans la pratique, les surfaces solides présentent des irrégularités physiques (telles que des rugosités ou des poussières) ou chimiques (telles que des hétérogénéités chimiques dans la composition de la surface ou des tâches). Dans le cas de ces surfaces dites « non idéales », l'angle de contact statique n'est pas unique ^{125, 131}. En effet, si on dépose une goutte sur une surface « non idéale » et qu'on continue à augmenter son volume, la ligne de contact ne bouge pas dans un premier temps. Pour compenser le surplus de liquide, c'est l'angle de contact qui augmente jusqu'à atteindre un angle de contact critique au-delà duquel la ligne de contact commence

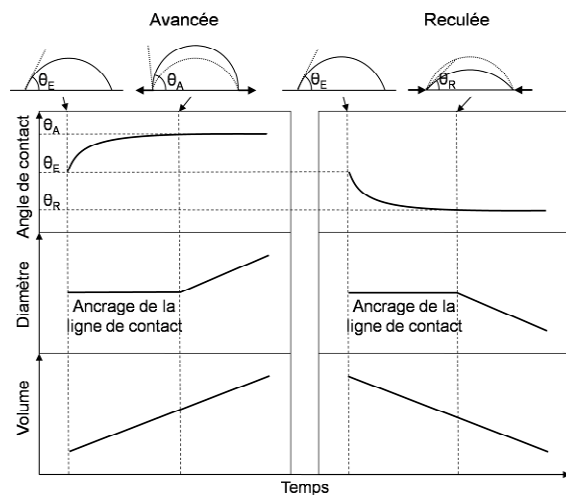


Figure II.13 – Schéma typique de l'évolution dans le temps de l'angle de contact et du diamètre de la goutte pendant l'augmentation ou la diminution du volume de la goutte.

à avancer (Figure II.13). Cet angle de contact critique est appelé l'angle d'avancée (θ_A). Si au contraire, au lieu d'augmenter le volume de la goutte, on le diminue, l'angle de contact diminue jusqu'à atteindre un angle de contact critique en dessous duquel la ligne de contact commence à reculer (Figure II.13). Cet angle de contact critique est appelé angle de reculée (θ_R)¹⁴³⁻¹⁴⁵. La différence entre ces deux angles ($\Delta\theta$) est appelée hystérésis de l'angle de contact :

$$\Delta\theta = \theta_A - \theta_R$$

II.19

A l'équilibre, l'angle de contact de Young θ_E a une valeur intermédiaire entre l'angle de contact d'avancée θ_A et l'angle de contact de reculée θ_R ($\theta_R < \theta_E < \theta_A$). Une surface idéale est donc une surface pour laquelle $\theta_R \approx \theta_A \approx \theta_E$ et donc $\Delta\theta \approx 0$.

Dans certains cas, l'hystérésis peut provenir de la présence de solutés dans le liquide, tels qu'un surfactant, un polymère, des colloïdes, etc. Le dépôt de ces solutés, peut former un film sur la surface solide qui peut provoquer un effet d'hystérésis.

II.3.3.1 L'ANCRAGE DE LA LIGNE DE CONTACT

De la manière la plus élémentaire, l'hystérésis peut être décrite par l'ancrage de la ligne de contact sur des défauts présents sur la surface solide. Ces défauts, peuvent être des tâches de plus forte mouillabilité que la surface du solide, ou encore, des irrégularités sur la surface. Lorsque la ligne de contact se déplace et rencontre un des ces défauts, celle-ci est retenue (ancrée) par le défaut et la ligne de contact est localement déformée (Figure II.14b). Lorsqu'on tire suffisamment sur la ligne de contact, celle-ci décroche en dissipant de l'énergie (Figure II.14c)^{125, 131}.

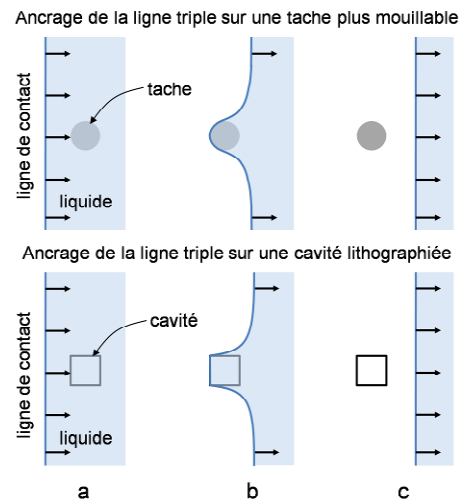


Figure II.14 - Mécanisme de l'ancrage de la ligne de contact sur un défaut chimique ou physique. (a) La ligne de contact balaye la surface. (b) La ligne de contact est retenue par un défaut. (c) La ligne de contact se libère du défaut.

II.3.3.2 TECHNIQUES DE MESURE DES ANGLES DE CONTACT D'AVANCEE ET RECULEE

Il existe plusieurs techniques pour déterminer les angles d'avancée et de reculée. La méthode la plus courante est celle d'injection/aspiration dans une goutte posée. Cette technique consiste à augmenter ou diminuer progressivement le volume d'une goutte posée par l'intermédiaire d'une aiguille fine introduite dans la goutte¹⁴⁶⁻¹⁵¹ (Figure II.15a). La ligne de contact est initialement ancrée. Les angles d'avancée et de reculée correspondent aux angles critiques à partir desquels la ligne de contact commence à avancer ou à reculer, respectivement. Lorsqu'on s'intéresse à l'effet de la vitesse d'avancée ou de reculée sur l'angle de contact, cette méthode ne s'avère pas être la plus appropriée. En effet, un taux de variation du volume linéaire ne correspond pas à

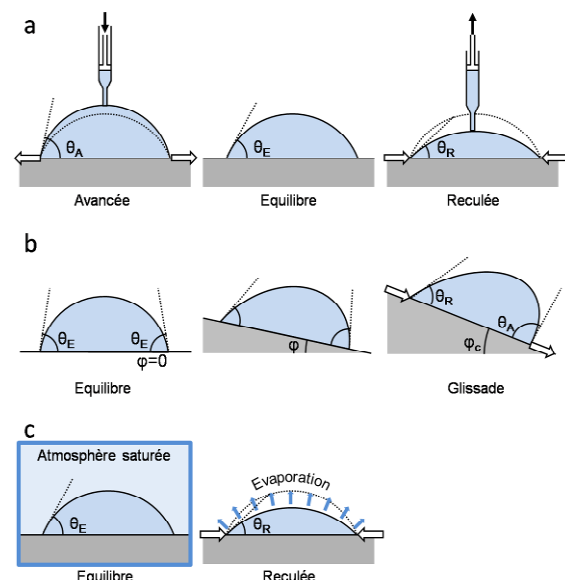


Figure II.15 - Techniques de détermination des angles de contact d'avancée et reculée. (a) Technique par injection/aspiration de liquide. (b) Méthode du plan incliné. (c) Détermination de l'angle de reculée par évaporation.

une vitesse d'avancée ou de reculée linéaire ¹⁴⁹.

Une seconde méthode est celle du plan incliné ^{147, 148, 152-157}. Dans cette approche, le substrat solide est placé sur un plan inclinable contrôlé par un moteur. Une goutte de liquide est posée sur le substrat solide qui est initialement en position horizontale. Comme le montre la Figure II.15b, progressivement, l'angle d'inclinaison (φ) est augmenté jusqu'à atteindre un angle d'inclinaison critique (φ_c) à partir duquel la goutte commence à glisser. Les angles de contact d'avancée et de reculée de la goutte sont mesurés simultanément au moment précis où la goutte commence à glisser. L'angle de contact mesuré en aval correspond à l'angle de contact d'avancée, et l'angle de contact mesuré en amont à celui de reculée. Cependant, les angles de contact mesurés avec cette technique doivent être interprétés avec précaution, puisqu'on note une forte dépendance des valeurs mesurées avec la taille de la goutte ¹⁴⁸.

Les deux méthodes de détermination des angles de contact présentées ci-dessus se heurtent au problème inévitable de l'évaporation des gouttes. L'évaporation diminue l'angle de contact et c'est pourquoi elle est jugée indésirable. Pour pallier l'évaporation, les mesures sont effectuées dans un milieu saturé avec la vapeur du liquide ^{147-149, 158}. Cependant, l'évaporation de gouttes peut constituer une troisième technique pour déterminer l'angle de contact de reculée. Cette dernière méthode de détermination d'un angle de contact de reculée « naturel » est schématisée sur la Figure II.15c ^{9, 159-162}.

II.3.3.3 LE PHENOMENE DE BROUTAGE (STICK-SLIP) PENDANT L'EVAPORATION D'UNE GOUTTE

Pendant l'évaporation d'une goutte sur une surface idéale telle qu'elle a été décrite précédemment, la goutte (initialement à l'équilibre) cherche à minimiser son énergie libre pour maintenir son équilibre. Cet équilibre se manifeste par la conservation de l'angle de contact de Young (θ_E). Pour maintenir cet angle, la ligne de contact recède avec un mouvement régulier. De ce fait, à un instant donné pour un volume donné de la goutte, l'énergie libre de la goutte est minimisée. En revanche, lorsqu'on évapore une goutte sur une surface non-idéale, l'effet d'hystérésis fait apparaître un comportement de déplacement de la ligne de contact connu comme « broutage », et plus communément appelé d'après l'anglicisme « stick-slip ». Le broutage se manifeste par un mouvement saccadé de la ligne de contact décrit par des cycles d'ancrage et décrochage de celle-ci.

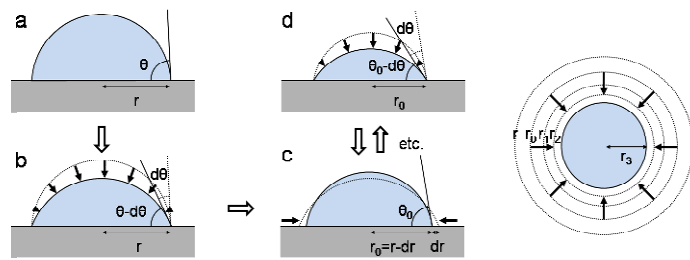


Figure II.16 - Schéma du mécanisme de broutage pendant l'évaporation d'une goutte. (a) Dans l'état initial, la goutte est hors équilibre. (b) L'angle de contact et la hauteur de la goutte diminuent tandis que le rayon de contact reste constant. Lorsque l'angle de contact atteint une valeur critique, la ligne de contact décroche brusquement jusqu'à atteindre sa prochaine position d'équilibre. Le rayon de contact est réduit de dr alors que l'angle de contact et la hauteur de la goutte subissent une augmentation(c). (d) Le cycle se répète avec un nouveau rayon de contact initial $r_0 = r - dr$, et ainsi de suite.

Lorsqu'une goutte s'évapore dans des conditions de broutage, la ligne de contact est ancrée et la diminution du volume de la goutte, causée par l'évaporation du liquide, oblige la hauteur et l'angle de contact à diminuer (Figure II.16a-b). L'angle de contact doit alors s'écarter de sa valeur d'équilibre, ce qui produit un excès d'énergie libre. On peut alors associer à l'ancrage de la ligne de contact, une barrière d'énergie potentielle qu'il faut franchir pour retrouver les conditions d'équilibre de la goutte. Lorsque l'excès d'énergie de la goutte atteint la valeur de la barrière d'énergie potentielle, celle-ci peut être franchie. Pour ce faire, la hauteur et l'angle de contact de la goutte diminuent jusqu'à atteindre un angle de contact critique. Une fois cet angle atteint, la ligne de contact peut se déplacer jusqu'à atteindre une nouvelle position d'équilibre, et ainsi de suite (Figure II.16c-d) ¹⁶³.

II.3.4 CARACTERISATION D'UNE GOUTTE

Une goutte posée qui adopte la forme d'une calotte sphérique se caractérise par plusieurs paramètres (Figure II.17) ; son volume (V), son diamètre de contact (D) (ou son rayon de contact ($r = D/2$)), sa hauteur (H), son rayon de courbure (R) et son angle de contact (θ). Dans cette section, nous aborderons la détermination de ces paramètres expérimentalement, ou par le calcul en décrivant les relations qui les relient entre eux.

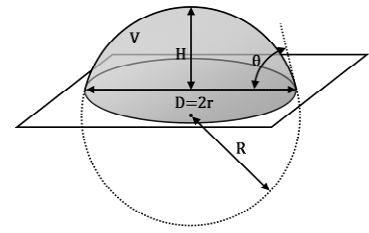


Figure II.17 - Schéma d'une goutte posée en forme de calotte sphérique et ses principaux paramètres.

II.3.4.1 TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES GOUTTES

La caractérisation des gouttes posées, et en particulier la détermination de leur angle de contact, peut être effectuée par plusieurs techniques décrites dans la littérature. La technique originale de la goutte miroir est particulièrement adaptée aux mesures d'angles de contact compris entre 1° et 45° avec une précision de 0.1° ¹²⁵. Dans cette technique, une goutte posée de diamètre d est éclairée perpendiculairement au substrat par un large faisceau laser (Figure II.18b). La goutte agit alors comme un miroir convexe et réfléchit un cône de lumière dont l'angle au sommet vaut 4θ . Le diamètre de la base du cône (D) est mesuré sur un écran horizontal situé à une distance h du substrat. L'angle de contact est ensuite déterminé par la relation géométrique :

$$\tan 2\theta = \frac{D-d}{2h}$$

II.20

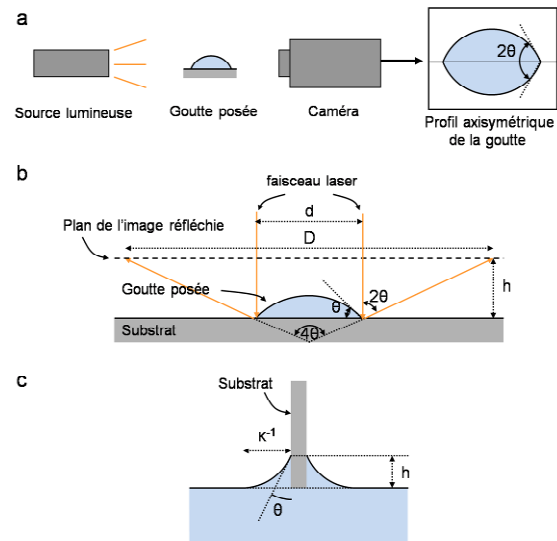


Figure II.18 - Techniques principales de mesure de l'angle de contact. (a) Technique de la goutte posée. (b) Technique de la goutte miroir. (c) Technique de Wilhelmy.

Une technique couramment utilisée consiste à mesurer l'angle de contact d'une goutte posée, directement avec un goniomètre^{125, 158}, ou en analysant la forme du profil de la goutte (ADSA pour Axisymmetric Drop Shape Analysis^{158, 164-167}). Dans les deux cas, la goutte est interposée entre une source lumineuse et le goniomètre (ou l'objectif d'une caméra), comme le montre la Figure II.18a. Lorsque le substrat est réfléchissant, on obtient une image du profil axisymétrique de la goutte, où l'axe de symétrie est confondu avec le plan horizontal. Il est alors possible d'effectuer directement la mesure de l'angle de contact en déterminant l'angle défini par la tangente de la goutte au point de contact et le plan horizontal. La précision de mesure avec un goniomètre est de 2° ^{125, 158}. Lorsque la goutte est suffisamment petite et que sa forme peut être assimilée à celle d'une calotte sphérique, l'angle de contact peut être déterminé par le calcul, comme nous le verrons par la suite. La mesure directe des angles de contact est abondamment utilisée en raison de sa simplicité. De plus, elle est bien adaptée à la détermination d'une large gamme d'angles de contact et à l'étude de phénomènes dynamiques. Cependant, en dessous de 45° , les incertitudes de mesure deviennent plus importantes en raison de l'augmentation des difficultés pour détecter les bords de la goutte^{125, 168}. La technique ADSA permet d'augmenter considérablement la précision des mesures. En effet, avec ADSA, le profil de la goutte est ajusté par une courbe Laplacienne décrivant le profil théorique de la goutte^{158, 164-167}.

Pour une meilleure reproductibilité, les méthodes de mesure d'angle de contact à partir de gouttes doivent être effectuées avec des gouttes de petite taille ($r < \kappa^{-1}$). Pour éliminer l'effet de la taille des gouttes, il existe des méthodes de mesure d'angle de contact alternatives. La Figure II.18c décrit la méthode de

Wilhelmy dans laquelle une plaque du solide voulu est partiellement immergée dans le liquide. Par remontée capillaire, le liquide forme spontanément un ménisque avec la plaque mouillante. L'équation de Laplace décrit l'équilibre des forces s'exerçant sur le ménisque. Ces forces sont les forces de capillarité ($\gamma_{SG} - (\gamma_{LG} + \gamma_{SL})$) et les forces dues à la pression hydrostatique ($\int_0^h \rho g z dz = \rho g h^2 / 2$). A partir de l'équation de Laplace et de la relation de Young (II.11), on peut en déduire une expression reliant l'angle de contact à la tension superficielle du liquide et à la hauteur de remontée capillaire :

$$\sin \theta = 1 - \frac{\rho g h^2}{2\gamma_{LG}} = 1 - \frac{\kappa^2 h^2}{2} \quad \text{II.21}$$

De ce fait, si on connaît la tension superficielle du liquide (γ_{LG}) et sa masse volumique (ρ), il suffit de mesurer la hauteur de la remontée capillaire (h) pour déterminer l'angle de contact ¹⁶⁹. La plaque de Wilhelmy peut aussi être utilisée pour déterminer l'angle de contact en mesurant la force exercée par le liquide sur la plaque solide dont les dimensions sont connues¹²⁵. Cette variante est connue sous le nom de balance de Wilhelmy. La résultante des forces s'écrit :

$$F = p\gamma_{LG} \cos \theta - V\rho g \quad \text{II.22}$$

Où p est le périmètre de la plaque et V est le volume de liquide déplacé par la poussée d'Archimède. L'angle de contact est alors déterminé par :

$$\cos \theta = \frac{F + V\rho g}{p\gamma_{LG}} \quad \text{II.23}$$

II.3.4.2 DETERMINATION DE L'ANGLE DE CONTACT D'UNE GOUTTE PAR LE CALCUL

L'angle de contact d'une goutte posée peut être déterminé par le calcul si la forme de la goutte est assimilée à celle d'une calotte sphérique. Comme vu précédemment, cette hypothèse est tout à fait valable pour des gouttes dont le rayon est plus petit que la longueur capillaire κ^{-1} . La détermination de l'angle de contact peut s'effectuer selon deux approches différentes mais strictement équivalentes :

II.3.4.2.1 PREMIERE APPROCHE

Si nous projetons la sphère définie par la courbure de la goutte sur le plan yz (Figure II.19a), au point de contact P entre le substrat et le liquide, l'angle de contact est défini par la tangente au cercle décrit par la courbure de la goutte au point P et le plan horizontal (xy). Notons que la droite passant par le centre de la sphère (O) et le point de contact (P) forme un angle droit avec la tangente au cercle au point P , on peut donc écrire :

$$\theta + \phi = \frac{\pi}{2} \quad \text{II.24}$$

Où ϕ est l'angle défini par le plan horizontal (xy) et le segment de droite OP . L'expression de cet angle peut s'écrire en fonction de D , R et H comme suit:

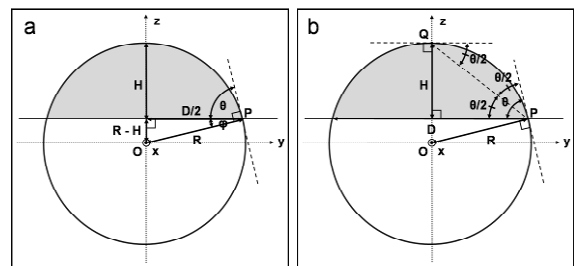


Figure II.19 - Détermination de l'angle de contact θ par deux approches géométriques (a et b). La forme de la goutte est assimilée à celle d'une calotte sphérique (partie grisée) dont son profil est projeté sur le plan yz . D est le diamètre de l'aire de contact de la goutte. R est le rayon de la sphère dans laquelle la goutte est inscrite. H est la hauteur de la goutte.

$$\tan \phi = \frac{(R - H)}{D/2} \quad \text{II.25}$$

Or, par le théorème de Pythagore, le rayon de courbure de la calotte sphérique peut s'écrire en fonction du diamètre de la calotte D et de sa hauteur H :

$$R^2 = \left(\frac{D}{2}\right)^2 + (R - H)^2 \quad \text{II.26}$$

D'où

$$R = \frac{1}{2} \left(\frac{D^2}{4H} + H \right) \quad \text{II.27}$$

Si on remplace R par son expression en fonction de D et H :

$$\tan \phi = \frac{D}{4H} - \frac{H}{D} \quad \text{II.28}$$

D'où :

$$\theta = \frac{\pi}{2} - \arctan \left(\frac{D}{4H} - \frac{H}{D} \right) \quad \text{II.29}$$

L'angle de contact θ peut donc être déduit par le calcul à partir des seules valeurs expérimentales du diamètre (D) et de la hauteur (H) de la goutte.

II.3.4.2.2 DEUXIEME APPROCHE

La deuxième méthode de détermination de l'angle de contact par le calcul est décrite sur la Figure II.19b. Sur ce deuxième schéma, la droite tangente au cercle au point Q est parallèle au plan horizontal (xy) et est donc parallèle à la base de la goutte. De ce fait, les angles alternes-internes définis par le segment de droite $[PQ]$ avec la tangente au cercle au point Q et avec la base de la goutte sont égaux. Notons également que l'angle défini par la tangente au point Q et le segment de droite $[PQ]$ est égal à l'angle défini par ce même segment de droite et la tangente au cercle au point P . De ce fait, on peut en déduire que le segment de droite qui relie les points P et Q coupe l'angle de contact θ en deux angles égaux de valeur $\theta/2$. On peut alors tout simplement écrire :

$$\tan \frac{\theta}{2} = \frac{2H}{D} \quad \text{II.30}$$

Soit :

$$\theta = 2 \arctan \frac{2H}{D} \quad \text{II.31}$$

Bien que ces deux expressions de l'angle de contact en fonction du diamètre et de la hauteur de goutte aient été déterminées par deux méthodes différentes, ces deux approches sont strictement équivalentes et donnent exactement les mêmes résultats.

II.3.4.3 DETERMINATION DU VOLUME D'UNE GOUTTE PAR LE CALCUL

La détermination du volume d'une goutte est dérivée du calcul intégral du volume d'une sphère. Le volume d'une sphère est la somme de l'aire des disques de côte z ($S(z)$) qui constituent la sphère (Figure II.20a).

$$V_{\text{sphère}} = \int_{-R}^R S(z) dz \quad \text{II.32}$$

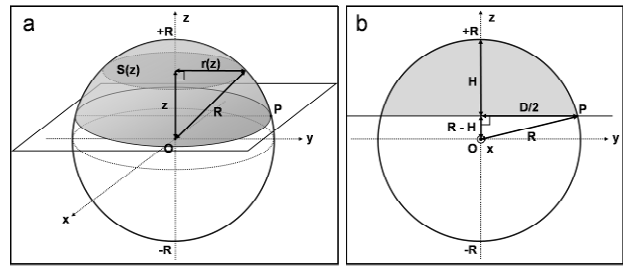


Figure II.20 - Schémas 3D (a) et 2D (b) de la goutte représentée par une calotte sphérique. Le volume de la calotte est la somme de l'aire des disques ($S(z)$) de côte z et de rayon $r(z)$ pour $R-H \leq z \leq +R$.

$S(z)$ peut être exprimée en fonction du rayon du disque de côte z ($r(z)$), puisque l'aire d'un disque est $S(z) = \pi(r(z))^2$. Or, d'après le théorème de Pythagore, $r(z)$ peut s'écrire en fonction du rayon de la sphère (R) et de z ($(r(z))^2 = R^2 - z^2$). Il en résulte :

$$V_{\text{sphère}} = \pi \int_{-R}^{+R} (R^2 - z^2) dz = \pi \left[R^2 z - \frac{z^3}{3} \right]_{-R}^{+R} = \frac{4}{3} \pi R^3 \quad \text{II.33}$$

De cette même façon, il est possible de calculer le volume d'une calotte sphérique en fonction du rayon de courbure de la calotte (R) et de sa hauteur (H). Pour cela, il suffit de changer les bornes d'intégration dans le calcul précédent par $R-H$ et $+R$ (Figure II.20b). On obtient alors :

$$V_{\text{calotte}} = \pi \left[R^2 z - \frac{z^3}{3} \right]_{R-H}^R = \pi H^2 \left(R - \frac{H}{3} \right) \quad \text{II.34}$$

Finalement, si on remplace R par son expression en fonction de D et H , il en découle une expression du volume de la calotte sphérique qui est fonction du diamètre et de la hauteur de la calotte uniquement, soit deux valeurs qui peuvent être aisément et précisément mesurées sur une goutte par la méthode décrite précédemment.

$$V_{\text{calotte}} = \frac{\pi H^3}{6} + \frac{\pi H D^2}{8} \quad \text{II.35}$$

Par la même méthode de calcul, il est possible de déterminer l'expression du volume d'une goutte en fonction de son angle de contact. Pour cela, il suffit d'exprimer les bornes d'intégration du calcul précédent en fonction de l'angle de contact. En effet, remarquons que :

$$R = \frac{D}{2 \sin \theta} \quad \text{II.36}$$

Et

$$R - H = \frac{D}{2 \tan \theta} \quad \text{II.37}$$

Le calcul du volume de la calotte sphérique définie par la goutte devient :

$$V_{calotte} = \pi \left[R^2 z - \frac{z^3}{3} \right] \frac{2 \sin \theta}{\frac{D}{2 \tan \theta}} \quad \text{II.38}$$

Soit après développement et simplification:

$$V_{calotte} = \frac{\pi D^3 (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta)}{24 \sin^3 \theta} \quad \text{II.39}$$

Comme nous l'avons dit précédemment, pour des petites gouttes de rayon inférieur à la longueur capillaire κ^{-1} (2.7 mm pour l'eau), la forme de la goutte peut être assimilée à celle d'une calotte sphérique et le volume de la goutte peut être déterminé par le calcul. Grâce à la relation II.39, pour un angle de contact donné, il est possible de déterminer le volume critique de goutte en dessous duquel on peut négliger la gravité. Pour un angle de contact de 80° (angle de contact typique d'une goutte d'eau déionisée posée sur nos résines avant le début de l'évaporation), ce volume est de 32 μL .

II.4 L'EVAPORATION D'UNE GOUTTE POSEE EN MOUILLAGE PARTIEL

II.4.1 MODES D'EVAPORATION SELON PICKNETT ET BEXON

Une première étude sur l'évaporation d'une goutte de liquide organique posée sur une surface solide a permis d'identifier deux modes d'évaporation ¹⁴: Le mode d'évaporation à angle de contact constant, et le mode d'évaporation à surface de contact constante.

II.4.1.1 MODE A ANGLE DE CONTACT CONSTANT

Dans ce mode, l'évaporation de la goutte à lieu à angle de contact constant tandis que la surface de contact (à l'interface solide/liquide) diminue (Figure II.21a). Ce comportement est celui attendu pour une goutte s'évaporant sur une surface idéale (et donc non hystérétique). De ce fait, l'angle de contact correspond à l'angle θ_E défini par Young. Dans ce mode, le diamètre de la goutte diminue continuellement au cours de l'évaporation avec une tendance à s'accélérer vers la fin de l'évaporation. Le changement de masse de la goutte au cours du temps montre un ralentissement vers la fin de l'évaporation.

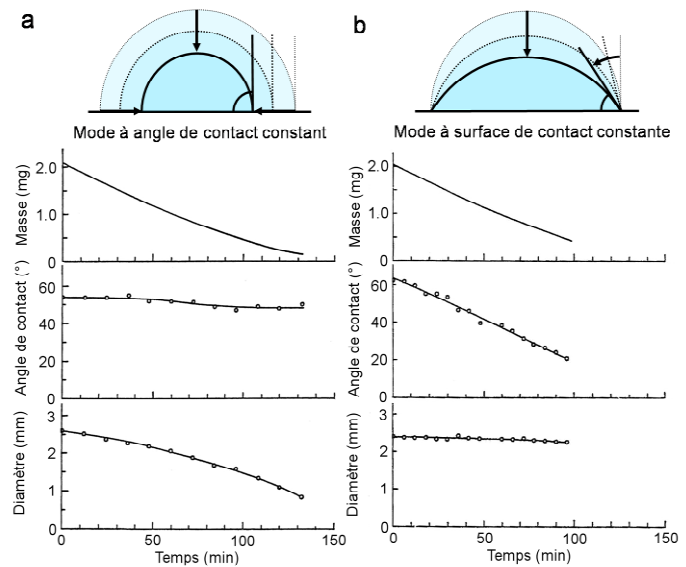


Figure II.21 – Evolution dans le temps, de la masse, l'angle de contact et le diamètre de gouttes d'acétoacétate de méthyle posées sur un substrat solide de téflon selon les deux modes d'évaporation identifiés par Picknett et Bexon ¹⁴: Mode à angle de contact constant (a) et mode à surface de contact constante (b).

II.4.1.2 MODE A SURFACE DE CONTACT CONSTANTE

Dans ce cas, la surface de contact est constante durant l'évaporation. En d'autres termes, la ligne de contact est ancrée et l'angle de contact diminue. La forme de la goutte reste tout de même celle d'une calotte sphérique. Ce mode d'évaporation est une conséquence directe de l'hystérésis de l'angle de contact,

et c'est pourquoi il est observé sur des surfaces non idéales. Ainsi, l'évaporation suit ce mode jusqu'à ce que l'angle de contact de reculée soit atteint ($\theta = \theta_r$), moment à partir duquel le mode à angle de contact constant prend le dessus. La Figure II.21b montre que l'angle de contact diminue continuellement et de manière quasi-linéaire, tandis que la courbe d'évolution dans le temps de la masse est également linéaire.

II.4.1.3 MODE MIXTE

Entre les deux modes décrits dans les sections précédentes, un troisième mode d'évaporation mixte a été mis en évidence. Dans ce mode, l'angle de contact et la surface de contact diminuent simultanément ou de manière discontinue. En réalité, l'évaporation d'une goutte sur une surface non idéale ne se réduit pas à un seul mode d'évaporation. En effet, l'évaporation peut présenter des régimes d'évaporation alternant les trois modes décrits ci-dessus.

II.4.2 REGIMES D'EVAPORATION SUR UNE SURFACE NON IDEALE D'APRES BOURGES-MONNIER ET SHANAHAN

Une seconde étude sur l'évaporation de gouttes d'eau sur une surface de résine époxy en milieu hermétiquement fermé, a comparé le comportement de l'évaporation (dû à l'introduction de cristaux de silice dans la boîte hermétique (Figure II.22)) selon l'état de surface du substrat (poli ou rugueux) ⁹. Le suivi de l'évolution dans le temps du diamètre, de la hauteur et de l'angle de contact d'une goutte, a mis en évidence la présence de quatre régimes d'évaporation (Figure II.23) :

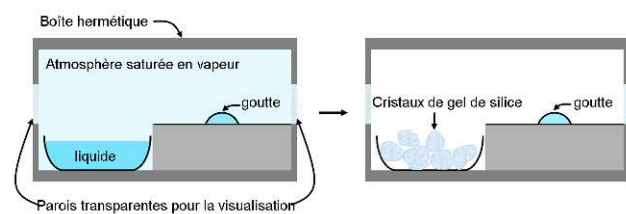


Figure II.22 - Schéma simplifié du dispositif d'étude de l'évaporation de gouttes de Bourges-Monnier et Shanahan. La goutte est d'abord placée dans une boîte hermétique dont son atmosphère a été saturée par la présence d'un réservoir du même liquide que celui de la goutte. Ensuite, ce réservoir est retiré et des cristaux de gel de silice sont introduits pour initier l'évaporation.

Régime I. Ce régime ne correspond pas à un régime d'évaporation, puisque pendant sa durée, la goutte est placée en atmosphère saturée en vapeur. De ce fait, le diamètre de la goutte reste constant tandis que la hauteur et l'angle de contact ne diminuent que très légèrement.

Régime II. Après avoir placé des cristaux de gel de silice dans la boîte hermétique, l'évaporation commence réellement. Ce régime correspond au mode d'évaporation à surface de contact constante décrit précédemment. Le diamètre de la goutte est constant tandis que la hauteur et l'angle de contact de la goutte diminuent.

Régime III. Le mode d'évaporation à angle de contact constant prend le dessus dans le troisième régime ; la hauteur et le diamètre de la goutte diminuent simultanément, et l'angle de contact reste quasi-constant alors que sa valeur correspond à celle de l'angle de reculée. Comme le montre la Figure II.23, une surface rugueuse entraîne la disparition totale de ce régime. En d'autres termes, pour une surface rugueuse, la ligne de contact de la goutte reste ancrée pendant presque toute la durée de l'évaporation.

Régime IV. Le dernier régime se manifeste par un mode mixte où le diamètre, la hauteur et l'angle de contact de la goutte diminuent de manière simultanée jusqu'à disparition totale de la goutte.

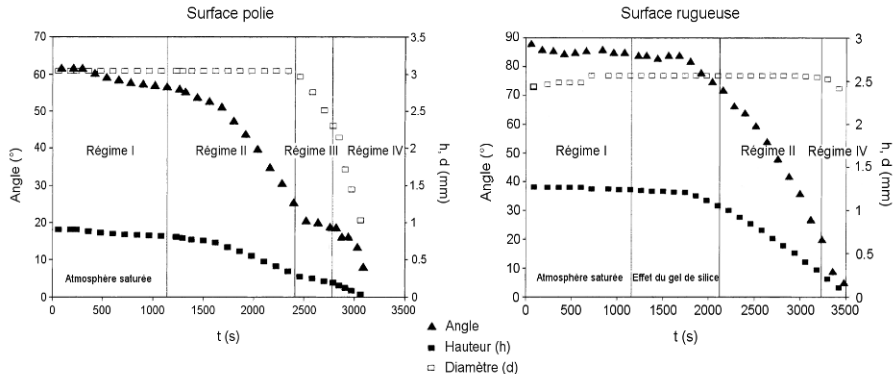


Figure II.23 – Courbes d'évolution dans le temps de la hauteur, le diamètre de contact et l'angle de contact de gouttes d'eau sur une surface époxy polie et sur une surface époxy rugueuse d'après Bourges-Monnier et Shanahan ⁹.

II.4.3 MODELES THEORIQUES D'EVAPORATION D'UNE GOUTTE

II.4.3.1 TAUX D'EVAPORATION D'UNE GOUTTE D'APRES LA THEORIE DE LA DIFFUSION

L'évaporation d'un liquide est régie par la diffusion de vapeur à l'interface liquide-gaz. La première loi de Fick stipule que le flux de diffusion de la matière (J) est proportionnel au gradient de sa concentration $J = -D \cdot \nabla c$. De manière analogue, le taux d'évaporation massique d'une sphère dans un milieu infini (Figure II.24) s'écrit de la manière suivante ^{170, 171}:

$$\frac{dm}{dt} = -4\pi R^2 \left(\frac{dc}{dR} \right) D \quad \text{II.40}$$

Où m est la masse de la sphère, D est le coefficient de diffusion de la vapeur dans l'air, R est le rayon de l'interface sphérique et c est la concentration de la vapeur en R . Notons que $4\pi R^2$ est l'aire de la surface de la sphère (A). En considérant les conditions limites $c(R \rightarrow R_S) = c_0$ (où R_S est le rayon de la sphère) et $c(R \rightarrow \infty) = c_\infty$, et si on émet l'hypothèse selon laquelle le gradient de concentration de vapeur (dc/dR) est radial et égal à $(c_\infty - c_0)/R_S$, la relation précédente devient :

$$\frac{dm}{dt} = -4\pi R_S D (c_0 - c_\infty) \quad \text{II.41}$$

En termes de volume, le taux d'évaporation d'une goutte posée sur une surface horizontale solide et ayant la forme d'une calotte sphérique est donné par la relation générale ^{9, 14, 172, 173} :

$$-\frac{dV}{dt} = \frac{4\pi R_S D}{\rho} (c_0 - c_\infty) f(\theta) \quad \text{II.42}$$

Où ρ est la masse volumique du liquide et $f(\theta)$ est une fonction de l'angle de contact de la calotte sphérique. Le rayon de la sphère (R_S) peut s'écrire en fonction du volume de la goutte et de son angle de contact d'après la relation II.39 :

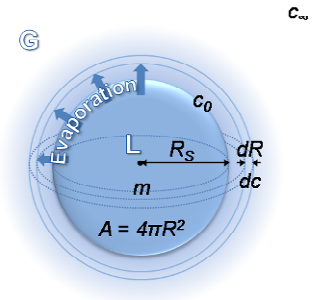


Figure II.24 – Evaporation d'une goutte sphérique dans un milieu infini expliquée par la diffusion de vapeur à l'interface liquide-gaz.

$$R_S = \left(\frac{3V}{\pi(1-\cos\theta)^2(2+\cos\theta)} \right)^{1/3} \quad \text{II.43}$$

En remplaçant cette expression dans l'expression du taux d'évaporation, on trouve :

$$-\frac{dV}{dt} = KV^{1/3} f(\theta) \quad \text{II.44}$$

Où K est une constante :

$$K = \frac{4\pi^{2/3} 3^{1/3} D(c_0 - c_\infty)}{\rho(1-\cos\theta)^{2/3} (2+\cos\theta)^{1/3}} \quad \text{II.45}$$

II.4.3.2 EVOLUTION DANS LE TEMPS DU VOLUME ET DU RAYON DE CONTACT D'UNE GOUTTE DANS LE MODE D'EVAPORATION A ANGLE DE CONTACT CONSTANT

Dans le cas du mode d'évaporation à angle de contact constant, $f(\theta)$ est une constante. Par intégration de la relation II.44, il est possible de prédire l'évolution dans le temps de $V^{2/3}$ 14, 172:

$$V^{2/3} = V_0^{2/3} - \frac{2}{3} Kf(\theta)t \quad \text{II.46}$$

La théorie prédit donc que $V^{2/3}$ diminue linéairement avec le temps avec une pente égale à $-2Kf(\theta)/3$. A partir de cette expression et de la relation II.39, il est possible d'en déduire un modèle décrivant l'évolution dans le temps du rayon de contact de la goutte (r) 172, 174. En effet :

$$r^2 = r_0^2 - Lf(\theta)t \quad \text{II.47}$$

Où L est une constante :

$$L = \frac{8D(c_0 - c_\infty) \sin^2 \theta}{\rho(1-\cos\theta)^2 (2+\cos\theta)} \quad \text{II.48}$$

D'après cette expression, on s'attend à ce que le carré du rayon de contact de la goutte diminue linéairement avec le temps avec une pente égale à $-Lf(\theta)$.

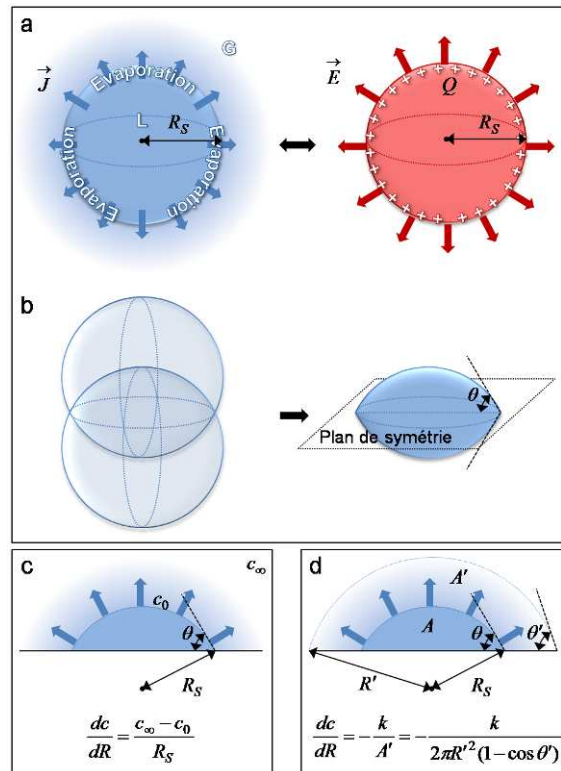


Figure II.25 - Différentes approches pour la détermination de $f(\theta)$. (a et b) Picknett et Bexon. (a) Analogie entre le flux de diffusion (J) de la vapeur produit par l'évaporation d'une goutte sphérique et le flux électrique ($\Phi = AE$) d'une sphère conductrice isolée (où A est l'aire de la sphère et E est le champ électrique). (b) Principe de détermination de la capacitance d'une lentille équiconvexe à partir de l'intersection entre deux sphères. (c) Profil d'une goutte selon l'approche de Rowan et al. Le gradient de concentration est radial. (d) Profil d'une goutte et de la coquille à travers laquelle a lieu la diffusion, d'après l'approche de Bourges-Monnier et Shanahan.

II.4.3.3 SOLUTIONS THEORIQUES POUR $F(\theta)$

A notre connaissance, trois solutions de $f(\theta)$ ont été proposées dans la littérature. Une première approche consiste à utiliser l'analogie entre le flux de diffusion de l'évaporation d'une goutte sphérique dans un milieu infini et le flux électrique d'une sphère conductrice isolée (Figure II.25a). La détermination du taux d'évaporation peut donc être estimée en évaluant la

capacité (C) d'un corps conducteur isolé ayant une forme de lentille équiconvexe de même forme et taille que la goutte ¹⁴ (Figure II.25b). Grâce à cette approche, on trouve une solution exacte de $f(\theta)$:

$$f(\theta)_{\text{Picknett \& Bexon}} = \frac{1}{2} \left(\frac{C}{R_S} \right) \quad \text{II.49}$$

Où le facteur C/R_S est une fonction de θ qui a été déterminée empiriquement dans la littérature par deux régressions polynomiales :

Pour $0 \leq \theta < 10^\circ$:

$$\frac{C}{R_S} = 0.6366\theta + 0.09591\theta^2 - 0.06144\theta^3 \quad \text{II.50}$$

Pour $10 \leq \theta < 180^\circ$:

$$\frac{C}{R_S} = 0.00008957 + 0.6333\theta + 0.116\theta^2 - 0.08878\theta^3 + 0.01033\theta^4 \quad \text{II.51}$$

Une démarche différente consiste à considérer que le gradient de concentration de vapeur (dc/dR) est radial et égal à $(c_\infty - c_0)/R_S$ ¹⁷³ (Figure II.25c). De cette manière, on trouve une solution approximative de $f(\theta)$:

$$f(\theta)_{\text{Rowan et al.}} = \frac{1 - \cos \theta}{2} \quad \text{II.52}$$

Il existe une autre approche cohérente donnant une solution alternative approximative avec un gradient de concentration radial. A la différence de la seconde solution, le gradient de concentration est déterminé en considérant une coquille en forme de calotte sphérique, concentrique avec la goutte à travers laquelle la vapeur diffuse ⁹ (Figure II.25d). Dans ce cas, l'approximation du gradient de concentration devient :

$$\frac{dc}{dR} = -\frac{k}{A'} = -\frac{k}{2\pi R'^2 (1 - \cos \theta')} \quad \text{II.53}$$

Où k est une constante et A' (l'aire de la coquille) est une fonction de R' et θ' (le rayon et l'angle de contact de la coquille). Et $f(\theta)$ donne :

$$f(\theta)_{\text{Bourgès-Monnier \& Shanahan}} = -\frac{\cos \theta}{2 \ln(1 - \cos \theta)} \quad \text{II.54}$$

La Figure II.26 compare les trois solutions décrites ci-dessus. On peut remarquer que la solution de Bourgès-Monnier et Shanahan est d'une cohérence remarquable avec la solution de Picknett et Bexon excepté pour les faibles angles.

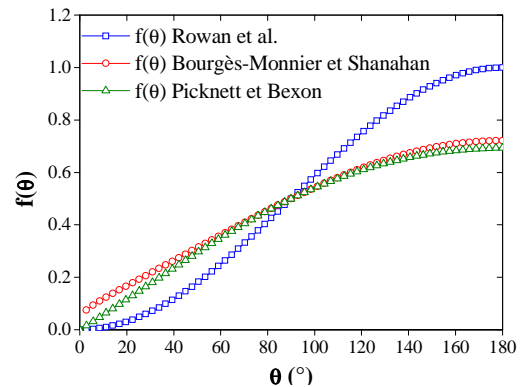


Figure II.26 - Comparaison des solutions de $f(\theta)$ proposées par Rowan et al., Bourgès-Monnier et Shanahan et Picknett et Bexon.

II.4.4 ETAT DE L'ART DE L'ETUDE DYNAMIQUE DE L'EVAPORATION DE GOUTTES POSEES

Le Tableau II.3 répertorie les résultats et observations les plus importants des principales études de la littérature sur l'évaporation de gouttes posées. On peut remarquer que les deux modes d'évaporation décrits par Picknett et Bexon (section II.4.1) ont été observés par d'autres groupes dans des systèmes

solide-liquide variés. Les groupes de Birdi ^{171, 175} et Rowan ^{173, 174} ont remarqué que le mode d'évaporation d'une goutte est déterminé par la nature du mouillage. Leurs observations révèlent que pour des systèmes solide-liquide avec un angle de contact inférieur à 90° (tel que le système eau/verre ou le système eau/PMMA), le mode d'évaporation à surface de contact constante est observé. En revanche, pour un angle de contact supérieur à 90° (tel que le système eau/téflon), le mode d'évaporation à angle de contact constant est mis en évidence. Les études de Picknett et Bexon et Erbil et coll. ¹⁷² contredisent ces constatations puisque des comportements indépendants de la mouillabilité des substrats par les liquides ont été observés. Bourgès-Monnier et Shanahan ⁹ et Grandas et coll. ¹⁵⁹ observent des régimes d'évaporation alternant les deux modes décrits par Picknett et Bexon ainsi qu'un mode mixte (section II.4.2). Dans certains cas, Bourgès-Monnier et Shanahan et Grandas et coll. observent une domination du mode à surface de contact constante qui peut être attribuée à une forte hystérésis de l'angle de contact liée à la présence de rugosités.

Les différentes études qui mettent en évidence le mode d'évaporation à surface de contact constante observent une diminution linéaire dans le temps de la hauteur de la goutte, et une diminution quasi-linéaire de l'angle de contact. La particularité de ce mode est que le taux d'évaporation de la goutte est constant au cours du temps ($dm/dt = dV/dt = cte$). Tandis que pour Picknett et Bexon et Birdi et coll. le taux d'évaporation est proportionnel au rayon de contact de la goutte, Mc Hale trouve que celui-ci est proportionnel à la hauteur de celle-ci.

Dans le mode d'évaporation à angle de contact constant le taux d'évaporation varie au cours du temps. Rowan et coll. et Erbil et coll. démontrent que les évolutions dans le temps de $V^{2/3}$ et r^2 sont en bon accord avec la théorie (section II.4.3.2).

Etudes	Matériaux		Modes/régimes d'évaporation	Courbes expérimentales de l'évolution dans le temps des paramètres des gouttes			
	Liquides	Substrats		Rayon (r) ou diamètre (D) de contact	Angle de contact (θ)	Hauteur (H)	Volume (V) ou Masse (m)
Picknett et Bexon ¹⁴	Acétoacétate de méthyle	téflon	Mode à surface de contact constante				
			Mode à angle de contact constant				
Birdi et coll. ^{171, 175}	eau n-octane	verre	Mode à surface de contact constante ($\theta < 90^\circ$)	$r(t) = cte$			
		téflon	Mode à angle de contact constant ($\theta > 90^\circ$)		$\theta(t) = cte$		
Rowan et coll.	eau	PMMA	Mode à surface de contact constante ($\theta < 90^\circ$) ¹⁷³	$r(t) = cte$			
		téflon	Evaporation dominée par le mode à angle de contact constant ($\theta > 90^\circ$) ¹⁷⁴				
Erbil et coll. ¹⁷²	n-butanol, toluène, n-octane, n-nonane	téflon	Mode à angle de contact constant ($\theta < 90^\circ$)		$\theta(t) = cte$		
Bourgès-Monnier et Shanahan ⁹	eau n-décane	téflon poli (Ra ≈ 0,1 mm)	Quatre régimes I → $r(t), \theta(t) = cte$ II → $r(t) = cte$ III → $\theta(t) = cte$ IV → $r(t), \theta(t) \downarrow$				
		téflon rugueux (Ra ≈ 1,4 mm)	Domination du mode $r(t) = cte$ I → $r(t), \theta(t) = cte$ II → $r(t) = cte$ IV → $r(t), \theta(t) \downarrow$				
Grandas et coll. ¹⁵⁹	eau	téflon	Trois régimes I → $r(t) = cte$ II → $\theta(t) = cte$ III → $r(t), \theta(t) \downarrow$				
		aluminium	Domination du mode $r(t) = cte$ II → $r(t) = cte$ III → $r(t), \theta(t) \downarrow$				

Tableau II.3 – Récapitulatif des principaux résultats de la littérature sur l'étude dynamique de l'évaporation des gouttes

II.5 L'EVAPORATION D'UNE GOUTTE DE SUSPENSION COLLOÏDALE POSEE EN MOUILLAGE PARTIEL

II.5.1 LES PHENOMENES CONVECTIFS

Dans un fluide au repos, des instabilités peuvent être induites par des phénomènes gravitationnels, capillaires, thermiques, etc. Ces instabilités se manifestent souvent par des phénomènes convectifs. Les différentes sortes d'instabilités dérivent de l'opposition entre deux effets, un effet déstabilisant et un effet stabilisant. Dans cette section nous décrivons deux types d'instabilités internes (ayant lieu à l'intérieur d'un fluide).

II.5.1.1 INSTABILITE THERMIQUE DE RAYLEIGH-BENARD

L'instabilité de Rayleigh-Bénard est un exemple typique d'instabilité thermique. L'expérience la plus connue mettant en évidence ce phénomène est celle d'un fluide interposé entre deux plaques parallèles portées à des températures différentes (on parlera d'une plaque « chaude » inférieure et d'une plaque « froide » supérieure). Si la différence de température entre les deux plaques est faible, le transfert de chaleur s'effectue par diffusion de la plaque chaude à la plaque froide et le fluide reste au repos. En revanche, lorsque la différence de température entre les deux plaques dépasse un seuil critique (ΔT_c), l'équilibre est instable. Les instabilités de Rayleigh-Bénard se manifestent par la formation de rouleaux de convection (Figure II.27a (photographie)). Ces instabilités résultent de l'opposition entre la poussée d'Archimède (phénomène déstabilisant) et deux phénomènes stabilisants : la diffusion thermique et la force de freinage visqueux ¹⁷⁶. Le nombre de Rayleigh (Ra) est un nombre sans dimension qui décrit le rapport entre ces phénomènes :

$$Ra = \frac{\alpha_p \rho g \Delta T d^3}{\kappa \mu} = \frac{\text{Poussée d'Archimède}}{\text{Diffusion thermique et Freinage visqueux}}$$

Où α_p est le coefficient de dilatation isobare du fluide, ρ est sa masse volumique, κ est sa diffusivité thermique, μ est sa viscosité dynamique, ΔT est la différence de température et d est la distance entre les deux plaques. La valeur critique du nombre de Rayleigh est : $Ra_c = Ra(\Delta T_c) = 1708$. Pour $Ra < Ra_c$, la diffusion thermique surpasse l'advection (transport de matière par le mouvement du milieu environnant) et toute perturbation est dissipée. En revanche, pour $Ra > Ra_c$, l'advection s'amplifie. Pour décrire le phénomène de convection dû à l'instabilité de Rayleigh-Bénard, prenons l'exemple d'une portion de fluide se trouvant à proximité de la plaque « chaude » (Figure II.27a). La masse volumique de la portion de fluide diminue avec l'augmentation de la température. La portion de fluide devenue moins dense monte en direction de la plaque froide sous l'effet de la poussée d'Archimède. Lorsque la portion de fluide se trouve à proximité de la plaque « froide », celle-ci est refroidie et sa masse volumique augmente. La portion de fluide redescend alors vers la plaque « chaude » et ainsi continue le phénomène convectif.

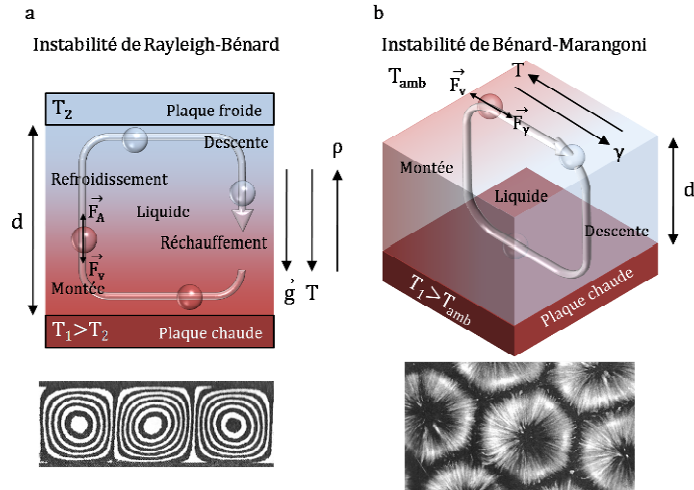


Figure II.27 - Schémas simplifiés des mécanismes de convection des instabilités de Rayleigh-Bénard (a) et Bénard-Marangoni (b). (a) Une portion de fluide perturbée dans un gradient de température subit la poussée d'Archimède (F_A) et la force de freinage visqueux (F_v). (b) Une portion de fluide perturbée dans un gradient de tension superficielle subit une force de capillarité (F_γ) et la force de freinage visqueux (F_v). (a) Photographie de rouleaux de convection thermique dans une huile siliconée ¹⁶. (b) Photographie en vue de dessus de cellules de convection thermocapillaire dans une couche d'huile siliconée ¹⁶.

II.55

II.5.1.2 INSTABILITE THERMOCAPILLAIRE DE BENARD-MARANGONI

L'instabilité thermocapillaire de Bénard-Marangoni est un autre exemple d'instabilité interne. Elle est habituellement connue sous le nom d'effet Marangoni. Cet effet se manifeste lorsqu'une couche mince de liquide au repos est chauffée par la plaque sur laquelle elle repose. On observe alors des cellules hexagonales de convection (Figure II.27b (photographie)). Cette instabilité s'apparente à l'instabilité de Rayleigh-Bénard. Cependant, son origine n'est pas liée à la poussée d'Archimède mais à la présence de gradients de tension superficielle sur la surface libre du liquide. Ces gradients de tension superficielle peuvent dériver de gradients de température (comme c'est le cas dans cet exemple) ou de gradients de concentration d'un soluté. En effet, nous avons vu précédemment que la tension superficielle variait avec la température et la concentration de solutés (section II.1.4). L'effet Marangoni peut donc être qualifié d'instabilité thermocapillaire ou solutocapillaire selon l'origine des gradients de tension superficielle ¹⁷⁷. Le mécanisme de l'instabilité thermocapillaire est le suivant : Une portion de liquide située à la surface est attirée vers la région de plus forte tension superficielle (Figure II.27b). Ainsi, le liquide provenant des régions « chaudes » est amené vers les régions « froides ». Dans l'hypothèse des liquides incompressibles, du liquide chaud provenant de l'intérieur remonte pour compenser la perte de liquide à la surface. Le mécanisme se répète en formant des cellules de convection. L'effet Marangoni est issu de la compétition entre le phénomène de thermocapillarité (déstabilisant) et les deux phénomènes stabilisants : la force de freinage visqueux et la diffusion thermique ¹⁷⁶. Le nombre de Marangoni (Ma) sans dimension exprime le rapport de ces phénomènes :

$$Ma = \frac{\frac{d\gamma}{dT} \Delta T d}{\kappa \mu} = \frac{\text{Force (thermo-) capillaire}}{\text{Diffusion thermique et Freinage visqueux}} \quad \text{II.56}$$

La valeur critique du nombre de Marangoni ($Ma_c = Ma(\Delta T_c)$) est de 80. Dans cette expression $d\gamma/dT$ est le taux de variation de la tension superficielle du liquide avec la température et d est l'épaisseur de liquide. D'après la relation empirique II.7, pour une faible variation de température, $d\gamma/dT$ peut être estimée à partir des paramètres empiriques γ^* et α (section II.1.4.1). Ainsi, dans le cas de l'eau $d\gamma/dT = -0.167 \cdot 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}$.

Dans le cas de l'eau, nous avons comparé dans la Figure II.28 les variations de température critiques (ΔT_c) en fonction de l'épaisseur de liquide (d) obtenues pour les instabilités de Rayleigh-Bénard et les instabilités de Bénard-Marangoni à partir de leurs nombres critiques respectifs (Ra_c et Ma_c). Nous pouvons remarquer que les effets de tension superficielle sont dominants pour les petites épaisseurs de fluide (< 4 cm), tandis que les effets de la poussée d'Archimède prédominent à des épaisseurs plus grandes.

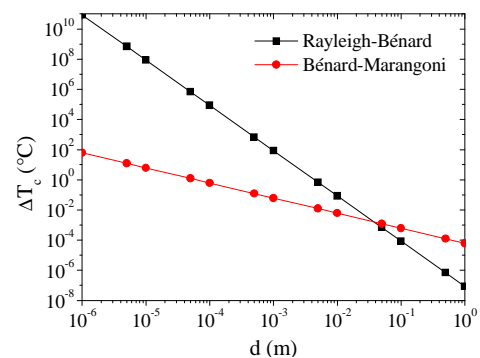


Figure II.28 - Comparaison de la variation de température critique de l'eau en fonction de l'épaisseur de liquide dans le cas des instabilités de Rayleigh-Bénard et celui des instabilités de Bénard-Marangoni.

II.5.2 LES FLUX DANS UNE GOUTTE POSEE QUI S'EVAPORE

II.5.2.1 FLUX DE CONVECTION MARANGONI DANS UNE GOUTTE CHAUFFEE PAR L'ECHANTILLON SUR LEQUEL ELLE EST POSEE

Lorsqu'une goutte est posée sur un échantillon dont la température est plus élevée que celle de l'air ambiant, un gradient de température s'installe. Les bords de la goutte sont les régions les plus chaudes car ce sont celles qui sont les plus proches de l'échantillon. La région la plus froide de la goutte est son sommet. Ainsi, la tension superficielle est plus élevée au sommet de la goutte. Une force tangentielle est induite produisant un flux de convection Marangoni (Figure II.29) dirigé vers l'intérieur de la goutte. Le nombre de Marangoni dans le cas de la goutte posée s'écrit simplement:

$$Ma = \frac{\Delta\gamma R}{\kappa\mu} \quad \text{II.57}$$

Avec R le rayon de courbure de la goutte ¹²⁶.

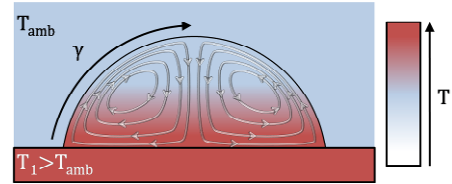


Figure II.29 - Schéma du flux convectif induit par effet Marangoni lorsqu'une goutte est posée sur la surface d'un échantillon de température supérieure à celle de l'air ambiant. La tension superficielle étant plus grande au sommet de la goutte, le flux est dirigé vers celui-ci, puis vers l'intérieur de la goutte.

II.5.2.2 FLUX INDUIT PAR EVAPORATION

Les phénomènes thermiques ou capillaires ne sont pas les seuls phénomènes responsables de l'apparition d'un flux dans une goutte posée. L'évaporation est un autre phénomène qui peut donner naissance à un flux. Un flux induit par évaporation est amorcé par la non-uniformité de la distribution du flux d'évaporation sur la surface d'une goutte posée ^{178, 179}. Hu et Larson ⁴ ont étudié l'évaporation d'une goutte posée dont la ligne de contact est ancrée. Leurs travaux de théorie analytique et de modélisation par la méthode d'éléments finis démontrent que le flux d'évaporation d'une goutte posée est singulièrement important aux bords de celle-ci (Figure II.30a). Afin de maintenir la ligne de contact ancrée, les forces de capillarité créent un flux en direction de la ligne de contact ¹⁷⁸. De cette manière la perte de solvant, qui est plus importante à cet endroit, est compensée. Les caractéristiques du flux global induit dépendent du taux d'évaporation et de la distribution du flux d'évaporation sur la surface de la goutte ¹⁷⁸⁻¹⁸⁰. Lorsque le flux d'évaporation est constant sur la surface de la goutte ou modérément plus important aux bords, un flux global est induit en direction de la ligne de contact (Figure II.30b). En revanche, lorsque le flux d'évaporation est artificiellement amplifié au sommet de la goutte, un flux global dirigé vers l'intérieur est créé pour compenser la perte de liquide au sommet de la goutte (Figure II.30c).

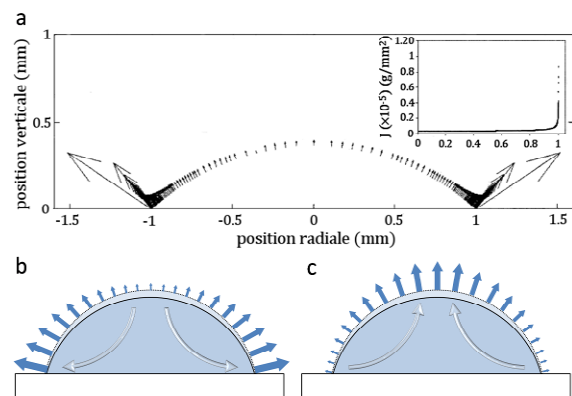


Figure II.30 - (a) Distribution du flux d'évaporation sur la surface d'une goutte d'après Hu et Larson ⁴. L'encadré montre l'augmentation du flux d'évaporation (J) du centre aux bords de la goutte. (b et c) Schémas de la distribution du flux d'évaporation et du flux global induit dans une goutte posée dont la ligne de contact est ancrée. Les aires claires indiquent un volume de liquide qui a été évaporé. Lorsque le flux d'évaporation est plus important aux bords de la goutte, le flux est dirigé vers l'extérieur (b). Lorsque le flux d'évaporation est amplifié au sommet de la goutte, le flux est orienté vers l'intérieur (c).

II.5.2.3 FLUX DE CONVECTION MARANGONI INDUIT PAR LE PHENOMENE DE REFROIDISSEMENT PAR EVAPORATION

La distribution non-uniforme du flux d'évaporation affecte la température de la surface de la goutte et donne naissance à un gradient de tension superficielle responsable de l'apparition d'un effet Marangoni ⁴. L'évaporation (passage de l'état liquide à l'état gazeux) est un phénomène endothermique et requiert donc un apport de chaleur (chaleur latente de vaporisation). Si l'apport de chaleur n'est pas fourni par le milieu extérieur (l'air ambiant ou la surface de l'échantillon) par conduction, convection ou rayonnement, le liquide fournit la chaleur nécessaire à sa propre vaporisation. En ayant fourni cette chaleur, la surface du liquide est refroidie. Ceci est le principe du phénomène de refroidissement par évaporation. Le flux d'évaporation n'étant pas uniforme sur la surface de la goutte un gradient de température s'installe. De ce gradient de température naît un gradient de tension superficielle qui force le liquide en surface à se mouvoir vers les régions de tension superficielle plus élevée, ce qui crée un mouvement de convection Marangoni ¹⁸¹. Le flux d'évaporation étant plus grand aux bords de la goutte, la ligne de contact est davantage refroidie. Le flux de convection est ainsi dirigé vers la ligne de contact (Figure II.31). Cependant, lorsque l'échantillon représente la source principale de chaleur, un comportement similaire à celui de la section II.5.2.1 est observé. Le sommet de la goutte devient la région la plus froide en raison de son éloignement par rapport à l'interface avec l'échantillon. Dans ce cas, un flux convectif dirigé vers l'intérieur de la goutte s'installe (Figure II.29). Ce flux s'oppose généralement de manière prépondérante au flux convectif causé par le refroidissement de la ligne de contact par évaporation ^{180, 182}.

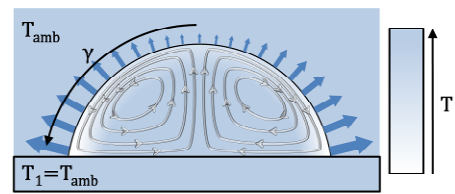


Figure II.31 – Schéma de l'effet Marangoni induit par le phénomène de refroidissement par évaporation. La température de l'air ambiant, de l'échantillon et de la goutte étant initialement identique, la goutte doit fournir de l'énergie pour sa vaporisation. Comme le flux d'évaporation est plus important aux bords de la goutte, ceux-ci sont refroidis davantage. Un gradient de tension superficielle crée un flux convectif dirigé vers la ligne de contact.

II.5.3 L'EVAPORATION D'UNE GOUTTE DE SUSPENSION COLLOÏDALE ET LES FORMATIONS DE COLLOÏDES

L'évaporation d'une goutte posée de suspension colloïdale laisse des formations variées de colloïdes auto-assemblés sur la surface de l'échantillon. On peut ainsi observer la formation de réseaux 2D ^{6, 30, 79, 91} ou 3D ⁸², d'un ^{15, 180, 183-185} ou de plusieurs anneaux concentriques ⁸⁰, de trainées ¹⁸³ etc. De multiples facteurs influencent la formation de ces motifs; la mouillabilité de la surface de l'échantillon ^{185, 186}, la concentration des colloïdes, la taille des colloïdes et la concentration de surfactant ¹⁸³ sont quelques exemples de ces facteurs.

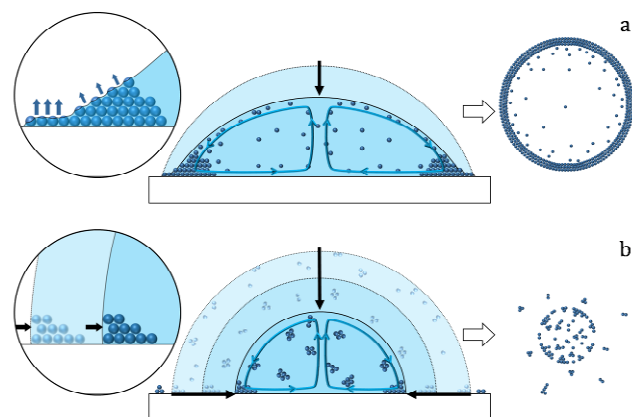


Figure II.32 – Schéma du mécanisme d'évaporation d'une goutte de suspension colloïdale aqueuse posée et de la formation de motifs colloïdaux. (a) Sur une surface hydrophile, l'évaporation se produit à surface de contact constante. La non-uniformité du flux d'évaporation sur la surface de la goutte crée un flux qui entraîne les colloïdes vers la ligne de contact où leur adsorption à la surface perpétue l'ancrage de la ligne de contact. Après évaporation de la goutte un anneau de colloïdes reste sur la surface de l'échantillon. (b) Sur une surface hydrophobe la goutte s'évapore à angle de contact constant. Des agrégats se forment et se rassemblent vers le centre de la goutte par le rétrécissement de la surface de contact.

A l'égal des gouttes liquides (c.f. section II.4.4), les gouttes colloïdales montrent un comportement d'évaporation dépendant de la mouillabilité de la surface de l'échantillon ^{185, 186}. Sur une surface hydrophile, l'évaporation d'une goutte de suspension colloïdale aqueuse

se produit selon le mode d'évaporation à surface de contact constante. Lorsque la ligne de contact de la goutte reste ancrée pendant la majeure partie de l'évaporation, un anneau de colloïdes est déposé sur la surface de l'échantillon. Les deux conditions principales nécessaires à la formation d'un anneau de colloïdes sont : l'ancrage de la ligne de contact et un flux d'évaporation plus important aux bords de la goutte^{178, 180, 183, 184}. De cette manière un flux global de liquide en direction de la ligne de contact est induit (section II.5.2.2). La force hydrodynamique de ce flux entraîne les colloïdes vers la ligne de contact où ils s'adsorbent à la surface de l'échantillon et s'accumulent sous un film fin de liquide⁸⁰, comme le montre la Figure II.32a. L'amorçage de l'ancrage de la ligne de contact est produit par des hétérogénéités physiques ou chimiques sur la surface de l'échantillon (section II.3.3.1). L'ancrage est ensuite amplifié et perpétué par l'adsorption des colloïdes sur la surface de l'échantillon et par leur constante accumulation sur la ligne de contact¹⁸³. Il arrive parfois que l'ancrage de la ligne de contact ne se poursuive pas pendant toute la durée de l'évaporation. Dans ce cas, on assiste souvent au phénomène de broitage (c.f. section II.3.3.3) et à la formation de plusieurs anneaux concentriques de colloïdes⁸⁰.

La présence d'un effet Marangoni peut bouleverser de manière significative le flux à l'intérieur de la goutte, et par conséquent, peut modifier les formations de colloïdes. Un flux convectif Marangoni orienté vers l'intérieur de la goutte, comme celui de la Figure II.29, s'oppose au flux induit par évaporation qui est dirigé vers la ligne de contact. Un tel flux est donc un phénomène antagoniste à l'advection de colloïdes vers la ligne de contact, qu'il faut supprimer¹⁸². La présence de surfactants ou de solutés dans la goutte inhibe l'apparition de ce flux en modifiant les gradients de tension superficielle^{180, 183, 184, 187}.

Sur une surface hydrophobe, l'évaporation se déroule majoritairement à angle de contact constant¹⁸⁵ ce qui empêche la formation d'un anneau de colloïdes. La concentration des colloïdes augmente au fur et à mesure que la surface de contact de la goutte rétrécit. Lorsqu'une concentration critique est atteinte, des agrégats de colloïdes se forment. Ces agrégats peuvent s'adsorber sur la surface de l'échantillon et créer des points d'ancrage localisés pour la ligne de contact. La rétraction de la ligne de contact surpasse la force d'adhésion des agrégats. Les agrégats sont alors soit déposés sur la surface de l'échantillon, soit rassemblés vers le centre de la goutte, comme illustré sur la Figure II.32b.

II.5.4 ÉTAT DE L'ART DE L'ETUDE DYNAMIQUE DE L'EVAPORATION D'UNE GOUTTE POSEE DE SUSPENSION COLLOÏDALE

Les différentes études de la littérature sur la dynamique d'évaporation des gouttes liquides posées ont été répertoriées et résumées dans la section II.4.4. Cependant, à notre connaissance, la littérature compte peu de travaux sur l'étude dynamique de l'évaporation de gouttes de suspension colloïdale. Comme vu précédemment (section II.5.3), Uno et coll.¹⁸⁵ ont observé qu'une goutte de suspension colloïdale aqueuse s'évapore selon le mode à surface de contact constante ou selon le mode à angle de contact constant suivant l'énergie de surface de l'échantillon. Conway et coll.¹⁵ ont étudié l'effet de la concentration de colloïdes sur l'évolution dans le temps du diamètre de contact, de la hauteur, de l'angle de contact et de la masse d'une goutte de suspension aqueuse de colloïdes de polystyrène au cours de son évaporation sur une surface plutôt hydrophobe ($\theta_0 \sim 90^\circ$). Leurs travaux montrent que pour une taille de goutte et

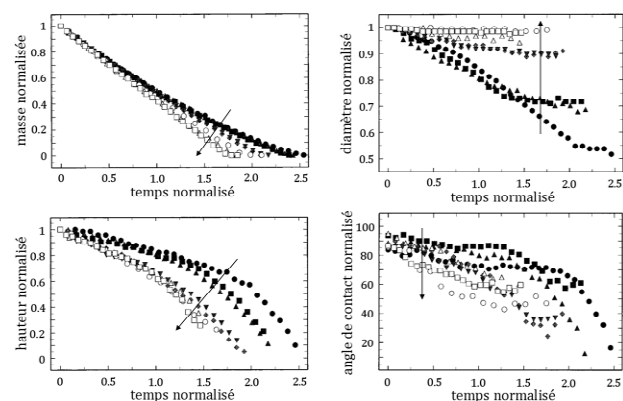


Figure II.33 – Courbes normalisées de l'évolution dans le temps de la masse, le diamètre de contact, la hauteur et l'angle de contact d'une goutte de suspension aqueuse de colloïdes de polystyrène (530 nm en diamètre) pour différentes concentrations de colloïdes (0% à 13%) d'après Conway et al.¹⁵. Les flèches indiquent le sens de l'augmentation de la concentration de colloïdes. Les courbes de l'eau pure sont représentées par le symbole ●.

une taille de colloïdes fixe la concentration de colloïdes influence considérablement le comportement de l'évaporation. A forte concentration de colloïdes, l'évaporation se produit selon le mode d'évaporation à surface de contact constant. En revanche, pour une concentration de colloïdes faible, le comportement des différents paramètres macroscopiques d'une goutte se rapproche de celui de l'eau pure avec un déplacement de la ligne de contact prononcé (Figure II.33). Comme nous pouvons nous y attendre, ni la taille des gouttes ni celle des colloïdes n'ont d'influence significative sur le comportement d'évaporation.

II.6 CONCLUSION

Dans ce chapitre, les notions importantes liées au cas de la goutte posée en mouillage partiel ont été rappelées. Il a été démontré que la forme arrondie caractéristique des gouttes est intimement liée à la tension superficielle des liquides. Le mouillage et le phénomène d'hystérésis ont été introduits, et l'état de l'art des études dynamiques théoriques et expérimentales de l'évaporation de gouttes posées a été établi. L'origine de la force hydrodynamique qui entraîne les colloïdes vers la ligne de contact pendant l'évaporation d'une goutte de suspension colloïdale est attribuée à des phénomènes convectifs. Le prochain chapitre traitera l'étude expérimentale de l'évaporation de gouttes colloïdales posées. Le but de cette section sera de mieux comprendre le mécanisme d'évaporation du solvant et la dynamique de la ligne de contact dans le procédé d'assemblage par forces de capillarité.

III ÉTUDE DE L'ÉVAPORATION D'UNE GOUTTE

III.1 DISPOSITIF EXPERIMENTAL D'ETUDE DE GOUTTES.....	68
III.1.1 Observation d'une goutte en vue de dessus.....	69
III.1.2 Observation latérale d'une goutte.....	69
III.1.3 Acquisition d'images pour l'étude dynamique de l'évaporation d'une goutte.....	70
III.1.4 Protocole expérimental pour l'étude de l'évaporation de gouttes.....	70
III.2 ÉTUDE STATIQUE D'UNE GOUTTE	70
III.2.1 Mesure des caractéristiques géométriques d'une goutte	70
III.2.1.1 Calibration	71
III.2.1.2 Binarisation.....	71
III.2.1.3 Isolation	71
III.2.1.4 Mesures.....	72
III.2.1.4.1 Mesure du diamètre d'après l'image vue du dessus d'une goutte	72
III.2.1.4.2 Mesure du diamètre, la hauteur, l'angle de contact et le rayon de courbure d'après le profil d'une goutte	72
III.3 ÉTUDE DYNAMIQUE MACROSCOPIQUE DE L'ÉVAPORATION DE GOUTTES A L'AIR LIBRE	74
III.3.1 Suivi de l'évaporation d'une goutte.....	74
III.3.2 Extrapolation des valeurs des caractéristiques de la goutte au temps zéro.....	74
III.3.3 Discussion sur les incertitudes des valeurs calculées des caractéristiques d'une goutte.....	75
III.3.4 Régimes d'évaporation d'une goutte d'eau déionisée sur un substrat UVIII/Si	77
III.3.4.1 Régime d'évaporation à diamètre de contact constant	78
III.3.4.2 Régime d'évaporation à angle de contact constant	80
III.3.4.3 Régime d'évaporation mixte	83
III.3.4.4 Considérations pour l'assemblage par forces de capillarité (Partie I).....	84
III.3.5 Evaporation d'une goutte de suspension colloïdale sur un substrat UVIII/Si.....	85
III.3.5.1 Régime d'évaporation à diamètre de contact constant	86
III.3.5.2 Régime d'évaporation à angle de contact constant	87
III.3.5.3 Régime d'évaporation mixte.....	89
III.3.5.4 Régime d'ancrage final de la ligne de contact.....	90
III.3.5.5 Considérations pour l'assemblage par forces de capillarité (Partie II)	91
III.3.6 Influence du taux d'humidité sur l'évaporation de gouttes.....	92
III.3.6.1 Le cas particulier de l'évaporation d'une goutte sans décrochage de la ligne de contact.....	92
III.3.6.2 Etude de l'effet du taux d'humidité.....	94
III.4 CONCLUSION	95

III ÉTUDE DE L'ÉVAPORATION D'UNE GOUTTE

Comme nous l'avons défini au Chapitre I, l'assemblage par forces de capillarité dirigé est régi par une force hydrodynamique qui entraîne les colloïdes vers la ligne triple de contact ; et une force d'immersion capillaire qui permet leur positionnement dans les motifs. Pourtant, le contrôle de ces deux forces n'est pas suffisant pour pouvoir totalement maîtriser le procédé d'assemblage. Indépendamment du contrôle du mouvement des colloïdes et de leur auto-assemblage, la maîtrise de l'évaporation du solvant et du déplacement de la ligne de contact est d'une importance majeure. Le décrochage de la ligne triple de contact pendant l'évaporation de la suspension colloïdale peut paraître une condition évidente. Cependant, celui-ci n'a pas toujours lieu spontanément. Nous montrerons par la suite que des circonstances d'évaporation de la suspension colloïdale bien particulières sont nécessaires afin de satisfaire cette condition. Pour cela, dans un premier temps, il est nécessaire de comprendre le phénomène d'évaporation en mouillage partiel d'une suspension colloïdale aqueuse sur une surface. Le système le plus simple à étudier est celui de l'évaporation d'une goutte posée sur un substrat solide. Grâce à l'étude d'un tel système, il est possible de déterminer l'évolution dans le temps au cours de l'évaporation des grandeurs physiques telles que le diamètre de contact, l'angle de contact et le volume de la goutte.

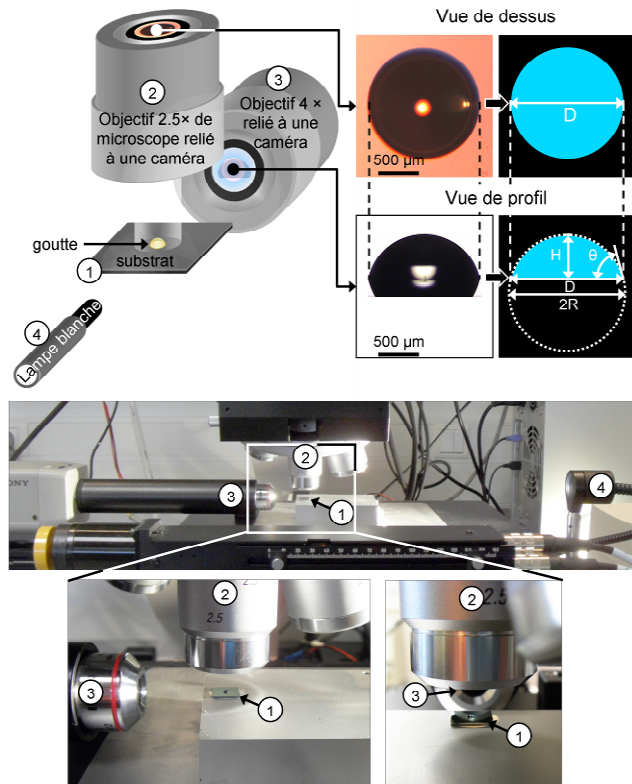


Figure III.1 – Schéma et photographies du dispositif pour l'étude d'évaporation de gouttes. Les images en vue de dessus et latérale de la goutte permettent de déterminer le diamètre (D), la hauteur (H), l'angle de contact (θ) et le rayon de courbure (R) d'une goutte posée. Les principaux éléments du dispositif sont les suivants : (1) Substrat et goutte. (2) Objectif du microscope optique. (3) Objectif latéral. (4) Lampe blanche.

III.1 DISPOSITIF EXPERIMENTAL D'ETUDE DE GOUTTES

Un dispositif expérimental simple pour l'étude de gouttes posées sur un substrat solide a été mis en place (Figure III.1). L'objectif de ce dispositif est de mesurer – aussi bien de manière statique que dynamique – les différentes caractéristiques géométriques d'une goutte afin de comprendre le mécanisme d'évaporation. Ces caractéristiques sont mises en évidence sur la Figure III.1. Il s'agit du diamètre de contact (D), de l'angle de contact (θ), de la hauteur (H) et du rayon de courbure (R). Dans ce but, le dispositif expérimental permet aussi bien l'observation en vue de dessus que latérale de la goutte.

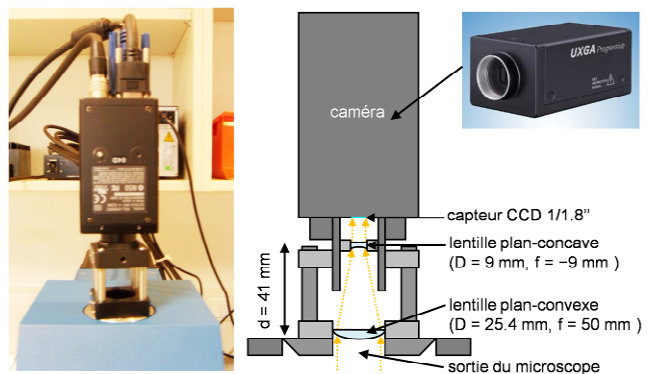


Figure III.2 – Photographie et schéma simplifié du système optique pour relier le microscope à la caméra.

III.1.1 OBSERVATION D'UNE GOUTTE EN VUE DE DESSUS

Pour l'observation en vue de dessus, la goutte est placée sous un microscope optique en réflexion en champ clair Reichert Polylite 88 qui sera présenté plus en détails dans la section IV.1.4.1. Dans le cadre de cette étude un seul objectif est utilisé. Il s'agit d'un objectif LEICA plan fluor avec un grossissement de 2.5×, une ouverture numérique de 0.075 et une distance de travail de 5 mm. Cette distance de travail offre un espacement suffisamment grand entre le substrat et l'objectif pour permettre une manipulation aisée de la goutte. Afin d'acquérir des images, le chemin optique en sortie du microscope est relié à une caméra à l'aide d'un système de lentilles tel que le montre la Figure III.2. Le système optique placé en sortie du microscope est constitué d'une lentille plan-convexe de 25.4 mm de diamètre et d'une distance focale de 50 mm, et d'une lentille plan-concave de 9 mm de diamètre et de -9 mm de distance focale. Avec ce système, la taille du faisceau de lumière est réduite d'un facteur 5.5 ce qui permet d'adapter sa taille à la taille du capteur CCD (Charge-Coupled Device) (1/1.8 pouces soit 7.2 mm×5.3 mm). De cette manière, un champ réel de vision de 2.5 mm×1.9 mm est obtenu, permettant de visualiser l'ensemble d'une goutte de petite taille (jusqu'à 1.4 μ L). La caméra UXGA XCL-U1000C (Figure III.2) est une caméra numérique couleur (RVB (rouge, vert et bleu), 24 bits) avec un capteur CCD de 1/1.8 pouces qui produit des images de haute résolution (2Mpixels (1598×1198 pixels) à 15 images/s). Elle est pilotable par ordinateur grâce à une carte d'acquisition NI PCI /PXI-1428 et au logiciel NI-IMAQ de National Instruments.

III.1.2 OBSERVATION LATÉRALE D'UNE GOUTTE

Latéralement, la goutte est interposée entre une source lumineuse et un objectif optique relié à une seconde caméra. La source lumineuse est une lampe blanche à température de couleur réglable (Figure III.3b). Cette lampe utilise une ampoule halogène au xénon de 150 W et une température de couleur de 3200 K. La lumière de la lampe est guidée à travers une fibre optique d'un diamètre de 5 mm. L'extrémité de la fibre optique est placée à une distance raisonnable de la goutte (30 cm environ) de manière à minimiser les éventuels effets thermiques causés par celle-ci. L'objectif optique est un objectif Olympus Plan N avec un grossissement 4× et une ouverture numérique de 0.10. L'objectif offre une grande distance de travail de 18.5 mm qui, comme le montre la Figure III.1, est nécessaire en raison de l'encombrement de la tourelle d'objectifs du microscope optique. Un simple tube optique de 16 cm de longueur permet de relier l'objectif à la caméra. La caméra Sony Hyper HAD SSC-DC18P (Figure III.3a) est une caméra numérique couleur (24 bits) avec une taille de capteur CCD de 1/3 pouces (4.8 mm×3.6 mm) et une résolution de 440000 pixels (760×572 pixels). La vitesse d'obturation de la caméra peut être fixée entre 1/50s et 1/100000s. Cette caméra est également pilotée par ordinateur avec une carte d'acquisition NI IMAQ PCI-1405. L'alignement entre la lampe, la goutte et la caméra est assuré par des platines manuelles décrites sur la Figure III.3. Grâce à ce système, la goutte est éclairée d'un côté et son image est ainsi projetée de l'autre sur l'objectif, et subséquentement, sur le capteur de la caméra. On obtient ainsi un champ réel de vision de 1.6 mm×1.2 mm. Ce champ de vision permet de visualiser le profil de gouttes de taille pouvant aller jusqu'à 1 μ L. Les substrats employés étant réfléchissants, les images latérales obtenues montrent un profil de goutte axisymétrique comme le montre la Figure III.1.

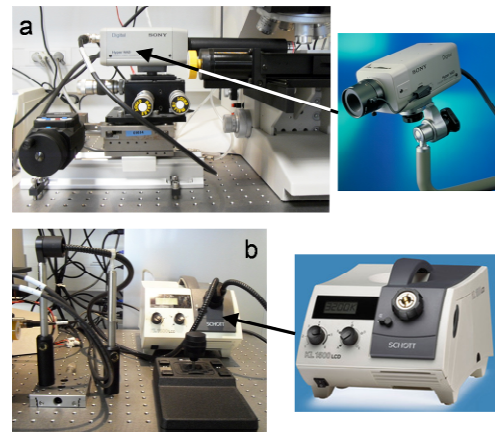


Figure III.3 - (a) La caméra latérale est montée sur une platine manuelle xyz à réglage fin (1 μ m) permettant une course totale de 4 mm. Cette platine est elle-même montée sur une platine xy pour permettre un alignement grossier. L'ensemble « caméra et platines » est placé sur un rail. (b) Lampe blanche (Schott KL 1500 LCD). La lumière est guidée par fibre optique. L'alignement de l'extrémité de la fibre optique est ajusté latéralement grâce à une platine manuelle à un seul axe.

III.1.3 ACQUISITION D'IMAGES POUR L'ETUDE DYNAMIQUE DE L'EVAPORATION D'UNE GOUTTE

Afin d'effectuer le suivi des caractéristiques géométriques d'une goutte au cours de son évaporation, il est nécessaire de pouvoir acquérir une séquence d'images (en vue de dessus et latérales) tout au long de ce procédé. Un programme Labview (Figure III.4) a été réalisé pour piloter les deux caméras décrites dans les sections III.1.1 et III.1.2, en vue d'effectuer une acquisition simultanée des images en vue de dessus et latérale de la goutte pendant l'évaporation. Un intervalle de temps entre chaque image (typiquement 3 secondes) est préalablement défini. Le programme stocke les images dans un dossier, en attribuant à leur nom le temps d'acquisition de chaque image dans le but de faciliter le traitement.

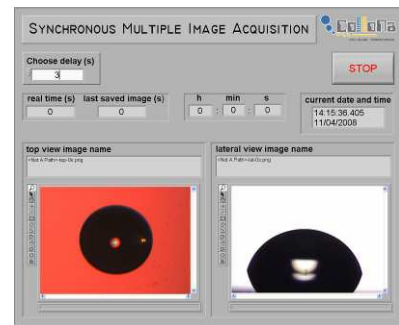


Figure III.4 – Face avant du programme Labview programmé pour effectuer une acquisition dynamique d'images simultanées en vue de dessus et en vue latérale d'une goutte.

III.1.4 PROTOCOLE EXPERIMENTAL POUR L'ETUDE DE L'EVAPORATION DE GOUTTES

Les échantillons utilisés sont des petits morceaux clivés de substrat de silicium sur lesquels une couche de 450 nm d'UVIII (une résine commerciale de la société Rohm & Haas, cf. section IV.1.1.1.2) a été déposée puis réticulée. Un échantillon est posé à l'air libre sur la platine du microscope optique. Une goutte de volume compris entre 0.5 et 2 μL est déposée manuellement sur ce substrat à l'aide d'une micropipette. Après dépôt de la goutte, la platine du microscope est déplacée afin de positionner la goutte sous l'objectif du microscope. Ensuite, rapidement, l'alignement entre la caméra latérale et la goutte est ajusté et la mise au point est effectuée. Le programme d'acquisition d'images est lancé entre 30 secondes et une minute après le dépôt de la goutte. Le temps écoulé entre le dépôt de la goutte et le lancement du programme est chronométré et est additionnée à posteriori au temps de chaque image afin de corriger le décalage en temps entre ces deux opérations. Cinq à dix minutes plus tard, une fois l'évaporation terminée, il en résulte une séquence d'images (en vue latérale et vue du dessus) décrivant l'évaporation de la goutte au cours du temps.

III.2 ÉTUDE STATIQUE D'UNE GOUTTE

III.2.1 MESURE DES CARACTERISTIQUES GEOMETRIQUES D'UNE GOUTTE

Les caractéristiques géométriques d'une goutte sont déterminées à partir des images acquises par le dispositif d'étude de gouttes. Afin d'extraire ces caractéristiques des images en vue de dessus et latérale d'une goutte, celles-ci sont traitées informatiquement à l'aide du logiciel pour traitement d'images Vision Assistant de National Instruments. Le script pour le traitement des images (en vue de dessus ou latérales) est composé de quatre étapes principales (Figure III.5) qui seront détaillées dans les sous-sections suivantes.

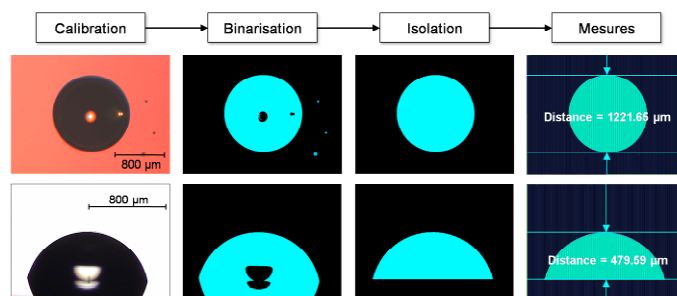


Figure III.5 – Simple schématisation des quatre étapes principales du traitement d'images des gouttes en vue de dessus et vue latérale.

III.2.1.1 CALIBRATION

La calibration des images en vue de dessus est effectuée à l'aide d'une seconde image d'une structure de dimensions connues. Cette dernière doit, bien entendu, être prise à travers un objectif de même grossissement. En revanche, la calibration des images latérales est effectuée en comparant une image d'une goutte en vue de dessus avec son image latérale correspondante (Figure III.6). Dans ce cas, la référence pour la calibration devient le diamètre de la goutte. Il suffit alors de calibrer et mesurer le diamètre de la goutte sur l'image en vue de dessus pour connaître l'échelle des images en vue de profil.

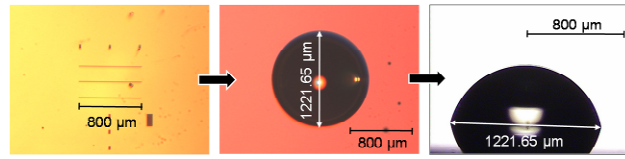


Figure III.6 - Un motif lithographié de dimensions connues est employé pour la calibration de l'image en vue de dessus d'une goutte. L'image latérale est calibrée en prenant comme référence le diamètre de la goutte tel qu'il a été mesuré sur l'image en vue de dessus.

III.2.1.2 BINARISATION

Le but de la binarisation est de sélectionner le (ou les) objet(s) que l'on souhaite analyser sur une image. Elle consiste à faire en sorte que les objets qui sont intéressants apparaissent d'une seule couleur (le bleu par exemple) et que le reste de l'image apparaisse d'une autre couleur (le noir par exemple). Pour ce faire, la méthode du seuillage (« thresholding » en anglais) est employée. Le seuillage consiste à définir un ou deux seuils d'intensité pour chacune des composantes (rouge, vert et bleu) des pixels constituant l'image, afin d'attribuer une couleur à tous les pixels d'intensité supérieure au seuil (ou ayant une valeur comprise entre la borne inférieure et supérieure, dans le cas où deux seuils auraient été précisés), et attribuer une autre couleur dans le cas échéant. Dans notre cas, comme le montre la Figure III.5, cette opération permet de mettre en évidence la forme de la goutte aussi bien vue de dessus que de profil.

III.2.1.3 ISOLATION

Lorsque le contraste des images est faible, ou que l'image est parsemée de particules ou de taches, l'étape de binarisation ne permet pas, à elle seule, de différencier toutes les formes. Afin d'isoler complètement les formes de la goutte et sélectionner uniquement des formes exemptes de particules et de trous, plusieurs sous-étapes sont nécessaires. D'abord, une fonction « filtre à particules » est employée afin d'éliminer d'éventuelles particules ou taches sur l'image. Pour cela, un seuil de taille est défini en dessous duquel, les particules sont éliminées dans le but de ne garder que la forme de la goutte. Les trous décrits par les reflets de lumière sur la surface de la goutte sont automatiquement remplis par la fonction « remplissage de trous » (« fill holes » en anglais) (Figure III.5). Pour les images en vue de dessus, ces deux étapes suffisent à isoler la forme circulaire de la goutte et l'étape d'isolation s'arrête ici.

En revanche pour les images latérales de la goutte, il est nécessaire de définir l'axe de symétrie du profil axisymétrique de la goutte et de vérifier que celui-ci soit parfaitement horizontal. La fonction « étai » (« clamp » en anglais) permet d'identifier les bords d'un objet à l'intérieur d'une région d'intérêt rectangulaire (ROI pour « Region Of Interest » en anglais) en localisant les points d'intersection entre les lignes de recherche de la ROI et les bords de la goutte. Dans ce cas, cette fonction est utilisée afin de détecter horizontalement les deux points triples de contact visibles de la goutte. Ensuite, la fonction « rapporteur » (« caliper » en anglais), qui permet de mesurer des angles, est employée pour mesurer l'angle défini entre l'horizontale et le segment de droite défini par les deux points triples de la goutte. Si cet angle est non nul, la fonction « rotation » est utilisée afin de corriger l'inclinaison de l'axe de symétrie. Finalement, la partie inférieure du profil axisymétrique de la goutte est masquée à l'aide de la fonction « masque ». C'est de cette manière, qu'on isole le profil de la goutte (Figure III.5).

III.2.1.4 MESURES

III.2.1.4.1 MESURE DU DIAMETRE D'APRES L'IMAGE VUE DU DESSUS D'UNE GOUTTE

Les mesures des différentes caractéristiques géométriques sont effectuées dans cette étape. Le diamètre des gouttes est mesuré à partir des images en vue de dessus. Celui-ci peut être mesuré de deux façons. La première méthode est utilisée préférentiellement lorsque la forme de la goutte est bien circulaire. Comme le montre la Figure III.7a, la fonction « étai » est utilisée pour détecter les bords de la goutte. Puis, la distance entre le premier et le dernier bord détectés est mesurée. Cependant, lorsque la goutte n'est pas tout à fait ronde, ou que la ligne de contact présente un point d'ancrage qui déforme la goutte, une seconde méthode est préférable. Cette autre méthode consiste à utiliser la fonction «détection de bords circulaires» (« find circular edge » en anglais) qui localise les points d'intersection entre un ensemble de lignes de recherche à l'intérieur d'une ROI circulaire et les bords de la goutte (Figure III.7b). Ensuite, la fonction trouve le meilleur ajustement circulaire possible. Le rayon du cercle qui s'ajuste le mieux à la forme de la goutte est alors automatiquement calculé. Cette technique donne une valeur du diamètre moyen et permet de vérifier la circularité du cercle de contact décrit par la goutte posée. La principale source d'incertitudes sur les mesures de diamètre est l'étape de seuillage. En effet, c'est elle qui détermine quels sont les pixels qui sont considérés comme faisant partie de la goutte et quels sont ceux qui ne le sont pas. Nous estimons une incertitude absolue (ΔD) de ± 7 pixels, soit (puisque l'échelle est de 1 pixel pour 1.6 μm) environ 12 μm .

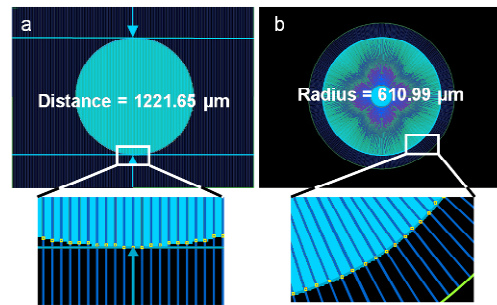


Figure III.7 - Techniques de mesure du diamètre d'une goutte. (a) Méthode « étai ». (b) Méthode par détection de bords circulaires.

III.2.1.4.2 MESURE DU DIAMETRE, LA HAUTEUR, L'ANGLE DE CONTACT ET LE RAYON DE COURBURE D'APRES LE PROFIL D'UNE GOUTTE

Chacun des paramètres d'une goutte peut être mesuré individuellement sur l'image de son profil. Pour mesurer la hauteur de la goutte avec précision, il suffit d'utiliser la fonction « étai » comme le montre la Figure III.8a. L'incertitude absolue sur la mesure de la hauteur (ΔH) est de ± 15 μm .

Le rayon de courbure de la goutte, peut être directement déterminé grâce à la fonction «détection de bords circulaires» (Figure III.8b). Il est difficile d'évaluer les incertitudes de mesure sur ce paramètre. Cependant, on peut estimer que l'incertitude absolue n'est pas constante. En effet, la diminution de la taille – et en particulier de l'angle de contact de la goutte – réduit le nombre de pixels détectés par l'opération de détection de bords circulaires. Il semble donc cohérent de dire que l'incertitude absolue augmente avec la diminution de la taille et de l'angle de contact de la goutte.

Le diamètre de la goutte peut aussi être mesuré à l'aide la fonction « étai ». Il est cependant important de préciser

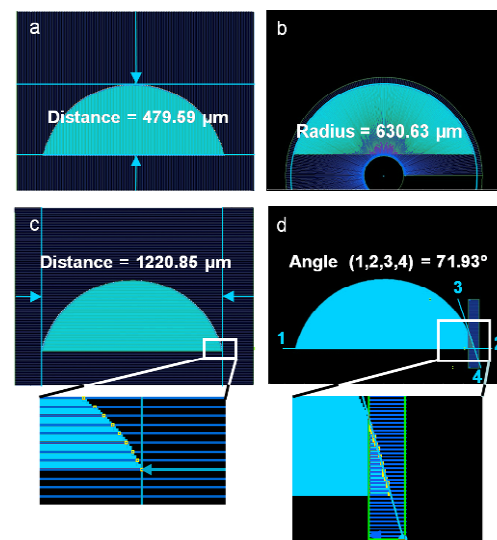


Figure III.8 - Mesures des quatre paramètres géométriques d'une goutte à partir de l'image du profil d'une goutte. (a) Hauteur. (b) Rayon de courbure. (c) Diamètre. (d) Angle de contact.

que les incertitudes de mesure avec cette technique augmentent au fur et à mesure que l'angle de contact diminue. En effet, contrairement aux images de la goutte vue de dessus, pour lesquelles la luminosité et le contraste restent constants tout au long de l'évaporation, la luminosité et le contraste des images effectuées par projection latérale changent au cours de l'évaporation de la goutte (Figure III.9).

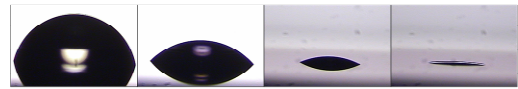


Figure III.9 - Diminution de la brillance et du contraste des images avec la taille de la goutte.

Dans ces conditions, il n'est pas rare que le seuillage doive être ajusté au cours du traitement des images. Notamment pour de très faibles angles de contact (inférieurs à 10°), le contraste de l'image est nettement atténué et il est plus difficile d'effectuer un seuillage correct. Ceci pose des difficultés pour la détection du point triple de contact de la goutte. De plus, les incertitudes de mesure sont plus grandes lorsqu'on mesure le diamètre sur une image de profil. Ceci est dû au fait que les pixels définissant la ligne de contact de la goutte sont moins nombreux que dans le cas de la goutte vue de dessus (Figure III.8c et Figure III.7a). Du fait de leur faible quantité, les pixels situés au point triple de contact de la goutte sont plus vulnérables à l'étape de seuillage. Pour les mesures du diamètre extraites du profil de la goutte, on peut estimer une incertitude absolue de $\pm 15 \mu\text{m}$ pouvant aller jusqu'à $\pm 50 \mu\text{m}$ pour des angles de contact inférieurs à 10° . A cause de ces incertitudes, il est préférable de travailler avec les mesures de diamètre effectuées en vue de dessus.

La mesure de l'angle de contact se fait en deux étapes. Tout d'abord, la fonction « détection de bords droits » (« find straight edge » de l'anglais) est utilisée afin de définir la tangente à la goutte au point de contact entre le liquide et le substrat. Puis, l'angle défini par l'horizontale et la tangente au point de contact est mesuré avec la fonction « rapporteur » (Figure III.8d). La vulnérabilité des pixels du point triple de contact vis-à-vis de l'étape de seuillage est également ici une source d'incertitudes. Cependant, la majeure source d'incertitudes concerne l'étape de détection de la tangente au point triple de contact. Cette étape s'avère particulièrement délicate dans le cas des petits angles de contact ($< 20^\circ$) car la mesure d'angle est très sensible à la largeur de la ROI utilisée pour la détection. Cette problématique est illustrée sur la Figure III.10. Nous avons estimé une incertitude absolue sur l'angle de contact de $\pm 2^\circ$ pouvant aller jusqu'à $\pm 6^\circ$ pour des angles de contact inférieurs à 20° .

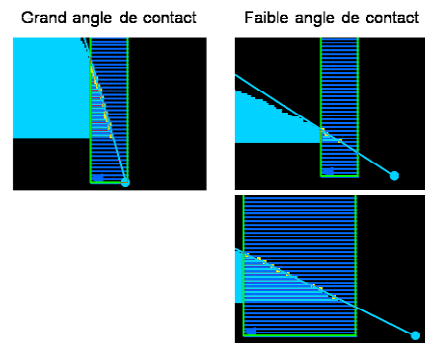


Figure III.10 - Problématique de la détection de la tangente au point de contact. Pour une largeur de ROI fixe, le nombre de pixels détectés est plus important dans le cas des grands angles de contact. Pour diminuer les incertitudes à faible angle de contact, il faut donc élargir la ROI ce qui n'est pas sans conséquences sur les incertitudes de mesure.

En raison des fortes incertitudes sur les mesures de l'angle de contact et du rayon de courbure, nous avons choisi de recourir au calcul pour une détermination plus précise de ces paramètres. Le volume des gouttes étudiées étant inférieur à $32 \mu\text{L}$ (cf. section II.3.4.3), nous pouvons assimiler la forme de ces gouttes à celle d'une calotte sphérique. Ainsi, nous pouvons utiliser les relations II.27 et II.31 pour déterminer le rayon de courbure et l'angle de contact à partir des valeurs du diamètre et de la hauteur de la goutte. Dans la section III.3.3 nous tenterons de justifier notre choix.

III.3 ÉTUDE DYNAMIQUE MACROSCOPIQUE DE L'ÉVAPORATION DE GOUTTES A L'AIR LIBRE

III.3.1 SUIVI DE L'ÉVAPORATION D'UNE GOUTTE

Dans cette section, l'étude de l'évaporation d'une goutte sera abordée du point de vue de l'évolution dans le temps des différentes caractéristiques géométriques d'une goutte.

Les images acquises avec le dispositif expérimental présenté précédemment sont traitées de la même façon que dans le cas de l'étude statique de gouttes. En raison du grand nombre d'images qui peuvent être acquises pendant l'évaporation d'une goutte, le traitement des images a été automatisé afin d'en extraire les mesures caractéristiques de la goutte au cours du temps. Dans ce but, les scripts IMAQ Vision correspondant aux traitements d'images décrits dans la section III.2.1, ont été utilisés dans des programmes Labview (Figure III.11). Qu'il s'agisse du traitement des images selon la direction normale au substrat ou du traitement des images latérales de la goutte, les programmes Labview effectuent chacune des opérations définies dans les scripts correspondants pour chacune des images de l'évaporation d'une goutte. Ces deux programmes ont été conçus afin d'analyser toutes les images et retourner directement les courbes d'évolution dans le temps de chacun des paramètres géométriques de la goutte tels qu'ils ont été directement mesurés sur celle-ci.

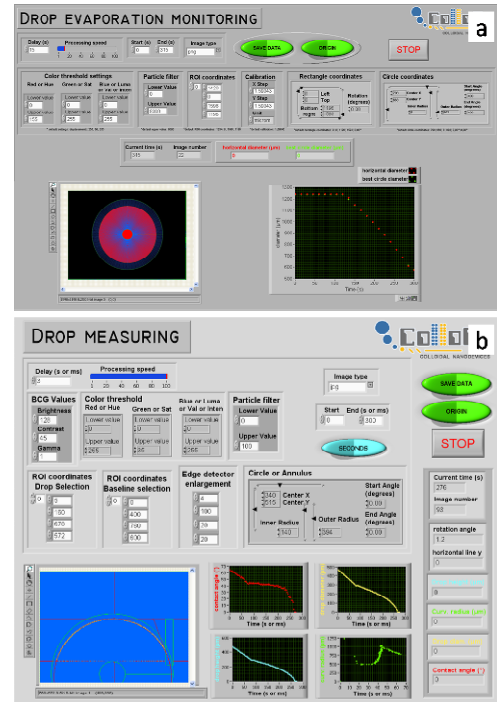


Figure III.11 – Face avant des programmes Labview pour le traitement des séquences d'images de l'évaporation d'une goutte. (a) Extraction des mesures du diamètre à partir des images en vue de dessus de la goutte. (b) Extraction du diamètre, la hauteur, le rayon de courbure et l'angle de contact à partir des images de profil de la goutte.

III.3.2 EXTRAPOLATION DES VALEURS DES CARACTERISTIQUES DE LA GOUTTE AU TEMPS ZERO

Comme nous l'avons précisé dans la section III.1.4, le programme d'acquisition des images n'est lancé qu'après 30 secondes ou une minute après le dépôt de la goutte. Afin d'estimer les valeurs des caractéristiques de la goutte (D , H , R , θ et V) au moment de son dépôt, il est nécessaire de faire une extrapolation. Le diamètre étant constant pendant la première partie de l'évaporation, sa valeur au temps zéro est facile à déterminer. En ce qui concerne la hauteur, la courbe d'évolution dans le temps du volume de la goutte nous permet de trouver une estimation de $H(0)$. L'évolution dans le temps du volume de la goutte est déterminée par le calcul à partir de la relation II.35 et des valeurs du diamètre et de la hauteur de la goutte (Figure III.12). On remarque sur la Figure III.12 que l'évolution dans le temps du volume de la goutte est linéaire sur une grande portion de la courbe. Une régression linéaire sur cette portion de courbe permet d'estimer la valeur initiale

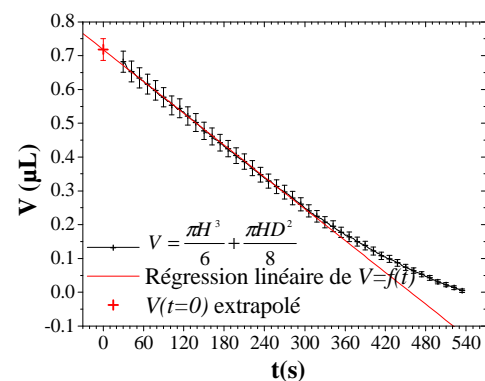


Figure III.12 – Courbe expérimentale d'évolution dans le temps du volume d'une goutte d'une suspension aqueuse de colloïdes d'or de 100 nm de diamètre au cours de son évaporation. Les valeurs du volume ont été calculées d'après les données expérimentales de $D(t)$ et $H(t)$ de la Figure III.13. Le volume de la goutte au temps zéro a été extrapolé par régression linéaire.

du volume de la goutte. Après avoir extrapolé $V(0)$, la relation II.35 se transforme en une équation du troisième degré :

$$AH(0)^3 + BH(0) - C = 0 \quad \text{III.1}$$

Où A , B et C sont des constantes. $A = \pi/6$, $B = \pi D(0)^2/8$, et $C = V(0)$. Cette équation admet deux solutions complexes et une solution réelle correspondant à la valeur de $H(0)$:

$$H(0) = \frac{\left(9CA^2 + (81C^2A^4 + 12B^3A^3)^{1/2}\right)^{1/3}}{2^{1/3}3^{2/3}A} - \frac{(2/3)^{1/3}B}{\left(9CA^2 + (81C^2A^4 + 12B^3A^3)^{1/2}\right)^{1/3}} \quad \text{III.2}$$

Soit en remplaçant A , B et C par leur valeur et après simplification :

$$H(0) = \frac{3^{1/3} \left(V(0) + \frac{1}{24} (576V(0)^2 + \pi^2 D(0)^6)^{1/2} \right)^{1/3}}{\pi^{1/3}} - \frac{\pi^{1/3} D(0)^2}{192^{1/3} \left(V(0) + \frac{1}{24} (576V(0)^2 + \pi^2 D(0)^6)^{1/2} \right)^{1/3}} \quad \text{III.3}$$

Finalement, $\theta(0)$ et $R(0)$ sont déterminés avec les relations II.31 et II.27, respectivement.

III.3.3 DISCUSSION SUR LES INCERTITUDES DES VALEURS CALCULEES DES CARACTERISTIQUES D'UNE GOUTTE

Les incertitudes de mesure liées à la détection du point triple de contact de la goutte ont été présentées dans la section III.2.1.4. Pour diminuer l'impact des incertitudes sur les mesures d'angle de contact et du rayon de courbure, les points expérimentaux de ces paramètres sont calculés d'après les relations II.31 et II.27, respectivement, à partir des données expérimentales de $D(t)$ et $H(t)$.

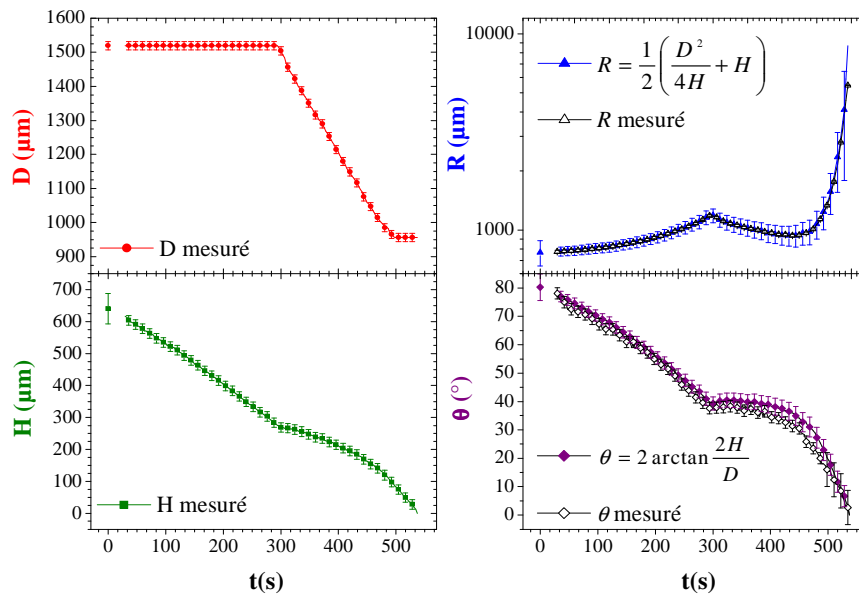


Figure III.13 - Courbes expérimentales de l'évolution dans le temps du diamètre (D), de la hauteur (H), du rayon de courbure (R) et de l'angle de contact (θ) d'une goutte d'une suspension aqueuse de colloïdes d'or de 100 nm de diamètre au cours de son évaporation. Les graphiques du rayon de courbure et de l'angle de contact comparent les courbes obtenues par mesure directe à partir des images du profil de la goutte, et les courbes obtenues par le calcul d'après les valeurs expérimentales du diamètre et la hauteur.

La Figure III.13, compare les courbes d'évolution dans le temps de R et θ directement mesurés et calculés à partir des valeurs expérimentales de $D(t)$ et $H(t)$. Les deux courbes $R(t)$ sont très similaires. De même, on remarque que les courbes $\theta(t)$ se superposent correctement. La Figure III.14 montre l'écart relatif entre les valeurs mesurées et calculées de R et θ en fonction des valeurs calculées respectives. On confirme un faible écart (inférieur à 10%) entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées du rayon de courbure pour la quasi-totalité des points. En ce qui concerne l'angle de contact, l'écart entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées est inférieur à 10% pour les angles supérieurs à 35°. En dessous de 35° l'écart entre les valeurs varie entre 10 et 40%. Au vu de ces écarts, nous pouvons considérer que la goutte maintient une forme de calotte sphérique tout au long de son évaporation. On peut donc utiliser le calcul pour déterminer convenablement les valeurs du rayon de courbure et de l'angle de contact à partir des seuls valeurs expérimentales du diamètre et de la hauteur.

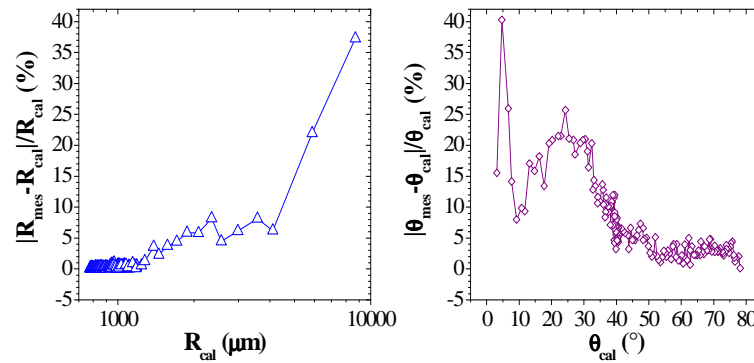


Figure III.14 –Ecart entre les valeurs expérimentales et celles calculées pour R et θ en fonction des valeurs calculées de R et θ , respectivement.

Les incertitudes absolues sur les valeurs de R , θ et V déterminées par le calcul sont obtenues par les relations suivantes :

$$\Delta R = R \left[\left(\frac{2D^2}{D^2 + 4H^2} \right) \frac{\Delta D}{D} + \frac{\Delta H}{H} \right] \quad \text{III.4}$$

$$\Delta \theta = 2 \cos \frac{\theta}{2} \sin \frac{\theta}{2} \left(\frac{\Delta D}{D} + \frac{\Delta H}{H} \right) \quad \text{III.5}$$

$$\Delta V = \frac{V}{4H^2 + 3D^2} \left[3(4H^2 + D^2) \frac{\Delta H}{H} + 6D^2 \frac{\Delta D}{D} \right] \quad \text{III.6}$$

Où ΔD et ΔH sont les incertitudes de mesure absolues du diamètre et de la hauteur de la goutte et valent respectivement $\pm 12 \mu\text{m}$ et $\pm 15 \mu\text{m}$ (cf. section III.2.1.4). La Figure III.15 montre l'effet des paramètres calculés R , θ et V sur leurs incertitudes absolues et relatives. On peut remarquer que l'incertitude absolue, ainsi que l'incertitude relative du rayon de courbure sont d'autant plus élevées que le rayon de courbure est grand. Ainsi ΔR augmente entre $30 \mu\text{m}$ et $10150 \mu\text{m}$ (en fin d'évaporation). Malgré cela, pour un rayon de courbure inférieur à $1400 \mu\text{m}$, l'incertitude relative est inférieure à 20% (Figure III.15a). En ce qui concerne les incertitudes (absolue et relative) de l'angle de contact calculé, celles-ci augmentent avec la diminution de l'angle de contact (Figure III.15b). Toutefois, l'incertitude absolue varie peu et reste relativement faible, entre 1.8° à 3.7° , ce qui est inférieur à l'incertitude de mesure absolue sur l'angle de contact (cf. section III.2.1.4). Notons que l'incertitude absolue passe par un maximum pour un angle de contact de 20° . L'incertitude relative du volume augmente avec la diminution du volume de la goutte, tandis que son incertitude absolue diminue de 35 à 6 nL (Figure III.15c). En règle générale, nous remarquons que les incertitudes relatives des trois paramètres (R , θ et V) sont beaucoup plus importantes à la fin de l'évaporation. Les incertitudes relatives de chaque paramètre calculé dépassent 20 % pour un

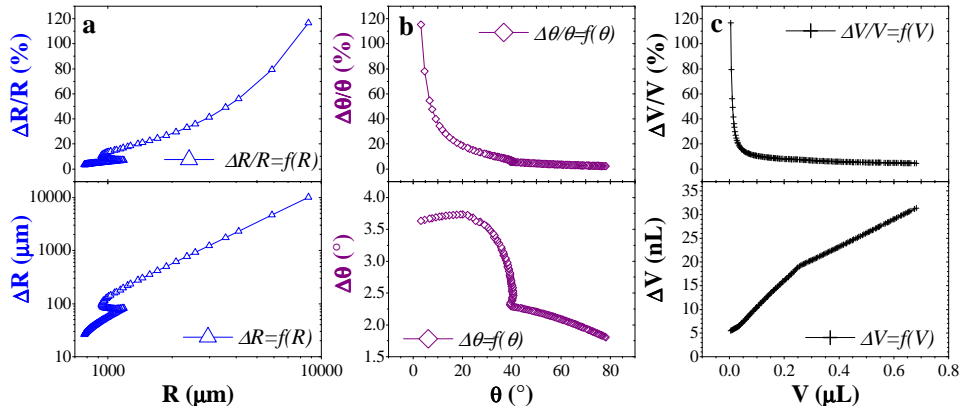


Figure III.15 - Effet des paramètres R (a), θ (b) et V (c) sur leurs incertitudes absolues et relatives respectives

rayon de courbure supérieur à $1400 \mu\text{m}$, un angle de contact inférieur à 17° , et un volume inférieur à 30 nL . Dans le cadre de cette étude, nous ne cherchons pas à mesurer avec précision les caractéristiques de la goutte en fin d'évaporation. De ce fait, nous considérons que les incertitudes sur R , θ et V déterminés par le calcul restent raisonnables dans les gammes de valeurs : $R < 1400 \mu\text{m}$, $\theta > 17^\circ$ et $V > 30 \text{ nL}$. Le principal avantage de la détermination des courbes $R(t)$ et $\theta(t)$ par le calcul est la réduction du bruit induit par la mesure directe. Dans les différents résultats qui seront présentés dans ce chapitre, les valeurs expérimentales relatives au rayon de courbure, à l'angle de contact et au volume de goutte seront déduites par le calcul à partir des valeurs expérimentales de D et H plutôt que directement mesurées.

III.3.4 REGIMES D'EVAPORATION D'UNE GOUTTE D'EAU DEIONISEE SUR UN SUBSTRAT UVIII/SI

La Figure III.16 montre les courbes d'évolution dans le temps du diamètre, la hauteur, le rayon de courbure, l'angle de contact et le volume d'une goutte d'eau déionisée d'environ $0.55 \mu\text{L}$ au cours de son évaporation sur un substrat UVIII/Si. Cette évaporation a été effectuée à une température de 23.8°C et un taux d'humidité relative dans l'air de 30.1% . Le comportement d'évaporation de cette goutte est représentatif d'un total de trois expériences avec des gouttes d'eau déionisée de volumes variant de 0.33

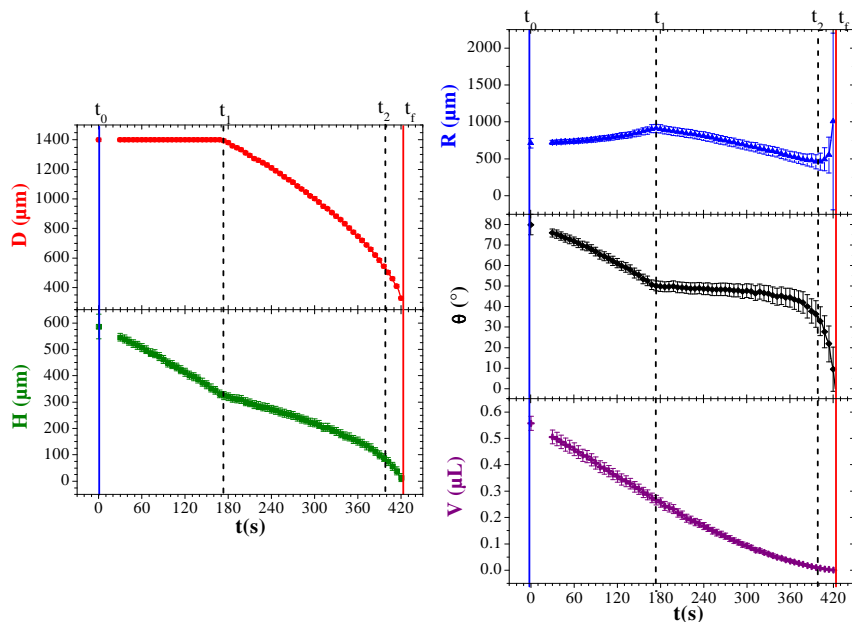


Figure III.16 - Courbes d'évolution dans le temps du diamètre (D), de la hauteur (H), du rayon de courbure (R), de l'angle de contact (θ), et du volume (V) d'une goutte d'eau déionisée au cours de son évaporation. On observe la présence de trois régimes principaux d'évaporation délimités par les temps t_0 , t_1 , t_2 et t_f .

μL à $1 \mu\text{L}$, dont les évaporations ont été effectuées dans une gamme de température de 23.4°C à 23.8°C et un taux d'humidité compris entre 29.4% et 42.5%.

Les différentes courbes de la Figure III.16 mettent clairement en évidence la présence de plusieurs régimes d'évaporation. Lorsqu'on s'intéresse seulement à la courbe d'évolution dans le temps du diamètre de la goutte, uniquement deux régimes sont appréciables; un régime d'évaporation à diamètre constant et un second régime où le diamètre diminue de manière continue. Cependant, lorsque les courbes d'évolution dans le temps des autres paramètres de la goutte (notamment celle du rayon de courbure de la goutte) sont prises en compte, la décomposition en régimes de l'évaporation n'est plus aussi évidente. L'extrapolation des différents régimes d'évaporation peut être effectuée à partir des maximums et minimums de la courbe de l'évolution dans le temps du rayon de courbure de la goutte. Pour mettre en évidence ces régimes, il est utile de tracer la différentielle de cette courbe (Figure III.17). Les temps de transition d'un régime à l'autre peuvent alors être déterminés aux points où $dR/dt = 0$. La Figure III.17 montre deux temps (t_1 et t_2) pour lesquels cette condition est vérifiée. De manière similaire aux travaux de Shanahan et Bourges-Monnier⁹. et Grandas et coll.¹⁵⁹, trois régimes d'évaporation sont mis en évidence : Un régime régi par le mode d'évaporation à surface de contact constante ($D = \text{cte}$) ; un régime d'évaporation gouverné par le mode d'évaporation à angle de contact constant ($\theta = \text{cte}$) ; et un régime dominé par une mode d'évaporation mixte où D et θ diminuent simultanément. Ces trois régimes seront décrits dans les sections suivantes.

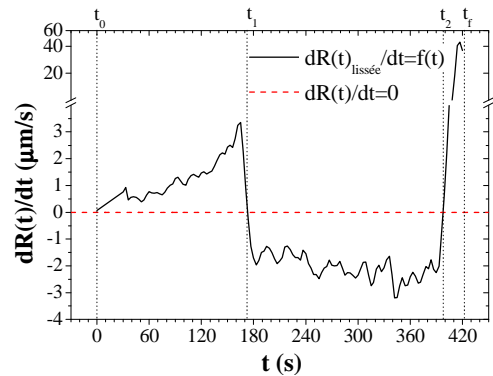


Figure III.17 - Différentiation de la courbe $R=f(t)$ de la Figure III.16. Mise en évidence des temps t_1 et t_2 .

III.3.4.1 REGIME D'EVAPORATION A DIAMETRE DE CONTACT CONSTANT

Le premier régime d'évaporation d'une goutte sur un substrat est caractérisé par l'absence de déplacement de la ligne de contact. Ce régime correspond au régime II observé dans la littérature et présenté précédemment dans la section II.4.2. La présence de ce régime d'évaporation peut être accordée à l'hystérésis de l'angle de contact provenant des irrégularités du substrat. L'hystérésis se manifeste par l'ancrage de la ligne de contact, et l'évaporation du solvant entraîne la diminution de la hauteur de la goutte et de l'angle de contact. En effet, la Figure III.19 montre que le diamètre de la goutte reste constant pendant ce régime tandis que la hauteur de la goutte diminue continuellement.

Dans la littérature, la diminution de la hauteur de la goutte au cours du temps – dans le cas d'une évaporation à diamètre de goutte constant – a été définie comme linéaire¹⁷³. Nos expériences montrent un comportement quasi-linéaire également, cependant nous observons que la diminution de la hauteur de la goutte semble s'accélérer au cours du temps.

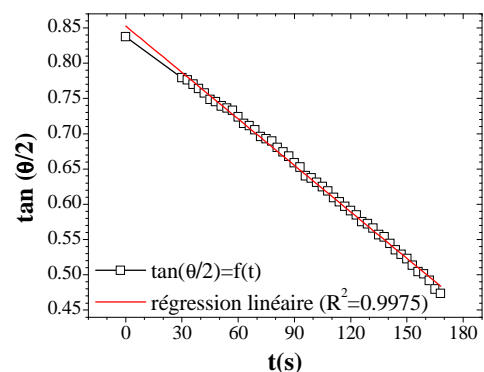


Figure III.18 - Régression linéaire de la courbe $\tan(\theta/2)=f(t)$ dans le régime à diamètre de contact constant de l'évaporation d'une goutte d'eau déionisée. Un coefficient de régression (R^2) de 0.9975 est obtenu.

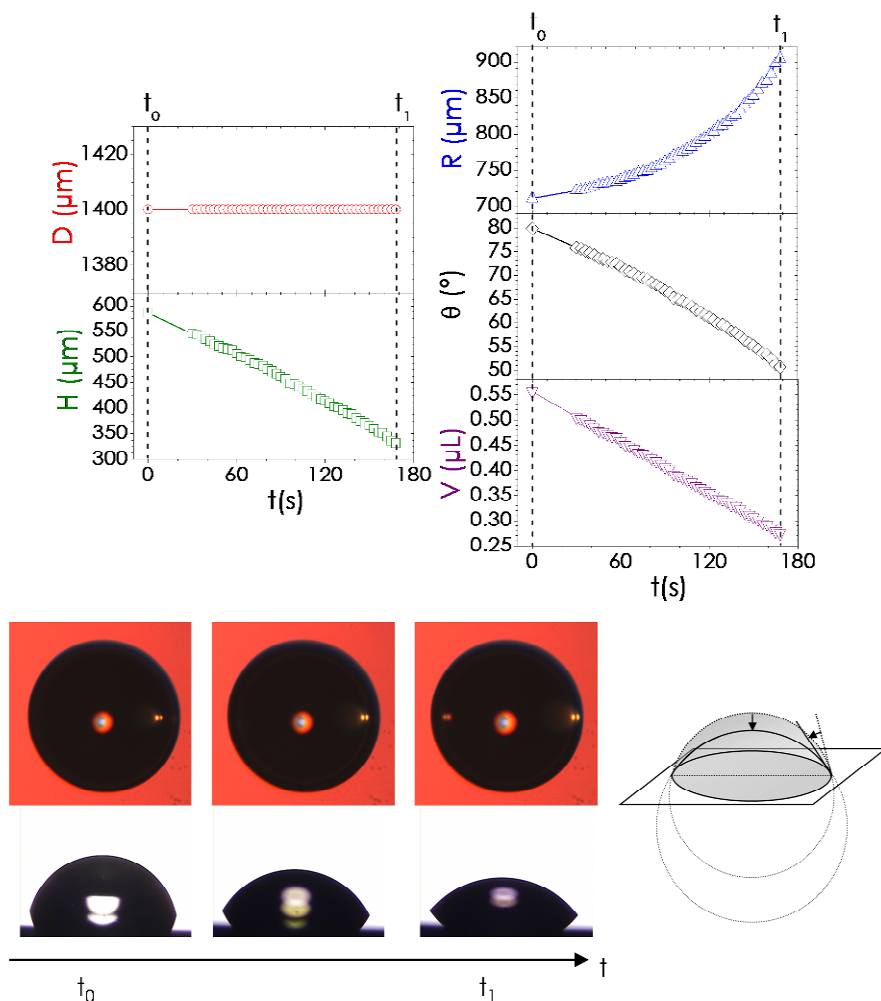


Figure III.19 – Courbes d'évolution dans le temps du diamètre (D), de la hauteur (H), du rayon de courbure (R), de l'angle de contact (θ), et du volume (D) d'une goutte d'eau déionisée pendant le régime d'évaporation à diamètre de contact constant. Ce régime est délimité par les temps t_0 et t_1 . Les photographies en vue de dessus et latérale de la goutte et le schéma de la goutte montrent le mécanisme de ce régime.

La diminution de l'angle de contact présente un comportement similaire à celui de la hauteur de la goutte avec un caractère s'éloignant de la linéarité plus prononcé. Picknett et Bexon¹⁴ ont observé que l'évolution dans le temps de $\tan(\theta/2)$ est linéaire sans cependant pouvoir expliquer cette tendance. La Figure III.18 montre l'évolution dans le temps de $\tan(\theta/2)$ dans le cas de l'évaporation de la goutte décrite dans cette section. Une régression linéaire de cette courbe a été effectuée. Rappelons que $\tan(\theta/2) = 2H/D$. De ce fait, – à diamètre constant – l'évolution dans le temps de $\tan(\theta/2)$ sera déterminée par l'évolution dans le temps de la hauteur de la goutte. Dans ce cas particulier, l'évolution dans le temps de la hauteur de la goutte (et donc de $\tan(\theta/2)$) présente un coefficient de régression de 0.9975. Malgré ce bon coefficient de corrélation linéaire (un coefficient de régression parfait vaut 1), nous pouvons observer que la courbe s'éloigne de la linéarité au début du régime et au fur et à mesure qu'on se rapproche de la fin de celui-ci. Notons que la valeur initiale de l'angle de contact est proche de 80° . La surface étant une surface non idéale, cet angle de contact correspond à une valeur située entre θ_A et θ_R .

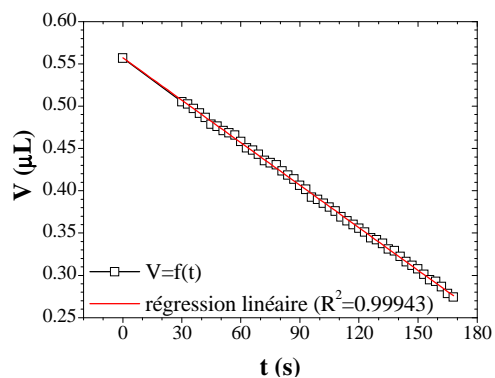


Figure III.20 – Régression linéaire de la courbe $V=f(t)$ dans le régime à diamètre de contact constant de l'évaporation d'une goutte d'eau déionisée. On obtient un coefficient de régression (R^2) de 0.99943.

Malgré l'affaissement de la goutte incité par la diminution de l'angle de contact, la goutte maintient une forme de calotte sphérique dont le rayon de courbure augmente au fur et à mesure que l'angle de contact diminue et à son diamètre de la goutte et à son angle de contact (relation II.36). Puisque $R = D/2 \sin \theta$, une diminution de l'angle de contact – à diamètre constant – entraîne forcément l'augmentation du rayon de courbure de la goutte.

Finalement, l'évolution dans le temps du volume de la goutte montre une diminution linéaire ($R^2=0.99943$) comme l'indique la Figure III.20. D'après cette constatation, nous pouvons dire que le taux d'évaporation de la goutte ($-dV/dt$) est constant dans ce régime d'évaporation. Le comportement linéaire dans le cas de l'évaporation à surface de contact constante a également été observé dans la littérature^{14, 171, 173, 175}.

III.3.4.2 REGIME D'EVAPORATION A ANGLE DE CONTACT CONSTANT

Lorsque l'angle de contact atteint l'angle critique de reculée (environ 50° dans cette expérience), la ligne de contact décroche enfin (le diamètre de contact D diminue) et un second régime d'évaporation commence. Ce régime correspond au mode d'évaporation à angle de contact constant. Pendant ce régime l'angle de contact reste quasi-constant à quelques degrés près. En effet, la Figure III.21 montre que l'angle de contact diminue de seulement 16° au cours du régime. Cette diminution reste raisonnable puisqu'elle représente seulement 20% de la diminution totale de l'angle de contact tout au long de l'évaporation (soit

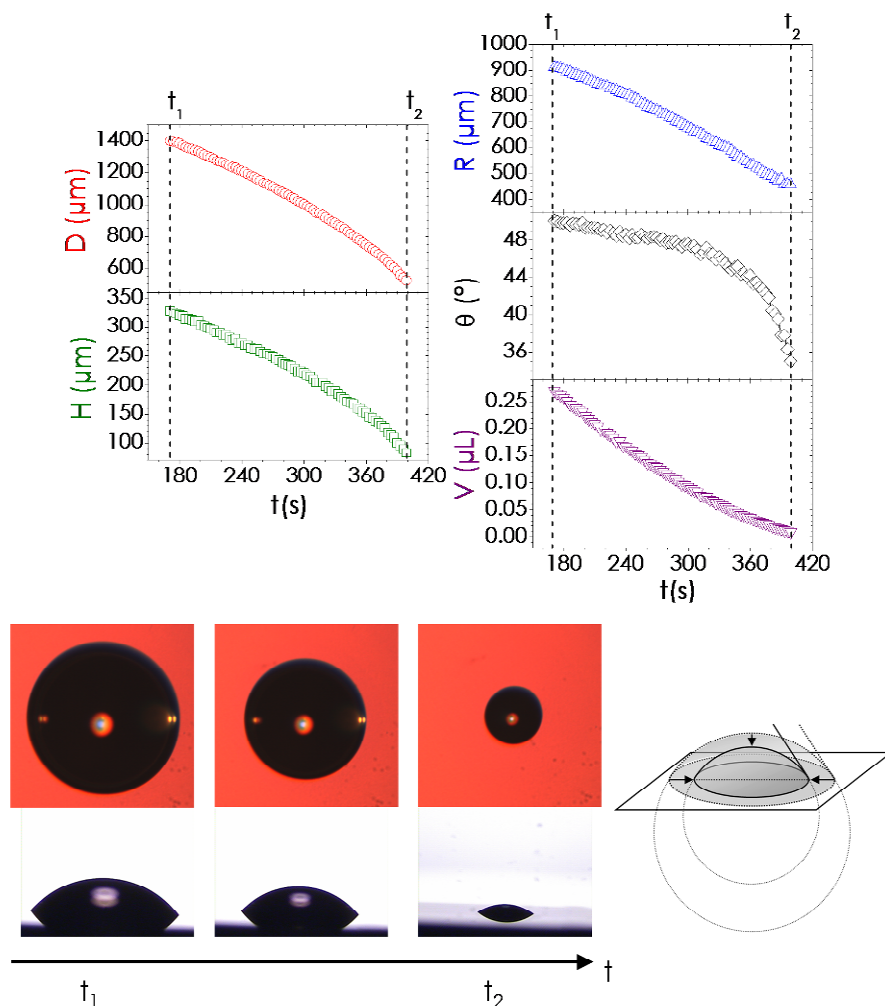


Figure III.21 – Courbes d'évolution dans le temps des grandeurs caractéristiques d'une goutte d'eau déionisée pendant le régime d'évaporation à angle de contact constant. Ce régime est délimité par les temps t_1 et t_2 . Les photographies et le schéma montrent l'évolution de la forme de la goutte au cours de ce régime.

80°). Remarquons que ce régime occupe une grande partie de l'évaporation de la goutte (Figure III.16), puisqu'il représente 54% du temps total d'évaporation.

Bien que le début du régime à angle de contact constant soit marqué par le décrochage de la ligne de contact, la détermination de la fin de ce régime n'est pas une tâche facile si on considère uniquement les courbes d'évolution dans le temps du diamètre, de la hauteur et de l'angle de contact. En effet, l'angle de contact diminue tout de même de 16° degrés au cours du second régime d'évaporation. Comme nous l'avons précisé lorsque nous avons introduit la présence de trois régimes d'évaporation, l'évolution dans le temps du rayon de courbure de la goutte peut nous renseigner de manière efficace sur la délimitation des régimes d'évaporation. Effectivement, si l'angle de contact est constant, et que le diamètre de la goutte diminue, la relation II.36 ($R = D/2 \sin \theta$) prédit la diminution du rayon de courbure de la goutte. Ainsi, le régime d'évaporation à angle de contact constant correspond à une diminution dans le temps du rayon de courbure de la goutte, ce qui est mis en évidence sur la Figure III.21. La diminution du rayon de courbure présente une tendance à s'accélérer au fur et à mesure que l'on se rapproche de la fin du régime d'évaporation à angle de contact constant. La fin du régime à angle de contact constant se produit lorsque le rayon de courbure atteint un minimum (t_2). Nous pouvons remarquer que le rayon de courbure diminue au-delà de la valeur du rayon de courbure au temps de dépôt de la goutte (t_0) (Figure III.16). En d'autres termes, le rayon de courbure de la goutte au temps t_2 est inférieur au rayon de courbure de cette même goutte à t_0 ($R(t_2) < R(t_0)$). Au-delà de t_2 , le rayon de courbure se remet à augmenter. De ce fait, pour continuer à satisfaire la relation II.36, l'angle de contact ne peut plus être considéré comme constant au cours du temps.

Afin de maintenir un angle de contact constant, le diamètre de la goutte diminue continuellement. Comme vu précédemment, diverses études théoriques dans la littérature prédisent que le rayon de la surface de contact de la goutte ($r=D/2$) au carré diminue linéairement avec le temps^{172, 174}. La Figure III.22 montre que le comportement du diamètre est en accord avec la théorie puisque la courbe d'évolution dans le temps du diamètre de la goutte au carré montre un excellent coefficient de corrélation linéaire de 0.99985.

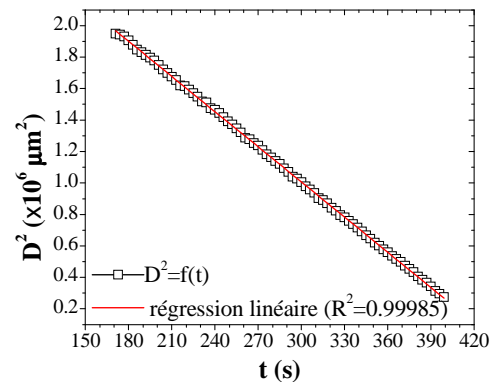


Figure III.22 - Courbe expérimentale $D^2=f(t)$ et sa régression linéaire dans le régime d'évaporation à angle de contact constant d'une goutte d'eau déionisée.

La Figure III.23 montre l'évolution dans le temps du carré du rayon de contact de la goutte et compare les données expérimentales avec les trois modèles d'évaporation décrits par la relation II.47 et qui sont présentés dans la section II.4.3.3. L'angle de contact employé dans les calculs est l'angle de contact moyen de ce régime d'évaporation. Le coefficient de diffusion de la vapeur dans l'air a été déterminé par la relation de Schirmer¹⁸⁸ d'après les valeurs expérimentales de la pression et la température ambiantes:

$$D = \frac{2.26}{P} \left(\frac{T}{273} \right)^{1.81} \quad \text{III.7}$$

Où P est la pression atmosphérique en Pa, T la température en K et D est en m^2/s . La différence entre la concentration en vapeur aux abords de la goutte et loin de celle-ci ($c_0 - c_\infty$) est évaluée à partir de la loi des gaz parfaits en supposant que c_∞ est déterminée par la pression partielle de vapeur dans

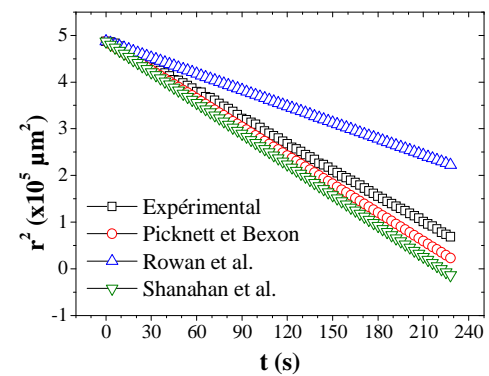


Figure III.23 - Comparaison des courbes $r^2=f(t)$ d'après les modèles de Picknett et Bexon, Rowan et al. et Shanahan et al. avec la courbe expérimentale

l'air ambiant (P_{vap}), et c_0 correspond à la pression de vapeur saturante à la température de travail (P_{sat}). Ainsi,

$$(c_0 - c_\infty) = \frac{(P_{sat} - P_{vap})M}{RT} \quad \text{III.8}$$

Où M est la masse molaire de l'eau et vaut 0.018 kg/mol, T est la température de travail et R est la constante des gaz parfaits. La pression de vapeur saturante dépend seulement de la température de travail et elle est donnée par la relation :

$$\ln\left(\frac{P_{sat}}{P_0}\right) = \frac{ML_v}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) \quad \text{III.9}$$

Où T_0 est la température d'ébullition de l'eau à la pression $P_0 = 101325$ Pa (373 K) et L_v est la chaleur latente de vaporisation de l'eau et est égale à 2.26×10^6 J/kg. La pression de vapeur dans l'air est déduite de la valeur expérimentale de l'humidité relative qui s'exprime par la relation :

$$HR = \frac{P_{vap}}{P_{sat}} \times 100 \quad \text{III.10}$$

La Figure III.23 montre une assez bonne concordance entre l'expérience et les modèles de Picknett et Bexon et Shanahan. Le Tableau III.1 récapitule les valeurs de $Lf(\theta)$ obtenues par les trois modèles et compare ces valeurs avec la valeur expérimentale correspondant à la pente de la droite obtenue par régression linéaire de la courbe $r^2 = f(t)$. On constate que le modèle qui est en meilleur accord avec l'expérience est celui de Picknett et Bexon avec un taux de déviation de +9.4%.

	Picknett et Bexon	Rowan et al.	Shanahan et al.
$Lf(\theta)$ ($\mu\text{m}^2/\text{s}$)	2037.1	1160.7	2196.2
Taux de déviation (%)	+9.4	-37.7	+17.9

Tableau III.1 - Produits $Lf(\theta)$ déterminées d'après les modèles de Picknett et Bexon, Rowan et coll. et Shanahan et coll. et le taux de déviation par rapport à la valeur expérimentale.

La diminution du diamètre de la goutte force la hauteur de la goutte à ralentir sa diminution dans le temps de manière à maintenir un angle de contact constant. En effet, pour garder un angle de contact constant, il faut que le rapport $2H/D$ ($\tan(\theta/2)$) reste - lui aussi - constant au cours du temps. Ainsi, on observe que la hauteur de la goutte diminue dans le temps avec une tendance à accélérer sa diminution à la fin du régime (Figure III.21).

Dans le régime d'évaporation à diamètre de contact constant, nous avons vu que le volume de la goutte diminue linéairement avec le temps. Dans le régime d'évaporation à angle de contact constant, la Figure III.21 montre que le taux d'évaporation de la goutte ($-dV/dt$) diminue graduellement avec une tendance à ralentir au cours du temps. En effet, la théorie^{14, 172} prédit une diminution linéaire dans le temps de $V^{2/3}$ (section II.4.3.2). La Figure III.24 montre que la courbe

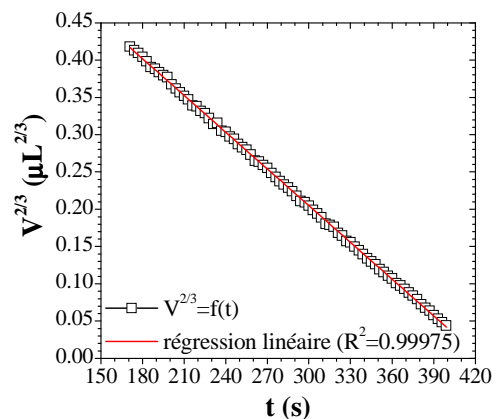


Figure III.24 - Courbe expérimentale $V^{2/3}=f(t)$ et sa régression linéaire dans le régime d'évaporation à angle de contact constant d'une goutte d'eau déionisée.

$V^{2/3} = f(t)$ présente une très bonne linéarité ($R^2 = 0.99975$). Nous avons comparé sur la Figure III.25 les courbes $V^{2/3} = f(t)$ déterminées par l'expérience et par les trois modèles d'évaporation basés sur la diffusion de la vapeur à l'interface liquide-gaz. Le Tableau III.2 récapitule les valeurs de $Kf(\theta)$ obtenues par les trois modèles et montre le taux de déviation par rapport à la valeur expérimentale correspondant à la pente de la courbe $V^{2/3} = f(t)$. Nous obtenons un excellent accord entre les données expérimentales et le modèle de Picknett et Bexon, avec un taux de déviation de seulement -0.6%.

	Picknett et Bexon	Rowan et al.	Shanahan et al.
$Kf(\theta)$ ($10^{-3} \mu\text{L}^{2/3}/\text{s}$)	2.445	1.395	2.640
Taux de déviation (%)	-0.6	-43.3	+7.3

Tableau III.2 - Produits $Kf(\theta)$ déterminées d'après les modèles de Picknett et Bexon, Rowan et coll. et Shanahan et coll. et le taux de déviation par rapport à la valeur expérimentale.

III.3.4.3 REGIME D'EVAPORATION MIXTE

Le troisième régime est un régime d'évaporation mixte. Il débute lorsque le rayon de courbure de la goutte – ayant atteint un minimum – se remet à augmenter (Figure III.26). Le diamètre de la goutte continue pourtant à diminuer mais nous ne pouvons plus considérer que l'angle de contact reste relativement constant. En effet, puisque $\sin\theta = D/R$, l'augmentation du rayon de courbure – alors que le diamètre de la goutte diminue –, ne peut que diminuer davantage l'angle de contact.

Ce régime d'évaporation, correspond à un mode d'évaporation mixte où tous les paramètres (excepté le rayon de courbure) diminuent simultanément. Un tel mode d'évaporation est difficile à interpréter et nous tenterons seulement d'expliquer qualitativement l'évolution des paramètres de la goutte.

La diminution du diamètre de la goutte semble procéder de manière très similaire à celle observée dans le régime d'évaporation à angle de contact constant. La hauteur et l'angle de contact de la goutte montrent une accélération de leur diminution au cours du temps. En revanche, la diminution du volume de la goutte est ralentie au cours du régime d'évaporation mixte.

Au cours de ce régime, les paramètres D , H , θ et V diminuent en tendant vers zéro, ce qui indique la disparition totale de liquide. Néanmoins, à la fin de l'évaporation, la Figure III.26 montre une singularité de cette tendance. On peut observer que le diamètre de la goutte n'atteint pas la valeur de zéro puisque sa diminution est arrêtée prématurément. En d'autres termes, la ligne de contact ne recède pas jusqu'au bout de l'évaporation. Le temps d'arrêt de la ligne de contact est indiqué sur la Figure III.26 et correspond au temps t_3 . Nous essaierons d'expliquer cela dans la section III.3.5.4.

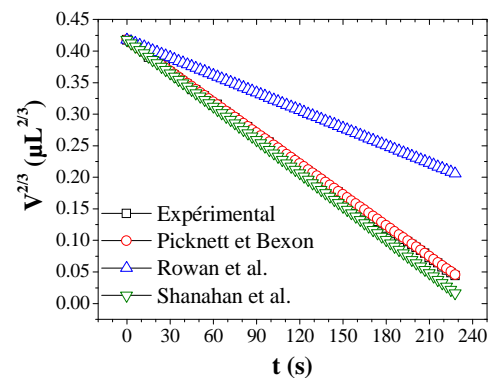


Figure III.25 - Comparaison des courbes $V^{2/3} = f(t)$ d'après les modèles de Picknett et Bexon, Rowan et al. et Shanahan et al. avec la courbe expérimentale

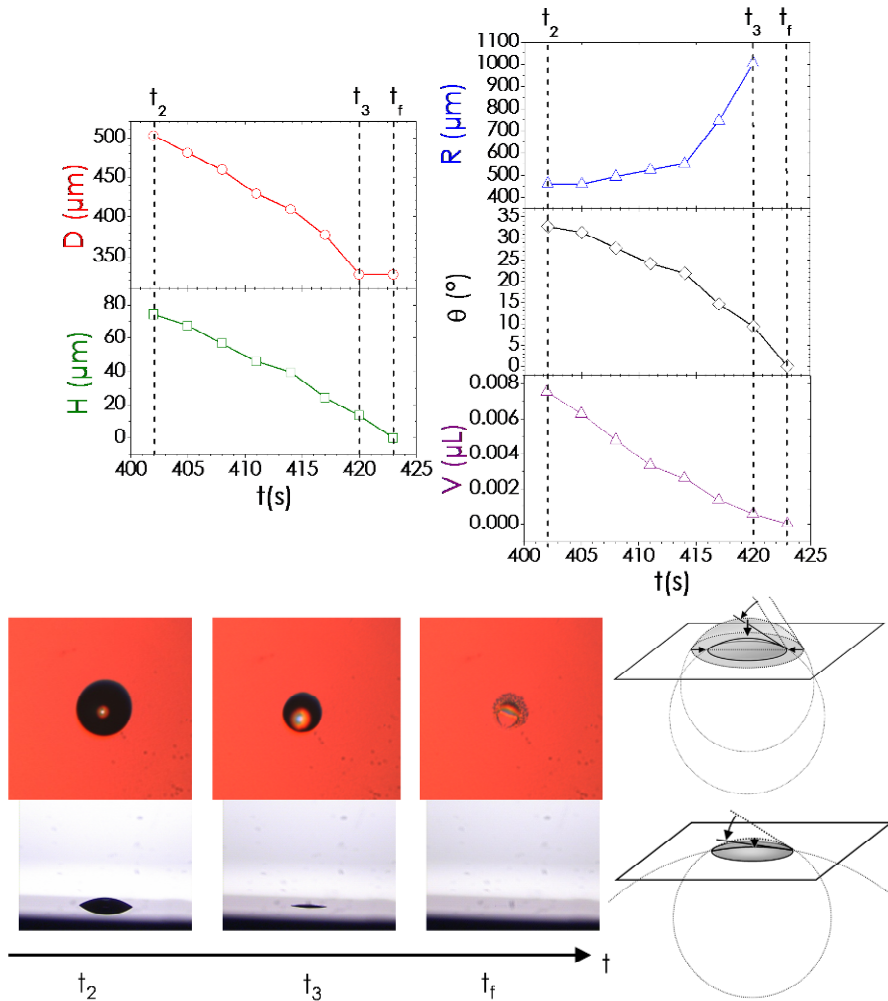


Figure III.26 – Figure similaire à la Figure III.19 et la Figure III.21 pour le régime d'évaporation mixte. Ce régime est délimité par les temps t_2 et t_f .

III.3.4.4 CONSIDERATIONS POUR L'ASSEMBLAGE PAR FORCES DE CAPILLARITE (PARTIE I)

Du fait de l'immobilité de la ligne de contact pendant le régime d'évaporation à diamètre de contact constant, il est évident que ce régime n'est pas approprié pour l'assemblage par forces de capillarité. Par contre, le régime d'évaporation à angle de contact constant et le régime mixte paraissent être mieux adaptés. En effet, pendant ces régimes, la ligne de contact se déplace et peut donc balayer la surface du substrat, ce qui représente une condition essentielle pour l'assemblage par forces de capillarité.

La Figure III.27 compare l'évolution dans le temps du diamètre de la goutte et la vitesse ponctuelle de déplacement de la ligne de contact entre les temps t_1 et t_3 . Cette dernière est obtenue en différenciant l'évolution dans le temps du diamètre. Afin de réduire le bruit de la courbe expérimentale de la

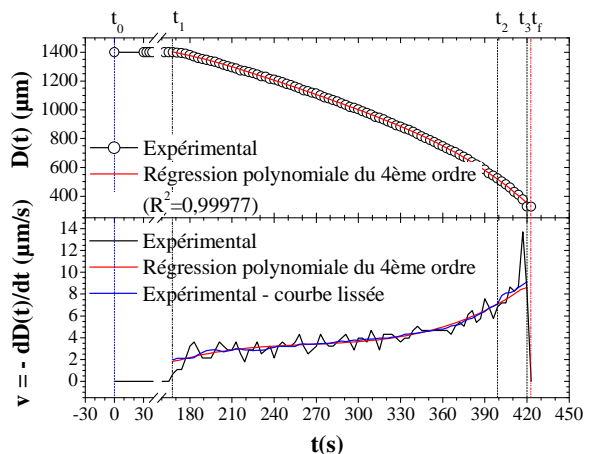


Figure III.27 – Comparaison des courbes d'évolution dans le temps du diamètre de la goutte et de la vitesse de la ligne de contact. $v=f(t)$ est obtenue en différenciant la courbe $D=f(t)$. La courbe expérimentale $v=f(t)$ est comparée à la différentielle de la régression polynomiale de la courbe $D=f(t)$, et à la courbe $v=f(t)$ lissée en remplaçant chaque point de la courbe par la moyenne des dix points voisins.

vitesse de la ligne de contact, une régression polynomiale du 4^{ème} ordre de la courbe $D = f(t)$ a été effectuée puis différenciée. Nous pouvons comparer ces dernières avec un lissage de la courbe expérimentale de la vitesse de déplacement effectué en moyennant les dix plus proches voisins de chaque point. D'après ces courbes, nous constatons que la régression polynomiale du 4^{ème} ordre donne une approximation adéquate de l'évolution de la vitesse de la ligne de contact. Nous observons alors, que la vitesse de la ligne de contact semble augmenter continuellement. Cette augmentation semble se prononcer dans le régime mixte. Comme cela a été précisé, le régime mixte est peu compris et, de ce fait, est peu contrôlable. En revanche, comme nous venons de le voir, le régime à angle de contact constant procure une bonne stabilité de la vitesse de la ligne de contact et de l'angle de contact, et offre également un meilleur contrôle de l'évaporation. Il est donc important de comprendre et maîtriser tout particulièrement le régime à angle de contact constant en vue de mieux interpréter et d'améliorer la technique d'assemblage par forces de capillarité.

III.3.5 EVAPORATION D'UNE GOUTTE DE SUSPENSION COLLOÏDALE SUR UN SUBSTRAT UVIII/SI

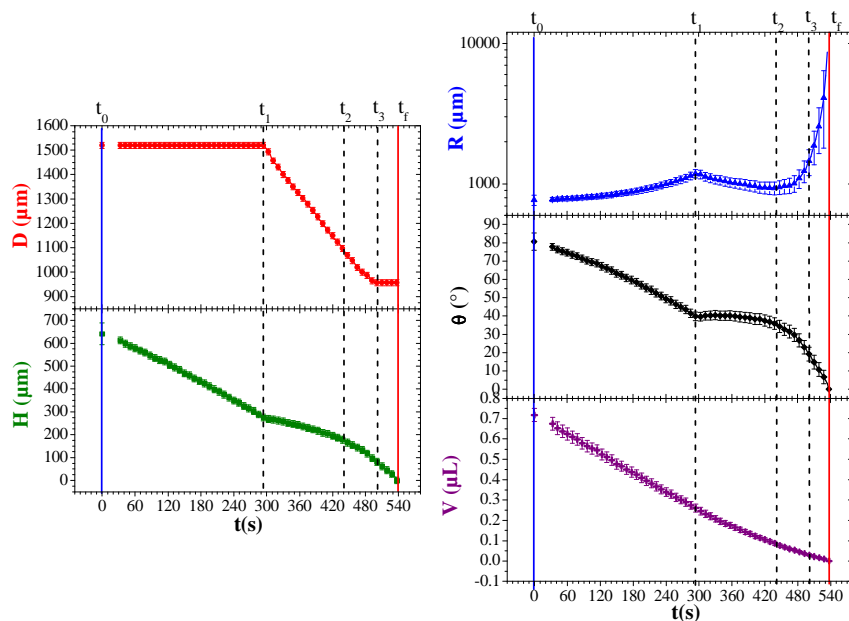


Figure III.28 – Similaire à la Figure III.16 mais pour une goutte de suspension aqueuse de colloïdes d'or de 100 nm de diamètre. On observe la présence de quatre régimes principaux d'évaporation.

A présent, nous allons étudier l'évaporation d'une goutte typique de suspension colloïdale de volume initial de 0.72 μL s'évaporant à l'air libre sur un substrat UVIII/Si, afin de comparer son comportement d'évaporation avec celui d'une goutte d'eau déionisée. Les colloïdes sont des particules d'or de 100 nm de diamètre dispersés dans l'eau avec une concentration de $5.6 \cdot 10^9$ coll./mL. La température de la pièce est de 23.2°C et l'humidité relative de la pièce est de 45,2%. Le comportement d'évaporation de cette goutte est représentatif de cinq expériences sur sept. Les deux expériences qui n'ont pas été prises en compte présentaient des comportements atypiques et difficiles à interpréter. Les cinq expériences valides ont été effectuées avec des gouttes d'un volume variant de 0.65 μL à 1 μL , dans une gamme de

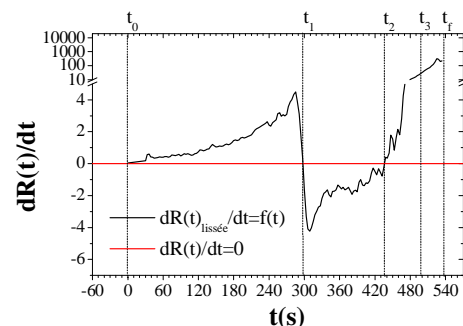


Figure III.29 – Similaire à la Figure III.17 pour une goutte de suspension aqueuse de colloïdes d'or de 100 nm de diamètre.

température allant de 21.1°C et 23.3°C, et un taux d'humidité compris entre 42.1% et 47.2%. La Figure III.28 montre l'évolution dans le temps au cours de l'évaporation des différents paramètres de la goutte. Les temps de transition entre le régime à diamètre de contact constant et le régime à angle de contact constant sont mis en évidence sur La Figure III.29. Nous pouvons observer que les trois régimes décrits dans la section précédente sont présents. Cependant, la Figure III.28 révèle l'existence d'un quatrième régime à la fin de l'évaporation où la ligne de contact s'ancre et le diamètre redevient constant. Tout comme dans le cas de la goutte d'eau déionisée (section III.3.4), les quatre régimes mis en évidence sur la Figure III.28 seront passés en revue.

III.3.5.1 REGIME D'EVAPORATION A DIAMETRE DE CONTACT CONSTANT

Le comportement des paramètres de la goutte dans le premier régime est très similaire à celui observé dans la section précédente (Figure III.30). Pour commencer, l'angle de contact initial est semblable à celui de la goutte d'eau déionisée (environ 80°). Il semblerait en conséquence que la concentration en colloïdes et en surfactant présents dans la suspension colloïdale soit suffisamment faible pour ne pas induire une importante variation de la tension superficielle de l'eau et du comportement de mouillage.

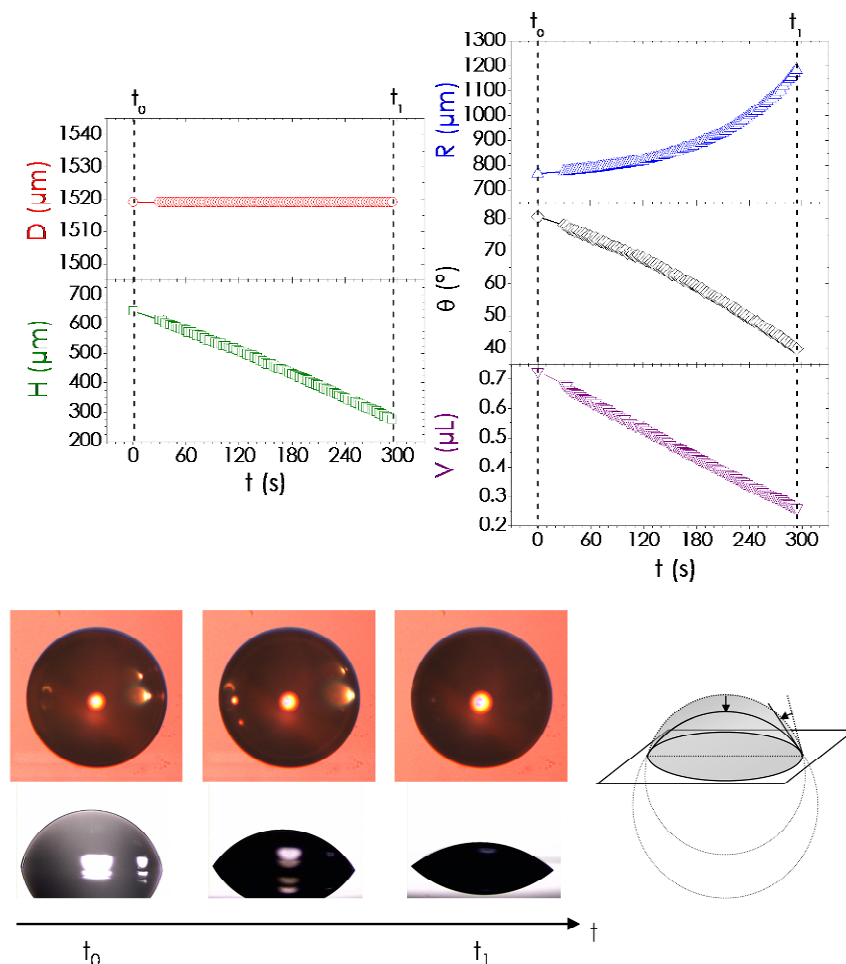


Figure III.30 - Figure analogue à la Figure III.19 pour une goutte de suspension aqueuse de colloïdes d'or de 100 nm de diamètre.

Tout comme dans la section antérieure, nous avons effectué une régression linéaire sur la courbe d'évolution dans le temps du paramètre $\tan(\theta/2)$ (Figure III.31a). Le coefficient de corrélation linéaire de cette courbe est de 0.99838, ce qui correspond à une assez bonne linéarité du paramètre $\tan(\theta/2)$ et – donc – de H au cours du temps. Cependant, comme dans le cas de la goutte d'eau déionisée, les courbes

d'évolution dans le temps de la hauteur de la goutte et de l'angle de contact présentent une tendance à accélérer leur diminution au cours du temps.

On peut également observer une excellente linéarité de la diminution du volume de la goutte en fonction du temps au cours de ce régime (Figure III.31b), avec un coefficient de régression linéaire de 0.99944. Ceci confirme les observations de la littérature ^{14, 171, 173, 175} et celles de la section antérieure.

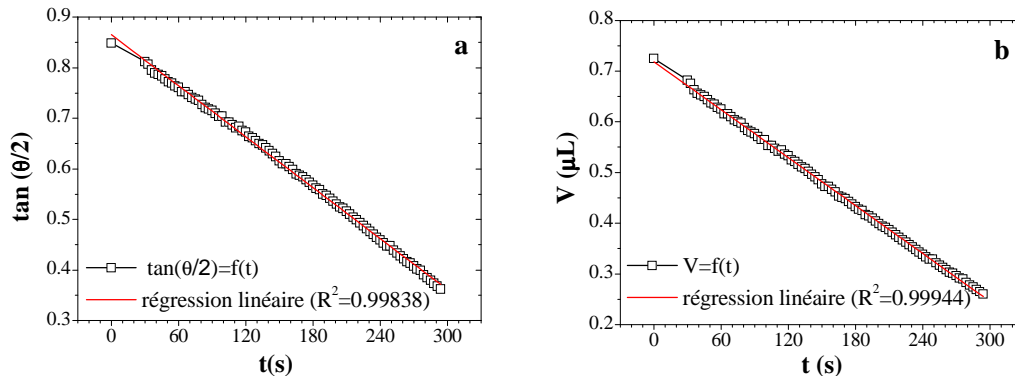


Figure III.31 – Similaires aux Figure III.18 et Figure III.20 respectivement pour une goutte de suspension colloïdale.

III.3.5.2 REGIME D'ÉVAPORATION A ANGLE DE CONTACT CONSTANT

Le régime d'évaporation à angle de contact constant de la goutte de suspension colloïdale débute – dans cette expérience – avec un angle de contact critique proche de 39° (Figure III.33), bien inférieur à l'angle de contact critique observé dans le cas de la goutte d'eau déionisée (50°). En pratique, l'angle de contact critique à partir duquel la ligne de contact commence à se déplacer, peut parfois être inférieur à l'angle de contact de reculée. La goutte de solution colloïdale étudiée dans cette section représente un exemple de cela. Dans ces conditions, peu après le décrochage de la ligne de contact, l'angle de contact subit une légère augmentation afin de retrouver la valeur de l'angle de reculée (qui est ici proche de 41°). Bien que l'angle de contact diminue au cours du régime d'évaporation, celui-ci ne diminue que de 5° , ce qui ne représente que 6% de la diminution total de l'angle de contact au cours de l'évaporation.

Nous pouvons remarquer que la diminution du diamètre s'effectue de manière très différente à celle observée dans la Figure III.21. En effet, tandis que l'évaporation de la goutte d'eau déionisée montrait une évolution linéaire dans le temps du carré du diamètre de la goutte, la Figure III.33 dévoile une diminution linéaire du diamètre de la goutte. En effet, la Figure III.32 montre que la régression linéaire de la courbe expérimentale $D=f(t)$ donne un coefficient de corrélation linéaire de 0.99889. Il semblerait, de ce fait, que le comportement linéaire soit le plus approprié pour décrire la diminution dans le temps du diamètre de cette goutte de suspension colloïdale. Ce comportement est pourtant en désaccord avec la théorie qui prédisait un comportement linéaire du carré du diamètre.

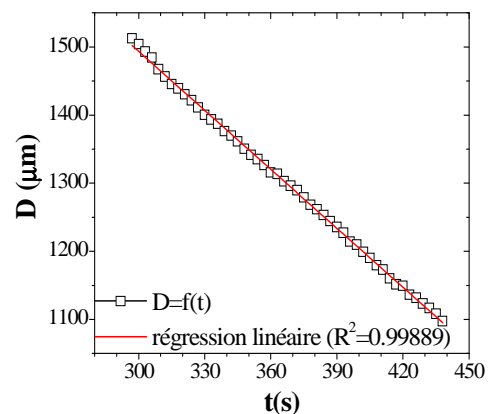


Figure III.32 – Courbe expérimentale $D=f(t)$ et sa régression linéaire dans le régime d'évaporation à angle de contact constant pour une goutte de suspension aqueuse de colloïdes d'or de 100 nm de diamètre.

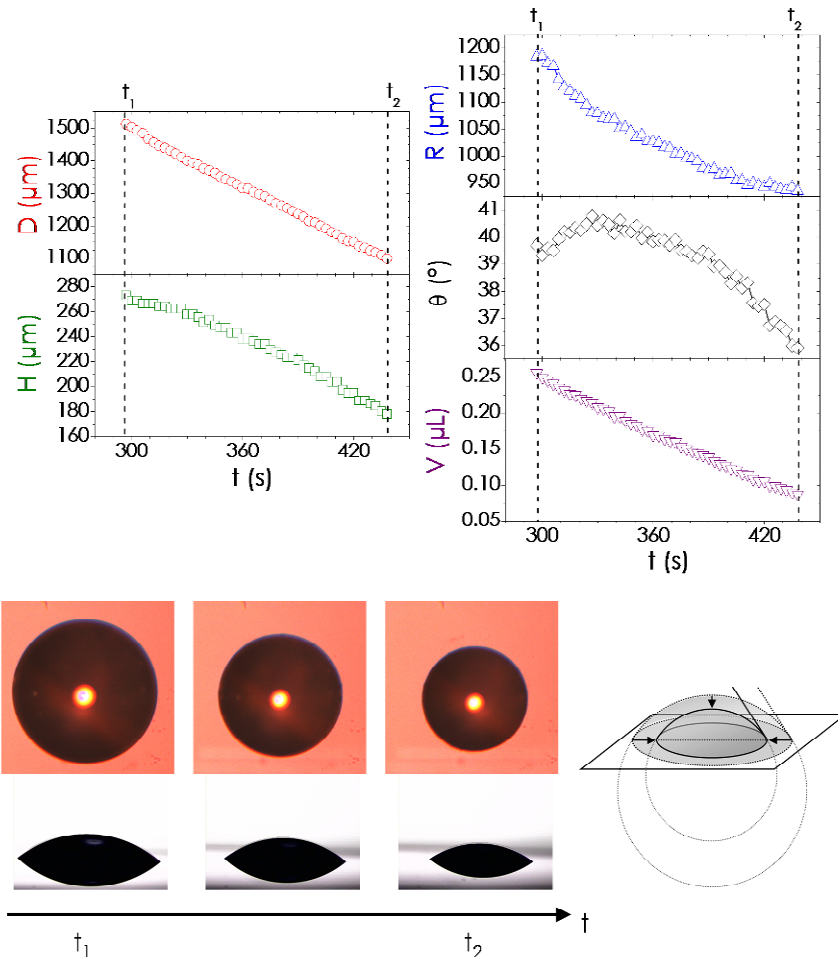


Figure III.33 – Figure similaire à la Figure III.21 pour une goutte de suspension aqueuse de colloïdes d’or de 100 nm de diamètre.

L'évolution dans le temps du rayon au carré de la goutte de suspension colloïdale pendant le régime à angle de contact constant est comparée aux modèles théoriques sur la Figure III.34. On constate que les modèles de Picknett et Bexon et celui de Shanahan sont ceux qui se rapprochent le mieux du comportement expérimental. Pour une meilleure comparaison, il est utile de déterminer la valeur du produit $Lf(\theta)$. Etant donné que la courbe expérimentale n'est pas linéaire, la valeur de la pente qui a été prise en considération est une valeur moyenne. Le Tableau III.3 permet d'affirmer que le modèle qui est en meilleur accord avec l'expérience est celui de Picknett et Bexon avec un taux de déviation de -2.1%.

	Picknett et Bexon	Rowan et al.	Shanahan et al.
$Lf(\theta)$ ($\mu\text{m}^2/\text{s}$)	1836.8	895.1	2068.4
Taux de déviation (%)	-2.1	-52.3	+10.2

Tableau III.3 – Similaire au Tableau III.1 pour une goutte de suspension aqueuse de colloïdes d’or de 100 nm de diamètre.

Le comportement du diamètre de contact au cours du régime à angle de contact constant, se répercute sur le comportement du rayon de courbure de la goutte. Contrairement au cas de la goutte d'eau déionisée, la diminution du rayon de courbure de la goutte de suspension colloïdale tend à ralentir au cours du régime d'évaporation à angle de contact constant (Figure III.33). De plus, le rayon de courbure d'une goutte de suspension colloïdale ne diminue pas au-delà de la valeur de rayon de courbure au temps de dépôt de la goutte (Figure III.28), comme ce fut le cas pour la goutte d'eau déionisée (section III.3.4.2).

Le comportement du volume de la goutte de suspension colloïdale a également été comparé aux prédictions de la théorie. La Figure III.35a montre la régression linéaire de la courbe expérimentale $V^{2/3} = f(t)$. Nous constatons que cette courbe présente un bon coefficient de corrélation ($R^2 = 0.99937$). Une comparaison de la courbe expérimentale $V^{2/3} = f(t)$ et des modèles de la littérature est montrée dans la Figure III.35b. Les valeurs des produits $Kf(\theta)$ de chaque modèle et le taux de déviation par rapport à la valeur expérimentale (pente de la courbe $V^{2/3} = f(t)$) sont résumées dans le Tableau III.4. Nous obtenons une très bonne concordance entre l'expérience et le modèle de Shanahan et coll. (taux de déviation -0.7%).

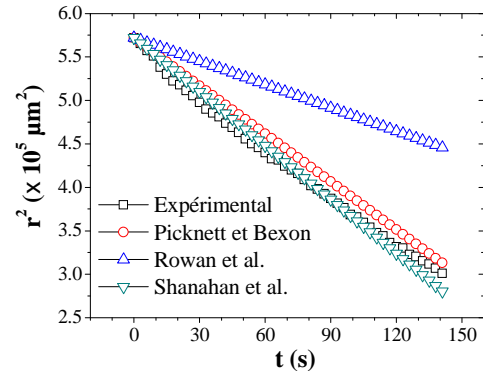


Figure III.34 - Figure similaire à la Figure III.23 pour une goutte de suspension aqueuse de colloïdes d'or de 100 nm de diamètre.

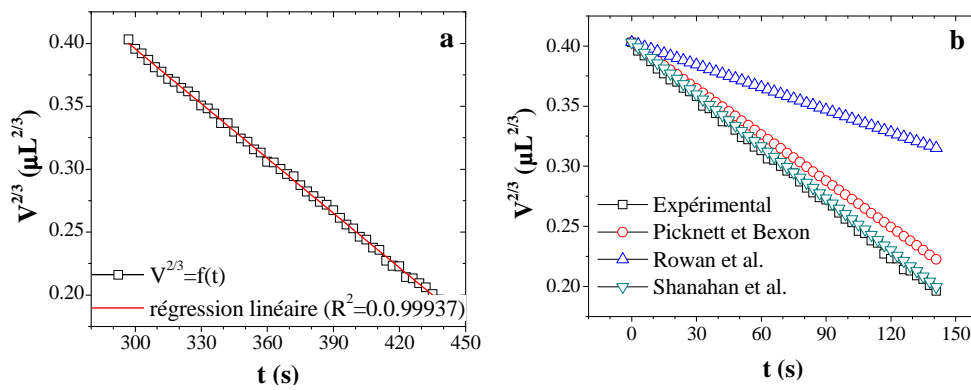


Figure III.35 - Figures similaires à la Figure III.24 et à la Figure III.25 respectivement pour une goutte de suspension aqueuse de colloïdes d'or de 100 nm de diamètre.

	Picknett et Bexon	Rowan et al.	Shanahan et al.
$Kf(\theta)$ ($10^{-3} \mu\text{L}^{2/3}/\text{s}$)	1.92	0.93	2.16
Taux de déviation (%)	-11.7	-57.2	-0.7

Tableau III.4 - Similaire au Tableau III.2 pour une goutte de suspension aqueuse de colloïdes d'or de 100 nm de diamètre.

III.3.5.3 REGIME D'ÉVAPORATION MIXTE

La Figure III.36 montre que les paramètres de la goutte de suspension colloïdale dans le régime d'évaporation mixte évoluent de manière similaire à ceux de la goutte d'eau déionisée. Tout comme dans le cas de la goutte d'eau déionisée, ce régime est caractérisé par l'augmentation du rayon de courbure de la goutte au cours du temps. Il est important de remarquer que ce régime est bien plus prononcé que dans le cas de la goutte d'eau déionisée. Celui-ci occupe 11% du temps total de l'évaporation contre 4% dans le cas de la goutte d'eau déionisée. En revanche, l'effet de ce régime sur l'angle de contact de la goutte est moindre. Le régime mixte se poursuit jusqu'à atteindre un angle de contact autour de 20° , à partir duquel le régime d'ancrage final de la goutte prend le dessus. Pour l'eau déionisée, l'angle de contact est réduit davantage jusqu'à environ 10° .

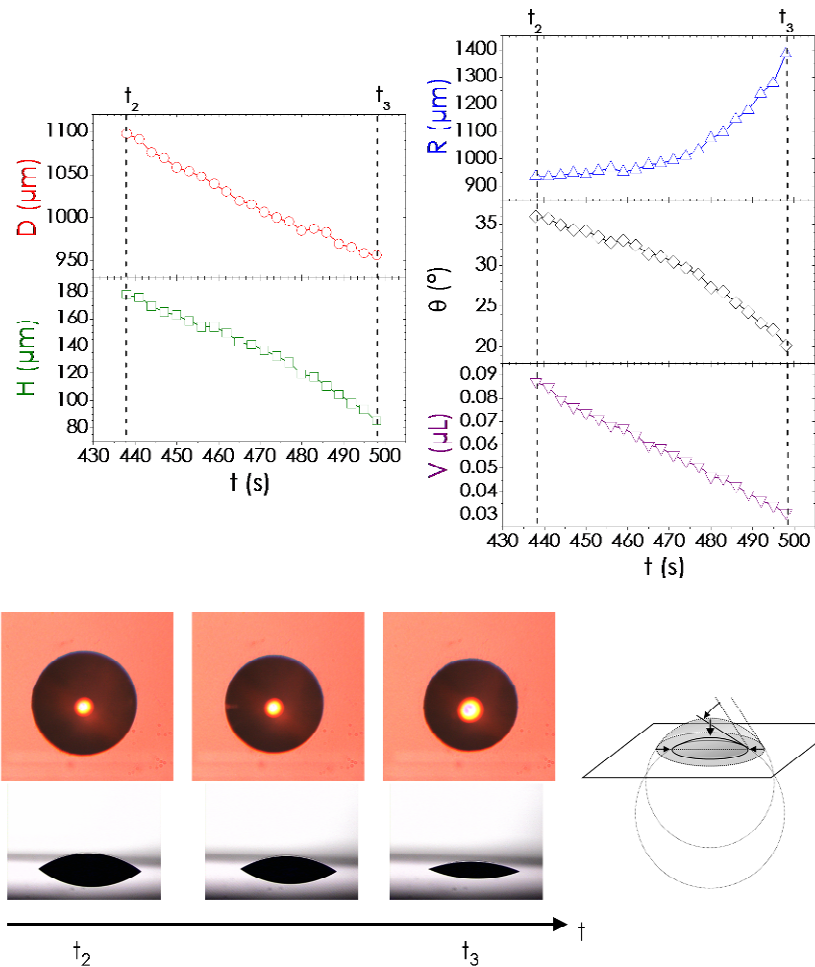


Figure III.36 – Courbes d'évolution dans le temps des grandeurs caractéristiques d'une goutte de suspension colloïdale pendant le régime d'évaporation mixte. Figure analogue à la Error! Reference source not found..

III.3.5.4 REGIME D'ANCRAGE FINAL DE LA LIGNE DE CONTACT

La caractéristique la plus notable de l'évaporation d'une goutte de suspension colloïdale est la présence d'un quatrième régime d'ancrage final de la ligne de contact. Dans ce régime, le diamètre de la goutte devient constant tandis que la hauteur de la goutte et l'angle de contact diminuent rapidement jusqu'à tendre vers 0 et le rayon de courbure augmente radicalement jusqu'à tendre vers l'infini (Figure III.37). A ce moment là, il ne reste plus qu'un film mince de liquide qui finit par démouiller abruptement et de manière incontrôlée. Dans le cas de l'eau déionisée, nous avons eu un aperçu de ce régime (section III.3.4.3). Il semblerait que pour l'eau déionisée la longévité du régime à angle de contact constant fasse presque entièrement disparaître le régime mixte et le régime d'ancrage final de la ligne de contact. Une explication probable à cela est la quasi-absence d'impuretés dans l'eau déionisée. Dans une suspension colloïdale, des colloïdes et des surfactants sont dispersés dans l'eau. Or, ni les colloïdes, ni les surfactants ne sont volatiles. De ce fait, lorsque le volume de la goutte diminue par évaporation, la concentration d'«impuretés» augmente proportionnellement. La convection naturelle créée par l'évaporation (cf. sections II.5.2.2, II.5.3 et V.2.3.1) concentre les impuretés contre la ligne de contact. Si cette concentration est suffisamment faible, la rétraction de la ligne de contact n'est pas gênée. Lorsque la concentration de colloïdes sur la ligne de contact devient trop importante, une barrière est créée provoquant une seconde hystérésis de l'angle de contact. L'eau déionisée utilisée dans nos expériences présente sans doute quelques impuretés, puisque pendant le dernier régime d'évaporation, le séchage des dernières traces de liquide dépose des résidus sur le substrat (Figure III.26). On suppose qu'en utilisant de l'eau ultra-pure (triplement distillée) plutôt que de l'eau déionisée (exempte d'ions mais pas forcément de

microorganismes et d'autres impuretés), le régime d'ancrage final de la ligne de contact devrait disparaître.

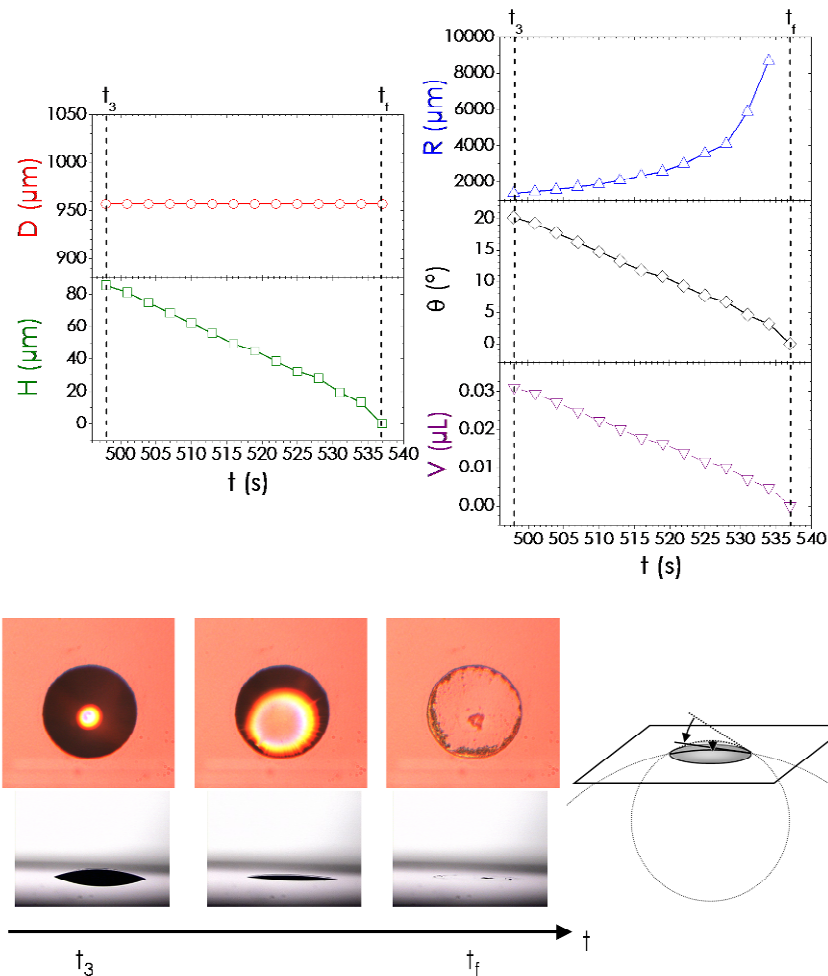


Figure III.37 - Courbes d'évolution dans le temps des grandeurs caractéristiques d'une goutte de suspension colloïdale pendant le régime d'ancrage final de la ligne de contact.

III.3.5.5 CONSIDERATIONS POUR L'ASSEMBLAGE PAR FORCES DE CAPILLARITE (PARTIE II)

Intéressons-nous à présent à l'évolution dans le temps de la vitesse de déplacement de la ligne de contact. La Figure III.38 compare l'évolution dans le temps du diamètre ($D(t) = f(t)$) avec la différentielle de cette courbe, la différentielle de la régression linéaire de cette courbe, la différentielle de la régression polynomiale du quatrième ordre de cette courbe et la courbe $dD(t)/dt = f(t)$ lissée en moyennant les dix voisins les plus proches à chaque point. Contrairement au cas de l'évaporation de la goutte d'eau déionisée, nous observons, que le décrochage

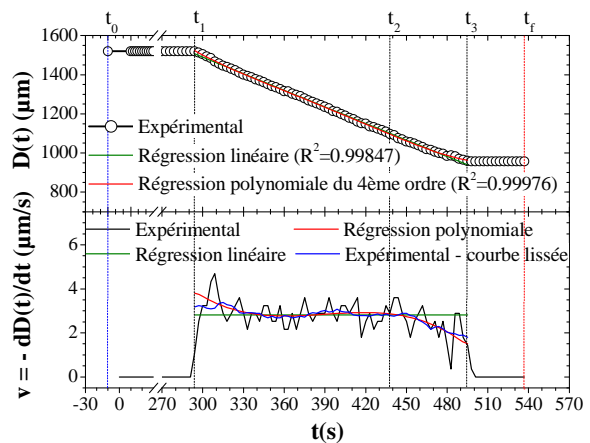


Figure III.38 - Figure similaire à la Figure III.27 pour une goutte de suspension colloïdale.

de la ligne de contact s'exprime par un saut de sa vitesse suivi par un ralentissement de celle-ci. Après la phase de décrochage, la vitesse de la ligne de contact reste relativement constante et sa diminution ne semble se manifester qu'à partir du début du régime d'évaporation mixte. Le régime d'évaporation à angle de contact constant est encore celui qui procure une meilleure stabilité de la vitesse de la ligne de contact.

La comparaison de l'évaporation d'une goutte de suspension colloïdale avec l'évaporation d'une goutte d'eau déionisée nous permet d'établir quelques conclusions. Du fait de son hétérogénéité, l'évaporation d'une goutte de suspension colloïdale semble être plus complexe que celle d'une simple goutte d'eau déionisée. En effet, nous avons vu que la présence de colloïdes dans l'eau compromet – ou tout du moins raccourcit – le second régime d'évaporation qui est le régime le plus adapté à l'assemblage par forces de capillarité du fait de sa contrôlabilité. De plus, nous avons remarqué un meilleur accord entre la théorie sur l'évaporation et l'évaporation d'une goutte d'eau déionisée, ce qui est sans doute lié à l'homogénéité de l'eau déionisée par opposition à l'hétérogénéité d'une suspension colloïdale qui, en plus des colloïdes, contient des additifs chimiques tels que des stabilisants et des surfactants.

III.3.6 INFLUENCE DU TAUX D'HUMIDITE SUR L'EVAPORATION DE GOUTTES

III.3.6.1 LE CAS PARTICULIER DE L'EVAPORATION D'UNE GOUTTE SANS DECROCHAGE DE LA LIGNE DE CONTACT

L'évaporation d'une goutte sur une surface solide peut parfois désobéir au schéma typique d'évaporation selon les quatre régimes. Lorsque la surface solide est une surface idéale et que le liquide est un liquide pur, on s'attend à ce que la goutte s'évapore uniquement selon le mode d'évaporation à angle de contact constant. En revanche, lorsque la goutte s'évapore sur une surface très irrégulière (physique- ou chimiquement), la goutte devrait s'évaporer selon le mode à surface de contact constante, dû à une forte hystérésis de l'angle de contact. La Figure III.41 montre l'évaporation selon ce dernier mode d'une goutte de suspension colloïdale de 0.8 μL sur une surface de résine (UVIII) déposée sur du silicium. Nous verrons dans la section III.3.6.2, que l'ancrage total de la ligne de contact n'est pas dû, dans ce cas, aux irrégularités de la surface. Au moment de l'évaporation, la température de la pièce est de 22.4°C et l'humidité relative de l'air est de 48.2%.

Pendant l'évaporation de cette goutte, la hauteur de celle-ci diminue de manière presque linéaire. En effet, la régression linéaire de la courbe $\tan(\theta/2) = f(t)$ donne un coefficient de corrélation linéaire de 0.99732 (Figure III.39), ce qui indique que l'évolution dans le temps de la hauteur présente le même coefficient de corrélation étant donné la proportionnalité entre celle-ci et $\tan(\theta/2)$. Le comportement des deux paramètres H et θ correspond bien à celui observé dans le régime à diamètre de contact constant de l'évaporation des gouttes précédemment étudiées.

Finalement, on remarque que le taux d'évaporation de la goutte est quasi-constant tout au long de l'évaporation, puisque le volume diminue avec une linéarité remarquable

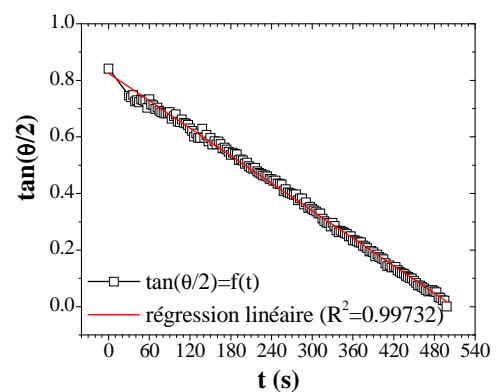


Figure III.39 – Régression linéaire de la courbe $\tan(\theta/2)=f(t)$ pendant l'évaporation sans décrochage de la ligne de contact d'une goutte de suspension aqueuse de colloïdes d'or de 100 nm de diamètre .

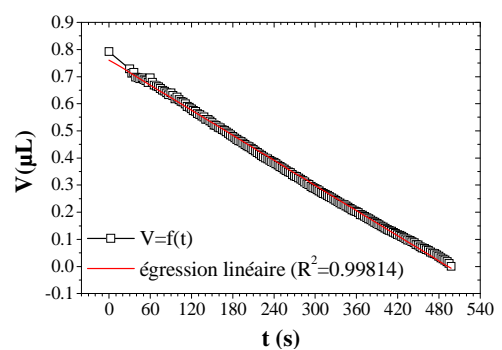


Figure III.40 – Régression linéaire de la courbe $V=f(t)$ pendant l'évaporation sans décrochage de la ligne de contact d'une goutte de suspension aqueuse de colloïdes d'or de 100 nm de diamètre .

(Figure III.40). Ce comportement est en accord avec les résultats de la littérature ^{14, 171, 173, 175}.

Rappelons que l'évaporation de cette goutte a été effectuée sur le même type de surface que celles utilisées dans les deux études antérieures. Dans ce cas ci, nous ne pouvons donc pas attribuer ce mode d'évaporation uniquement à l'état de surface du substrat. Par contre, nous pouvons remarquer que les différentes expériences, n'ayant pas été effectuées le même jour, n'ont pas subi les mêmes conditions de température et humidité relative. La température des expériences ne variant que de 3°C, ne semble pas être la cause d'une telle différence de comportement. De ce fait, nous allons plutôt étudier l'effet de l'humidité relative de l'air sur le comportement de l'évaporation.

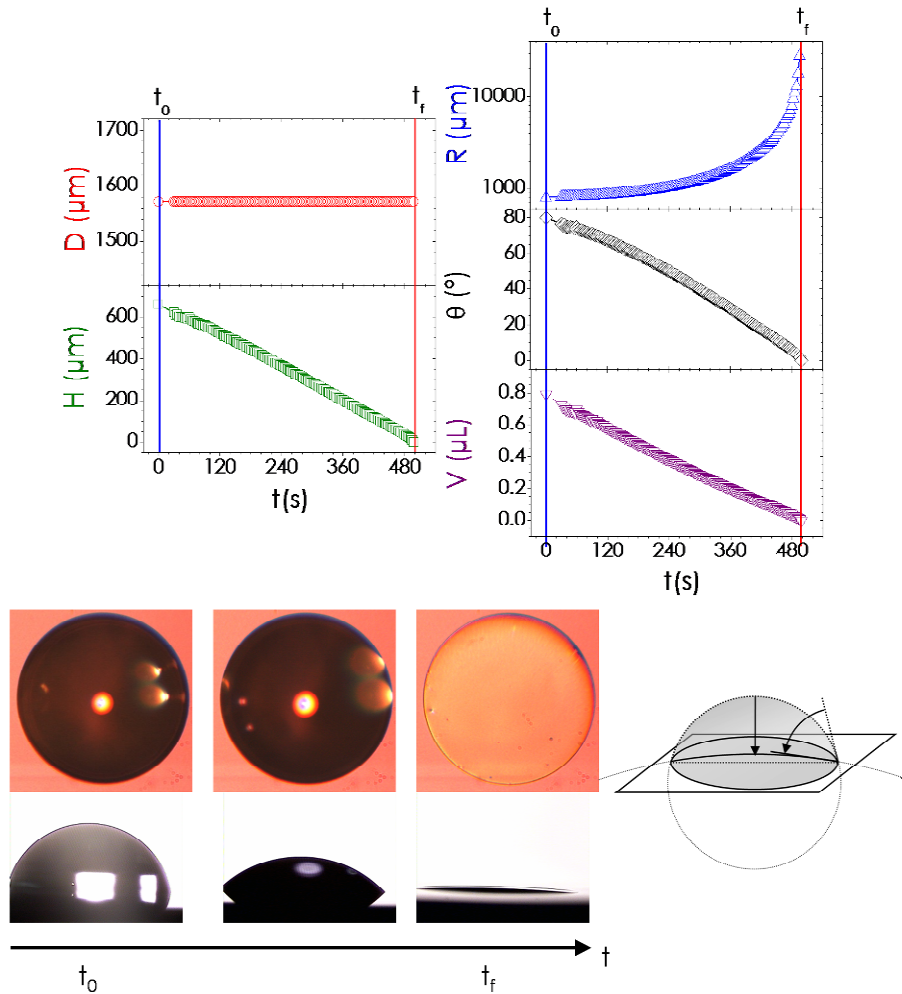


Figure III.41 – Courbes d'évolution dans le temps de D , H , R , θ et V pendant l'évaporation sans décrochage de la ligne de contact d'une goutte de suspension aqueuse de colloïdes d'or de 100 nm de diamètre .

III.3.6.2 ETUDE DE L'EFFET DU TAUX D'HUMIDITE

Dans cette section, nous étudierons l'évaporation de gouttes de suspension colloïdale (particules d'or de 100 nm de diamètre avec une concentration de $5.6 \cdot 10^9$ part/mL) effectuées à des humidités relatives différentes. Ces résultats sont présentés dans le Tableau III.5 et la Figure III.42.

RH%	T (°C)	V ₀ (μL)	θ ₀ (°)	θ _R (°)	t _r -t ₀ (s)	t ₃ -t ₁ (s)	D(t ₀)-D(t _r) (μm)
42.1	21.1	0.75	81.2	40.4	672	222	475.5
43.6	22.2	0.83	83.7	40.4	636	216	388
46.5	23.3	1.00	78.6	33.4	715	170	97
48.2	22.4	0.79	80.1	—	498	0	0

Tableau III.5 - Récapitulatif des valeurs de température (T), volume initial (V₀), angle de contact initial (θ₀), angle de reculée (θ_R), temps total d'évaporation (t_r-t₀), durée du déplacement de la ligne de contact (t₃-t₁) et déplacement total de celle-ci au cours de l'évaporation (D(t₀)-D(t_r)) en fonction de l'humidité relative (RH).

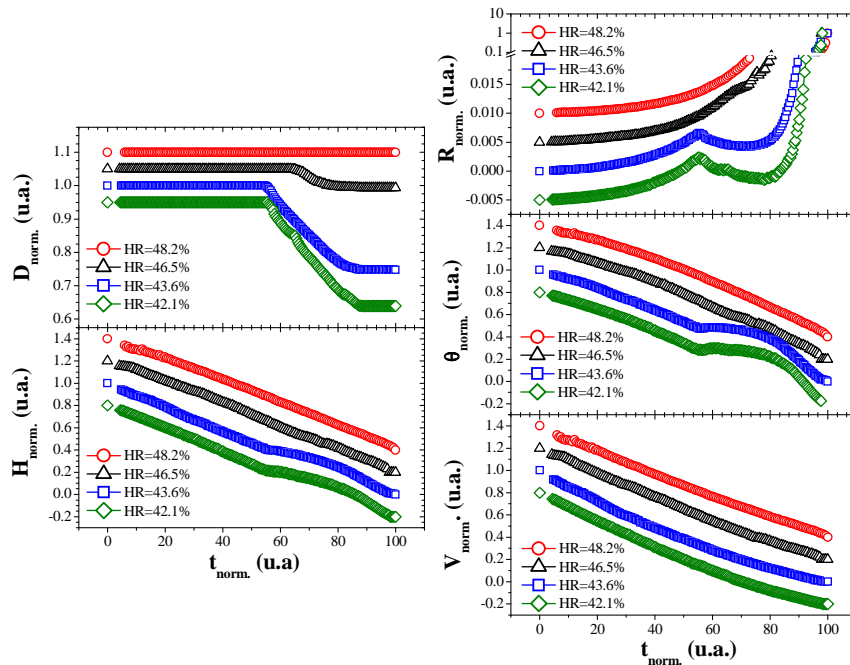


Figure III.42 - Courbes normalisées de l'évolution dans le temps de D, H, R, θ et V pour différentes valeurs de l'humidité relative. Dans un souci de clarté, les courbes ont été décalées selon l'axe des ordonnées.

Étant donné que les volumes initiaux des gouttes (V₀) ne sont pas les mêmes, et que de ce fait, ni les différents paramètres des gouttes, ni les temps totaux d'évaporation (t_r-t₀) ne peuvent être directement comparés, les courbes d'évolution dans le temps des différents paramètres ont été normalisées. Le temps a été normalisé par rapport au temps total d'évaporation. D, H, θ et V ont été normalisés par rapport à leur valeur respective en t₀. R a été normalisé par rapport à la différence R(t_r)-R(t₀). Pour une question de clarté, les courbes ont été décalées selon l'axe des ordonnées. Nous pouvons alors observer que le régime à angle de contact constant et le régime mixte de l'évaporation (correspondant au déplacement de la ligne de contact) s'estompent avec l'augmentation de l'humidité relative. Non seulement, la ligne de contact parcourt moins de distance proportionnellement au diamètre initial de la goutte, mais le déplacement de la ligne de contact est aussi plus court dans le temps par rapport à la durée totale de l'évaporation. Nous remarquons également que pour des humidités relatives de plus en plus élevées, le plateau à angle de contact constant disparaît. Finalement, le comportement de la diminution du volume de la goutte au cours

du temps devient de plus en plus linéaire avec l'humidité relative, ce qui est caractéristique du mode d'évaporation à surface de contact constante.

La Figure III.43a résume ces résultats en montrant l'effet de l'humidité relative sur le taux de déplacement total de la ligne de contact $((D(t_0) - D(t_f))/D_0 \times 100)$ et le taux de déplacement de la ligne de contact dans le régime d'évaporation à angle de contact constant $(D(t_0) - D(t_2))/D_0 \times 100$. Dans les deux cas, nous observons une diminution du taux de déplacement avec l'humidité relative. Nous avons également comparé la vitesse efficace de la ligne de contact en fonction de l'humidité relative dans le régime à angle de contact constant $((D(t_0) - D(t_2))/(t_2 - t_1))$ et pendant le temps total de déplacement $((D(t_0) - D(t_f))/(t_3 - t_1))$ (Figure III.43b). La vitesse efficace de déplacement de la ligne de contact diminue avec l'humidité relative. Ces dernières observations laissent supposer que la vitesse de la ligne de contact pourrait être contrôlée avec l'humidité relative de l'air.

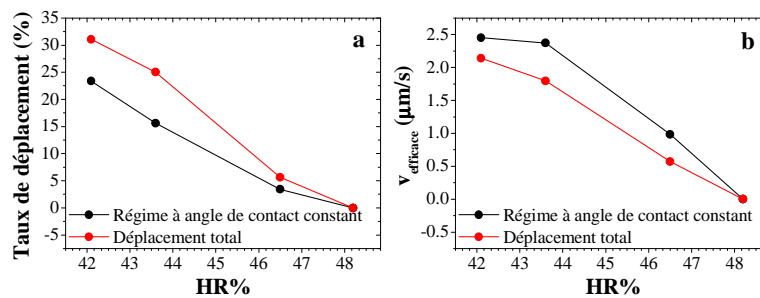


Figure III.43 - Taux de déplacement (a) et vitesse efficace (b) de la ligne de contact en fonction de l'humidité relative de travail dans le régime à angle de contact constant, et pendant la totalité du déplacement.

III.4 CONCLUSION

Ce chapitre a permis de mettre en évidence la complexité de l'évaporation d'une goutte colloïdale. En effet, l'existence de quatre régimes d'évaporation a été identifiée et un régime en particulier a été repéré comme étant le plus adapté pour l'assemblage par forces de capillarité du fait de sa contrôlabilité ; le régime d'évaporation à angle de contact constant. Pendant ce régime, la ligne de contact se déplace continuellement sur la surface du substrat solide, tandis que l'angle de contact reste relativement constant. Dans ce régime, différents modèles d'évaporation de la littérature, basés sur la diffusion de la vapeur à l'interface liquide-gaz, ont été comparés aux résultats expérimentaux, et le modèle de Picknett et Bexon est celui qui est en meilleur accord avec l'expérience.

L'évaporation d'une goutte de suspension colloïdale a été comparée avec l'évaporation d'une goutte d'eau déionisée afin de comprendre l'effet de la présence de solutés sur l'évaporation d'une goutte. Un effet notable nocif sur la longévité du régime d'évaporation à angle de contact constant a été observé ce qui met davantage en avant les difficultés liées à l'évaporation d'une suspension colloïdale.

L'étude de l'effet de l'humidité relative sur l'évaporation de gouttes de suspension colloïdale a démontré un véritable effet inhibiteur de l'humidité relative sur le déplacement de la ligne de contact. Cependant, l'influence de l'humidité relative sur la vitesse de la ligne de contact semble indiquer que le contrôle de celle-ci est envisageable.

Finalement, les études effectuées dans ce chapitre ont souligné l'importance du contrôle des conditions ambiantes, telles que la température et l'humidité relative, dans le but de maîtriser l'évaporation.

IV DEVELOPPEMENT D'UNE TECHNIQUE EXPERIMENTALE D'ASSEMBLAGE PAR FORCES DE CAPILLARITE ASSISTE PAR CONVECTION FORCEEE

IV.1 DESCRIPTION DE LA PLATEFORME EXPERIMENTALE D'ASSEMBLAGE.....	99
IV.1.1 <i>La cellule microfluidique</i>	99
IV.1.1.1 L'échantillon.....	100
IV.1.1.1.1 Substrats.....	100
IV.1.1.1.2 Résines.....	100
IV.1.1.2 L'espaceur.....	101
IV.1.1.3 La plaquette de verre.....	102
IV.1.2 <i>Le contrôleur de température</i>	103
IV.1.2.1 Le Peltier.....	103
IV.1.2.2 L'échangeur de chaleur.....	104
IV.1.2.3 Contrôle de la température.....	104
IV.1.3 <i>Régulation de l'humidité dans la cellule</i>	104
IV.1.3.1 La pompe péristaltique.....	105
IV.1.3.2 Système de mesure de l'humidité relative dans la cellule.....	105
IV.1.4 <i>Observation in situ</i>	105
IV.1.4.1 Le microscope.....	105
IV.1.4.1.1 Modes d'éclairage lumineux.....	106
Champ clair.....	107
Champ sombre.....	107
IV.1.4.1.2 Les objectifs.....	107
IV.1.4.1.3 Formation de l'image.....	108
Les oculaires.....	108
La caméra.....	109
IV.2 PROTOCOLE EXPERIMENTAL DU PROCEDE D'ASSEMBLAGE.....	110
IV.2.1 <i>Montage du dispositif d'assemblage</i>	110
IV.2.2 <i>Remplissage de la cellule</i>	110
IV.2.2.1 Orientation du front d'évaporation.....	111
IV.2.2.2 Positionnement du front d'évaporation.....	111
IV.2.3 <i>Assemblage assisté par convection forcée</i>	112
IV.3 ÉVAPORATION DE GOUTTES EN MILIEU CONTROLE.....	112
IV.3.1 <i>Dispositif expérimental d'étude de l'évaporation de gouttes en milieu contrôlé</i>	112
IV.3.1.1 Adaptation de la cellule microfluidique pour l'observation latérale d'une goutte.....	113
IV.3.1.2 Protocole expérimental de l'étude de l'évaporation de gouttes en milieu contrôlé.....	113
IV.3.2 <i>Etude de l'évaporation de gouttes en milieu contrôlé</i>	113
IV.3.2.1 Comportement du taux d'humidité pendant l'évaporation contrôlée d'une goutte.....	113
IV.3.2.2 Comparaison de l'évaporation d'une goutte d'eau déionisée et d'une goutte de suspension colloïdale.....	114
IV.3.2.3 Comparaison de l'évaporation d'une goutte de suspension colloïdale à l'air libre et en milieu contrôlé.....	115
IV.4 CONCLUSION.....	117

IV DEVELOPPEMENT D'UNE TECHNIQUE EXPERIMENTALE D'ASSEMBLAGE PAR FORCES DE CAPILLARITE ASSISTE PAR CONVECTION FORCEE

Dans le chapitre dernier, l'étude de l'évaporation de gouttes de suspension colloïdale a soulevé le rôle primordial des paramètres ambiants dans le procédé d'évaporation. Ces paramètres sont la température et – surtout – l'humidité. L'assemblage par forces de capillarité est lié au procédé d'évaporation. Afin de maîtriser l'assemblage, il est donc nécessaire de contrôler les paramètres ambiants. Le confinement du procédé d'assemblage a été envisagé comme une solution adaptée à cette problématique. Ainsi, une variante de la technique d'assemblage par forces de capillarité a été développée. Le principe de la technique d'assemblage par forces de capillarité assisté par convection forcée est schématisé sur la Figure IV.1. Ce dispositif comprend quatre composants principaux ; une *cellule microfluidique d'assemblage*, un *contrôleur de température*, un *système de régulation de l'humidité* et un *système optique d'observation*. La cellule microfluidique est partiellement remplie de suspension colloïdale. La base de la cellule est constituée d'un substrat comportant des motifs. Le contrôleur de température et le régulateur d'humidité permettent de contrôler l'évaporation de la suspension colloïdale. Ainsi, l'angle de contact, la tension de surface et la vitesse de la ligne de contact sont régulés au cours de l'évaporation. En conséquence, la ligne de contact balaye de manière contrôlée la surface à assembler. Aussi, comme nous le verrons dans la section V.2.3.1, cette technique permet de contrôler le flux convectif et la concentration des colloïdes à la ligne de contact. Finalement, ce dispositif autorise l'observation in-situ du procédé d'assemblage afin d'assurer son suivi et sa régulation. Dans ce chapitre, cette technique d'assemblage par forces de capillarité sera présentée. Dans un premier temps, la plateforme expérimentale ainsi que ses principaux composants seront détaillés. Ensuite, le protocole des expériences sera décrit. Finalement, l'évaporation de gouttes en milieu contrôlé sera étudiée et comparée à l'étude de l'évaporation à l'air libre.

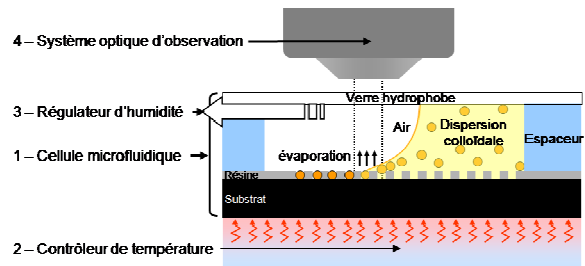


Figure IV.1 – Schéma simplifié du principe de la technique d'assemblage par forces de capillarité assisté par convection forcée et de ses quatre principaux composants.

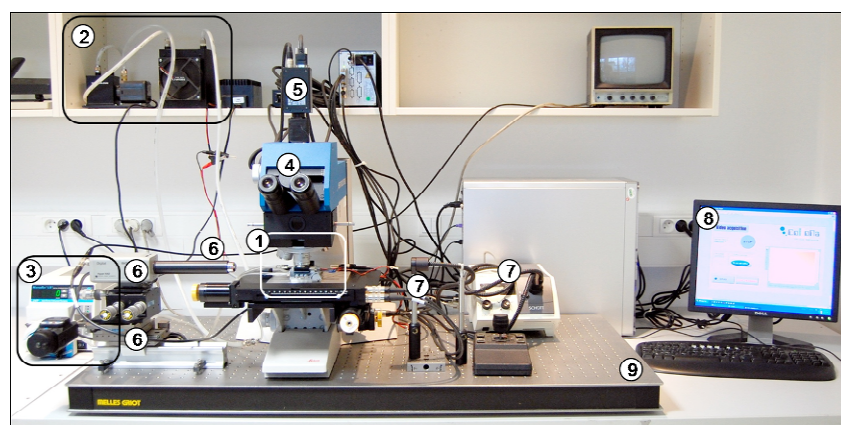


Figure IV.2 – Photographie de l'ensemble de la plateforme d'assemblage. (1) Dispositif d'assemblage (c.f. Figure IV.3(1)). (2) Système de refroidissement par circulation d'eau du contrôleur de température (c.f. Figure IV.3(2)). (3) Système de régulation de l'humidité (c.f. Figure IV.3(3)). (4) Microscope optique épiscopique. (5) Caméra couleur reliée au microscope optique. (6) Système d'observation latérale comprenant un objectif optique relié par un tube à une caméra et un module de déplacement fin xyz pour l'alignement et le focus. (7) Lampe blanche reliée par fibre optique pour l'éclairage latéral. (8) Ordinateur pour le contrôle du procédé d'assemblage et pour l'acquisition d'images in situ. (9) Table optique.

IV.1 DESCRIPTION DE LA PLATEFORME EXPERIMENTALE D'ASSEMBLAGE

La plateforme expérimentale d'assemblage est illustrée dans la Figure IV.2 et la Figure IV.3. Le dispositif d'assemblage (1) est constitué de la cellule microfluidique reposant sur un Peltier et son échangeur de chaleur par circulation d'eau (2), et d'une aiguille pour l'aspiration d'air reliée à une pompe péristaltique (3). Le dispositif d'assemblage est placé sur la platine motorisée d'un microscope optique (4). Une caméra couleur (5) est couplée au microscope optique afin d'acquérir des images ou des vidéos du procédé d'assemblage en vue de dessus. Le système d'observation latérale décrit dans la section III.1.2 (6) et (7) permet d'étudier, sous certaines conditions, l'angle de contact au cours de l'assemblage. Les différentes caméras ainsi que le Peltier sont contrôlés par ordinateur (8). Le microscope avec le dispositif d'assemblage, les caméras et le système d'éclairage latéral sont placés sur une table optique afin de réduire les vibrations induites par le fonctionnement de la pompe péristaltique, la pompe à eau, le refroidisseur par ventilation ou la ventilation de l'ordinateur.

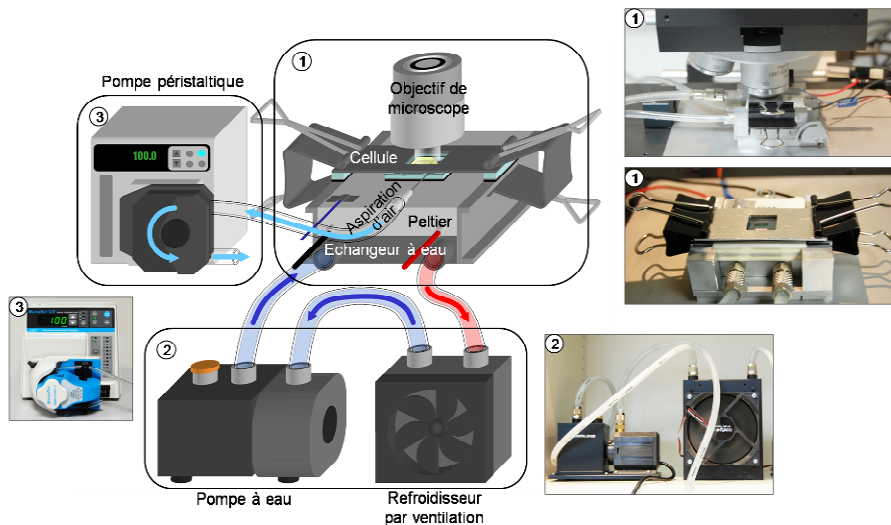


Figure IV.3 – Schéma détaillé et photographies correspondantes des principaux modules de la plateforme d'assemblage (Figure IV.2). (1) Le dispositif d'assemblage comprend la cellule microfluidique, un Peltier avec un échangeur de chaleur, et un système d'aspiration d'air. Le tout est placé sous l'objectif d'un microscope optique. (2) Détail du système de refroidissement par circulation d'eau du Peltier incluant une pompe à eau et un refroidisseur d'eau par ventilation. (3) Pompe péristaltique pour l'aspiration d'air dans la cellule microfluidique.

IV.1.1 LA CELLULE MICROFLUIDIQUE

Pour inhiber l'effet de la température et de l'humidité de l'air ambiant sur l'évaporation de la suspension colloïdale et, par conséquent, sur l'assemblage, le procédé d'assemblage est confiné dans une cellule microfluidique. Cette cellule est composée de trois parties superposées comme indiqué dans la Figure IV.4 ; l'échantillon qui forme la base de la cellule ; un *espaceur élastomère* qui définit le volume de la cellule ; et une *plaquette de verre* qui permet de confiner l'assemblage tout en rendant possible l'observation du procédé (Figure IV.3). Les ordres de grandeur des dimensions de chacun de ces éléments sont donnés dans la Figure IV.5. L'assemblage de la cellule est simple afin de permettre le nettoyage et la réutilisation de ses éléments. Dans la suite, la fabrication de ces différentes parties sera détaillée.

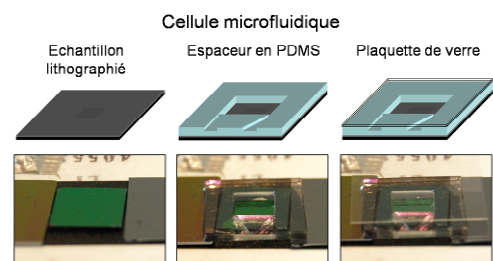


Figure IV.4 - Schémas et photographies associées des étapes de fabrication de la cellule.

IV.1.1.1 L'ECHANTILLON

La base de la cellule, n'est autre que l'échantillon où l'assemblage sera réalisé. L'échantillon est un carré clivé de 8 mm × 8 mm, au centre duquel une puce de motifs est définie par lithographie par faisceau d'électrons (LFE) ou par lithographie optique, selon la taille des motifs envisagés. La lithographie optique est employée dans le cas de l'assemblage dans des motifs dont la taille (longueur, largeur et profondeur) est de l'ordre du micromètre. Pour des tailles de motifs de l'ordre de la dizaine ou la centaine de nanomètres, la lithographie par faisceau d'électrons, qui peut atteindre une résolution de 6 nm, est tout-à-fait appropriée.

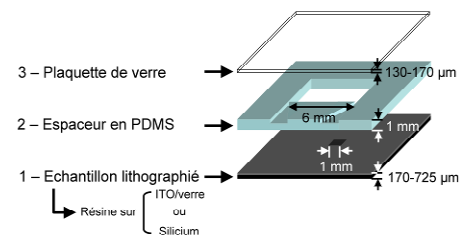


Figure IV.5 – Schéma des éléments de la cellule microfluidique et ordre de grandeur de leurs dimensions.

IV.1.1.1.1 SUBSTRATS

Deux sortes de substrats différents ont été employés dans cette étude; des substrats de silicium (plaques de 100 ou 200 mm de diamètre et d'une épaisseur de 525 µm et 725 µm respectivement) avec une couche de 200 nm de silice obtenue par croissance thermique ; et des substrats fins (170 µm) de verre recouverts d'une couche de 100 nm d'oxyde d'indium-étain (ou ITO d'après l'appellation anglaise « indium-tin oxide »). Ces deux types de substrat, ainsi que leurs épaisseurs caractéristiques sont représentés dans la Figure IV.6.

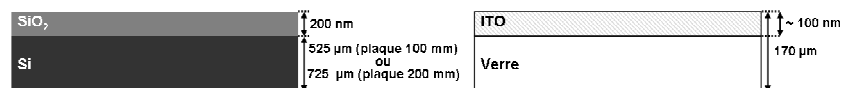


Figure IV.6 – Empilement et épaisseurs caractéristiques des substrats employés dans cette étude (SiO₂/Si et ITO/verre).

Les substrats de silice sur silicium, opaques à la lumière du visible, sont utilisés pour la caractérisation spectroscopique en réflexion des objets assemblés. Le rôle de la couche de silice est de réduire des possibles effets de couplage entre les objets colloïdaux et le substrat.

L'oxyde d'indium-étain est une fine couche conductrice et transparente constituée à 90% en masse d'oxyde d'indium (III) (I₂O₃) et 10% en masse d'oxyde d'étain (IV) (SnO₂). Généralement, l'ITO est déposé par dépôt physique en phase gazeuse, par évaporation par faisceau d'électrons ou par pulvérisation cathodique. Dans des études futures qui ne seront pas présentées dans ce manuscrit, la transparence de ce substrat sera nécessaire pour la caractérisation optique en transmission des objets assemblés.

IV.1.1.1.2 RESINES

Deux résines organiques ont été employées dans cette étude. Il s'agit du polyméthacrylate de méthyle d'un poids moléculaire de 950K dilué dans l'anisole (Nano 950 PMMA A2), une résine électro-sensible de la société MicroChem Corp. ; et UVIII, une résine photo- et électro-sensible de la société Rohm and Haas, précédemment utilisée dans l'étude de l'évaporation de gouttes. Les deux résines sont des résines positives, c'est-à-dire que les propriétés chimiques de la résine irradiée par un faisceau d'électrons sont modifiées de manière à augmenter sa solubilité. Ainsi, lorsque l'échantillon est immergé dans un solvant approprié (développeur), ce sont les zones irradiées qui se solubilisent préférentiellement. Ces deux résines sont employées en fonction des dimensions de motifs que l'on désire reproduire. Ce choix est basé sur la résolution de la résine et l'épaisseur des motifs souhaitée. En effet, PMMA et UVIII présentent des sensibilités et résolutions différentes. Les propriétés résolventes d'UVIII sont moins performantes que celles de PMMA. La résolution d'UVIII peut atteindre 50 nm alors qu'une résolution inférieure à 10 nm

peut être obtenue avec PMMA. De par leur viscosité, leurs propriétés de dépôt à la tournette (spin coating en anglais) sont différentes. Le PMMA peut être déposé avec des épaisseurs pouvant aller jusqu'à 50 nm, alors que l'épaisseur minimum d'UVIII qui peut être déposée est d'environ 500 nm. La Figure IV.7 récapitule les épaisseurs et résolutions typiques des deux résines qui ont été décrites.

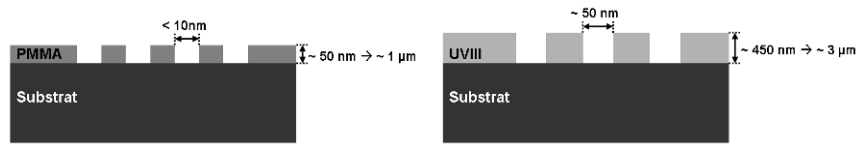


Figure IV.7 – Ordres de grandeur des épaisseurs et résolutions caractéristiques des deux résines utilisées dans cette étude (PMMA et UVIII).

En ce qui concerne leurs propriétés interfaciales, les tensions de surface et les angles de contact de ces deux résines avec l'eau déionisée ont été mesurés par la méthode de la goutte posée. Les deux résines présentent des tensions de surface similaires de 39 mN/m pour UVIII et 40 mN/m pour PMMA. L'eau déionisée forme un angle de contact de 73° avec UVIII et de 70° avec PMMA. Ces valeurs sont légèrement inférieures à celles déterminées dans la section III.3 car l'évaporation de la goutte pendant la mesure d'angle de contact n'est pas prise en compte. Par extrapolation, nous estimons que l'angle de contact initial des ces résines est proche de 80°. Les angles de contact de recul des deux résines ont été mesurés par la méthode d'évaporation d'une goutte, ils sont également très similaires et sont proches de 40°.

IV.1.1.2 L'ESPACEUR

L'espaceur constitue la pièce centrale de la cellule microfluidique. Cette pièce est fabriquée à partir d'un élastomère afin d'assurer un contact approprié entre celle-ci et les deux autres pièces qui forment la cellule. Cet élastomère est le polydiméthylsiloxane (PDMS) de formule chimique $(O-Si(CH_3)_2)_n$, un polymère à base de silicium qui est abondamment utilisé en microfluidique ¹⁸⁹.

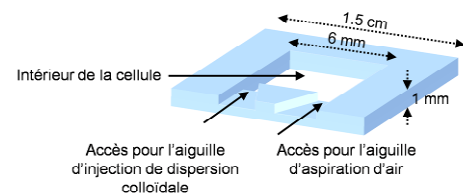


Figure IV.8 – Schéma d'un espaceur et tailles caractéristiques.

Les étapes de fabrication de l'espaceur sont décrites dans la Figure IV.9. La préparation de l'élastomère est obtenue avec le kit Sylgard 184 de la société Dow Corning qui est constitué de deux composés : une base et un agent de réticulation. Les deux composés contiennent des oligomères siloxane dont les chaînes sont terminées par des groupes vinyle. L'agent de réticulation contient également un oligomère siloxane qui comprend des groupes fonctionnels Si-H. La base inclue un catalyseur dérivé du platine ¹⁹⁰. On effectue un mélange à 1 : 10 en masse de l'agent de réticulation et de la base. Suite au mélange vigoureux des deux composés, des bulles d'air apparaissent. Celles-ci sont éliminées par des cycles de dégazage et mise à l'air dans un dessiccateur à vide. Une flaque du mélange est ensuite versée sur une plaque de silicium. Quelques minutes de repos

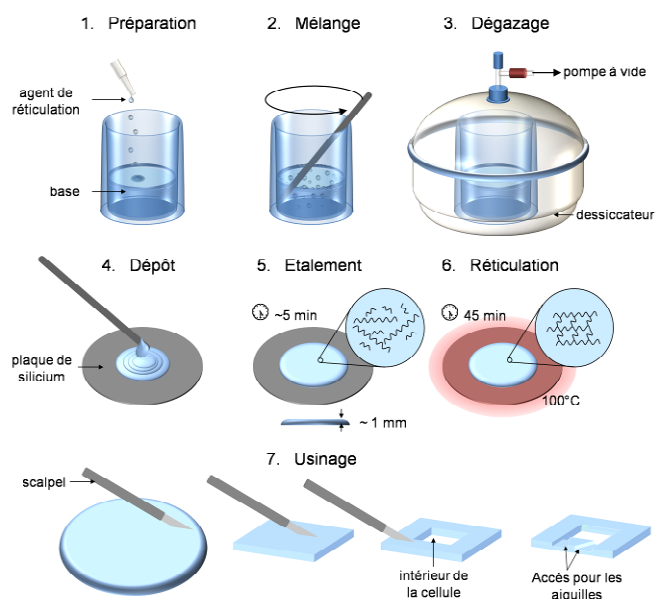


Figure IV.9 – Étapes de préparation du PDMS et de la fabrication de l'espaceur.

suffissent à étaler uniformément le mélange. L'effet catalyseur du dérivé de platine active une réaction de réticulation organométallique qui se manifeste par l'addition des groupes Si-H sur les groupes vinyle (Figure IV.10)¹⁹⁰. La réticulation est accélérée par un recuit sur une plaque chaude à 100°C pendant 45 minutes. Une couche de PDMS d'environ 1 mm d'épaisseur est obtenue. C'est dans cette couche qu'un carré de 15 mm × 15 mm est découpé. Au milieu de ce carré, un autre carré plus petit de 6 mm × 6 mm est extrait au scalpel afin de dessiner l'intérieur de la cellule. Finalement, deux fentes triangulaires sont soigneusement découpées sur la face supérieure de l'espaceur afin de constituer des orifices d'accès pour l'aiguille d'injection de la suspension colloïdale et pour l'aiguille d'aspiration de l'air, comme le montre la Figure IV.8. En mode d'aspiration, le deuxième orifice agit comme une entrée d'air ce qui empêche la cellule d'imploser. Le volume de la cellule défini par l'espaceur est d'environ 36 µL.

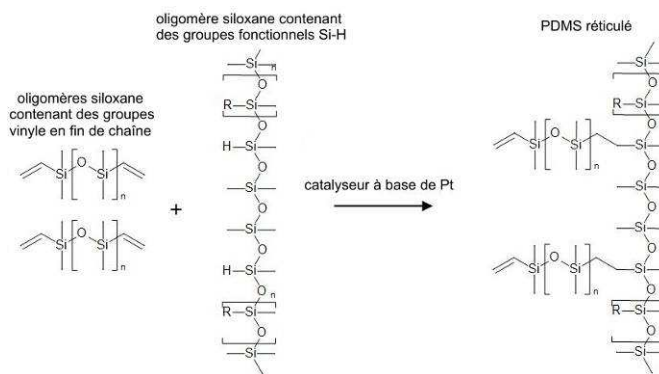


Figure IV.10 – Réaction de réticulation du PDMS. Le groupe R peut tantôt être un groupe méthyle ou un hydrogène.

IV.1.1.3 LA PLAQUETTE DE VERRE

Afin de confiner le contenu de la cellule microfluidique, tout en permettant l'observation du procédé d'assemblage, la cellule est fermée avec une plaquette de verre. Les lamelles de la société Menzel-Gläser sont en verre borosilicaté transparent de haute qualité optique. L'épaisseur d'une lamelle est faible (elle est comprise entre 130 et 170 µm) afin de réduire les aberrations optiques causées par sa présence. Pendant l'assemblage, cette plaquette est en contact avec la suspension colloïdale. De par sa tension de surface critique élevée (>150 mN/m)¹²⁵, le verre est un matériau très hydrophile. L'angle de contact verre-eau est proche de 0°¹⁴⁰. En conséquence, les interactions interfaciales entre la suspension colloïdale et la plaquette de verre s'avèrent plus importantes que celles qui existent entre la suspension colloïdale et la résine de l'échantillon. Rappelons que nos résines ont une faible tension de surface proche de 40 mN/m (angle de contact avec l'eau déionisée ~ 80°). En vue de dessus, le ménisque qui se forme avec la plaquette de verre empêche l'observation de la ligne triple de contact qui se forme avec l'échantillon (Figure IV.12a). Afin de réduire la tension de surface de la plaquette de verre, celle-ci est traitée avec un démoulant commercial ; l'Optool (Optool DSX de la société Daikin Industries). L'Optool est un composé qui contient des motifs perfluoropropylène¹⁹¹. Les étapes de préparation et hydrophobisation de la plaquette de verre sont décrites dans la Figure IV.11. La plaquette de verre est d'abord nettoyée dans une solution piranha (H₂SO₅) obtenue par le mélange à 1 : 1 en volume d'eau oxygénée (H₂O₂) à 30% et d'acide sulfurique concentré (H₂SO₄). Cette solution élimine de manière très efficace tous les résidus organiques. Après avoir rincé à l'eau déionisée et séché la plaquette, les échantillons sont prêts à être traités avec le démoulant. La

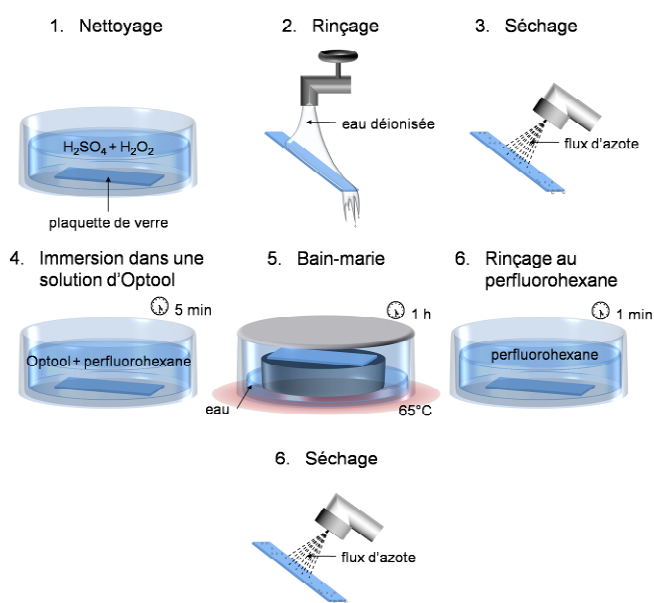


Figure IV.11 – Étapes de la préparation de la plaquette de verre.

Après avoir rincé à l'eau déionisée et séché la plaquette, les échantillons sont prêts à être traités avec le démoulant. La

préparation utilisée est obtenue par dilution à 1 : 1000 en masse du démolant Optool dans du perfluorohexane (0,1% en masse). La plaquette de verre est rincée dans la solution d'Optool pendant cinq minutes. Ensuite elle est mise dans un bain-marie à 65°C pendant une heure. Finalement, la plaquette est rincée pendant une minute dans du perfluorohexane et séchée sous flux d'azote. L'épaisseur de la couche d'Optool est comprise entre 2 et 10 nm ¹⁹¹. Sa tension de surface est d'environ 12-14 mN/m ¹⁹¹. De cette manière, les interactions interfaciales entre la suspension colloïdale et le verre sont considérablement réduites. L'angle de contact de la plaquette traitée est de 110°. La Figure IV.12b montre schématiquement que cet angle de contact facilite l'observation de la ligne triple de contact (dispersion colloïdale/résine/air). Par conséquent, les interactions interfaciales auront préférentiellement lieu sur la ligne triple de contact de l'échantillon.

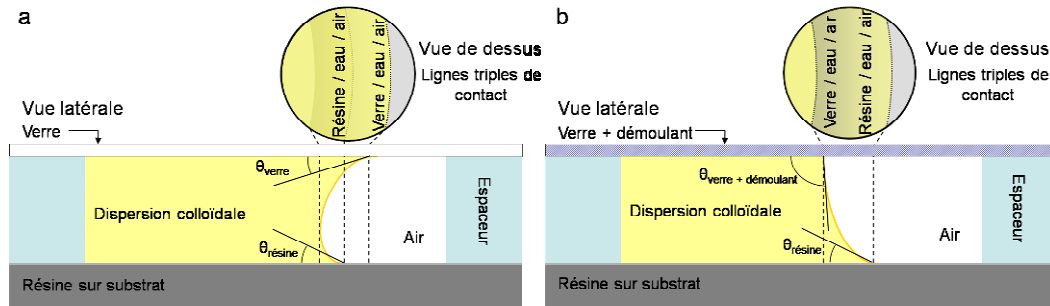


Figure IV.12 – Schémas de la vue latérale de la cellule microfluidique montrant l'effet de l'hydrophobisation de la plaquette de verre sur la forme du ménisque (b). L'hydrophobisation par traitement à l'optool de la plaquette de verre permet une visualisation plus nette de la ligne de contact, suspension colloïdale/résine/air.

IV.1.2 LE CONTROLEUR DE TEMPERATURE

Afin d'assister l'évaporation de la suspension colloïdale et le flux de convection des colloïdes, la température de l'échantillon est régulée grâce à un contrôleur de température. Le contrôleur de température est constitué d'un Peltier et d'un système de refroidissement à eau sur lesquels est posée la cellule microfluidique.

IV.1.2.1 LE PELTIER

Un Peltier est un système thermoélectrique composé d'éléments semi-conducteurs de type p et n. Ces éléments sont reliés en couple par un matériau conducteur de manière à former des jonctions p-n et n-p. Les jonctions sont disposées électriquement en série, thermiquement en parallèle et sont en contact thermique avec deux plaques, comme le montre la Figure IV.13. Lorsqu'un courant est appliqué, les porteurs de charge se déplacent de la source (plaque) froide à la source (plaque) chaude et créent un flux thermique qui s'oppose et surpasse celui dû à la conduction thermique. Ainsi, une des deux plaques agit comme un dissipateur de chaleur et l'autre comme un réfrigérateur. Bien que l'objectif premier du Peltier soit de refroidir, il suffit d'inverser la polarité du courant appliqué pour constituer un réchauffeur. En raison de la polyvalence

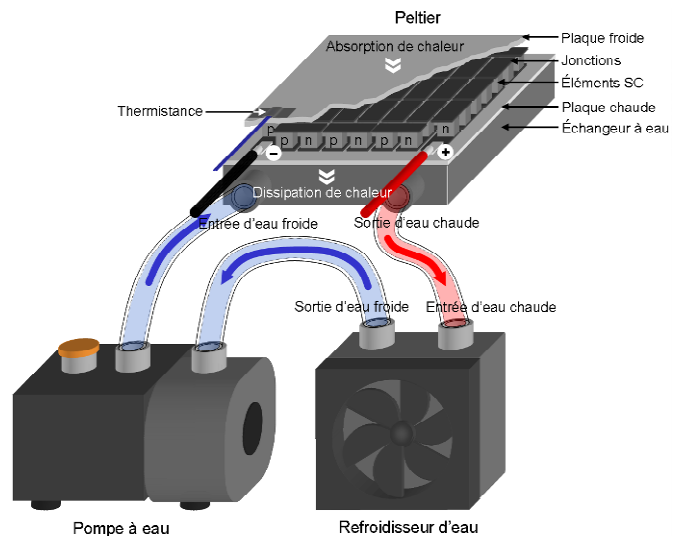


Figure IV.13 – Schéma du fonctionnement d'un Peltier et de son système de refroidissement de la plaque chaude par circulation d'eau.

(refroidissement/chauffage) et le faible encombrement d'un Peltier, un tel système est idéal pour contrôler la température de notre dispositif d'assemblage.

IV.1.2.2 L'ÉCHANGEUR DE CHALEUR

En mode de refroidissement, il est nécessaire d'évacuer la chaleur dissipée par la plaque chaude (inférieure) du Peltier. A cet effet, un circuit fermé d'eau est employé. Un échangeur à eau est placé sous le Peltier dont la plaque inférieure a été recouverte d'une fine couche de pâte thermique. De cette manière, la chaleur de la plaque chaude est dissipée par la circulation d'eau et l'eau chaude est ensuite refroidie avec un système de ventilation. Finalement, l'eau refroidie est redistribuée par une pompe. Le chemin de circulation de l'eau dans ce système est décrit dans la Figure IV.13. L'avantage majeur de ce circuit fermé d'eau par rapport à un système de ventilation est le faible encombrement de l'échangeur à eau et la diminution des vibrations.

IV.1.2.3 CONTROLE DE LA TEMPERATURE

La température de la plaque supérieure du Peltier est mesurée et contrôlée à l'aide d'une sonde de température de type thermistance à coefficient de température négatif (CNT). Ce genre de thermistances sont fabriquées à partir d'oxydes métalliques semi-conducteurs et se basent sur la variation uniforme de leur résistance en fonction de la température.

La sonde ainsi que les deux pôles du Peltier sont connectés à un pilote contrôlable par ordinateur à travers un port série RS 232. Le pilote régule la température avec un PID (Proportionnel Intégral Dérivé) dans une gamme de température de -20°C à 180°C avec une précision de $\pm 0,02^{\circ}\text{C}$.

Pendant l'assemblage, la température de la plaque supérieure du Peltier peut être régulée en dynamique. En général, la température est portée à une valeur comprise entre 25°C et 45°C selon le genre d'assemblage à effectuer.

IV.1.3 REGULATION DE L'HUMIDITE DANS LA CELLULE

L'humidité relative (HR%) est le rapport entre la quantité de vapeur d'eau contenue dans l'air sur la quantité d'eau qu'il faudrait pour saturer cet air à une température donnée (cf. équation III.10). Nous pouvons calculer à partir des équations III.9, III.10 et la loi des gaz parfaits, qu'à une température de 25°C l'évaporation d'un volume d'eau de l'ordre du nanolitre suffit à saturer l'air de la cellule microfluidique. De ce fait, il est nécessaire d'ajuster l'humidité relative dans la cellule pour forcer l'évaporation de la suspension colloïdale. De plus, comme nous le verrons dans la section V.2.3.1.2, la régulation du taux d'humidité permettra d'augmenter le flux de convection des colloïdes vers le front.

Le dispositif de régulation de l'humidité relative consiste en un système d'aspiration d'air. L'air

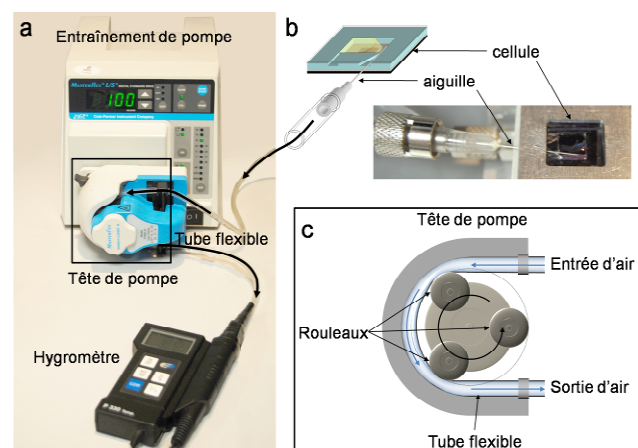


Figure IV.14 – (a) Photographie de la pompe péristaltique reliée à la cellule microfluidique (b) et à un hygromètre. (b) Schéma et photographie de la cellule microfluidique et de l'aiguille d'aspiration. (c) Schéma du principe de fonctionnement de la tête de pompe.

de la cellule est aspiré à travers une aiguille (de diamètre intérieur égal à 0.21 mm) introduite dans l'espaceur par la fente prévue dans ce but (Figure IV.14b). L'aiguille est reliée à une pompe péristaltique par un tube flexible (Figure IV.14a).

IV.1.3.1 LA POMPE PERISTALTIQUE

Une pompe péristaltique produit un flux de fluide (liquide ou gaz) en exerçant une compression sur le tube dans lequel est contenu le fluide à pomper. En effet, comme le montre la Figure IV.14c, le tube placé dans la tête de pompe est comprimé par des rotors de compression. La portion de tube en compression force le fluide à se déplacer à travers celui-ci, ce qui induit un flux de fluide lorsque la portion de tube s'ouvre à nouveau. L'avantage principal de ce type de pompes est que seul l'intérieur du tube flexible est en contact avec le fluide. Ceci réduit les risques de contamination et de détérioration de la pompe par aspiration accidentelle de la suspension colloïdale. Une pompe péristaltique est composée d'un entraînement de pompe, d'une tête de pompe et d'un tube flexible (Figure IV.14a). Dans notre cas, un entraînement de pompe numérique Masterflex 7523-60 et une tête de pompe Masterflex 77800-60 sont employés. La vitesse de rotation de la tête de pompe est contrôlée par l'entraînement de pompe dans la gamme de 10 à 600 tr/min. Le débit imposé par la pompe dépend de la vitesse de rotation de la tête de pompe, mais également de la taille du tube flexible. Dans notre dispositif, le tube est un tube Masterflex Tygon LFL L/S 16 qui a un diamètre intérieur de 3.1 mm et un diamètre extérieur de 3.2 mm. De la sorte, le débit d'aspiration d'air est régulé dans une gamme de 8 à 480 mL/min avec une précision de ± 1 mL/min.

Un débit d'aspiration entre 10 et 200 mL/min est imposé par la pompe lors de l'assemblage. Typiquement, des débits d'aspiration de 50, 80, 100 et 150 mL/min sont appliqués pour l'assemblage de colloïdes d'or de 50, 100, 150 et 200 nm de diamètre respectivement. Il est également possible de réguler le débit d'aspiration en dynamique.

IV.1.3.2 SYSTEME DE MESURE DE L'HUMIDITE RELATIVE DANS LA CELLULE

En sortie de la pompe, à l'autre extrémité du tube flexible, la sonde d'un thermo-hygromètre digital (P330) peut être reliée au tube de manière à estimer les variations d'humidité relative dans la cellule (Figure IV.14a). La gamme de mesure de l'humidité relative du thermo-hygromètre va de 0 à 99% avec une précision de $\pm 3\%$. Cet appareil mesure également la température dans une gamme de -40 à $+70^\circ\text{C}$ avec une précision de $\pm 0.5^\circ\text{C}$. Par ailleurs, c'est cet appareil qui est utilisé pour mesurer la température de la pièce dans chacune de nos expériences.

IV.1.4 OBSERVATION IN SITU

La plateforme d'assemblage est complétée par un système d'observation qui permet de suivre et de contrôler le procédé d'assemblage en temps réel. Ce système est également utilisé pour étudier le procédé d'assemblage aussi bien à l'échelle des colloïdes (mouvement Brownien, convection, etc.) qu'à l'échelle de la suspension colloïdale (déplacement de la ligne de contact, etc.). Le système d'observation est constitué du microscope optique LEICA REICHERT POLYLITE 88 et de la caméra UXGA XCL-U1000C précédemment présentés dans le cadre de l'étude de l'évaporation de gouttes (Chapitre II). Dans les sections suivantes, ce système sera décrit en détails.

IV.1.4.1 LE MICROSCOPE

Le microscope optique LEICA REICHERT POLYLITE 88 est un microscope droit à éclairage lumineux épiscopique (fonctionnement en réflexion). La technique de microscopie en réflexion diffère de la technique de microscopie usuelle à éclairage lumineux diascopique (dite « en transmission »). Dans

cette dernière, l'échantillon est éclairé par en dessous et la lumière transmise est collectée au dessus de l'échantillon par un objectif. Ainsi, cette technique est limitée à l'utilisation d'échantillons transparents. Par opposition à cette méthode, dans la technique de microscopie en réflexion, la lumière incidente atteint l'échantillon à travers l'objectif et la lumière réfléchie repasse par celui-ci. Dans ce cas, l'objectif joue deux rôles : celui de condenseur de la lumière incidente et son rôle primaire d'objectif lui permettant de former une image à partir de la lumière réfléchie par l'échantillon. De par son fonctionnement, la technique de microscopie en réflexion est particulièrement adaptée à l'observation d'échantillons opaques.

IV.1.4.1.1 MODES D'ECLAIREMENT LUMINEUX

La source de lumière est une lampe halogène au xénon de 100W avec un réflecteur du type MR16. Sa température de couleur est de 3350K. Le microscope LEICA REICHERT POLYLITE 88 fonctionne en champ clair et en champ sombre. Les chemins optiques et le fonctionnement de ces deux modes sont illustrés dans la Figure IV.15.

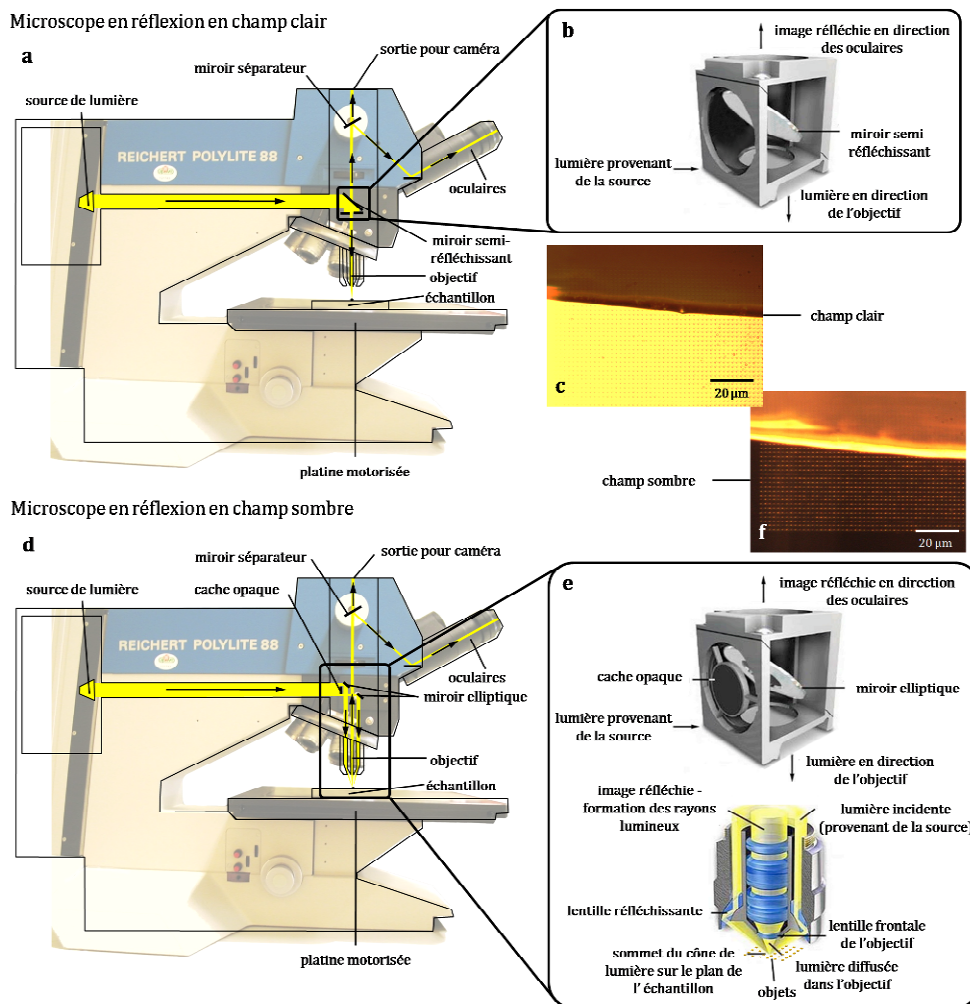


Figure IV.15 - Photographies et schémas simplifiés du fonctionnement en champ clair (a,b et c) et champ sombre (d, e et f) du microscope LEICA REICHERT POLYLITE 88. Schémas des dispositifs de miroirs et de l'objectif pour le champ clair (b) et le champ sombre (e) (reproduits avec permission¹¹). Comparaison des photographies optiques prises en champ clair (c) et en champ sombre (f) avec l'objectif 50× de réseaux assemblés de colloïdes d'or de 100 nm de diamètre.

CHAMP CLAIR

En champ clair, la lumière provenant de la source est dirigée vers l'objectif par un miroir semi-réfléchissant à 45°. Cette lumière traverse l'objectif afin d'éclairer l'échantillon. La lumière incidente qui atteint la zone ciblée de l'échantillon est réfléchi de manière spéculaire (l'angle de réflexion est égale à l'angle d'incidence de la lumière) ou diffuse dans l'objectif. La lumière réfléchi est finalement dirigée vers les oculaires ou vers le capteur d'une caméra en passant à travers le miroir semi-réfléchissant (Figure IV.15a et b).

CHAMP SOMBRE

La technique de microscopie en champ sombre consiste à éclairer la zone ciblée de l'échantillon avec un faisceau de lumière incidente fortement oblique (plutôt que direct) de manière à ne collecter que la lumière diffusée par la zone ciblée et diminuer la quantité de lumière directement réfléchi. Pour ce faire, le miroir semi-réfléchissant qui est utilisé en champ clair est remplacé par un autre système. Un disque opaque permet aux seuls rayons périphériques du faisceau lumineux d'être dirigés vers l'objectif par un miroir elliptique doté d'une ouverture elliptique en son centre. Les objectifs pour le champ sombre en microscopie optique en réflexion sont entourés d'un cylindre creux. Ce sont des objectifs du type catadioptriques qui allient des lentilles et des miroirs pour créer un cône creux et oblique de lumière incidente (Figure IV.15e). La lumière diffusée par la zone ciblée de l'échantillon est dirigée vers les oculaires ou vers une caméra en passant par le cœur de l'objectif et à travers l'ouverture du miroir elliptique. La méthode de champ sombre permet d'augmenter considérablement le contraste des images obtenues et permet de collecter la lumière émise par des détails fins (Figure IV.15c et f).

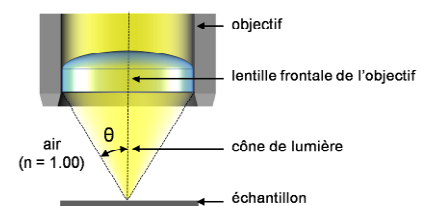
IV.1.4.1.2 LES OBJECTIFS

Le microscope dispose d'une tourelle de six objectifs LEICA « plan fluor » catadioptriques, corrigés à l'infini et à longue distance de travail (LWD pour « Long Working Distance » en anglais). Ces objectifs peuvent être utilisés aussi bien en champ sombre qu'en champ clair. Les indications « plan fluor » correspondent aux corrections optiques des objectifs. « Plan » signifie que la courbure de champ est corrigée de manière à aplanir le champ. « Fluor » indique que les aberrations sphériques (liées à la présence d'une lamelle couvre-objet entre l'objectif et l'échantillon) et chromatiques (liées aux variations de l'indice de réfraction des composants optiques avec la longueur d'onde) sont corrigées. La caractéristique LWD (longue distance de travail) offre une distance suffisante entre l'objectif et la zone ciblée de l'échantillon pour permettre l'observation des colloïdes en dispersion à l'intérieur de la cellule microfluidique. Les objectifs dont nous disposons procurent des grossissements de 2.5×, 5×, 10×, 20×, 50× et 100×. Nous disposons également d'un objectif LEICA plan fluor 100× avec une ouverture numérique de 0.90, mais une faible distance de travail. L'ouverture numérique (ON) décrit la capacité d'un objectif à collecter de la lumière et est donc lié à sa résolution (R). La résolution est la plus petite distance entre deux points sur un échantillon qui peut être distinguée comme deux entités séparées. La relation qui relie ces deux grandeurs est donnée par :

$$R = \frac{\lambda}{2ON}$$

Grossissement	ON	R (nm)
2.5×	0.075	3670
5×	0.10	2750
10×	0.20	1380
20×	0.40	690
50×	0.60	460
100×	0.70	390
100×	0.90	310

Tableau IV.1 - Propriétés des objectifs. La résolution a été calculée avec une longueur d'onde standard de 550 nm



IV.1 Figure IV.16 - Schéma décrivant le concept d'ouverture numérique d'un objectif.

Où λ est la longueur d'onde de la lumière. L'ouverture numérique est donnée par l'indice de réfraction du milieu (n) et par la moitié de l'angle d'ouverture du cône de lumière défini par l'objectif (θ) (Figure IV.16).

$$ON = n \sin \theta$$

IV.2

Dans notre cas, le milieu est l'air avec un indice de réfraction de 1.00. Plus l'ouverture numérique de l'objectif est grande, meilleure est la résolution. Les caractéristiques de grossissement, ouverture numérique et résolution de nos objectifs sont listées dans le Tableau IV.1. Bien que la plupart des colloïdes d'or dont nous disposons aient une taille inférieure à la résolution maximale des objectifs utilisés, la diffusion de la lumière permet leur détection à l'échelle individuelle en champ sombre avec l'objectif 100× jusqu'à un diamètre de colloïde de 50 nm, et de 200 nm lorsque ceux-ci sont dispersés dans l'eau. Pour les tailles inférieures, seulement les amas de colloïdes sont détectés.

IV.1.4.1.3 FORMATION DE L'IMAGE

L'image de la zone ciblée peut être formée dans les oculaires ou en sortie du microscope où il est possible d'ajouter un dispositif de prise de vue. La lumière réfléchie par la zone ciblée et provenant de l'objectif, peut être séparée par un séparateur de faisceau constitué d'un système de prismes. Ainsi, la lumière est, soit intégralement dirigée vers les oculaires, soit 50% de la lumière est dirigée vers les oculaires et les 50% restants sont dirigés vers la sortie du microscope (Figure IV.15a et d). Les objectifs étant corrigés à l'infini, les rayons lumineux sont parallèles et l'image est projetée à l'infini. Que ce soit pour former une image dans les oculaires ou sur le capteur d'une caméra, la mise au point de ces rayons lumineux doit être effectuée.

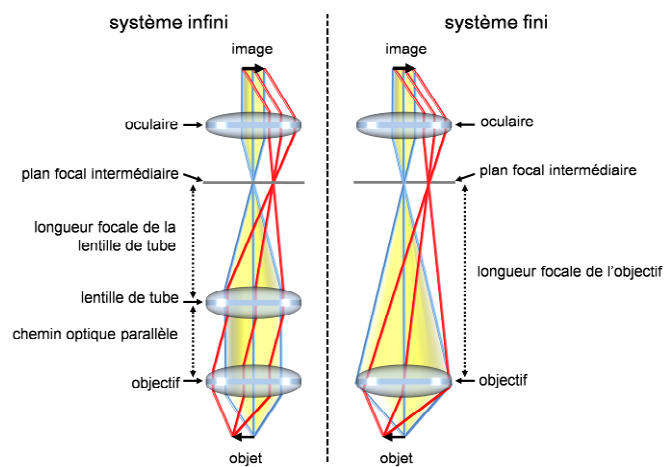


Figure IV.17 - Schéma simplifié de la formation d'une image sur le plan focal d'un oculaire. Comparaison des chemins optiques d'un système fini avec un système dont l'objectif est corrigé à l'infini.

LES OCULAIRES

Dans le cas des oculaires, les rayons lumineux sont mis au point dans un plan intermédiaire de l'image au moyen d'une lentille de tube (Figure IV.17). L'image est ensuite agrandie dans les oculaires. Les oculaires du microscope offrent un grossissement de 10× avec un nombre de champ de 20 mm (diamètre du diaphragme de l'oculaire). Ce sont des oculaires à large champ de vision et sont corrigés pour avoir un champ plan. Le diamètre du champ de vision (DCV) des oculaires est donné par la relation :

$$DCV = \frac{\text{nombre de champ des oculaires}}{\text{grossissement de l'objectif}} \quad \text{IV.3}$$

Le Tableau IV.2 récapitule le diamètre du champ de vision des oculaires obtenu en fonction du grossissement de l'objectif employé.

Grossissement	DCV (mm)
2.5×	8
5×	4
10×	2
20×	1
50×	0.4
100×	0.2

Tableau IV.2 - Diamètre du champ de vision des oculaires avec nos différents objectifs

LA CAMERA

Pour l'acquisition d'images et de vidéos, la caméra numérique couleur UXGA XCL-U1000C est positionnée en sortie du microscope. Le diamètre du faisceau de lumière en sortie du microscope est de 40 mm. Or, la diagonale du capteur CCD de la caméra mesure 8.9 mm (CCD de 1/1.8 pouces). De manière à adapter la taille du faisceau lumineux émanant de l'objectif à la taille du capteur de la caméra, un réducteur de faisceau a été mis en place. Ce système a été introduit précédemment dans la section III.1.1. Il comprend une lentille plan-convexe de 25.4 mm de diamètre avec une distance focale de 50 mm (f_1), et une lentille plan-concave de 9 mm de diamètre avec distance focale de -9 mm (f_2). La distance focale du système de lentilles (f_Σ) est donné par :

$$f_\Sigma = \frac{f_1 f_2}{f_1 + f_2 - d} \quad \text{IV.4}$$

Pour obtenir un faisceau lumineux réduit dont les rayons restent parallèles ($f_2 = \infty$) à la sortie du système optique, la condition $d = f_1 + f_2$ doit être respectée. En d'autres termes, les foyers de deux lentilles doivent être confondus (Figure IV.18). Pour ce faire, la distance qui sépare les deux lentilles est de 41 mm. Ce système offre un grossissement (m) de :

$$m = \left| \frac{f_2}{f_1} \right| = 0.18 \times \quad \text{IV.5}$$

Les champs de vision obtenus pour chacun des objectifs avec le système de lentilles sont répertoriés dans le Tableau IV.3. Le système de lentilles permet également d'accorder la mise au point des oculaires et la mise au point de la caméra.

La caméra acquiert des images haute résolution de 1598×1198 pixels. La taille des pixels est de $4.4 \times 4.4 \mu\text{m}$. Elle offre une cadence d'image élevée de 15 images/s. La vitesse d'obturation peut être fixée de $1/10000$ s à 1 s de manière à améliorer la brillance et le contraste des images en fonction de leur luminosité. Les images prises en champ clair avec un objectif à faible grossissement ($2.5\times$ ou $55\times$) sont très lumineuses. Pour éviter d'éblouir la caméra, une vitesse d'obturation typique de $1/15$ s est préalablement choisie. En revanche pour des images en champ sombre à fort grossissement ($50\times$ ou $100\times$), la luminosité de l'image est très faible et une vitesse d'obturation jusqu'à $1/2$ s peut être choisie.

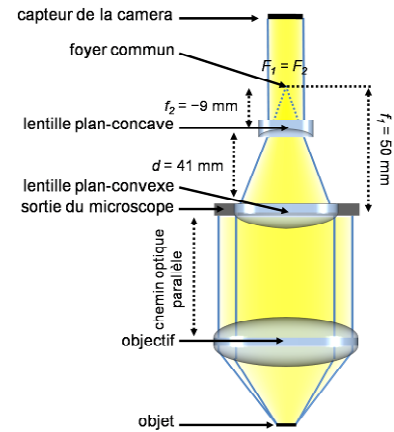


Figure IV.18 - Schéma simplifié du système de lentilles mis en place pour former une image sur le capteur de la caméra.

Grossissement	CV (μm)
2.5×	2530×1870
5×	1260×940
10×	630×470
20×	320×230
50×	126×94
100×	63×47

Tableau IV.3 - Champ de vision du capteur de la caméra (1/1.8 pouces) avec le système de lentilles.

IV.2 PROTOCOLE EXPERIMENTAL DU PROCEDE D'ASSEMBLAGE

Le protocole classique du procédé d'assemblage est divisé en trois étapes principales : Le montage de la cellule ; le remplissage de la cellule et l'assemblage assisté par convection forcée (Figure IV.19). Ces étapes seront décrites dans les sections qui suivent.

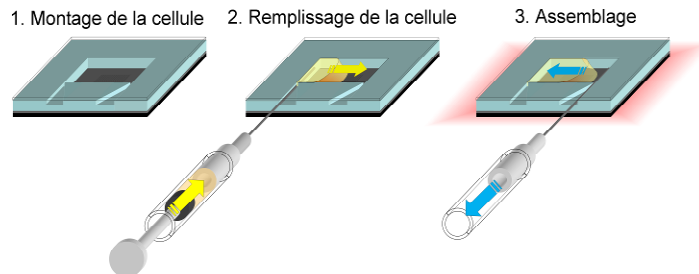


Figure IV.19 - Les trois étapes principales du protocole d'assemblage par forces de capillarité assisté par convection forcée.

IV.2.1 MONTAGE DU DISPOSITIF D'ASSEMBLAGE

Afin de consolider le dispositif d'assemblage, le Peltier et son échangeur à eau sont maintenus sur la platine du microscope optique à l'aide de supports métalliques. La cellule est fixée au Peltier par l'intermédiaire de ces mêmes supports et d'une lame rectangulaire métallique comme le décrit la Figure IV.20. La lame métallique mesure 6 cm × 2 cm et comporte en son centre un orifice carré de 1.2 mm de côté autorisant la visualisation de la cellule. Le Peltier, la cellule et la lame métallique sont maintenus ensemble avec deux pinces à papier. Le système de fixation de la cellule microfluidique a été conçu de manière à ne pas gêner le déplacement des objectifs du microscope. En effet, la longueur de la lame métallique (6 cm) laisse une distance suffisante de 5 cm entre les deux pinces à papier. Pour éviter de courber la lame métallique et briser la plaquette de verre, la hauteur de la cellule est compensée au niveau des supports métalliques par deux cales rectangulaires de 2 cm × 5 mm. Ces cales sont constituées d'un morceau de substrat sur lequel est placée une lamelle de PDMS d'une épaisseur d'environ 2 mm. Finalement, deux fines lamelles de PDMS de 300 µm d'épaisseur protègent la lamelle de verre du contact avec la lame métallique.

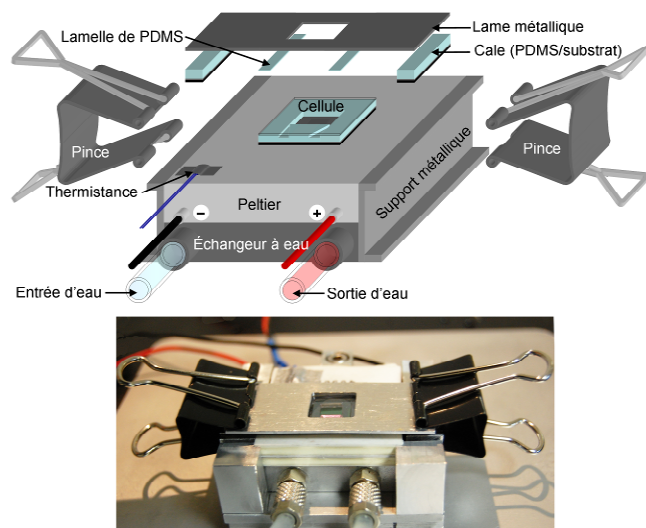


Figure IV.20 - Schéma détaillé du système de fixation de la cellule microfluidique au système de régulation de la température. Photographie du montage.

IV.2.2 REMPLISSAGE DE LA CELLULE

Une fois le dispositif expérimental en place, l'aiguille de la seringue contenant la suspension colloïdale est introduite dans la cellule à travers l'orifice de l'espaceur prévu à cet effet. La cellule est partiellement remplie de suspension colloïdale environ aux trois quarts de sa capacité afin d'obtenir un bon

positionnement du front d'évaporation par rapport à la puce. L'espace vide est également nécessaire pour permettre l'introduction de l'aiguille d'aspiration d'air. La position et l'orientation du front par rapport à la puce de motifs à assembler sont des paramètres essentiels du procédé d'assemblage. Pour que le front d'évaporation puisse balayer toute la surface de la puce et ainsi assembler la totalité de ses motifs, il faut que la puce soit dans un premier temps intégralement submergée par la suspension colloïdale. Néanmoins, il est également important que l'éloignement et l'orientation du front par rapport à la puce soient appropriés.

IV.2.2.1 ORIENTATION DU FRONT D'EVAPORATION

Le liquide est injecté délicatement dans la cellule afin de mettre en contact la suspension colloïdale avec trois des quatre parois de la cellule, comme le montre la Figure IV.21. Pour ce faire, une petite goutte de suspension colloïdale est déposée dans le coin droit supérieur de la cellule. Ensuite, une autre petite goutte est déposée dans le coin gauche supérieur de la cellule (Figure IV.21a). Le volume des deux gouttes est augmenté progressivement jusqu'à ce que les deux gouttes se touchent et coalescent (Figure IV.21b). De cette manière, le déplacement du front pendant l'évaporation de la suspension colloïdale est dirigé le long des deux parois qui encadrent la dispersion. Un remplissage soigné de la cellule permet donc de contrôler le sens de déplacement de la ligne de contact.

IV.2.2.2 POSITIONNEMENT DU FRONT D'EVAPORATION

La position initiale du front par rapport à la puce est également d'une grande importance. Si celui-ci est trop proche de la puce, la force hydrodynamique engendrée par l'évaporation forcée de la suspension colloïdale n'a pas assez de temps pour former une concentration suffisante de colloïdes à la ligne de contact. Dans ces conditions, l'assemblage sera probablement incomplet. En revanche, si le front est initialement trop éloigné de la puce, la concentration de colloïdes devient trop importante. Ainsi, au moment où la ligne de contact balaye la surface de la puce de nombreux amas de colloïdes se déposeront aléatoirement sur l'échantillon. Pour un assemblage idéal, initialement un éloignement modéré entre la ligne de contact et la puce d'environ 500 μm à 1,5 mm doit être respecté (Figure IV.21c). Cette étape s'effectue sous l'objectif 2.5 \times du microscope de manière à contrôler le positionnement de la ligne de contact.

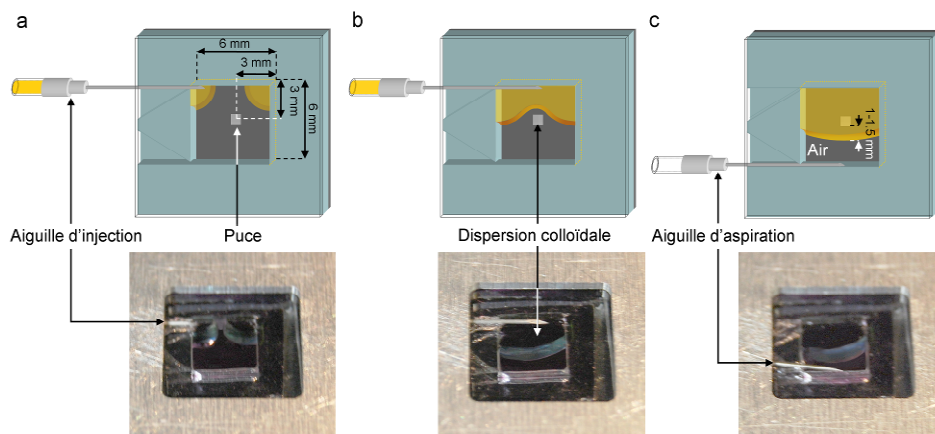


Figure IV.21 – Schémas et photographies associées de la cellule microfluidique en vue de dessus. La puce de motifs est placée au centre de la cavité de l'espaceur. La suspension colloïdale est injectée dans la cellule microfluidique de manière à être en contact avec trois de ses parois (a) et (b). (c) Positionnement idéal du front d'évaporation par rapport à la position de la puce de motifs à assembler.

IV.2.3 ASSEMBLAGE ASSISTÉ PAR CONVECTION FORCÉE

L'aiguille d'aspiration est insérée dans la cellule délicatement et horizontalement de manière à ne pas soulever la plaquette de verre, au risque de modifier le positionnement du front d'évaporation et l'angle de contact. La pointe de l'aiguille d'aspiration est placée face au front d'évaporation et au milieu de la cellule microfluidique pour une aspiration d'air plus homogène (Figure IV.21c).

Lorsque l'aiguille d'aspiration d'air est bien positionnée, le Peltier est réglé à la température souhaitée. Quand cette température est atteinte (environ 10 s plus tard), la pompe péristaltique est mise en route avec le débit d'aspiration voulu. Nous verrons dans le chapitre suivant que les valeurs de la température et du flux d'aspiration d'air seront régulées tout au long de l'assemblage afin de contrôler les trois principales étapes du procédé : Le décrochage de la ligne de contact ; la concentration de colloïdes au front d'évaporation et l'assemblage des colloïdes dans les motifs.

IV.3 ÉVAPORATION DE GOUTTES EN MILIEU CONTRÔLÉ

L'étude de l'évaporation de gouttes à l'air libre du Chapitre III s'est heurtée au problème de l'effet des paramètres ambiants sur le comportement de l'évaporation. Dans le but de valider l'utilisation de la plateforme expérimentale décrite dans ce chapitre pour contrôler l'évaporation pendant le procédé d'assemblage, la plateforme a été adaptée afin de poursuivre l'étude des gouttes en milieu contrôlé. Dans les sections qui suivent nous allons tout d'abord présenter le dispositif expérimental d'étude de l'évaporation de gouttes en milieu contrôlé. Pour des raisons techniques et pratiques que nous décrirons, ce dispositif diffère légèrement du dispositif expérimental d'assemblage. Ensuite, nous étudierons le comportement de l'humidité relative dans la cellule microfluidique au cours d'une évaporation contrôlée typique. Nous étudierons et comparerons l'évaporation de gouttes d'eau déionisée et de suspension colloïdale en milieu contrôlé. Finalement, nous comparerons le comportement d'évaporation de gouttes de suspension colloïdale à l'air libre et en milieu contrôlé.

IV.3.1 DISPOSITIF EXPERIMENTAL D'ETUDE DE L'EVAPORATION DE GOUTTES EN MILIEU CONTRÔLÉ

Le dispositif expérimental pour l'étude des gouttes en milieu contrôlé est similaire au dispositif d'assemblage présenté dans ce chapitre. Le contrôleur de température, le système de régulation de l'humidité et le confinement de l'évaporation ont été rajoutés au dispositif expérimental d'étude de l'évaporation de gouttes présenté dans la section III.1 (Figure IV.22). Ainsi, dans ce nouveau dispositif, l'évaporation d'une goutte est contrôlée dans l'enceinte d'une cellule microfluidique. Cette cellule a cependant été modifiée pour permettre l'observation du profil de la goutte.

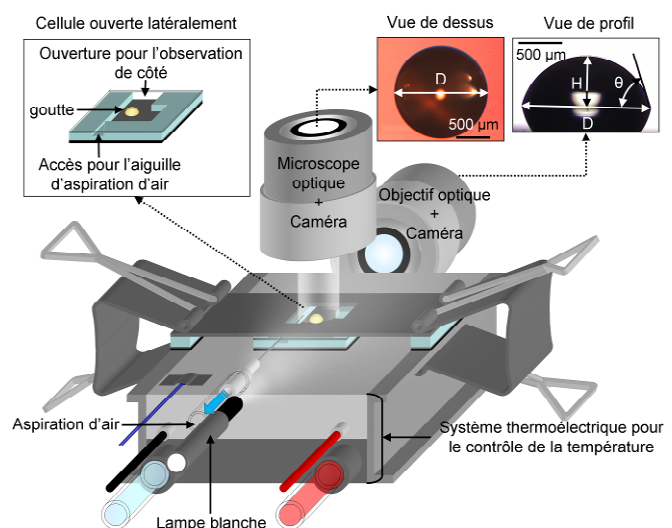


Figure IV.22 - Dispositif d'étude de l'évaporation de gouttes en milieu contrôlé semi-confiné. La cellule microfluidique est partiellement ouverte sur un côté. Le dispositif permet l'observation d'une goutte en vue de dessus et de profil.

IV.3.1.1 ADAPTATION DE LA CELLULE MICROFLUIDIQUE POUR L'OBSERVATION LATÉRALE D'UNE GOUTTE

Bien que le PDMS soit un matériau transparent, l'épaisseur des parois de la cellule (4.5 mm) et les nombreuses stries sur les parois causées par le découpage au scalpel ne permettent pas une observation nette du profil d'une goutte. Afin d'étudier les différents paramètres d'une goutte en milieu contrôlé, la cellule microfluidique a été partiellement ouverte. Une ouverture de 4 mm en longueur est découpée sur un des côtés de l'espaceur de la cellule comme le montre l'encadré de la Figure IV.22. Le principe de l'observation latérale est identique à celui du dispositif classique (III.1.2). La goutte posée à l'intérieur de la cellule est interposée entre la source lumineuse et l'objectif optique latéral relié à la caméra SONY Hyper HAD. La cellule partiellement ouverte est reliée par une aiguille à la pompe péristaltique. La pompe est équipée en sortie de l'hygromètre afin de mesurer les variations d'humidité relative dans la cellule au cours de l'évaporation.

IV.3.1.2 PROTOCOLE EXPERIMENTAL DE L'ETUDE DE L'EVAPORATION DE GOUTTES EN MILIEU CONTROLE

L'évaporation des gouttes dans cette étude est effectuée à une température de 25°C imposée par le Peltier et un flux d'aspiration d'air de 100 mL/min. Le contrôleur de température et la pompe sont mis en route cinq minutes avant le dépôt de la goutte afin de stabiliser ces deux paramètres. Un échantillon (UVIII/Si) est placé sur le Peltier ainsi que l'espaceur et les cales de fixation de la cellule. Le dépôt de la goutte dans la cellule microfluidique doit être accompli soigneusement de manière à obtenir une goutte ayant la forme d'une calotte sphérique. Pour cette raison, la goutte est déposée avant la fermeture de la cellule microfluidique. Une goutte d'environ 0.5 μL est déposée avec une micropipette et un chronomètre est déclenché au moment du dépôt. Ensuite, l'aiguille d'aspiration est positionnée dans son emplacement, la cellule est fermée avec la plaquette de verre et elle est fixée au Peltier de la même manière que dans la Figure IV.20. La platine du microscope est déplacée afin de positionner la goutte sous l'objectif du microscope. La mise au point du microscope et de l'objectif latéral est effectuée, et le programme d'acquisition d'images est lancé environ une minute après le dépôt de la goutte. Le suivi des variations de l'humidité relative dans la cellule est réalisé manuellement à des intervalles réguliers de 15 secondes.

IV.3.2 ETUDE DE L'EVAPORATION DE GOUTTES EN MILIEU CONTROLE

IV.3.2.1 COMPORTEMENT DU TAUX D'HUMIDITE PENDANT L'EVAPORATION CONTROLEE D'UNE GOUTTE

La Figure IV.23 montre l'évolution de l'humidité relative dans la cellule microfluidique partiellement ouverte, au cours de l'évaporation contrôlée d'une goutte typique de suspension aqueuse de colloïdes d'or de 100 nm de diamètre. Le volume initial de la goutte est de 0.86 μL . Une température de 25°C a été imposée par le Peltier et la pompe péristaltique aspire l'air de la cellule avec un flux d'aspiration de 100 mL/min. La courbe $HR=f(t)$ est comparée à la courbe $D=f(t)$. Au moment du dépôt de la goutte (t_0), l'humidité relative mesurée est celle de la pièce, puisque l'aiguille d'aspiration d'air dans la cellule

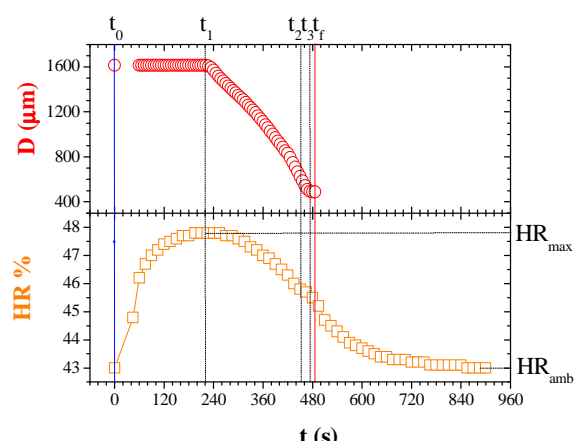


Figure IV.23 - Variations de l'humidité relative estimées dans la cellule partiellement ouverte au cours de l'évaporation d'une goutte de suspension aqueuse de colloïdes d'or de 100 nm d'un volume initial de 0.86 μL . Comparaison avec la courbe d'évolution dans le temps du diamètre de contact de la goutte. L'humidité relative ambiante initiale est de 43% (HR_{amb}). Le maximum d'humidité relative atteint est de 47.8% (HR_{max}).

n'est pas encore insérée dans celle-ci. A partir du moment où la cellule est fermée, l'humidité relative augmente à cause de l'évaporation de la goutte, jusqu'à atteindre un maximum. Dans les différentes expériences d'évaporation de gouttes en milieu contrôlé qui ont été effectuées (sept expériences au total), ce maximum semble être atteint au temps de transition entre le régime d'évaporation à diamètre de contact constant et le régime d'évaporation à angle de contact constant (t_1). Une fois ce maximum atteint, l'humidité relative diminue progressivement. Après l'évaporation des dernières traces de liquide, on note une légère accélération de la diminution de l'humidité relative. L'humidité relative continue à diminuer progressivement et de manière asymptotique jusqu'à rejoindre la valeur initiale de l'humidité relative ambiante. Tout au long de l'évaporation, les variations d'humidité relative restent faibles (l'écart maximal observé est de 5%) et on note que l'humidité relative est maintenue dans une gamme propice à l'évaporation. En effet, l'humidité relative est nettement inférieure à 100 % (saturation de l'air en vapeur) et se situe autour de 40%.

IV.3.2.2 COMPARAISON DE L'ÉVAPORATION D'UNE GOUTTE D'EAU DÉIONISÉE ET D'UNE GOUTTE DE SUSPENSION COLLOÏDALE

L'étude de l'évaporation de gouttes à l'air libre a mis en évidence un comportement différent entre les gouttes d'eau déionisée et les gouttes de suspension colloïdale. En particulier, le régime d'évaporation à angle de contact constant montre une différence notable dans l'évolution au cours du temps du diamètre de contact et du rayon de courbure des gouttes. Dans le cas de la goutte d'eau déionisée, le carré du diamètre de contact de la goutte diminue linéairement au cours du régime à angle de contact constant, tandis que pour la goutte de suspension colloïdale, c'est le diamètre de contact qui semble diminuer linéairement. Le rayon de courbure de la goutte d'eau déionisée diminue au-delà de sa valeur initiale ($R(t_0)$) avec une tendance à accélérer sa diminution au cours du régime à angle de contact constant. En revanche pour la goutte de suspension colloïdale, le rayon de courbure diminue en ralentissant sa diminution et sans diminuer au-delà de $R(t_0)$. Cependant, la distinction la plus remarquable entre les deux comportements d'évaporation est la présence d'un quatrième régime d'ancrage final de la ligne de contact dans le cas de la goutte de suspension colloïdale.

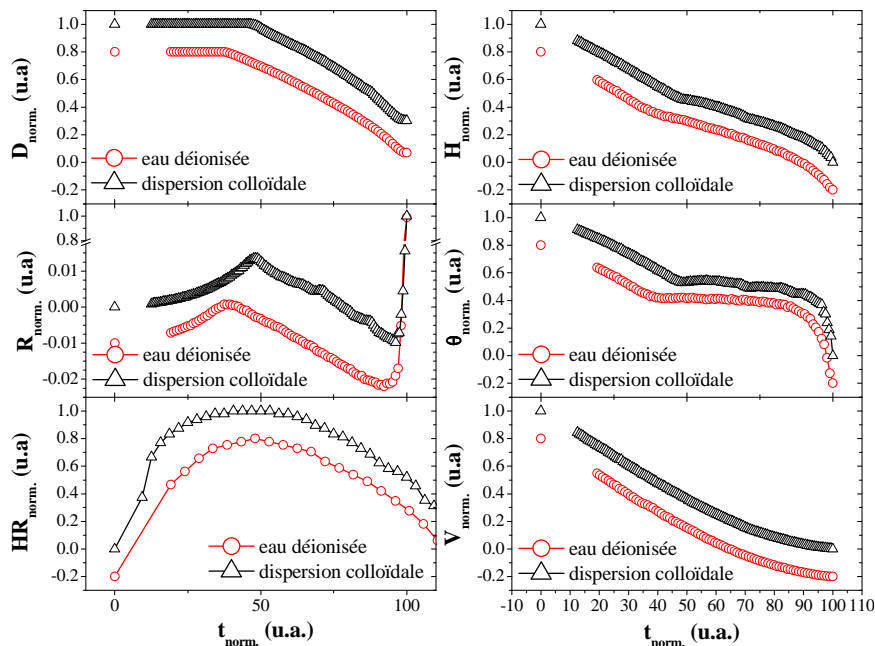


Figure IV.24 – Comparaison des courbes d'évolution dans le temps du diamètre de contact (D), la hauteur (H), le rayon de courbure (R), l'angle de contact (θ), le volume (V) et l'humidité relative dans la cellule (HR) d'une goutte d'eau déionisée et une goutte de suspension aqueuse de colloïdes d'or de 100 nm de diamètre au cours de leur évaporation contrôlée. Les courbes ont été normalisées puis décalées selon l'axe des ordonnées pour une comparaison plus aisée.

La Figure IV.24 compare le comportement des différents paramètres d'une goutte d'eau déionisée et une goutte de suspension colloïdale posées sur un échantillon UVIII/Si et évaporées en milieu contrôlé. L'évaporation contrôlée de ces gouttes a été effectuée à une température de 25°C imposée par le Peltier et avec un flux d'aspiration d'air de 100 mL/min. Les volumes initiaux des gouttes, les paramètres ambiants initiaux ainsi que les principaux résultats de ces expériences sont résumés dans le Tableau IV.4. Remarquons que les paramètres ambiants initiaux sont très similaires dans les deux expériences. Afin de comparer le comportement des deux évaporations, les différentes courbes ont été normalisées puis décalées selon l'axe des ordonnées. Nous pouvons observer un comportement d'évaporation similaire dans les deux cas au comportement d'évaporation d'une goutte d'eau déionisée à l'air libre. On remarque également que le quatrième régime d'évaporation correspondant à l'ancrage final de la ligne de contact est quasiment absent dans le cas de la goutte d'eau déionisée et est considérablement réduit dans le cas de la goutte de suspension colloïdale. La ressemblance en comportement des deux expériences est confirmée par les valeurs du taux de déplacement et de la vitesse effective de la ligne de contact qui sont très similaires (Tableau IV.4).

	RH_{amb} (%)	T_{amb} (°C)	V_0 (μ L)	θ_0 (°)	θ_R (°)	Taux de déplacement total (%)	Taux de déplacement (rég. $\theta = cte$) (%)	Vitesse effective totale (μ m/s)	Vitesse effective (rég. $\theta = cte$) (μ m/s)
Eau déionisée	42.7	24.1	0.51	76.3	46.9	73	59	5.4	5.0
Disp. coll.	43.0	24.1	0.86	80.0	43.3	70	64	4.6	4.6

Tableau IV.4 – Récapitulatif des valeurs d'humidité relative initiale (RH_{amb}), température ambiante (T_{amb}), volume initial (V_0), angle de contact initial (θ_0), angle de reculée (θ_R), taux de déplacement total $((D(t_0) - D(t_1)) / D(t_0) \times 100)$, taux de déplacement au cours du régime d'évaporation à angle de contact constant $((D(t_0) - D(t_2)) / D(t_0) \times 100)$, vitesse effective totale $((D(t_0) - D(t_1)) / (t_3 - t_1))$ et vitesse effective au cours du régime d'évaporation à angle de contact constant $((D(t_0) - D(t_2)) / (t_2 - t_1))$ pour une goutte d'eau déionisée et une goutte de suspension aqueuse de colloïdes d'or de 100 nm de diamètre.

IV.3.2.3 COMPARAISON DE L'EVAPORATION D'UNE GOUTTE DE SUSPENSION COLLOÏDALE A L'AIR LIBRE ET EN MILIEU CONTROLE

La Figure IV.25 compare le comportement d'évaporation à l'air libre et en milieu contrôlé de quatre gouttes de suspension aqueuse de colloïdes d'or de 100 nm de diamètre, pour deux valeurs différentes de l'humidité relative initiale. Le Tableau IV.5 récapitule les principaux paramètres initiaux et résultats de ces expériences.

Si nous comparons les deux expériences d'évaporation menées avec une humidité relative de la pièce modérée (proche de 43%), nous observons un comportement d'évaporation nettement différent selon que l'expérience ait été effectuée à l'air ou en milieu contrôlé. La goutte évaporée à l'air libre présente un régime d'ancrage final de la ligne de contact très marqué. Son comportement d'évaporation reste fidèle au comportement typique d'évaporation des gouttes de suspension colloïdale à l'air libre, présenté dans la section III.3.5. En revanche, la goutte évaporée en milieu contrôlé montre un taux de déplacement de la ligne de contact (au cours du régime à angle de contact constant) quatre fois supérieur à celui de la goutte évaporée à l'air. Nous remarquons également que la vitesse effective de la ligne de contact pendant le régime à angle de contact constant est presque deux fois supérieure à celle mesurée sur la goutte évaporée à l'air.

A une humidité relative initiale plus importante (proche de 48%), la goutte évaporée à l'air libre s'évapore entièrement selon le mode d'évaporation à diamètre de contact constant (la ligne de contact ne décroche pas). En revanche, en milieu contrôlé, l'humidité relative ne semble pas inhiber la présence du régime d'évaporation à angle de contact constant. En effet, cette goutte s'évapore de manière très similaire à la goutte évaporée en milieu contrôlée avec une humidité relative initiale de 43%. Il semblerait donc que

l'évaporation en milieu contrôlé d'une goutte de suspension colloïdale soit une méthode adaptée pour repousser les effets des paramètres ambiants sur l'évaporation.

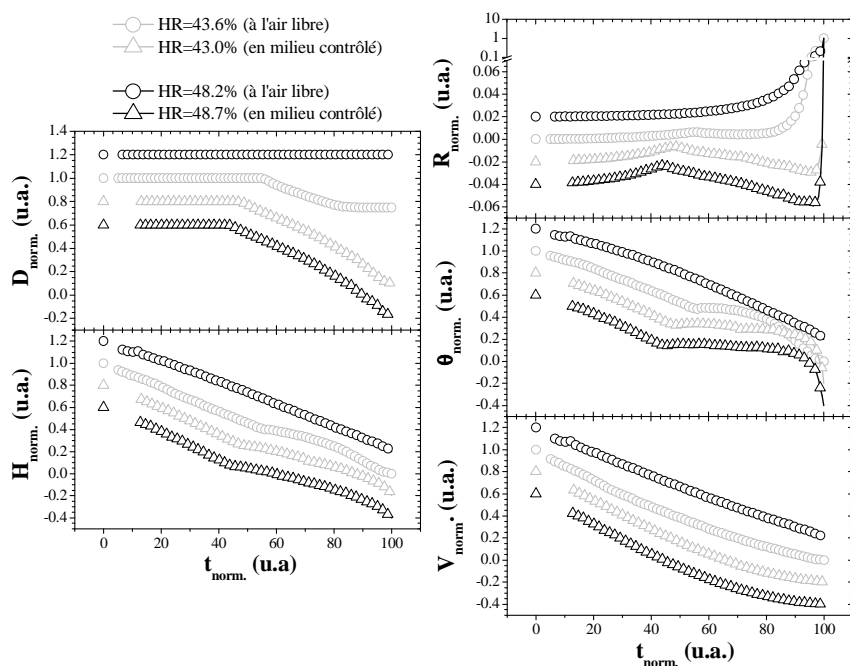


Figure IV.25 – Courbes normalisées de l'évolution dans le temps de D , H , R , θ et V de gouttes de suspension aqueuse de colloïdes d'or de 100 nm de diamètre pour deux valeurs différentes de l'humidité relative. Comparaison du comportement à l'air libre et en milieu contrôlé. Les courbes ont été décalées selon l'axe des ordonnées.

	RH_{amb} (%)	T_{amb} (°C)	V_0 (μL)	θ_0 (°)	θ_R (°)	Taux de déplacement total (%)	Taux de déplacement (rég. $\theta = \text{cte}$) (%)	Vitesse effective totale ($\mu\text{m/s}$)	Vitesse effective (rég. $\theta = \text{cte}$) ($\mu\text{m/s}$)
Air-libre	43.6	22.2	0.83	83.7	40.4	25	16	1.8	2.4
Cellule	43.0	24.1	0.86	80.0	43.3	70	64	4.6	4.6
Air-libre	48.2	22.4	0.79	80.1	–	0	0	0	0
Cellule	48.7	26.2	0.70	79.6	44.1	77	74	4.3	4.3

Tableau IV.5 – Récapitulatif des valeurs d'humidité relative initiale (RH_{amb}), température ambiante (T_{amb}), volume initial (V_0), angle de contact initial (θ_0), angle de reculée (θ_R), taux de déplacement total ($(D(t_0) - D(t_f)) / D(t_0) \times 100$), taux de déplacement au cours du régime d'évaporation à angle de contact constant ($(D(t_0) - D(t_2)) / D(t_0) \times 100$), vitesse effective totale ($(D(t_0) - D(t_f)) / (t_3 - t_1)$) et vitesse effective au cours du régime d'évaporation à angle de contact constant ($(D(t_0) - D(t_2)) / (t_2 - t_1)$), pour des gouttes de suspension aqueuse de colloïdes d'or de 100 nm de diamètre évaporées à l'air libre ou en milieu contrôlé.

IV.4 CONCLUSION

Dans ce chapitre, la plateforme expérimentale et le protocole du procédé d'assemblage par forces de capillarité assisté par convection forcée ont été décrits. La plateforme expérimentale est munie d'une cellule microfluidique afin de confiner le procédé d'évaporation et ainsi augmenter la contrôlabilité de l'assemblage par forces de capillarité. Les paramètres d'évaporation sont contrôlés au sein de la cellule grâce à un système Peltier (pour le contrôle de la température) et une pompe péristaltique (pour la régulation de l'humidité relative). Finalement, ce dispositif a été conçu de manière à autoriser l'observation in-situ du procédé d'assemblage par le biais d'un microscope optique.

Afin de valider l'utilisation de ce dispositif expérimental pour contrôler l'évaporation pendant le procédé d'assemblage, l'étude de l'évaporation de gouttes a été poursuivie en milieu contrôlé. Les résultats de cette nouvelle étude montrent que la régulation des paramètres ambiants pendant l'évaporation d'une goutte de suspension colloïdale permet de réduire considérablement la présence du régime final d'ancrage de la ligne de contact en faveur du régime à angle de contact constant. Ainsi, un comportement d'évaporation similaire à celui d'une goutte d'eau déionisée est observé et des taux de déplacement de la ligne de contact de l'ordre de 70% sont obtenus. Malgré l'ouverture partielle de la cellule microfluidique, une humidité relative ambiante importante n'affecte pas le comportement d'évaporation d'une goutte de suspension colloïdale et n'inhibe pas la présence ni la longévité du régime à angle de contact constant.

Ces résultats confirment le choix du confinement et de la régulation de l'évaporation du solvant pour contrôler l'assemblage par forces de capillarité.

V ÉTUDE DE L'ASSEMBLAGE

V.1 LES PARAMETRES DE L'ASSEMBLAGE PAR FORCES DE CAPILLARITE DIRIGE.....	120
V.1.1 Force d'entraînement et force de capillarité.....	120
V.1.2 Tension superficielle et angle de contact de la particule	121
V.1.3 Angle de contact du substrat.....	122
V.1.4 Conditions optimales	123
V.2 ÉTUDE DE L'EVAPORATION CONTROLEE D'UNE SUSPENSION COLLOÏDALE	123
V.2.1 L'évaporation du solvant	124
V.2.1.1 Effet de la température	124
V.2.1.2 Effet de l'aspiration d'air	124
V.2.2 Comportement des grandeurs macroscopiques.....	125
V.2.2.1 Le déplacement de la ligne de contact	125
V.2.2.1.1 Effet de la température.....	125
V.2.2.1.2 Effet du débit d'aspiration d'air	126
V.2.2.2 L'angle de contact du substrat.....	127
V.2.2.2.1 Effet de la température.....	128
V.2.2.2.2 Effet du débit d'aspiration d'air	128
V.2.2.3 Récapitulatif.....	128
V.2.3 Comportement des colloïdes.....	130
V.2.3.1 La convection des colloïdes.....	130
V.2.3.1.1 Effet de la température	130
V.2.3.1.2 Effet de l'aspiration d'air.....	130
V.2.3.2 Vitesse critique de convection des colloïdes et débit d'aspiration d'air critique.....	132
V.2.3.3 L'accumulation des colloïdes à la ligne de contact.....	135
V.3 ÉTUDE DE L'ASSEMBLAGE DIRIGE.....	136
V.3.1 Étapes de l'assemblage par forces de capillarité assisté par convection forcée	136
V.3.1.1 Le décrochage de la ligne de contact	136
V.3.1.2 L'accumulation de colloïdes au front d'évaporation.....	137
V.3.1.3 L'assemblage des colloïdes dans les motifs.....	138
V.3.2 Adaptation des motifs.....	138
V.3.2.1 Choix des dimensions des motifs	138
V.3.2.2 Choix de la profondeur des motifs.....	139
V.3.2.3 Choix de l'orientation des motifs par rapport au sens de déplacement de la ligne de contact.....	140
V.3.2.4 Les phénomènes nuisibles à l'assemblage.....	141
V.3.2.4.1 Débordement et formation de traînées	141
V.3.2.4.2 Appauvrissement de la ligne de contact.....	142
V.3.2.5 Conception idéale d'une puce	143
V.3.3 Assemblages réalisés.....	143
V.3.3.1 Assemblages à grande échelle.....	143
V.3.3.2 Objets individuels	144
V.3.3.3 Objets binaires.....	145
V.4 CONCLUSION	146

V

ÉTUDE DE L'ASSEMBLAGE

Après avoir décrit la plateforme expérimentale d'assemblage par forces de capillarité assisté par convection forcée, nous allons à présent étudier de manière plus précise les différents phénomènes mis en jeu pendant l'assemblage. Dans un premier temps, les paramètres de l'assemblage par forces de capillarité et leurs conditions optimales seront présentés. L'effet de la température et de l'aspiration d'air sur l'assemblage sera étudié sous de nombreux angles afin de justifier davantage leur utilité. Ensuite nous présenterons les étapes de l'assemblage dirigé par des motifs topographiques et étudierons la conception de la puce de motifs dans le but d'optimiser l'assemblage. Finalement nous montrerons quelques exemples d'assemblages obtenus avec cette technique.

V.1 LES PARAMETRES DE L'ASSEMBLAGE PAR FORCES DE CAPILLARITE DIRIGE

Le point clé de l'assemblage par forces de capillarité est le contrôle des colloïdes par le biais de la force hydrodynamique d'entraînement et la force de capillarité. Toute la difficulté de cette technique consiste à dominer les autres forces présentes dans les suspensions colloïdales (cf. section I.1.3.5), en particulier le mouvement Brownien. Dans cette section, nous allons mettre en évidence les paramètres importants de l'assemblage et leurs conditions optimales afin de contrôler les forces mises en jeu dans cette technique.

V.1.1 FORCE D'ENTRAÎNEMENT ET FORCE DE CAPILLARITE

Les principales forces mises en jeu dans le procédé d'assemblage par forces de capillarité dirigé sont la force hydrodynamique d'entraînement qui dirige les colloïdes vers la ligne de contact et la force de capillarité qui positionne les colloïdes dans les motifs. Ces forces sont schématisées sur la Figure V.1.

La force hydrodynamique d'entraînement (F_d) provient du phénomène convectif induit par l'augmentation de l'évaporation à la ligne de contact (cf. section II.5.2.2). Pour une particule sphérique, l'expression de cette force est ¹⁷⁷ :

$$F_d = 6\pi\mu R v_p \quad \text{V.1}$$

Où R est le rayon de la particule, μ est la viscosité dynamique du milieu de dispersion ($\mu_{eau}(25^\circ\text{C}) = 0.896 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$) et v_p est la vitesse de la particule. D'après cette expression il est notable que la force hydrodynamique entraînement est d'autant plus grande que la viscosité dynamique du milieu de dispersion et la vitesse des particules sont grandes.

La force de capillarité (F_c) à l'interface particule/solvant/air d'une particule partiellement immergée est donnée par la relation ¹³ :

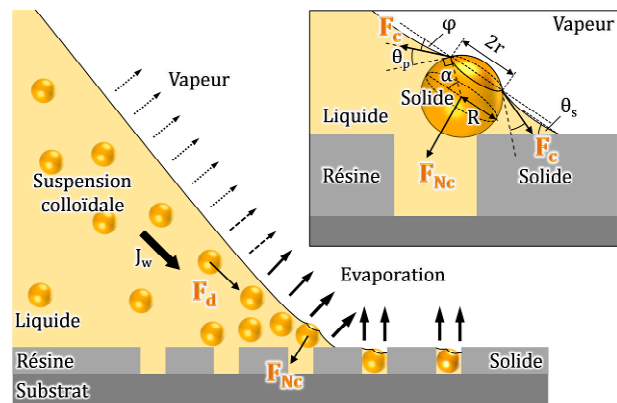


Figure V.1 - Principe de l'assemblage par forces de capillarité dirigé par des motifs topographiques. L'encadré montre le détail des forces qui s'appliquent sur un colloïde à la ligne de contact. R est le rayon de la particule. θ_p et θ_s sont les angles de contact de l'eau avec la particule et le substrat respectivement. α est l'angle d'immersion de la particule, r est le rayon du cercle décrit par la ligne de contact autour de la particule et φ est l'angle de la pente du ménisque formé par la particule. J_w est le flux d'eau induit par évaporation. F_d est la force hydrodynamique d'entraînement, F_c est la force de capillarité exercée à l'interface particule/solvant/air et F_{nc} est la force de capillarité nette qui pousse les particules dans les motifs.

$$F_c = 2\pi r \gamma \quad \text{V.2}$$

Où r est le rayon de la ligne triple de contact sur la surface de la particule ($0 \leq r \leq R$) et γ est la tension superficielle du solvant. La force de capillarité est normale à la ligne de contact particule/solvant/air et tangente au ménisque formé par la particule. La force de capillarité nette (F_{Nc}) qui s'exerce sur la particule est la force de capillarité intégrée sur la ligne de contact particule/solvant/air. Cette force est normale au plan défini par la ligne de contact particule/solvant/air et son expression simplifiée est :

$$F_{Nc} = 2\pi r \gamma \sin \varphi = 2\pi r \gamma \cos(\theta_p + \alpha) \quad \text{V.3}$$

Dans cette relation, φ est l'angle de la pente du ménisque formé autour de la particule par rapport au plan décrit par sa ligne de contact, θ_p est l'angle de contact que forme le solvant sur la surface de la particule et α est l'angle d'immersion de la particule ($-\pi/2 \leq \alpha \leq \pi/2$). r peut s'écrire en fonction de R et de α :

$$r = R \cos \alpha \quad \text{V.4}$$

Si on remplace r par son expression, les relations V.2 et V.3 s'écrivent respectivement :

$$F_c = 2\pi R \gamma \cos \alpha \quad \text{V.5}$$

Et :

$$F_{Nc} = 2\pi R \gamma \cos \alpha \cos(\theta_p + \alpha) \quad \text{V.6}$$

V.1.2 TENSION SUPERFICIELLE ET ANGLE DE CONTACT DE LA PARTICULE

Notons que l'expression V.6 est indépendante de l'angle de contact substrat/solvant/air (θ_s). Nous pouvons remarquer que l'amplitude de la force de capillarité nette est d'autant plus grande que la tension superficielle du liquide est grande. D'autre part, la relation V.6 montre que l'angle de contact de la particule est un paramètre important de l'assemblage par forces de capillarité dirigé. Le graphique de la Figure V.3 montre l'évolution de la force de capillarité nette en fonction de l'angle d'immersion α pour divers angles de contact de la particule θ_p . Ce graphique est schématisé sur la Figure V.2 pour un angle de contact particule/solvant/air de 60° . Remarquons que la surface de solvant commence à effleurer la particule lorsque $\alpha < \pi/2$ (à $\alpha = \pi/2$, $r = 0$). Le rayon du cercle défini par la ligne de contact est maximal ($r = R$) pour $\alpha = 0$. Ensuite, pour $\alpha = -\pi/2$, la particule n'est plus immergée dans l'eau et elle est simplement posée sur le substrat. Nous pouvons observer que la force de capillarité nette peut avoir une valeur positive (la particule est poussée contre le substrat) ou négative (la particule est

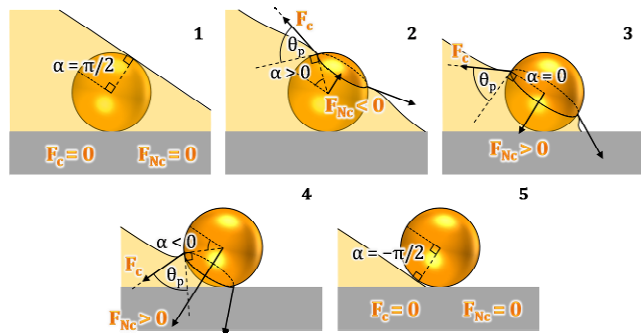


Figure V.2 - Séquence de schémas montrant les différentes étapes de l'immersion d'une particule ($\theta_p = 60^\circ$) à la ligne triple de contact substrat/solvant/air. α évolue de $\pi/2$ à $-\pi/2$.

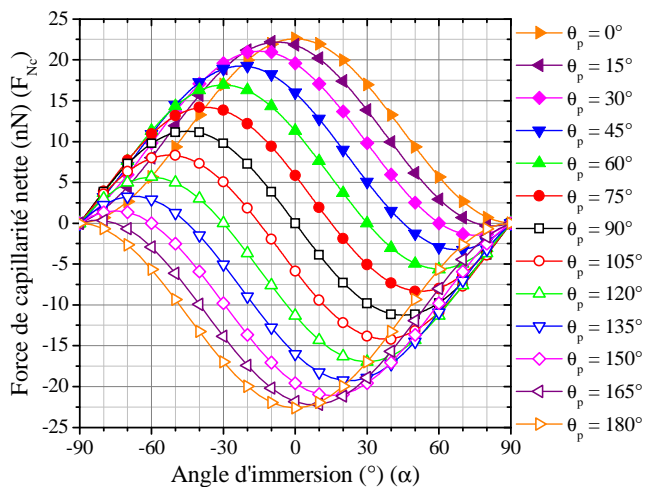


Figure V.3 - Force de capillarité nette qui s'exerce sur un colloïde de 100 nm de diamètre partiellement immergé dans de l'eau en fonction de son angle d'immersion (α), pour différentes valeurs de l'angle de contact de la particule (θ_p).

repoussée du substrat) en fonction de l'angle de contact de la particule et de son angle d'immersion. Plus l'angle de contact est grand, plus la gamme d'angles d'immersion pour lesquels la force de capillarité nette est négative est large. Ainsi, les colloïdes très hydrophiles induisent une force de capillarité nette dirigée vers le substrat plus importante que les colloïdes moins hydrophiles.

V.1.3 ANGLE DE CONTACT DU SUBSTRAT

Bien que l'amplitude de la force de capillarité nette soit indépendante de l'angle de contact de la suspension colloïdale sur le substrat (θ_s), cet angle a une importance primordiale dans l'assemblage par forces de capillarité dirigé car il affecte aussi bien la force de capillarité que la force d'entraînement. En effet, l'angle de contact substrat/solvant/air détermine l'orientation du plan défini par la ligne de contact particule/solvant/air et par conséquent, il détermine également la direction de la force de capillarité nette. Quant à la force hydrodynamique, elle devrait augmenter avec la diminution de l'angle de contact puisque, lorsque l'angle de contact diminue, le ménisque est aminci et l'évaporation et le mouvement convectif qui compense la perte de liquide à la ligne de contact sont accentués. Ainsi, lorsque l'angle de contact est trop faible (typiquement $\theta_s < 45^\circ$), la composante verticale de la force de capillarité nette prédomine sur sa composante horizontale. De plus, la force d'entraînement est plus importante ce qui peut amener au dépôt prématuré de la particule sur le substrat (Figure V.4a). Lorsque l'angle de contact est trop élevé ($\theta_s > 45^\circ$), la composante horizontale de la force de capillarité nette est plus grande que sa composante verticale. Plus important encore, si la force d'entraînement est trop faible ou nulle, les colloïdes du centre de la suspension colloïdale ne sont plus dirigés vers la ligne de contact, ce qui peut conduire à l'échec de la localisation de la particule dans le motif, notamment dans le cas des petites particules fortement soumises au mouvement Brownien (Figure V.4c). En revanche, lorsque l'angle de contact est modéré ($\sim 30-45^\circ$), la direction de la force de capillarité nette est plus propice au bon positionnement du colloïde dans le motif et la force d'entraînement peut s'avérer suffisante pour diriger les colloïdes vers l'interface substrat/solvant/air (Figure V.4b).

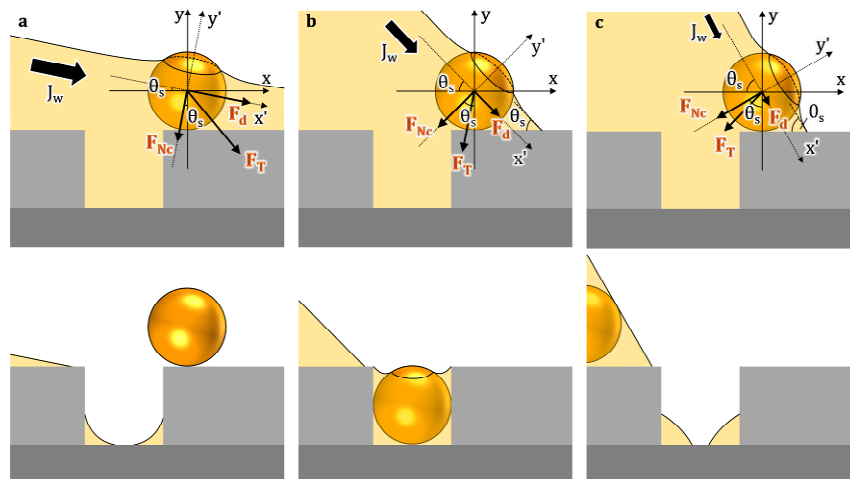


Figure V.4 – Schémas simplifiés de l'effet de l'angle de contact substrat/solvant/air (θ_s) sur la direction de la force de capillarité nette et sur la force d'entraînement. J_w est le flux d'eau. F_{Nc} est la force de capillarité nette, F_d est la force d'entraînement et F_T est la force totale exercée sur la particule. (a) Pour $\theta_s < 45^\circ$, la composante verticale de la force de capillarité nette est plus importante que sa composante horizontale et la force hydrodynamique est forte. Ce scénario peut conduire à l'ancrage de la ligne de contact par la particule et au dépôt de celle-ci sur la surface de la résine. (b) Pour $\theta_s = 45^\circ$, les deux composantes de la force de capillarité nette sont égales et la force hydrodynamique est modérée. Les conditions d'assemblage sont optimales (c) Pour $\theta_s > 45^\circ$, la composante horizontale de la force de capillarité nette est plus importante que sa composante verticale. La force hydrodynamique est faible. Aidée par le mouvement Brownien, la particule peut s'échapper du motif.

V.1.4 CONDITIONS OPTIMALES

Ces différentes observations nous permettent de définir des conditions optimales pour l'assemblage par forces de capillarité dirigé par des motifs topographiques :

Le liquide de dispersion de la suspension colloïdale doit avoir une tension superficielle élevée (cf. expression V.6), ce qui justifie le choix de l'eau en raison de sa tension superficielle qui est relativement élevée par rapport à celle d'autres solvants classiques (cf. section II.1.3). Par ailleurs, l'eau représente un solvant adéquat car il est sans danger pour l'opérateur. De plus, l'eau est un liquide biocompatible ce qui permet d'envisager l'assemblage d'objets biologiques sans risquer de les détruire.

Les particules colloïdales doivent être hydrophiles pour engendrer une force de capillarité importante. L'or pur a une forte énergie de surface (cf. Figure II.8) et par conséquent est un matériau très hydrophile (angle de contact proche de zéro ¹⁹²). Cependant, les particules d'or que nous utilisons dans le cadre de cette étude sont recouvertes d'une fine couche de quelques nanomètres de citrate et leur comportement de mouillage n'est pas connu. Toutefois, la grande stabilité de nos colloïdes d'or semble être indicatrice d'un comportement hydrophile. Le polystyrène en revanche est un matériau hydrophobe (cf. Tableau II.2), cependant les colloïdes que nous employons sont fonctionnalisés avec des groupements sulfates qui rendent les particules hydrophiles.

La résine du substrat doit être modérément hydrophile de manière à favoriser le positionnement des colloïdes dans les motifs. Bien que les résines dont nous disposons (UVIII et PMMA) ne soient pas très hydrophiles (angle de contact initial $\sim 70-80^\circ$), elles ont toutes les deux un angle de contact de recul proche de 40° (cf. sections III.3 et IV.1.1.2) ce qui semble être très favorable pour l'assemblage.

La force hydrodynamique d'entraînement doit être contrôlée de manière à créer une force suffisante pour entraîner les colloïdes en suspension vers la ligne de contact. Comme nous le verrons dans les prochaines sections, la technique d'assemblage que nous avons développée permet de réguler l'évaporation de la suspension colloïdale et par la même occasion la vitesse des colloïdes.

V.2 ÉTUDE DE L'EVAPORATION CONTROLEE D'UNE SUSPENSION COLLOÏDALE

Comme nous venons de le voir, l'assemblage par forces de capillarité dirigé requiert des conditions optimales des paramètres d'assemblage. Cependant, il n'est pas toujours aisé de disposer de matériaux (colloïdes, solvant, substrat) présentant des caractéristiques idéales pour l'assemblage. L'assemblage par forces de capillarité assisté par convection forcée permet de pallier ce problème en ajustant certains des paramètres de l'assemblage.

Dans cette section, nous allons décrire les phénomènes qui régissent l'assemblage par forces de capillarité dirigé et assisté par convection forcée. En particulier, nous discuteront tout au long de cette section de l'effet de la température et de l'aspiration d'air sur l'évaporation du solvant, le comportement de déplacement de la ligne de contact, l'évolution de l'angle de contact du substrat et le comportement des colloïdes.

V.2.1 L'ÉVAPORATION DU SOLVANT

Dans la technique d'assemblage qui a été développée, l'évaporation de la suspension est forcée par l'augmentation de la température du substrat et par l'aspiration d'air dans la cellule.

V.2.1.1 EFFET DE LA TEMPERATURE

L'augmentation de la température du substrat fournit de la chaleur qui est nécessaire à l'évaporation de la suspension colloïdale. Cependant, la température influence aussi l'évaporation d'une autre manière qui est moins évidente mais tout aussi utile.

L'évaporation de la suspension colloïdale a lieu tant que l'humidité relative dans la cellule est inférieure à 100 %. Plus l'humidité relative est faible, plus l'évaporation sera efficace. De plus, nous avons constaté dans la section III.3.6.2 qu'une faible humidité relative permet de favoriser le déplacement de la ligne de contact pendant l'évaporation. Comme nous l'avons vu précédemment, l'humidité relative est égale au rapport entre la pression partielle de la vapeur et la pression de vapeur saturante (Section IV.1.3 et relation III.10). La pression de vapeur saturante est la pression pour laquelle l'air au dessus de la surface de la suspension colloïdale est saturé en vapeur d'eau. Donc, pour évaporer la suspension colloïdale à une température T donnée, il faut que la pression partielle de la vapeur (P_{vap}) dans la cellule soit inférieure à la pression de vapeur saturante. Cette dernière dépend exclusivement de la température selon la relation III.9. Cette expression indique une augmentation exponentielle de la pression de vapeur saturante avec la température. Bien que la pression partielle de la vapeur augmente également avec la température selon la loi des gaz parfaits ($P_{vap}V = n_{vap}RT$), la Figure V.5 montre que la pression de vapeur saturante augmente beaucoup plus

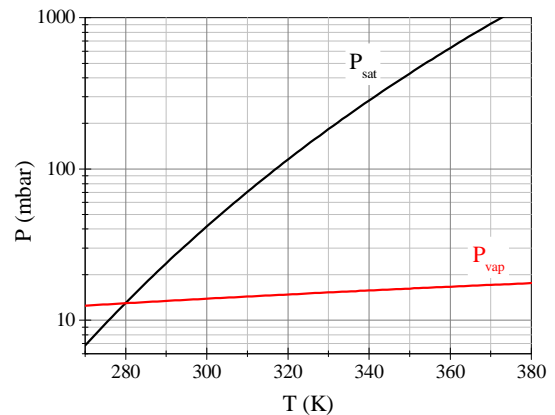


Figure V.5 – Comparaison de l'évolution théorique avec la température de la pression de vapeur saturante et de la pression partielle de la vapeur. La pression partielle de la vapeur est calculée à partir de la loi des gaz parfaits en considérant que la cellule microfluidique est remplie à la moitié de sa capacité (le volume de la phase gazeuse occupe un volume de 18 μL) et en considérant un nombre de moles de vapeur d'eau de 10 nmol.

rapidement. Ainsi, pour une quantité de moles de vapeur et un volume de la phase gazeuse donnés, si la température augmente suffisamment, le niveau de la pression de vapeur saturante dépassera la pression partielle de la vapeur et une plus grande quantité d'eau pourra s'évaporer avant que l'air ne soit saturé. De ce fait, une légère augmentation de la température du substrat augmentera la température de l'air et, par la même occasion, augmentera la pression de vapeur saturante dans la cellule incitant ainsi l'évaporation. En principe, plus la température sera élevée, plus l'écart entre la pression de vapeur saturante et la pression partielle de la vapeur sera grand et plus l'humidité relative sera faible. En pratique, dans une cellule fermée le nombre de moles de vapeur augmente constamment au fur et à mesure que la suspension colloïdale s'évapore. De ce fait, il est nécessaire de trouver un système pour empêcher la saturation de l'air contenu dans la cellule, non seulement à un temps t donné, mais pour toute la durée de l'évaporation.

V.2.1.2 EFFET DE L'ASPIRATION D'AIR

L'aspiration d'air pallie le problème de la saturation de l'air dans la cellule au cours de l'évaporation de la suspension colloïdale. En effet, l'aspiration de l'air permet d'évacuer continuellement la vapeur d'eau. De plus l'aspiration diminue la pression de la cellule. Etant donné que la pression partielle de la vapeur est directement proportionnelle à la pression totale dans la cellule ($P_{vap} = x_{vap}P_{tot}$, où $x_{vap} = n_{vap}/n_{tot}$ est la

fraction molaire de la vapeur) la diminution de la pression totale permet, à une température donnée, de creuser davantage l'écart entre la pression partielle de la vapeur et la pression de vapeur saturante.

V.2.2 COMPORTEMENT DES GRANDEURS MACROSCOPIQUES

Afin de déterminer l'effet de la température et du flux d'aspiration d'air sur le déplacement de la ligne de contact et sur l'angle de contact du solvant avec le substrat, nous avons effectué une étude de l'évaporation d'une suspension colloïdale dans des conditions d'assemblage. Pour cette étude une cellule de dimensions exactes $6.40 \times 6.20 \times 1.15 \text{ mm}^3$ (soit un volume de $45.6 \text{ }\mu\text{L}$) a été employée. L'échantillon est un substrat de silicium recouvert d'une couche de 450 nm de résine UVIII. Un volume de $40 \text{ }\mu\text{L}$ d'une suspension aqueuse de colloïdes d'or de 100 nm de diamètre est introduit dans la cellule avec une micropipette et une aiguille dans le but d'injecter un volume constant de suspension colloïdale entre chaque expérience. Un programme labview similaire à celui développé pour l'étude de l'évaporation de gouttes (section III.3.1) a été créé afin de mesurer la largeur du front d'évaporation au cours de l'évaporation à partir d'images séquentielles du front acquises avec le microscope optique et l'objectif $2.5\times$ (Figure V.6). Grâce à cet objectif nous avons pu suivre le déplacement de la ligne de contact du substrat et l'évolution de la largeur du front d'évaporation dans un champ de vision de $1870 \text{ }\mu\text{m}$ en longueur. Bien que cette zone ne couvre pas toute la longueur initialement occupée par la suspension colloïdale, cela correspond à la distance typique parcourue par la ligne de contact dans des vraies conditions d'assemblage. Le programme d'acquisition d'images est lancé en même temps que la température du substrat est augmentée à la température souhaitée. 15 s après le lancement du programme, l'aspiration d'air est mise en route avec le débit voulu.

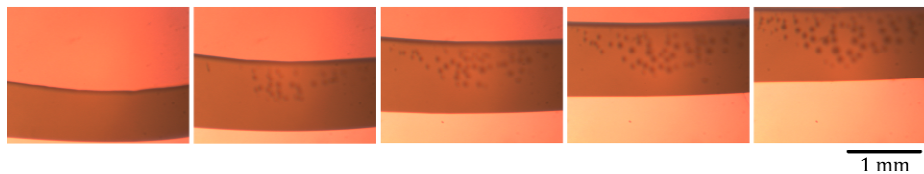


Figure V.6 – Photographies du déplacement de la ligne de contact et de l'élargissement du front d'évaporation au cours de l'évaporation contrôlée d'une suspension aqueuse de colloïdes d'or de 100 nm de diamètre effectuée à 35°C et avec une débit d'aspiration d'air de 100 mL/min .

V.2.2.1 LE DEPLACEMENT DE LA LIGNE DE CONTACT

V.2.2.1.1 EFFET DE LA TEMPERATURE

La Figure V.7a montre l'effet de la température sur le comportement du déplacement de la ligne de contact au cours de l'évaporation d'une suspension colloïdale à débit d'aspiration d'air constant ($Q = 100 \text{ mL/min}$). Les courbes de ce graphique ont été décalées selon l'axe du temps afin de faire coïncider le temps 0 avec le décrochage de la ligne de contact. D'après les courbes du déplacement, nous pouvons constater que plus la température est élevée, plus le temps nécessaire à parcourir le champ de vision de la caméra est court et plus la pente apparente des courbes est raide. En différentiant les courbes de la Figure V.7a, on obtient l'évolution dans le temps de la vitesse de la ligne de contact (Figure V.7b). Ce graphique confirme l'accélération de l'évaporation de la suspension colloïdale (et donc du déplacement de la ligne de contact) avec l'augmentation de la température. Ces observations sont accord avec nos attentes (cf. section V.2.1.1). Par ailleurs, nous pouvons constater sur chacune de ces courbes une ressemblance avec le comportement de déplacement de la ligne de contact d'une goutte (sections III.3.5.5 et IV.3.2). En effet, la vitesse de déplacement de la ligne de contact est importante au décrochage de la ligne de contact et diminue progressivement au cours de l'évaporation.

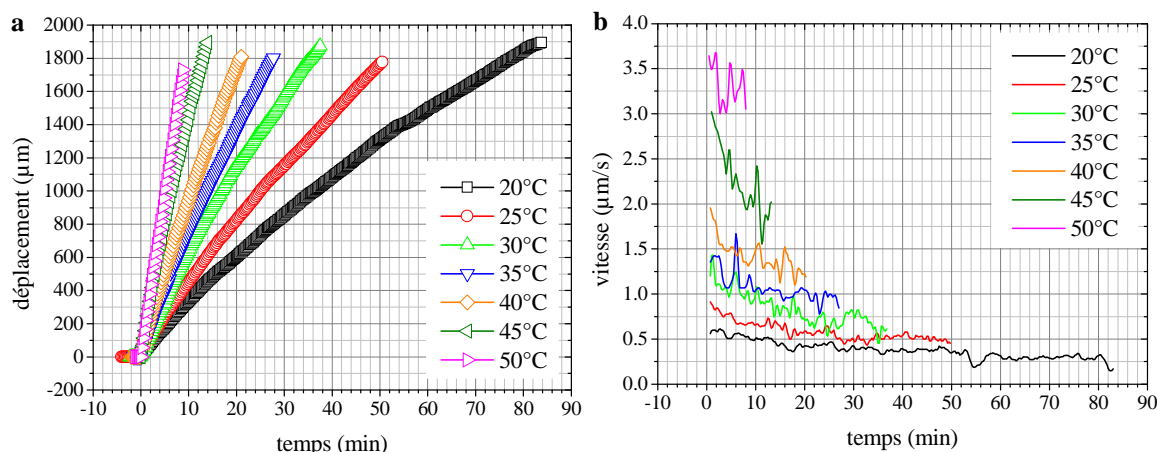


Figure V.7 - Déplacement (a) et vitesse (b) de la ligne de contact substrat/solvant/air au cours du régime d'évaporation à angle de contact constant d'une suspension aqueuse de colloïdes d'or de 100 nm de diamètre pour différentes températures ($Q = 100 \text{ mL/min}$).²³

V.2.2.1.2 EFFET DU DEBIT D'ASPIRATION D'AIR

De la même manière que précédemment, nous avons étudié l'effet du débit d'aspiration d'air sur le comportement du déplacement de la ligne de contact et sur sa vitesse pour une température constante de 35°C. Les résultats de nos expériences sont résumés dans la Figure V.8. Le débit d'aspiration accélère l'évaporation de la suspension colloïdale et, par conséquent, accélère également le déplacement de la ligne de contact. Cependant, l'effet du débit d'aspiration sur le déplacement de la ligne de contact est moins important que l'effet de la température. En effet, la vitesse apparente de la ligne de contact semble augmenter de manière régulière avec la température tandis qu'elle augmente de manière plus prononcée dans la Figure V.7.

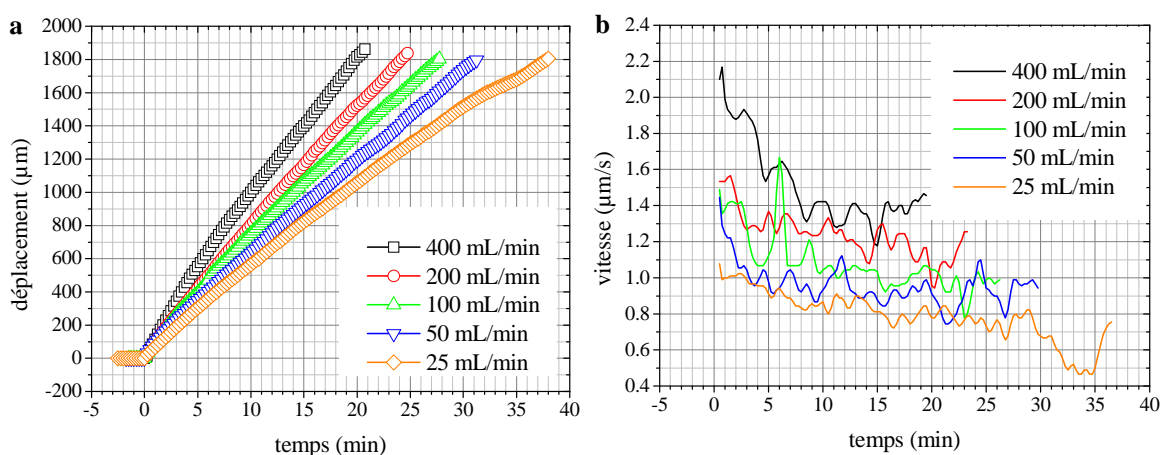


Figure V.8 - Déplacement (a) et vitesse (b) de la ligne de contact substrat/solvant/air au cours du régime d'évaporation à angle de contact constant d'une suspension aqueuse de colloïdes d'or de 100 nm de diamètre pour différents débits d'aspiration d'air ($T = 35^\circ\text{C}$).²³

V.2.2.2 L'ANGLE DE CONTACT DU SUBSTRAT

L'augmentation de la température du substrat a un effet particulier sur l'angle de contact substrat/solvant/air. En effet, sans qu'aucun flux d'aspiration d'air ne soit appliqué l'augmentation de la température engendre l'élargissement du front d'évaporation, ce qui signifie la diminution de l'angle de contact du substrat (Figure V.9). Comme nous l'avons vu dans la section II.1.4.1, la tension superficielle varie avec la température selon la relation II.7. Aussitôt que la température du substrat est augmentée, la tension superficielle de la suspension colloïdale est diminuée là où la température est la plus élevée, c'est-à-dire à la ligne de contact. Etant donné que la tension superficielle du liquide est inversement proportionnelle au cosinus de l'angle de contact (relation de Young II.11), l'augmentation de la température du substrat a pour effet de diminuer l'angle de contact de la suspension colloïdale sur le substrat. Cet effet a pu être observé expérimentalement par l'élargissement de la largeur du front d'évaporation tel que le montre la Figure V.9. Des images de microscopie optique du front d'évaporation permettent de comparer la largeur du front d'évaporation à température ambiante et après augmentation de la température.

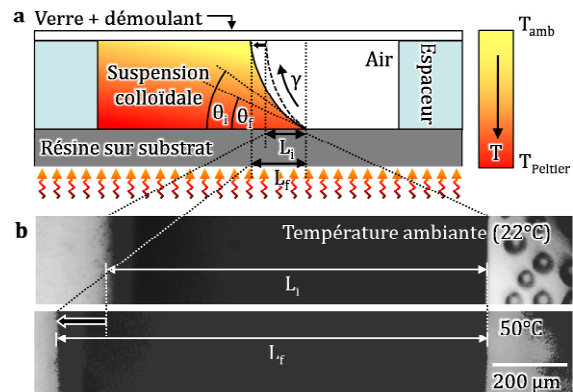


Figure V.9 - Effet de l'augmentation de la température du substrat sur la largeur du front d'évaporation de la suspension colloïdale. (a) Schéma de la cellule microfluidique en vue latérale ²³. (b) Images de microscopie optique en vue de dessus du front d'évaporation dans la cellule microfluidique pour deux températures différentes (22 et 50°C). Un gradient de tension superficielle s'installe le long du front d'évaporation. Le front d'évaporation s'élargit ($L_i \rightarrow L_f$) et l'angle de contact diminue de θ_i à θ_f avec l'augmentation de la température.

Dans la section IV.3, la mesure de l'angle de contact d'une goutte a été effectuée dans une cellule partiellement ouverte. Afin d'étudier l'évolution de l'angle de contact au cours de l'évaporation de la suspension colloïdale dans les conditions d'assemblage, l'ouverture de la cellule n'est pas envisageable. En effet, comme cela a été précisé dans la section IV.2.2.1, la suspension colloïdale doit être en contact avec trois des parois de la cellule afin de contrôler la direction de déplacement de la ligne de contact. Toutefois, la valeur de l'angle de contact à un temps t peut être estimée. Pour cela, nous avons déterminé une expression reliant géométriquement l'angle de contact du substrat ($\theta_s(t)$) à la largeur du front d'évaporation ($l(t)$) (cf. Annexe B). Cette relation est la suivante :

$$\theta_s(t) = \theta_{o0} - 2 \arctan\left(\frac{l(t)}{h}\right) \quad \text{V.7}$$

Dans cette équation, θ_{o0} est l'angle de contact initial du solvant sur la lamelle de verre rendue hydrophobe avec l'optool et vaut 110°C. Etant donné que l'optool présente une faible tension de surface, la ligne de contact optool/solvant/air devrait se déplacer sans ancrage à angle de contact constant ($\theta_o(t) = \theta_{o0} = 110^\circ\text{C}$). h est la hauteur de la cellule microfluidique.

V.2.2.2.1 EFFET DE LA TEMPERATURE

La Figure V.10 montre l'effet de la température sur l'évolution de l'angle de contact du substrat au cours de l'évaporation d'une suspension colloïdale à débit d'aspiration d'air constant ($Q = 100 \text{ mL/min}$). La mesure de l'angle de contact est délicate car elle est sujette à des incertitudes liées à l'ancrage de la ligne de contact à cause d'éventuelles inhomogénéités physiques ou chimiques présentes sur la surface de l'échantillon ou sur les parois de l'espaceur en PDMS. Malgré ces difficultés, la Figure V.10 semble montrer une tendance générale de l'évolution de l'angle de contact. En effet, nous pouvons observer que l'angle de contact de recul est généralement diminué avec l'augmentation de la température. En d'autres termes, plus la température est élevée plus l'angle de contact doit diminuer avant que la ligne de contact ne décroche et commence à se déplacer. Si la température est trop élevée, l'angle de contact de recul sera plus faible, ce qui peut conduire au dépôt prématuré et aléatoire des colloïdes sur la résine de l'échantillon (cf. Figure V.4a).

V.2.2.2.2 EFFET DU DEBIT D'ASPIRATION D'AIR

Pour une température constante de 35°C la Figure V.11 montre que l'angle de contact de recul semble augmenter avec le débit d'aspiration d'air. Ceci veut dire qu'une forte aspiration d'air entraîne un décrochage plus rapide de la ligne de contact aussi bien en termes de temps que d'angle de contact. En augmentant l'angle de contact de recul, la direction de la force de capillarité peut être adaptée de manière à favoriser l'assemblage des colloïdes dans les motifs.

V.2.2.3 RECAPITULATIF

La Figure V.12 compare l'effet de la température et celui du débit d'aspiration d'air sur la vitesse moyenne de déplacement de la ligne de contact et sur l'angle de contact de recul dans le régime d'évaporation à angle de contact constant. Afin de pouvoir comparer au mieux les vitesses moyennes des différentes courbes, celles-ci ont été calculées dans la zone de déplacement de la ligne de contact comprise entre 1000 et $1600 \mu\text{m}$. Pour réduire l'effet des irrégularités du déplacement de la ligne de contact, la moyenne a été effectuée non pas sur les courbes de vitesse brutes, mais sur les mêmes courbes lissées par la méthode de Savitzky-Golay (régression polynomiale locale du 1er ordre effectuée sur une distribution de trois points).

Cette figure montre que la vitesse moyenne de la ligne de contact augmente de manière exponentielle avec la température jusqu'à atteindre des valeurs proches de $3.5 \mu\text{m/s}$ pour une température de 50°C . En revanche la vitesse moyenne augmente seulement de manière asymptotique avec le débit d'aspiration.

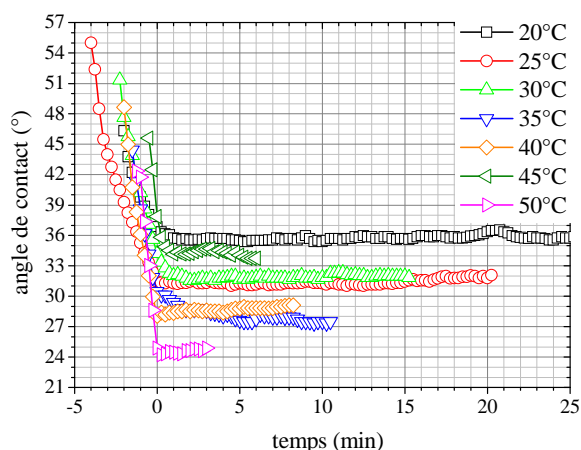


Figure V.10 - Evolution de l'angle de contact du substrat au cours du régime d'évaporation à angle de contact constant d'une suspension aqueuse de colloïdes d'or de 100 nm de diamètre pour différentes températures ($Q = 100 \text{ mL/min}$).²³

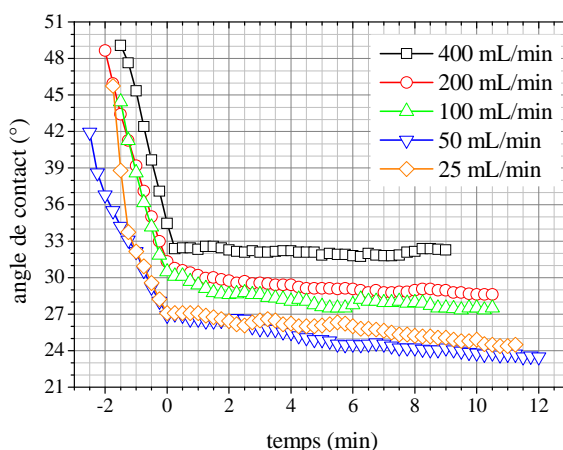


Figure V.11 - Evolution de l'angle de contact du substrat au cours du régime d'évaporation à angle de contact constant d'une suspension aqueuse de colloïdes d'or de 100 nm de diamètre pour différents débits d'aspiration d'air ($T = 35^\circ\text{C}$).²³

Autrement dit, la température est un paramètre plus efficace que le débit d'aspiration pour réguler la vitesse de balayage de la ligne de contact.

L'angle de contact de recul semble diminuer de manière linéaire avec la température. En effet, l'augmentation de la température diminue la tension superficielle du solvant autorisant ainsi l'angle de contact à diminuer davantage avant de produire le décrochage de la ligne de contact. En revanche, l'angle de contact de recul paraît diminuer linéairement avec le débit d'aspiration d'air. L'aspiration d'air refroidit localement la ligne de contact par évaporation, ce qui accroît la tension superficielle du liquide. Plus la tension superficielle est élevée, plus la force de capillarité qui s'exerce sur la ligne de contact est grande. En d'autres termes, lorsque la tension superficielle est accrue, la surface de la suspension colloïdale « tire » plus fort sur la ligne de contact. De cette manière, la ligne de contact décroche à un angle de contact plus grand. Comme cela a été précisé précédemment, la mesure de l'angle de contact présente des difficultés techniques dues à la grande sensibilité de la ligne de contact à la présence d'irrégularités sur la surface de l'échantillon ou sur la paroi de l'espaceur. Ces défauts ancrent la ligne de contact, ce qui peut modifier l'angle de contact de manière significative. Il serait nécessaire d'effectuer des mesures complémentaires pour justifier la linéarité des courbes de l'angle de contact de recul en fonction de la température et du débit d'aspiration.

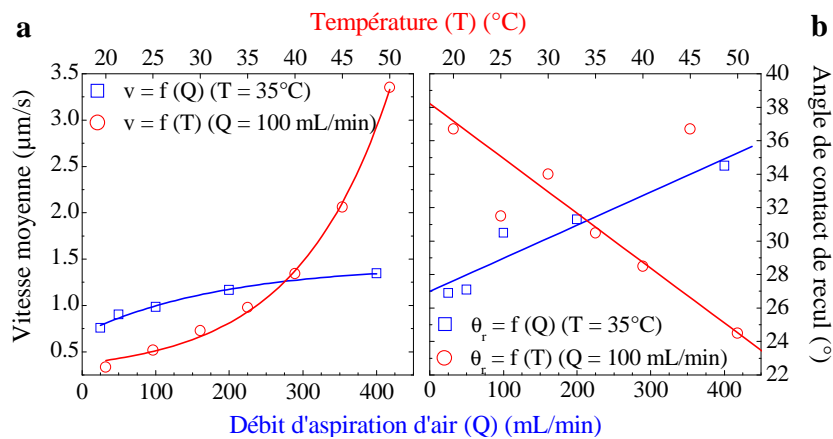


Figure V.12 – Effet de la température et du débit d'aspiration d'air sur la vitesse moyenne de déplacement de la ligne de contact (a) et sur l'angle de contact de recul (b) au cours du régime d'évaporation à angle de contact constant d'une suspension aqueuse de colloïdes d'or de 100 nm de diamètre. (a) La courbe $v = f(Q)$ a subi un ajustement asymptotique (coefficient de régression = 0.98858). Un ajustement exponentiel a été effectué sur la courbe $v = f(T)$ et un coefficient de régression de 0.99766 a été obtenu. (b) Le coefficient de régression linéaire est de 0.87566 pour la courbe $\theta_r = f(Q)$. Pour la courbe $\theta_r = f(T)$, la régression linéaire a été effectuée en retirant les points $T = 45^\circ\text{C}$ et $T = 25^\circ\text{C}$ et un coefficient linéaire de 0.97793 a été obtenu.²⁰

Malgré les difficultés de reproductibilité qui ont été évoquées, les résultats obtenus dans cette section sont cohérents avec nos études phénoménologiques et théoriques. La température et le débit d'aspiration d'air s'avèrent être des paramètres complémentaires. L'augmentation de la température accroît la vitesse de déplacement de la ligne de contact, mais cela ne pourrait être possible sans l'aide de l'aspiration d'air qui chasse de la cellule l'air saturé en vapeur d'eau (section V.2.1.2). Enfin, l'aspiration d'air permet de réguler l'angle de contact (entre 25 et 37°), de manière à ce que celui-ci ne soit pas trop faible et puisse donner une orientation à la force de capillarité nette qui soit propice à l'assemblage des colloïdes à la ligne de contact (cf. section V.1.3).

V.2.3 COMPORTEMENT DES COLLOÏDES

V.2.3.1 LA CONVECTION DES COLLOÏDES

Il a été observé que la température et le flux d'aspiration induisent des phénomènes de convection des colloïdes en suspension. Afin de mettre en évidence le rapport entre ces deux paramètres et les effets convectifs, nous avons réalisé une étude phénoménologique. Pour cette étude, la cellule décrite dans la section IV.1.1 fut montée sur un substrat de silicium recouvert d'une couche de PMMA de 150 nm de diamètre. La cellule a été partiellement remplie avec une suspension aqueuse de colloïdes de polystyrène de 1 μm de diamètre. Ces colloïdes ont été choisis en raison de leur grande taille qui permet aisément l'observation du mouvement colloïdal même avec l'objectif de plus faible grossissement (2.5 \times).

V.2.3.1.1 EFFET DE LA TEMPERATURE

A température ambiante et lorsqu'aucun flux d'aspiration n'est imposé, les colloïdes dans la suspension colloïdale ne montrent aucun autre mouvement que le mouvement Brownien. Lorsque la température du substrat est lentement augmentée au dessus de la température ambiante, un gradient de température s'installe dans la suspension colloïdale confinée entre la lamelle de verre et le substrat. En effet, le liquide situé en bas de la cellule est à la température imposée par le Peltier et le liquide situé dans la partie supérieure de la cellule est à la température de la lamelle de verre (T_{amb}). Dès que la température est augmentée, un faible flux de convection provenant d'instabilités de Rayleigh-Bénard (cf. section II.5.1.1) devient perceptible. Plus la différence de température entre le substrat et la lamelle de verre (ΔT) est grande, plus forte est la convection des colloïdes. Ce flux entraîne les colloïdes vers le haut de la cellule, ce qui représente un problème pour l'assemblage par forces de capillarité. Heureusement, la diffusion thermique au sein de la suspension colloïdale surpasse rapidement l'advection et les colloïdes retrouvent lentement leur mouvement Brownien. Les mêmes observations ont été effectuées pour des différences de température allant de 10°C jusqu'à 30°C. A partir du graphique de la Figure II.28 (cf. section II.5.1.2) on peut estimer la valeur critique de la différence de température (ΔT_c) à partir de laquelle les instabilités de Rayleigh-Bénard se manifestent de manière stable ($Ra \geq Ra_c$). Pour une épaisseur d'eau d'1 mm (épaisseur de la cellule), la différence de température critique est estimée à 85°C. Les différences de température mises en jeu dans le cadre de notre étude et dans le cadre de l'assemblage par forces de capillarité assisté par convection forcée ($0 < \Delta T < 25^\circ\text{C}$) étant bien plus faibles que ΔT_c , il est normal que les instabilités de Rayleigh-Bénard ne soient observées que faiblement et de manière transitoire.

D'autre part, on pourrait s'attendre à ce que l'augmentation de la température du substrat crée un gradient de tension superficielle sur la surface libre de la suspension colloïdale (le front d'évaporation). Ceci aurait pour effet d'induire un effet Marangoni qui serait antagoniste à l'entraînement des colloïdes vers la ligne de contact substrat/solvant/air, comme cela a été décrit dans la section II.5.2.1. Fort heureusement, expérimentalement, nous n'observons pas un tel phénomène car la diffusion thermique met rapidement un terme aux gradients de température dans la suspension colloïdale et le long du front d'évaporation également.

V.2.3.1.2 EFFET DE L'ASPIRATION D'AIR

A température ambiante et en présence d'un flux d'aspiration d'air, on assiste à la formation de motifs de convection aussi bien sur la partie de la suspension colloïdale qui est confinée entre le substrat et la lamelle de verre (Figure V.13d-e), que sur le front d'évaporation (Figure V.13c). Contrairement au phénomène convectif induit par l'effet de la température, la convection s'avère être persistante à condition qu'un flux d'aspiration soit appliqué. Nous pensons que la convection des colloïdes induite par le flux d'aspiration est liée à deux effets conjoints : Un flux de convection induit par évaporation (section II.5.2.2) et un effet Marangoni induit par refroidissement par évaporation (section II.5.2.3).

Nous venons de voir que l'aspiration d'air permet d'évacuer de la cellule microfluidique l'air chargé en vapeur d'eau, en incitant ainsi l'évaporation. L'évaporation sera encore plus importante aux endroits où il sera plus facile d'arracher des molécules d'eau à la phase liquide. La ligne de contact substrat/solvant/air représente un endroit facilement évaporable pour diverses raisons : Premièrement, l'épaisseur de liquide est plus faible à cet endroit et les molécules d'eau et leurs interactions sont moins nombreuses. De plus, lorsque la température du substrat est légèrement augmentée, la couche de molécules d'eau située directement contre le substrat puise directement la chaleur de celui-ci pour s'évaporer. Comme le flux d'évaporation devient plus important à la ligne de contact, un flux de convection naît dans la suspension colloïdale afin de compenser la perte de liquide à la ligne de contact.

L'accentuation de l'évaporation à la ligne de contact a pour effet de refroidir très localement et en continu le front d'évaporation à cet endroit (Figure V.13a-b). La portion de liquide qui est davantage refroidie verra sa tension superficielle augmentée. Un effet Marangoni entraîne alors le liquide de plus faible tension superficielle vers la ligne de contact (où la tension superficielle est supérieure) en emmenant avec lui les colloïdes. La valeur critique de la différence de température nécessaire pour produire un effet Marangoni durable dans la cellule microfluidique est estimée de manière théorique à 0.06°C (cf. Figure II.28). Il suffit donc d'une variation de température de seulement 0.06°C entre la température ambiante et la température de la ligne de contact pour qu'un phénomène de convection apparaisse. Plus le débit du flux d'aspiration est fort, plus l'évaporation est rapide est plus le flux de convection des colloïdes est grand.

La Figure V.13a-b schématise le genre de motifs de convection typiques que nous avons observés dans la suspension colloïdale. Notons qu'un axe de symétrie de ces motifs est défini par la position de l'aiguille d'aspiration. Par ailleurs, la position de la pointe de l'aiguille dans la cellule microfluidique a pour effet de déplacer les motifs de convection.

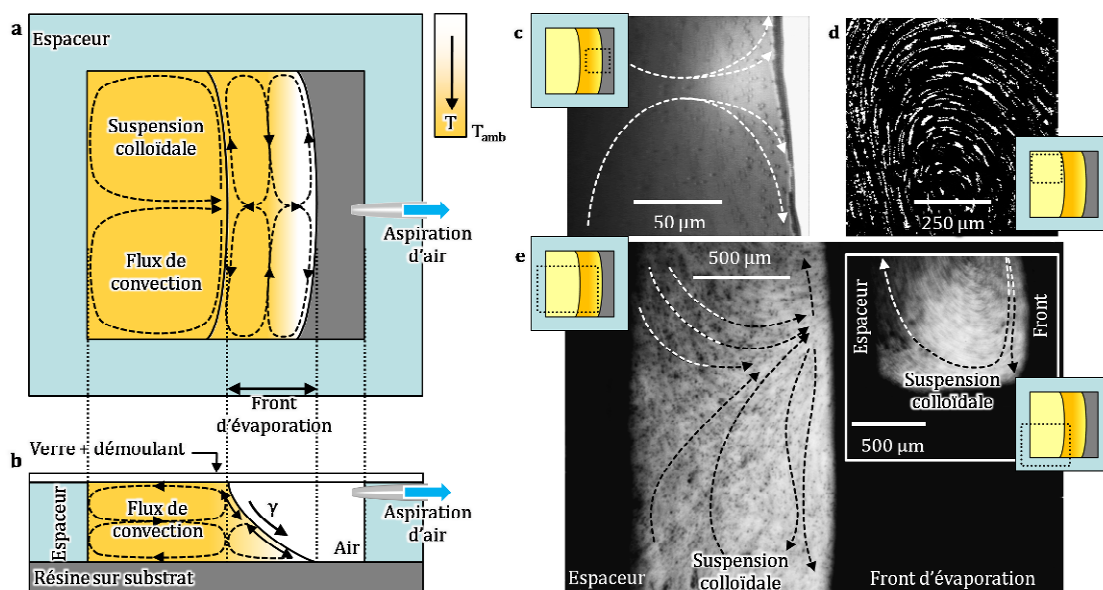


Figure V.13 - Effet de l'aspiration d'air sur le flux de convection de la suspension colloïdale. (a et b) Schémas de la cellule microfluidique en vue du dessus (a) et vue latérale (b) montrant le refroidissement par évaporation de la ligne de contact et des motifs de convection typiques²³. (c-e) Images de microscopie optique de la convection dans une suspension aqueuse de particules de polystyrène d' $1\ \mu\text{m}$ de diamètre. La cellule microfluidique est vue par le haut et les petits schémas montrent la section de la cellule où les images ont été prises. (c) Un flux de convection crée par un débit d'aspiration d'air de $300\ \text{mL}/\text{min}$ emmène les particules vers la ligne de contact ($T_{\text{amb}} = 22^\circ\text{C}$). (d) Image obtenue à partir de la superposition de 10 images séquentielles d'un film (15 images/s) de convection binarisé ($Q = 100\ \text{mL}/\text{min}$, $T_{\text{amb}} = 22^\circ\text{C}$). (e) Lignes de convection dans la partie supérieure de la suspension colloïdale. Le front d'évaporation et l'espaceur apparaissent en noir sur ces images. Le débit d'aspiration est de $480\ \text{mL}/\text{min}$ et la température du substrat est de 35°C et 22°C (encadré).

Nous avons nettement observé un effet du débit d'aspiration d'air sur la vitesse de convection des particules. Cependant, il est difficile d'estimer la vitesse des particules car elle semble varier considérablement selon la région de la cellule où elle est mesurée. La Figure V.13d montre la superposition de dix images consécutives prises à 66 ms d'écart. Cette image montre la convection des colloïdes dans une portion de la suspension colloïdale confinée entre le substrat et la lamelle de verre. La superposition des images révèle les trajectoires des colloïdes. Il est également possible d'estimer la vitesse des particules, cependant nous observons que les traînées n'ont pas toutes la même longueur. En particulier les traînées situées dans le virage semblent être plus longues. Ceci indique que la vitesse des colloïdes n'est pas constante. Toutefois, en mesurant l'une des traînées les plus longues ($\sim 100 \mu\text{m}$) nous estimons que la vitesse des particules atteint $\sim 150 \mu\text{m/s}$ avec un flux d'aspiration d'air de 100 mL/min, ce qui représente une force hydrodynamique d'entraînement de l'ordre de 10^{-12} N soit une force supérieure d'un facteur 10^4 à la force Brownienne nécessaire pour déplacer la particule de la même distance.

V.2.3.2 VITESSE CRITIQUE DE CONVECTION DES COLLOÏDES ET DEBIT D'ASPIRATION D'AIR CRITIQUE

En comparant la force hydrodynamique d'entraînement (relation V.1) et la force du mouvement Brownien nécessaire à déplacer un colloïde d'une distance égale à son diamètre (équation I.5) on peut déterminer une relation théorique simple reliant la vitesse critique des particules nécessaire à vaincre le mouvement Brownien (v_c) au diamètre des colloïdes (D). Cette relation est la suivante :

$$v_c = \frac{k_B T}{3\pi\mu D^2} \quad \text{V.8}$$

On remarque que plus le diamètre des colloïdes est petit, plus la vitesse critique des particules est grande. Ainsi, on détermine que pour vaincre le mouvement Brownien d'une particule de 100 nm de diamètre, sa vitesse doit être au minimum de 50 $\mu\text{m/s}$, tandis que pour un colloïde d'1 nm de diamètre la vitesse critique est de 50 cm/s. A une telle vitesse, le nombre de Reynolds ($Re = \rho v L / \mu$, avec ρ la masse volumique du milieu de dispersion, μ sa viscosité dynamique et L une longueur caractéristique) est supérieur à 3000, si l'on considère que la longueur caractéristique est la largeur de la cellule microfluidique ($L = 6$ mm). Un nombre de Reynolds aussi élevé indique que les forces inertielles sont prépondérantes sur les forces de freinage visqueux, en d'autres termes la convection est turbulente. Cependant, pour des tailles de colloïdes aussi petites, les forces de Van der Waals sont très importantes (cf. section I.1.3.5) et les particules se regroupent généralement en amas ce qui diminue la vitesse critique, puisque le diamètre à prendre en compte dans la relation V.8 devient celui des amas de particules. Afin de garantir un nombre de Reynolds inférieur à 2000 (régime de convection laminaire permettant de contrôler le mouvement individuel des colloïdes) dans la cellule microfluidique ($L = 6$ mm), la vitesse maximale des particules doit être de 30 cm/s. En considérant cette vitesse dans la relation V.8, on peut définir la taille de particule limite théorique en dessous de laquelle la technique d'assemblage ne permet plus de contrôler le mouvement convectif d'un colloïde unique. Cette taille critique est de 1.3 nm.

Les débits d'aspiration critiques (Q_c) approximatifs nécessaires à atteindre la vitesse critique de convection des particules ont été déterminés expérimentalement pour des particules d'or de 50, 100, 150 et 200 nm de diamètre. A cet effet, pour chacune des tailles de particules que nous venons de citer, nous avons progressivement augmenté le débit d'aspiration d'air dans la cellule jusqu'à ce que la convection devienne perceptible au microscope optique. La Figure V.14 compare la vitesse critique théorique des particules et le débit d'aspiration critique expérimental en fonction du diamètre des particules. Nous pouvons remarquer que le débit d'aspiration critique semble augmenter linéairement avec le diamètre des particules. La régression linéaire de cette courbe donne la relation :

$$Q_c = a + bD \quad \text{V.9}$$

Où D est en nm et Q_c est donné en mL/min. L'ordonnée à l'origine (a) est égale à 15 ± 12 mL/min et la pente (b) est de 0.64 ± 0.09 . Le coefficient de régression linéaire est de 0.94906. D'après cette relation, on estime que pour assembler un colloïde d'1.3 nm (taille limite inférieure des colloïdes dans le régime de convection laminaire), un débit d'aspiration d'air d'environ 16 ± 12 mL/min est nécessaire. La pompe à air peut travailler avec un débit d'air minimum de 8 mL/min, en revanche le débit maximum qu'elle peut atteindre est de 480 mL/min (cf. section IV.1.3.1). Pour ce débit maximal, on peut estimer théoriquement la taille maximale de colloïdes dont on peut contrôler le mouvement convectif. Cette taille est de 730 ± 80 nm. Cependant, dans la pratique, nous avons observé que la technique d'assemblage par forces de capillarité assistée par convection forcée permet de contrôler la convection de colloïdes de diamètres aussi grands qu'1 μm avec un débit d'aspiration d'air aussi faible que 100 mL/min (cf. Figure V.13d). Cette incohérence entre l'expérience et la théorie peut s'expliquer par le fait qu'à partir d'une certaine taille de colloïdes la force de gravité n'est plus négligeable par rapport au mouvement Brownien et la vitesse critique des particules devient la vitesse de sédimentation. Cette dernière est proportionnelle à D^2 et est dépendante de la masse volumique des particules (relations I.14 et V.12). Le diamètre critique à partir duquel la force de gravité surpasse l'agitation thermique est obtenu en comparant les relations de la force de gravité et la force du mouvement Brownien nécessaire à déplacer un colloïde d'une distance égale à son diamètre (relation I.5). On obtient alors l'expression suivante pour le diamètre critique :

$$D_c = \left(\frac{6k_B T}{\pi \rho_p g} \right)^{1/4} \quad \text{V.10}$$

Où ρ_p est la masse volumique des particules. Pour les colloïdes d'or ce diamètre est de 451 nm ($\rho_{Au} = 19300 \text{ kg/m}^3$) et il est de 935 nm pour les sphères de polystyrène ($\rho_{PS} = 1050 \text{ kg/m}^3$).

Pour $D < D_c$, nos expériences suggèrent une relation linéaire entre Q_c et D (Figure V.14 et équation V.9). Dans cette gamme de diamètres, lorsqu'on trace le débit d'aspiration expérimental critique en fonction de la vitesse critique théorique des particules (cf. Figure V.15), ces deux grandeurs semblent être reliées. Nous avons déterminé cette relation de manière empirique en remplaçant D dans l'équation V.8 par son expression dans la relation V.9. Ainsi nous trouvons la relation empirique suivante :

$$Q_c = A + \frac{B}{v_c^{1/2}} \quad \text{V.11}$$

Où A et B sont des constantes empiriques ($A = a = 15 \pm 12$ mL/min et $B = b \left[\frac{k_B T \cdot 10^{24}}{3\pi\mu} \right]^{1/2} = 447 \pm 63$). v_c est en $\mu\text{m/s}$ et Q_c est en mL/min. Notons que

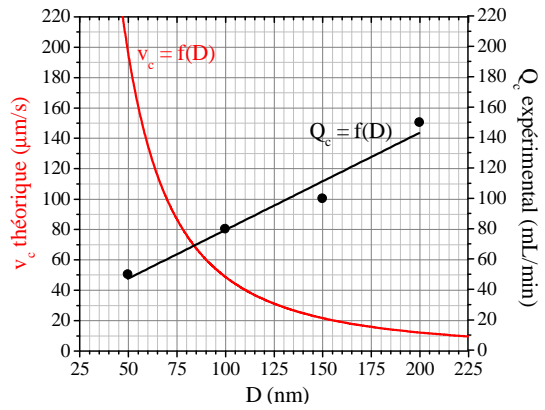


Figure V.14 - Vitesse critique théorique de flux de convection (v_c) et débit critique expérimental de l'aspiration d'air (Q_c) en fonction du diamètre des particules. Une régression linéaire de la courbe $Q_c = f(D)$ a été effectuée et un coefficient de régression linéaire de 0.94906 a été obtenu.

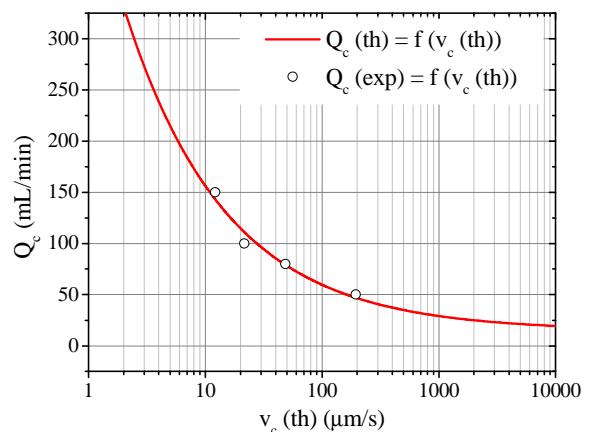


Figure V.15 - Débit d'aspiration critique en fonction de la vitesse critique théorique des particules. Les points expérimentaux ont été déterminés grâce à la Figure V.14. La courbe théorique a été tracée à partir de la relation empirique V.11.

cette expression est indépendante du diamètre des particules. Bien que les points expérimentaux soient peu nombreux, la Figure V.15 montre que ceux-ci semblent être en accord avec cette équation empirique.

Pour des particules de diamètre supérieur à D_c la vitesse critique des particules nécessaire à surpasser la force de gravité s'obtient en comparant la force d'entraînement et la force de gravité. Elle s'exprime de la manière suivante :

$$v_c = \frac{\rho_p g D^2}{18\mu} \quad \text{V.12}$$

D'après cette expression, on remarque que contrairement au comportement observé dans le cas $D < D_c$ où la vitesse critique est proportionnelle à $1/D^2$ (équation V.8), la vitesse critique des particules augmente de manière quadratique avec la taille des particules. La tendance de la courbe $v_c = f(D)$ est alors inversée comme le montre la Figure V.16a.

En supposant que la relation V.11 est valide aussi bien dans le régime $D < D_c$ que dans le régime $D > D_c$, il est envisageable de déterminer une relation théorique reliant le débit d'aspiration critique et le diamètre des particules pour le cas $D > D_c$. En effet, Si on remplace v_c dans la relation empirique V.11 par son expression dans l'équation V.12, on obtient une expression empirique du débit d'aspiration critique en fonction du diamètre pour $D > D_c$:

$$Q_c = A + B \left(\frac{18\mu}{\rho_p g \cdot 10^{-12}} \right)^{1/2} \frac{1}{D} \quad \text{V.13}$$

Dans cette expression D est en nm et Q_c en mL/min. On remarque que dans ce régime Q_c dépend de la masse volumique des particules. La Figure V.16, montre l'évolution de la vitesse critique théorique des particules et du débit critique théorique d'aspiration en fonction du diamètre des particules pour deux matériaux différents (or et polystyrène). L'abscisse du point d'inflexion des différentes courbes correspond à D_c . Nous remarquons que pour $D < D_c$ la vitesse critique théorique des colloïdes diminue avec le diamètre tandis que le flux d'aspiration critique théorique augmente. Pour $D > D_c$, v_c augmente avec l'augmentation de la taille des particules et Q_c diminue. A l'avenir, il serait intéressant et nécessaire d'effectuer des mesures de débit d'aspiration critique plus précises et plus nombreuses afin de vérifier expérimentalement et affiner la tendance des courbes $v_c = f(D)$ et $Q_c = f(D)$. Il serait également très utile de déterminer avec précision la relation entre la vitesse des particules et le débit d'aspiration ($v_p = f(Q)$).

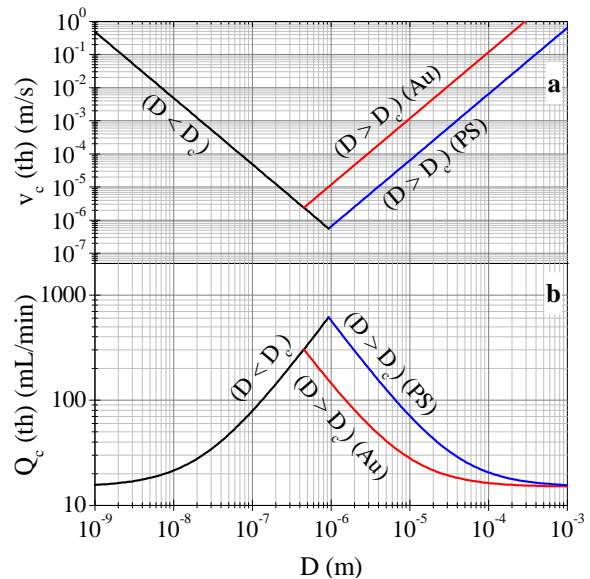


Figure V.16 - Comparaison de l'évolution de la vitesse critique théorique des particules (a) et du débit d'aspiration d'air critique théorique (b) en fonction du diamètre des particules, pour des particules d'or et des particules de polystyrène (PS). Le diamètre critique (D_c) correspond à l'abscisse du point d'inflexion des courbes.

V.2.3.3 L'ACCUMULATION DES COLLOÏDES A LA LIGNE DE CONTACT

Lorsqu'aucun flux d'aspiration d'air n'est appliqué et que la température du substrat est maintenue à température ambiante, nous observons une concentration assez importante de colloïdes à la ligne de contact par rapport à la concentration observée ailleurs dans la suspension colloïdale (Figure V.17a). Si les colloïdes sont nombreux à cet endroit, c'est parce que l'évaporation naturelle du solvant crée un flux de convection suffisamment important pour emmener les colloïdes vers la ligne de contact. C'est sur ce phénomène naturel que se basent les techniques classiques d'assemblage par évaporation (cf. sections I.2.1.1.2 et I.3.2.1). Cependant, nous pouvons observer que les particules à la ligne de contact maintiennent un mouvement Brownien. En effet, la Figure V.17a montre que malgré la faible proximité entre les colloïdes (de l'ordre du diamètre des particules), les colloïdes ne se touchent pas entre eux. Cette proximité contraint tout de même le mouvement Brownien qui se voit atténué. L'agitation des particules est capable d'inhiber l'immersion partielle des colloïdes et d'empêcher les forces de capillarité d'assembler les colloïdes. En revanche, lorsque la température du substrat est augmentée et qu'un flux d'aspiration d'air est appliqué, il est notable que les colloïdes sont entraînés de manière plus efficace vers la ligne de contact par la convection forcée du solvant. En conséquence, le mouvement Brownien disparaît entièrement et les colloïdes se concentrent de manière compacte contre la ligne de contact (Figure V.17b). La Figure V.17 montre l'exemple d'une suspension de microsphères de polystyrène d'1 μm de diamètre. Ce genre de comportement a systématiquement été observé sur tous les colloïdes dont nous disposons, tous matériaux (or et polystyrène) et toutes tailles (de 50 nm à 1 μm de diamètre) confondus.

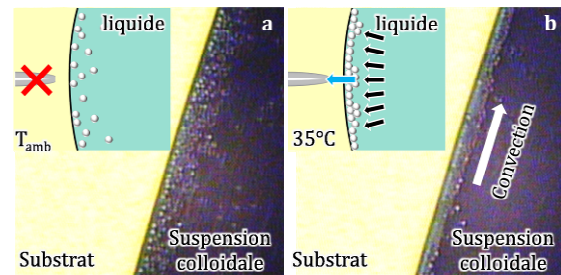


Figure V.17 – Images de microscopie optique de la ligne de contact d'une suspension aqueuse de sphères de polystyrène de 1 μm de diamètre. (a) En l'absence d'aspiration, les colloïdes sont proches de la ligne de contact mais ne sont pas organisés. (b) Avec un flux d'aspiration d'un débit de 480 mL/min et une température du substrat de 35°C , les colloïdes s'organisent à la ligne de contact, poussés par la convection. ²³

Afin de comprendre le mécanisme de l'accumulation des colloïdes à la ligne de contact pendant l'évaporation contrôlée d'une suspension colloïdale, nous avons étudié l'évaporation d'une goutte de suspension aqueuse de microsphères de polystyrène d'1 μm de diamètre. Ces colloïdes ont été choisis en raison de leur grande taille qui facilite le comptage. Afin de pouvoir corrélérer l'accumulation des colloïdes avec le déplacement de la ligne de contact et l'angle de contact, nous avons eu recours au dispositif et au protocole employés pour l'étude de l'évaporation de gouttes en milieu contrôlé (section IV.3.2). Ainsi, nous avons effectué des mesures du diamètre et de l'angle de contact de la goutte en vue latérale parallèlement à des mesures de la concentration de colloïdes à la ligne de contact. L'évaporation a été effectuée à 25°C et avec un débit d'aspiration d'air de 100 mL/min. Pour déterminer l'évolution du nombre de colloïdes à la ligne de contact, celle-ci a été suivie tout au long de l'évaporation de la goutte avec l'objectif $50\times$ (Figure V.18). Les images ont été prises en champ sombre afin d'augmenter le contraste entre les colloïdes de polystyrène et le solvant et ainsi faciliter l'étape d'analyse des images. Ensuite, un programme labview a été développé pour estimer la concentration de colloïdes sur une portion de la ligne de contact de 31 μm en longueur (cf. Figure V.18). Pour ce faire, les images sont binarisées afin de sélectionner les colloïdes. Puis, la ligne de contact est divisée en sections de largeur égale au diamètre d'un colloïde. Dans chaque section la hauteur des amas de colloïdes est mesurée. C'est le rapport hauteur de l'amas sur le diamètre d'un colloïde qui permet d'estimer le nombre de rangées de colloïdes. Ensuite le nombre de rangées maximal mesuré pour chaque image est retenu. Une autre mesure est celle du taux de remplissage de la ligne de contact. Il s'agit du rapport entre le nombre de colloïdes total comptés sur une image et le nombre de « places » (sections d'une largeur égale au diamètre des colloïdes) disponibles à la ligne de contact. Lorsque le taux de remplissage est supérieur à 100%, cela veut dire qu'il y a plus d'une rangée de colloïdes à la ligne de contact et que la première rangée occupe entièrement la portion de ligne de contact étudiée.

La Figure V.18 montre une séquence d'images typiques de la ligne de contact et de l'augmentation de la concentration de colloïdes au cours du temps. Les courbes de cette figure dévoilent que dans une grande partie du régime d'évaporation à surface de contact constant aucun colloïde n'est observé sur la ligne de contact. On remarque que peu de temps avant le décrochage de la ligne de contact, des colloïdes sont détectés. Au cours du régime d'évaporation à angle de contact constant, le taux de remplissage de la ligne de contact se maintient autour de 100%. Dans le régime d'évaporation mixte, le nombre de rangées de colloïdes ainsi que le taux de remplissage de la ligne de contact augmentent rapidement et de manière incontrôlée, entraînant l'ancrage final de la ligne de contact. Cette expérience montre encore une fois que le régime d'évaporation à angle de contact constant et le plus approprié pour contrôler l'assemblage par forces de capillarité.

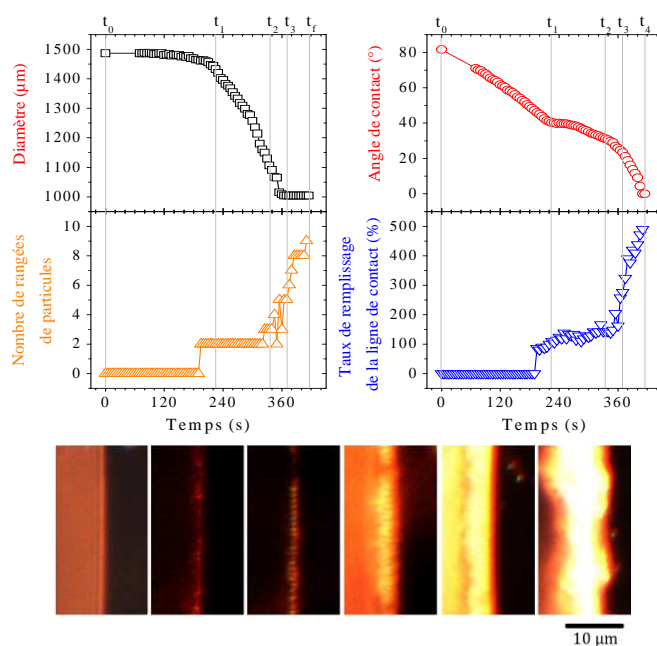


Figure V.18 – Comparaison de l'évolution du nombre de couches de particules à la ligne de contact et du taux de remplissage de celle-ci avec l'évolution du diamètre de contact de la goutte et de son angle de contact au cours de l'évaporation contrôlée d'une goutte de suspension aqueuse de sphères de polystyrène d'1 μm de diamètre ($T = 25^\circ\text{C}$, $Q = 100\text{mL/min}$). Les photographies en champ sombre (objectif 50 \times) montrent le suivi chronologique (de gauche à droite) d'une portion de la ligne de contact au cours de l'évaporation de la goutte (la ligne de contact se déplace vers la gauche).

V.3 ÉTUDE DE L'ASSEMBLAGE DIRIGÉ

La suite de ce chapitre est consacrée à proprement parler à l'étude de l'assemblage par forces de capillarité dirigé dans des motifs topographiques. Les différentes étapes de l'assemblage seront décrites, et l'adaptation des motifs sera évoquée. Finalement divers assemblages réalisés seront présentés.

V.3.1 ÉTAPES DE L'ASSEMBLAGE PAR FORCES DE CAPILLARITE ASSISTÉ PAR CONVECTION FORCÉE

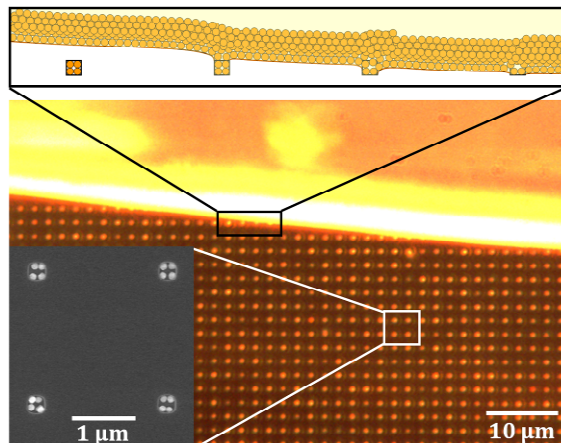
Ces étapes ont déjà été évoquées dans les sections et chapitres précédents. Dans cette section, le rôle de chacune d'elles sur l'assemblage dirigé sera expliqué.

V.3.1.1 LE DECROCHAGE DE LA LIGNE DE CONTACT

Le décrochage de la ligne de contact est une condition absolument nécessaire au fonctionnement de l'assemblage par forces de capillarité dirigé. Comme nous l'avons vu dans la section V.2.2.2, le décrochage peut être forcé par l'effet de l'aspiration de l'air dans la cellule microfluidique. Cette étape est généralement brusque. En effet, nos études sur l'évolution du déplacement de la ligne de contact dans le régime d'évaporation à angle de contact constant montrent un saut de vitesse juste après le décrochage de la ligne de contact. C'est en partie pour cette raison que lors du remplissage de la cellule et du positionnement du front d'évaporation (section IV.2.2.2), la ligne de contact de la suspension colloïdale est volontairement initialement placée à une distance de la puce de motifs d'environ 500 μm à 1.5 mm. De cette manière, la vitesse de la ligne de contact est stabilisée lorsqu'elle balaye la surface des motifs. Afin de réduire la vitesse de la ligne de contact juste après le décrochage et ainsi contrôler son déplacement, cette

étape est effectuée à une température inférieure de 10°C à la température employée pour l'assemblage (qui est typiquement de 35°C à 45°C).

Le décrochage de la ligne de contact doit également être effectué dans des conditions d'aspiration d'air plus « douces » que celles employées pour l'assemblage. En effet, si le débit d'aspiration critique est directement employé avant le décrochage de la ligne de contact, la concentration en colloïdes sera trop importante au moment où les motifs seront balayés. Or, comme nous l'avons vu dans la section V.2.3.3 (Figure V.18), lorsque les colloïdes sont trop nombreux à la ligne de contact, celle-ci est plus vulnérable au phénomène d'ancrage sur les irrégularités du substrat ou des parois de l'espaceur. Dans le meilleur des cas, la ligne de contact décroche mais des « traînées » de colloïdes prennent forme tout au long du déplacement de la ligne de contact (cf. section V.3.2.4.1). Dans le pire des cas, un « collier » épais de colloïdes peut se former le long de la ligne de contact et empêcher définitivement le décrochage. Il est donc important d'ajuster le débit d'aspiration d'air de manière à inciter le décrochage de la ligne de contact sans créer un flux de convection trop important. Pour cela, nous appliquons un débit d'aspiration d'air inférieur au débit d'aspiration critique (section V.2.3.2). Ainsi, pour inciter le décrochage de suspensions aqueuses des colloïdes d'or de 50, 100, 150 et 200 nm de diamètre, nous choisissons en général des débits d'aspiration de 20, 30, 50 et 50 mL/min respectivement.



V.3.1.2 L'ACCUMULATION DE COLLOÏDES AU FRONT D'EVAPORATION

Une fois que la ligne de contact se déplace à vitesse stabilisée, la température et le débit d'aspiration sont ajustés aux valeurs optimales pour l'assemblage. Le second objectif de l'éloignement initial de la ligne de contact par rapport aux motifs est de laisser le temps aux colloïdes de s'accumuler de manière satisfaisante contre la ligne de contact. Dans des conditions idéales, il faut que le taux de remplissage de la ligne de contact soit au minimum de 100 % afin d'assurer un taux de remplissage des motifs élevé. Plus le taux de remplissage de la ligne de contact est grand, plus le taux de remplissage des motifs sera élevé. En effet, les colloïdes qui sont déposés dans les motifs sont automatiquement remplacés par les colloïdes de la rangée suivante, sans créer des zones exemptes de particules à la ligne de contact (Figure V.19). Cependant, comme nous venons de le voir, une concentration de colloïdes trop importante peut avoir un effet nocif sur le déplacement de la ligne de contact, c'est pourquoi les débits d'aspiration qui sont choisis pour l'assemblage ne doivent pas être beaucoup plus forts que les débits critiques déterminés expérimentalement (section V.2.3.2).

Figure V.19 - Image de microscopie optique en champ sombre de l'assemblage de colloïdes d'or de 100 nm de diamètre dans des motifs carrés de 290 nm x 290 nm (160 mL/min, 35°C). On observe une forte concentration de colloïdes à la ligne de contact. Le taux de remplissage des motifs est de 100 % sur un réseau constitué de 100x100 motifs. L'encadré montre une photo de microscopie électronique à balayage des assemblages obtenus. ²³

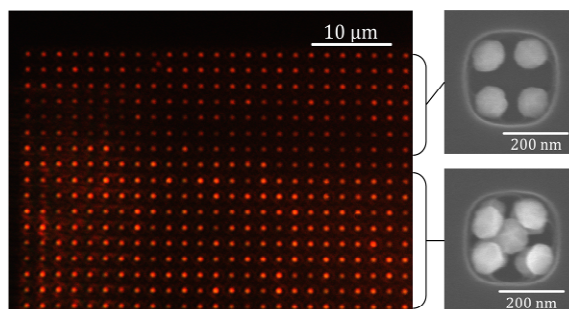


Figure V.20 - Image de microscopie optique en champ sombre de l'assemblage de colloïdes de 100 nm de diamètre dans des motifs carrés de 240 nm x 240 nm et environ 300 nm de profondeur. Les motifs du bas ont été assemblés (points plus brillants) à 35°C et un débit d'aspiration d'air de 160 mL/min. Pour les motifs supérieurs l'aspiration a été arrêtée. On observe que les motifs supérieurs sont moins brillants. Les images de microscopie électronique à balayage (droite) montrent que ces derniers ne présentent qu'une seule couche de colloïdes au lieu de trois comme cela aurait été le cas avec le flux d'aspiration en marche.

La Figure V.20 illustre l'importance du flux d'aspiration d'air et de l'accumulation des colloïdes à la ligne de contact ainsi produite sur l'assemblage. Dans cette expérience, l'aspiration d'air a été coupée pendant l'assemblage d'un réseau de motifs. Aussitôt que l'aspiration est arrêtée, l'accumulation de colloïdes à la ligne de contact se transforme en un « nuage » de colloïdes, ce qui témoigne du retour du mouvement Brownien. Sur la Figure V.20, nous pouvons observer que les motifs de la zone qui a été balayée par la ligne de contact avec le flux d'aspiration éteint sont moins brillants que ceux assemblés avec le flux d'aspiration en route. Des images de microscopie électronique à balayage montrent que les motifs assemblés avec l'aspiration d'air contiennent plus de colloïdes que ceux assemblés juste après l'arrêt de l'aspiration. Lorsqu'on continue l'assemblage sans l'aspiration, le remplissage devient de plus en plus médiocre.

V.3.1.3 L'ASSEMBLAGE DES COLLOÏDES DANS LES MOTIFS

Lorsque la ligne de contact balaye un motif, celle-ci est retenue par les bords des motifs. Un ménisque est ainsi créé. Plus les motifs sont larges, plus la ligne de contact est déformée. Le ménisque représente une zone vulnérable à l'évaporation induite par l'aspiration d'air car l'épaisseur de liquide est faible à cet endroit. En particulier, si le motif présente des coins, ce sont ces endroits qui favoriseront l'évaporation. Ainsi, lorsque les motifs sont suffisamment grands pour être observés, on assiste à la formation d'un fort flux de convection qui aspire les colloïdes à l'intérieur des motifs (Figure V.21). Une fois les colloïdes situés contre les parois des motifs, les forces de capillarité d'immersion se chargent de maintenir les colloïdes à l'intérieur. Lorsque la ligne de contact décroche brusquement des bords du motif, les colloïdes qui n'ont pas pu être immobilisés par les forces de capillarité sont aspirés en dehors du motif. Ce phénomène est particulièrement observé dans le cas de motifs de grande taille ($> 1 \mu\text{m}$) qui déforment de manière conséquente la ligne de contact. De ce fait, l'assemblage dans ce genre de motifs est délicat car il faut laisser le temps à la convection des colloïdes et aux forces de capillarité de positionner solidement les colloïdes avant que la ligne de contact ne décroche du motif.

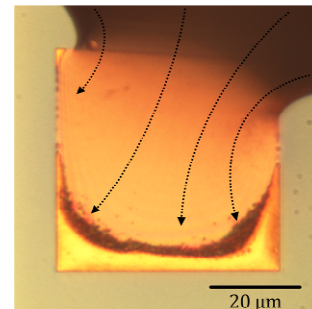


Figure V.21 - Photographie de microscopie optique montrant la déformation de la ligne de contact par un motif carré de $50 \mu\text{m}$ de côté et d'une profondeur de 150 nm . Les colloïdes d'or de 100 nm de diamètre sont entraînés vers les coins du carré. $T = 35^\circ$, $Q = 200 \text{ mL/min}$.

V.3.2 ADAPTATION DES MOTIFS

La conception de la puce de motifs demande une réflexion quant à la disposition des motifs, leurs dimensions, leur profondeur et leur orientation. Dans cette section nous expliquerons pourquoi le choix des motifs est primordial.

V.3.2.1 CHOIX DES DIMENSIONS DES MOTIFS

La taille des motifs détermine le nombre de colloïdes qui y seront assemblés et leur disposition. Un contrôle précis de la taille des colloïdes mène à des assemblages de géométrie contrôlée. A titre d'exemple, partons d'un cas géométriquement simple, celui du positionnement d'un colloïde unique d'un diamètre D dans un motif carré de côté a . La condition principale pour le positionnement d'un colloïde est $a \geq D$. En effet, il est évident qu'un colloïde ne puisse rentrer dans un trou carré que si son côté est de taille supérieure ou égale au diamètre du colloïde. En

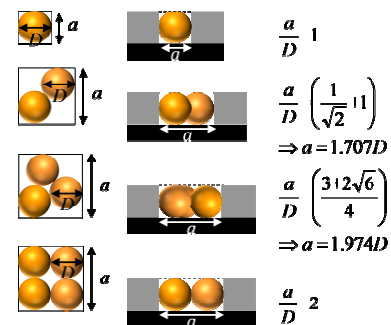


Figure V.22 - Schémas des quatre premiers agencements compacts possibles de colloïdes sphériques de diamètre D dans une cavité carrée de côté a .

pratique, dû à la dispersion en taille des colloïdes ($CV = 8\%$ dans le cas des colloïdes d'or, cf. section I.1.1.1), les motifs sont intentionnellement élargis afin de faciliter l'assemblage. Bien entendu, l'élargissement est effectué dans la mesure où le motif ne permette pas le positionnement de colloïdes additionnels. La Figure V.22 montre les quatre premiers agencements compacts de colloïdes possibles dans un trou carré et décrit la relation entre la taille du motif et le diamètre du colloïde pour chacun de ces cas.

Les motifs topographiques permettent non seulement de localiser des colloïdes à un endroit précis sur un substrat mais, lorsque leurs dimensions sont contrôlées, peuvent permettre de définir un positionnement particulier au sein même des motifs. En effet, lorsqu'un solvant s'évapore au sein d'un motif présentant des coins, le solvant se déplace en direction des coins car la présence de trois parois permet de réduire la surface de liquide et ainsi minimiser l'énergie de surface. Lorsque l'énergie de surface des parois des motifs le permet (les parois doivent être hydrophiles), les forces de capillarité d'immersion attractives exercées par les parois des motifs sur les colloïdes peuvent surpasser les forces de capillarité attractives entre les colloïdes. Ceci est dû au fait que la surface de contact entre le liquide et les parois des motifs est plus grande que la surface de contact entre le liquide et les colloïdes. Ainsi, lorsque le solvant se rétracte, les colloïdes sont séparés entre eux et dirigés vers les coins des motifs ³³ (Figure V.23 et Figure V.20). En contrôlant soigneusement la taille des motifs, il est donc possible de contrôler l'espacement entre plusieurs colloïdes.

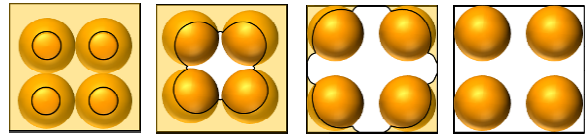


Figure V.23 - Schéma de la séparation par forces de capillarité des colloïdes à l'intérieur d'un motif. (cf. Figure V.20)

V.3.2.2 CHOIX DE LA PROFONDEUR DES MOTIFS

La profondeur des motifs est un paramètre géométrique primordial puisqu'elle est responsable du confinement physique des colloïdes. C'est l'épaisseur de résine qui détermine la profondeur des motifs (cf. section IV.1.1.1.2). Si la profondeur des motifs est inférieure au diamètre des colloïdes, en principe ceux-ci ne sont pas maintenus dans les motifs (Figure V.24a). En effet, lorsque la ligne de contact décroche brusquement du motif auquel elle est retenue, les colloïdes qui ne peuvent pas être physiquement retenus dans les motifs sont aspirés en dehors. Pour obtenir des objets bidimensionnels, la profondeur des motifs doit être de l'ordre du diamètre des colloïdes (Figure V.24b). En augmentant la profondeur des motifs, des objets tridimensionnels peuvent être obtenus (Figure V.24d et Figure V.20). C'est la profondeur des motifs qui détermine le nombre de couches de colloïdes qui seront superposées à l'intérieur des motifs. Dans un agencement hexagonal (Figure V.24d), l'épaisseur de résine en fonction du nombre de couches de colloïdes que l'on souhaite obtenir est donnée par l'inégalité suivante :

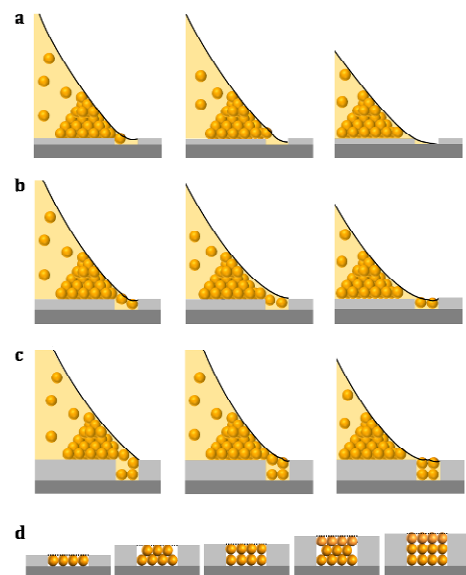


Figure V.24 - Effet de la profondeur des motifs (e) par rapport à la taille des colloïdes. (a) $e < D$: les colloïdes ne sont pas retenus dans les motifs. (b) $e \sim D$: une couche de colloïdes est assemblée. (c) $e \sim 2D$: deux couches de colloïdes sont obtenues. (d) Agencements hexagonaux et cubiques pour 1, 2 et 3 couches de colloïdes.

$$(n-1)\frac{\sqrt{3}}{2} + 1 \leq \frac{e_n}{D} < n\frac{\sqrt{3}}{2} + 1$$

V.3.2.3 CHOIX DE L'ORIENTATION DES MOTIFS PAR RAPPORT AU SENS DE DEPLACEMENT DE LA LIGNE DE CONTACT

L'orientation préférentielle des motifs par rapport à la ligne de contact est déterminée par la déformation de cette dernière lorsqu'elle balaye la surface d'un motif. En effet, au fur et à mesure que la ligne de contact progresse le long des parois des motifs, les colloïdes qui rentrent dans les motifs sont remplacés par le flux de convection que produit la déformation de la ligne de contact. Ce flux de convection attire en particulier les colloïdes qui se trouvent de part et d'autre de la zone déformée (Figure V.25a et c). Ainsi, l'apport de colloïdes est maintenu tant que la ligne de contact est déformée. Comme cela a déjà été expliqué, lorsque la ligne de contact arrive à l'autre extrémité du motif, elle décroche soudainement.

La plupart des motifs présentent des axes d'assemblage préférentiels. L'exemple le plus évident de ce genre de motifs est celui d'un rectangle à grand rapport longueur sur largeur, tel qu'une tranchée. Si une tranchée est positionnée parallèlement par rapport à la ligne de contact, cette dernière est déformée sur une plus grande longueur que si le motif avait été positionné perpendiculairement. Dans cette configuration, la ligne de contact décroche rapidement sans laisser suffisamment de temps pour réunir les colloïdes dans le motif (Figure V.25a). Ainsi, l'assemblage obtenu peut être incomplet (Figure V.25b). Afin de permettre à la force d'entraînement et à la force de capillarité de réunir le plus de colloïdes possible afin de remplir de manière adéquate les motifs, la déformation de la ligne de contact doit être minimisée afin d'éviter un décrochage brusque et précoce. De ce fait, l'orientation perpendiculaire des motifs par rapport à la ligne de contact constitue l'orientation préférentielle (Figure V.25c-d). Dans le cas imaginé dans la Figure V.25e, la ligne de contact se déplace de manière inclinée par rapport à l'axe principal de la tranchée. Dans la pratique, c'est ce type de configuration qui est le plus souvent rencontré. En effet, bien

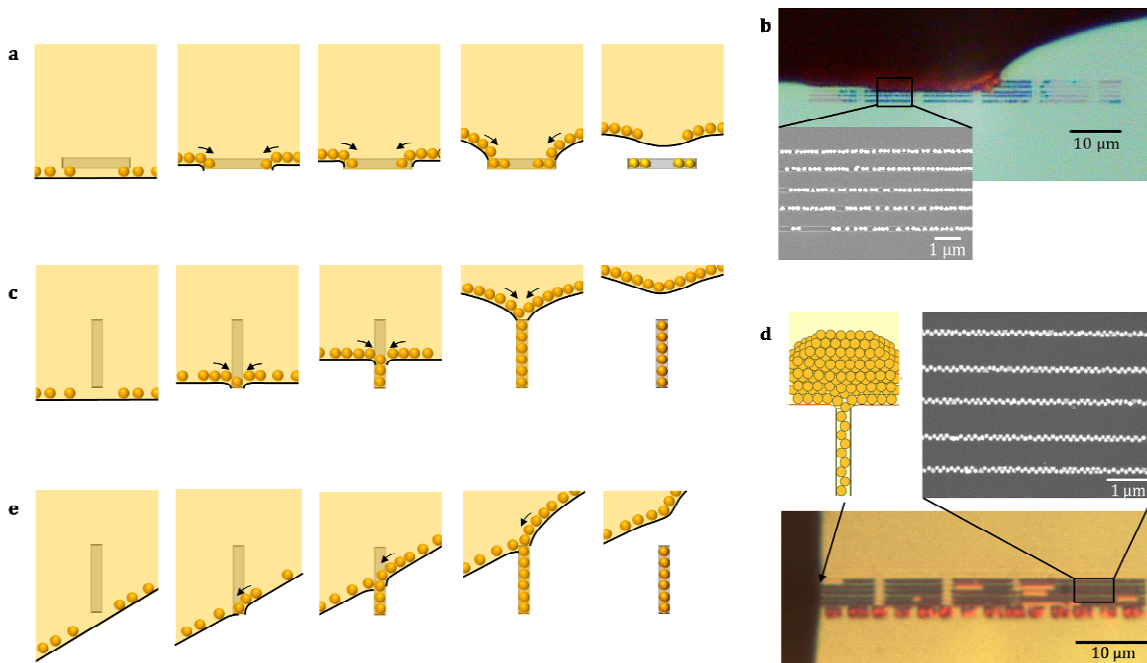


Figure V.25 - Schémas et images de microscopie optique en champ clair et de microscopie électronique à balayage montrant l'effet de l'orientation de la ligne de contact par rapport à un motif rectangulaire. (a et b) Lorsque le motif est parallèle à la ligne de contact, l'assemblage est incomplet (b) Assemblage de colloïdes d'or de 150 nm de diamètre dans des lignes de 150 nm de large (35°C, 200 mL/min). (c et d) Lorsque les colloïdes sont orientés perpendiculairement à la ligne de contact, celle-ci est déformée pendant plus de temps ce qui laisse le temps à l'assemblage. (d) Assemblage de colloïdes d'or de 100 nm de diamètre dans des lignes de 150 nm de large (35°C, 200 mL/min). (e) Lorsque la ligne de contact se déplace en biais, un comportement similaire à (c) est observé.

qu'il soit possible d'orienter le déplacement de la ligne de contact à l'échelle de la suspension colloïdale (section IV.2.2.1), à l'échelle des motifs, l'orientation locale de la ligne de contact peut être modifiée. Ceci peut subvenir suite à l'ancrage transitoire de la ligne de contact dû à un défaut sur le substrat, sur les parois de l'espaceur ou sur un motif de grande taille. Cependant, la tension superficielle du solvant cherchera toujours à minimiser la déformation de sa surface. De ce fait, malgré l'orientation inclinée de la ligne de contact, le balayage du motif s'effectuera de manière similaire au cas où la ligne de contact est perpendiculaire (Figure V.25c-d). Il existe tout de même un inconvénient à l'inclinaison de la ligne de contact ; En effet, la symétrie étant rompue, les colloïdes provenant d'un des deux côtés de la ligne de contact seront préférentiellement entraînés à l'intérieur du motif (Figure V.25e). Ceci peut avoir comme conséquence l'appauvrissement en colloïdes de la portion opposée de la ligne de contact. Si l'accumulation de colloïdes à la ligne de contact ne dispose pas d'assez de temps pour se régénérer, cela peut compromettre le remplissage du motif suivant.

V.3.2.4 LES PHENOMENES NUISIBLES A L'ASSEMBLAGE

La conception d'une puce de motifs, doit tenir compte de repères visuels qui facilitent la localisation des zones contenant des motifs aussi bien pour l'assemblage que pour la caractérisation des assemblages. Ces repères sont fabriqués dans la même étape de lithographie électronique qui définit les réseaux de motifs. La taille de ces motifs doit être suffisamment grande pour permettre une visualisation à l'œil nu. Typiquement des motifs rectangulaires de 50 μm de côté sont reproduits dans ce but. Cependant, le choix de leur position sur la puce doit être judicieux. Un mauvais placement de ces repères par rapport aux réseaux de motifs peut compromettre l'assemblage.

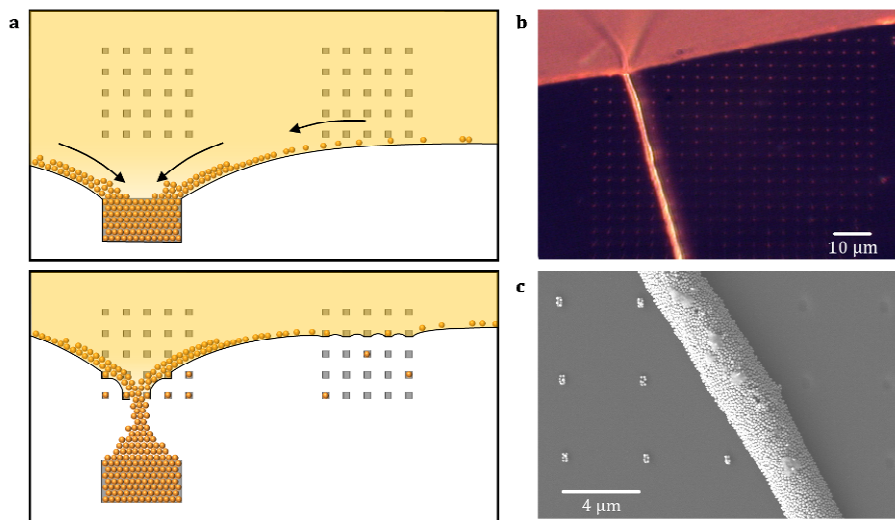


Figure V.26 - (a) Schémas des phénomènes de débordement et de d'appauvrissement de la ligne de contact observés lorsqu'une traînée de colloïdes se forme sur un grand motif. (b) Image de microscopie optique en champ sombre de la formation d'une traînée et de l'appauvrissement en colloïdes qu'elle occasionne sur les motifs à sa droite (45°C, 150 mL/min). (c) Image de microscopie électronique à balayage de la traînée vue en (b). Les cavités à gauche de la traînée sont remplies de colloïdes d'or de 150 nm de diamètre mais pas celles à droite.

V.3.2.4.1 DEBORDEMENT ET FORMATION DE TRAINÉES

La déformation de la ligne de contact par un motif amincit localement le ménisque de solvant, ce qui, comme précédemment expliqué, crée un fort flux de particules vers l'intérieur des motifs. Plus le motif est volumineux, plus la déformation de la ligne de contact est grande et plus le flux de convection est conséquent. Pour des motifs de grande taille ($> 1 \mu\text{m}$), l'apport de colloïdes peut être tellement important, qu'une fois la surface du motif balayée, la ligne de contact - toujours riche en colloïdes - fait déborder l'assemblage au-delà des limites imparties par le motif (Figure V.26a). Si le réseau de motifs à assembler

se trouve juste après le repère, il est possible que le débordement s'étende sur le réseau de motifs. Le débordement peut également constituer un site de nucléation pour la formation de ce que nous appelons les « traînées » de colloïdes. Ces traînées peuvent également naître suite à l'ancrage local de la ligne de contact sur une irrégularité du substrat. La Figure V.27a montre la nucléation de ces traînées. La progression d'une de ces traînées est montrée sur la Figure V.26b.

V.3.2.4.2 APPAUVRISSEMENT DE LA LIGNE DE CONTACT

Un second effet nocif pour l'assemblage accompagne souvent le cas précédent. En effet, lorsque la ligne de contact est fortement déformée, il se produit un phénomène similaire à celui décrit dans la Figure V.25e. Le flux de convection attire les colloïdes d'un des deux côtés de la ligne de contact et perpétue la formation du débordement (ou de la traînée) au détriment de la portion de la ligne de contact située à l'opposé. Cette partie de la ligne de contact est alors appauvrie en colloïdes ce qui diminue considérablement (voire inhibe totalement) le rendement de l'assemblage (Figure V.26a). Effectivement, la Figure V.26b montre que la portion de ligne de contact située à droite de la traînée est dépourvue de colloïdes. Sur la Figure V.26c nous pouvons voir que les motifs situés à droite de la traînée sont vides contrairement à ceux situés à sa gauche.

La formation de traînées témoigne de l'efficacité de l'accumulation des colloïdes à la ligne de contact induite par le flux d'aspiration d'air. En voir se former sur la surface de l'échantillon est donc plutôt bon signe vis-à-vis des conditions d'assemblage. Bien entendu ces formations ne sont les bienvenues que lorsque leur formation se fait loin de la puce de motifs et ne perturbe pas l'assemblage. Il est donc important d'empêcher leur formation sur la surface de la puce. A cet effet, il existe des solutions de prévention et des solutions de réparation. Pour prévenir la formation de traînées, la surface de l'échantillon doit être exempte de poussières et de rayures. D'autre part, la disposition des motifs peut être choisie de manière à limiter l'effet de la présence d'une traînée (cf. section suivante). Un autre moyen de prévenir le phénomène de débordement est de réduire le flux d'aspiration d'air (et donc la concentration de colloïdes à la ligne de contact) juste avant le balayage d'un motif de grande taille par la ligne de contact. Lorsque des traînées se forment malgré tout, il est possible d'arrêter leur progression en coupant momentanément le flux d'aspiration d'air. Aussitôt, le mouvement Brownien des colloïdes prend le dessus à la ligne de contact et la croissance de la traînée est stoppée. Lorsque le flux d'aspiration est remis en route, la ligne de contact se déplace librement et les colloïdes s'accumulent à nouveau contre celle-ci.

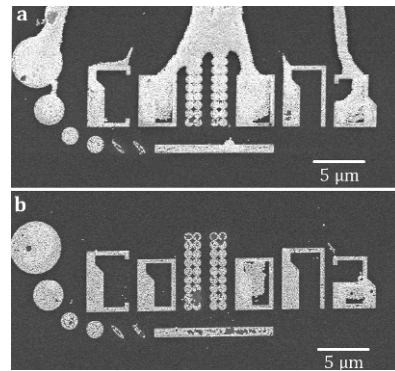


Figure V.27 – Images de microscopie électronique à balayage de l'assemblage de colloïdes d'or de 100 nm de diamètre dans des motifs à grande échelle. (a) Débordement de l'assemblage (35°C, 400 mL/min). (b) Pas de débordement (100mL/min, 35°C).

V.3.2.5 CONCEPTION IDEALE D'UNE PUCE

La conception de la puce doit tenir compte des différentes observations présentées dans les sections précédentes. La Figure V.28 représente le schéma d'une puce idéale. Les repères, habituellement de grands motifs rectangulaires, ont ici été remplacés par des réseaux de $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ constitués de rectangles plus petits. Ainsi, lorsque la ligne de contact balaye ces motifs, sa déformation est moins conséquente. Par ailleurs, la diffusion de la lumière sur ces réseaux augmente leur visibilité à l'œil nu par rapport à un seul motif de grande taille. L'utilisation de repères doit être minimaliste afin de diminuer les nombre de sites de nucléation pour la formation de dépôts de colloïdes. Seulement quatre repères sont nécessaires pour identifier à l'œil nu la position et l'orientation d'une puce sur un échantillon. La disposition de ces repères est montrée sur la Figure V.28. Les trois repères alignés indiquent la partie supérieure de la puce. La partie inférieure est indiquée par un repère unique. La ligne de contact de la suspension colloïdale est orientée de manière à ce que la surface de la puce soit balayée de bas en haut. De cette manière la surface à risque en termes de sites de nucléation pour la formation de traînées est réduite à la surface d'un seul repère. Entre le repère inférieur est les premiers réseaux de colloïdes, une distance supérieure à $50\ \mu\text{m}$ est respectée. Dans l'éventualité de la nucléation de traînées, cette distance constitue un espace où le flux d'aspiration peut être arrêté pour stopper la croissance des traînées. Afin de pouvoir distinguer les réseaux de motifs à assembler, des indications sont marquées avec des lettres d' $1\ \mu\text{m}$ de hauteur. Les descriptifs sont positionnés de manière stratégique au dessus des réseaux de motifs correspondants afin d'empêcher la formation de dépôts sur les motifs à assembler. Les réseaux sont espacés d'une distance comprise entre 10 et $20\ \mu\text{m}$ prévue pour arrêter la croissance d'éventuelles traînées. Si la puce comporte des réseaux de tranchées longues, celles-ci sont positionnées au dessus des autres motifs et sont orientées perpendiculairement à la ligne de contact de manière à minimiser sa déformation. En règle générale, plus les motifs à assembler sont grands, plus il est convenable de les placer en haut de la puce. C'est en respectant les distances et dispositions énoncées ci-dessus que les perturbations de la ligne de contact sont diminuées dans le but d'optimiser l'assemblage.

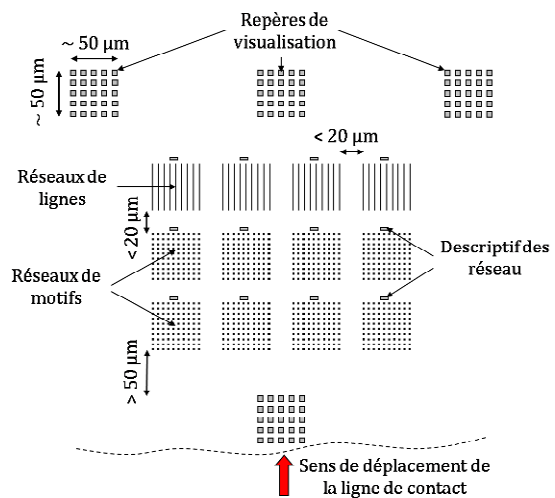


Figure V.28 - Schéma de la conception idéale d'une puce de motifs

V.3.3 ASSEMBLAGES REALISES

Avec la technique d'assemblage que nous avons développée, nous avons pu assembler des colloïdes d'or et de polystyrène de tailles variées ($50\ \text{nm} - 1\ \mu\text{m}$) dans des motifs de diverses géométries et tailles. Les trois grandes familles de types d'objets qui ont été réalisés seront décrites dans les sous-sections suivantes.

V.3.3.1 ASSEMBLAGES A GRANDE ECHELLE

Toute la difficulté de l'assemblage de colloïdes dans des motifs de grande taille ($> 1\ \mu\text{m}$) consiste à minimiser la déformation de la ligne de contact et réduire sa vitesse de déplacement. De cette manière, le flux de convection dispose de suffisamment de temps pour remplir les motifs de colloïdes et le phénomène de débordement est minimisé.

Les paramètres d'assemblage dépendent de la taille des colloïdes, mais également de la taille des motifs et de leur forme. La concentration est également importante. Les suspensions de colloïdes d'or ont un nombre volumique satisfaisant pour l'assemblage (de $4 \cdot 10^8$ à $4.5 \cdot 10^{10}$ part/mL selon le diamètre des colloïdes, cf. section I.1.1.3). Cependant, à diamètres des particules équivalents, les suspensions de microsphères de polystyrène ont un nombre volumique $8 \cdot 10^4$ plus élevé que celui des suspensions d'or. La forte concentration des colloïdes de polystyrène incite davantage le phénomène de débordement et l'ancrage de la ligne de contact. Pour pallier cela, les suspensions de polystyrène ont été diluées d'un facteur $8 \cdot 10^4$ avec de l'eau déionisée dans le but d'obtenir un nombre volumique proche de celui des colloïdes d'or de taille correspondante.

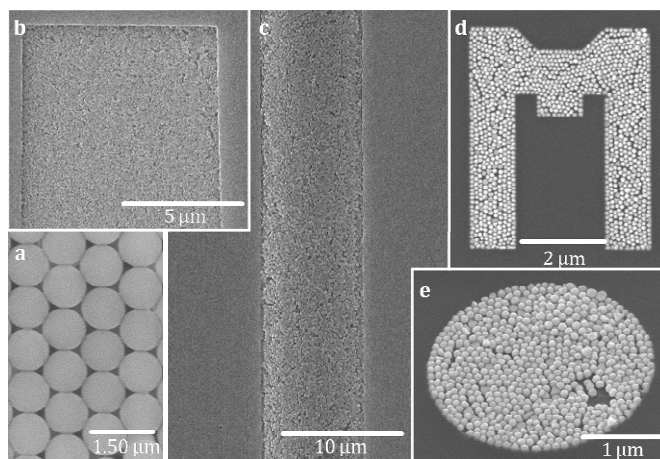


Figure V.29 – Images de microscopie électronique à balayage de quelques assemblages à grande échelle. (a) Assemblage compact de sphères de polystyrène d'1µm de diamètre. (b) Surface de 100 µm² remplie de colloïdes de polystyrène de 50 nm de diamètre (35°C, 400lpm/min). (c) Surface de 400 µm² remplie de colloïdes de polystyrène de 200 nm de diamètre (35°C, 100lpm/min). (d-e) Colloïdes d'or de 100 nm de diamètre assemblés dans des motifs micrométriques de formes diverses. ²³

La Figure V.29 montre quelques exemples d'assemblages à grande échelle obtenus avec la technique d'assemblage par forces de capillarité assisté par convection forcée. Nous avons assemblé des colloïdes de tailles allant de 50 nm à 1 µm. Les motifs peuvent être des grandes « piscines » de surface allant jusqu'à 400 µm² (Figure V.29b-c) ou des motifs plus complexes tels que des lettres (Figure V.27b et Figure V.29d).

V.3.3.2 OBJETS INDIVIDUELS

Dans le cadre de cette thèse, les colloïdes d'or (en particulier les particules de 100 nm à 200 nm de diamètre) ont été abondamment utilisés pour la fabrication d'objets individuels. La principale difficulté liée à la réalisation de ce genre d'objets est le contrôle précis de la dimension des motifs et la dispersion en taille des colloïdes. L'étape de lithographie est donc une étape importante qu'il faut développer pour chacun des objets de géométrie et taille différente à réaliser (cf. Annexe C). La dispersion en taille des colloïdes est malheureusement un problème indépendant de notre volonté. Toutefois, avec la technique d'assemblage que nous avons développée des réseaux d'objets de géométries variés ont pu être réalisés. A titre d'exemple des chaînes de colloïdes de longueurs contrôlées ont été obtenues (Figure V.30a). Nous avons également fabriqué des objets en forme de

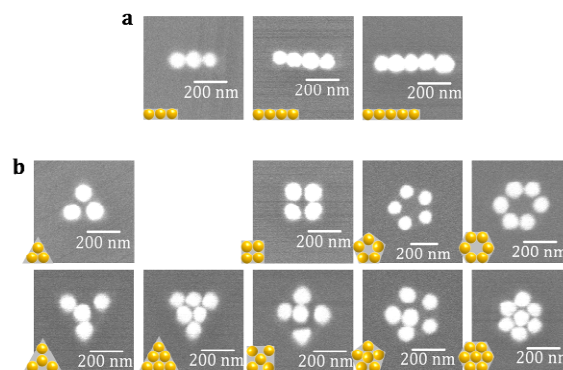


Figure V.30 – Images de microscopie électronique de quelques objets réalisés par assemblage par forces de capillarité assisté par convection forcée de colloïdes d'or de 100 nm de diamètre (l'échantillon : PMMA/SiO₂/Si). (a) Lignes de 3, 4 et 5 colloïdes. (b) Triangles, carrés, pentagones et hexagones. La résine est du PMMA

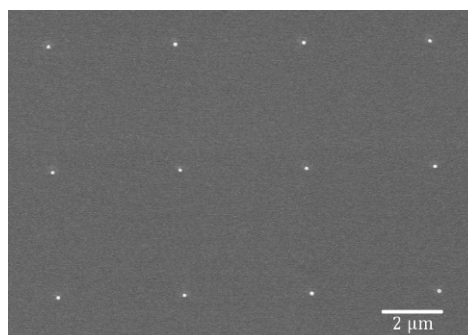


Figure V.31 – Image de microscopie électronique à balayage de particules individuelles d'or de 100 nm de diamètre sur un échantillon PMMA/ITO/Verre.

triangles, carrés, pentagones ou hexagones avec des configurations différentes des colloïdes en fonction des dimensions des motifs (Figure V.30b). Ces objets ont des propriétés optiques intéressantes comme nous le verrons dans le Chapitre VI. La technique d'assemblage permet également de positionner des colloïdes individuels comme le montre la Figure V.31.

V.3.3.3 OBJETS BINAIRES

Les objets binaires sont des objets de géométrie définie réalisés avec des colloïdes de deux tailles ou matériaux différents. Pour réaliser ce genre d'objets, des motifs spéciaux doivent être réalisés. Ces motifs doivent comporter des emplacements différents selon la taille des colloïdes à positionner. Ces emplacements peuvent être définis soit par des motifs, soit par les interstices laissés par un premier assemblage avec des colloïdes d'une taille différente. Ces assemblages s'effectuent en autant d'étapes d'assemblage qu'il y a des tailles différentes de colloïdes et chaque étape est réalisée avec des conditions d'assemblage propres au diamètre des colloïdes. En premier lieu, l'assemblage est effectué avec la suspension des colloïdes de plus grande taille. Ensuite, un second assemblage est effectué avec la suspension de colloïdes de la taille inférieure. De cette manière, les particules de petite taille n'obstruent pas les emplacements prévus pour les colloïdes de plus grande taille. On obtient alors des objets originaux et complexes tels que ceux montrés dans la Figure V.32. Ces objets sont constitués de particules centrales d'or de 250 nm de diamètre entourées par une, deux, trois, quatre, cinq ou six particules de tailles plus petites (150 nm ou 100 nm). Selon les motifs, les plus petits colloïdes peuvent être accolés à la particule centrale ou peuvent être séparés de celle-ci. Comme nous pouvons le remarquer, l'assemblage est régulièrement incomplet (les motifs peuvent présenter des emplacements vides), c'est cela la principale difficulté de la réalisation de ces objets. En effet, lors du second assemblage, la ligne de contact est déformée non seulement par les bords des motifs, mais aussi par le colloïde central préalablement déposé, ce qui peut gêner le positionnement des colloïdes de plus petite taille. Cependant, il est possible d'effectuer plusieurs « passages » d'assemblage pour finaliser le remplissage des motifs. La difficulté citée ci-dessus se rajoute au contrôle des dimensions des motifs et, plus particulièrement, à la dispersion en taille et forme des colloïdes. En effet, la Figure V.32 montre que plus les colloïdes sont grands, plus ils semblent être facettés au détriment de leur sphéricité.

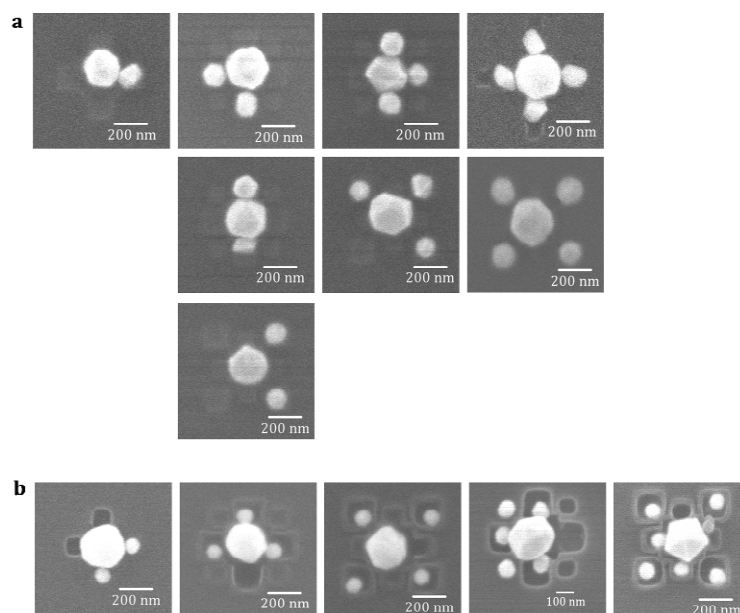


Figure V.32 - Images de microscopie optique d'objets binaires obtenus à partir de colloïdes d'or de (a) 250 nm et 150 nm de diamètre et (b) 250 nm et 100 nm de diamètre sur un échantillon de PMMA/SiO₂/Si.

V.4 CONCLUSION

Dans la première partie de ce chapitre les paramètres importants de l'assemblage par forces de capillarité et leurs conditions optimales ont été définis. Ces paramètres sont la tension superficielle du milieu de dispersion, l'angle de contact des particules et celui du substrat.

Dans la seconde partie, l'effet de la température et de l'aspiration d'air sur l'évaporation contrôlée d'une suspension colloïdale a été étudié sous de nombreuses formes. Nous avons vu que la combinaison de l'augmentation de la température et de l'aspiration d'air dans la cellule, encourage activement l'évaporation du solvant. Ces deux paramètres se sont également révélés être complémentaires pour le contrôle du déplacement de la ligne de contact et celui de l'angle de contact du substrat. Ainsi, des vitesses moyennes de déplacement de la ligne de contact aussi élevées que $3.5 \mu\text{m/s}$ ($200 \mu\text{m/min}$) peuvent être atteintes. Ceci constitue un gain de temps considérable par rapport aux techniques classiques d'assemblage qui utilisent l'évaporation naturelle (vitesse typiques : $1\text{-}10 \mu\text{m/min}$ ^{27, 122, 123}). Il a été démontré que l'angle de contact du substrat peut également être régulé en jouant sur les deux paramètres de manière à orienter la force de capillarité nette qui s'exerce sur les colloïdes. A l'échelle des colloïdes, il s'est avéré que l'aspiration d'air a un rôle très important. En effet, en forçant l'évaporation localement à la ligne de contact, elle induit un phénomène de convection qui entraîne fortement les colloïdes vers cette région avec une force jusqu'à 10^4 fois supérieure à la force Brownienne. Une expression reliant la vitesse critique des particules nécessaire à vaincre le mouvement Brownien à leur diamètre a été déterminée de manière théorique ainsi qu'une expression empirique pour le débit d'aspiration critique nécessaire à atteindre une vitesse critique des particules donnée. De plus, deux comportements différents selon que les colloïdes soient « légers » ou « lourds » ont été suggérés, ce qui est cohérent avec nos observations. L'étude de l'accumulation des colloïdes à la ligne de contact a confirmé le fait que le régime d'évaporation à angle de contact constant est le plus approprié pour contrôler la concentration des colloïdes à la ligne de contact. Ainsi nous avons démontré que les deux paramètres externes de l'assemblage par forces de capillarité assisté par convection forcée (la température et le débit d'aspiration d'air) permettent de contrôler activement et sous de nombreuses formes l'assemblage par forces de capillarité.

Finalement, les différentes étapes de l'assemblage dirigé dans des motifs topographiques ont été décrites. La question de l'adaptation et de l'orientation des motifs a été étudiée. Les phénomènes de débordement et d'appauvrissement de la ligne de contact ont été décrits et des solutions pour éviter ces phénomènes ont été proposées et mises en pratique dans la réalisation d'objets de formes et tailles variées.

VI PROPRIETES PLASMONIQUES D'ASSEMBLAGES DETERMINISTES DE COLLOÏDES D'OR

VI.1 PROPRIETES OPTIQUES DES COLLOÏDES METALLIQUES.....	149
<i>VI.1.1 La résonance plasmon de surface localisée.....</i>	<i>149</i>
VI.1.1.1 Fonction diélectrique.....	150
VI.1.1.2 Modèles théoriques de la réponse optique des particules.....	151
VI.1.1.2.1 Modèle de Rayleigh.....	151
VI.1.1.2.2 Modèle de Mie.....	152
<i>VI.1.2 Les paramètres influençant la résonance plasmon de surface.....</i>	<i>152</i>
VI.1.2.1 Nature de la particule.....	153
VI.1.2.2 Taille de la particule.....	153
VI.1.2.3 Forme de la particule.....	153
VI.1.2.4 Indice de refraction du milieu.....	154
VI.1.2.5 Couplage plasmonique.....	154
VI.2 CARACTERISATION OPTIQUE DES SUSPENSIONS COLLOÏDALES D'OR.....	154
<i>VI.2.1 Dispositif expérimental.....</i>	<i>154</i>
<i>VI.2.2 Spectres d'absorbance des suspensions colloïdales d'or.....</i>	<i>155</i>
VI.3 SPECTROSCOPIE OPTIQUE LOCALISEE DE NANOSTRUCTURES ASSEMBLEES DE COLLOÏDES D'OR.....	156
<i>VI.3.1 Protocole technologique et expérimental.....</i>	<i>157</i>
VI.3.1.1 Lithographie par faisceau d'électrons.....	157
VI.3.1.2 Assemblage par forces de capillarité assisté par convection forcée.....	157
VI.3.1.3 Retrait de la résine.....	157
VI.3.1.4 Spectroscopie localisée.....	158
<i>VI.3.2 Étude du couplage plasmonique dans des nanostructures assemblées de colloïdes d'or.....</i>	<i>159</i>
VI.3.2.1 Les chaînes de colloïdes.....	159
VI.3.2.2 Les dimères de colloïdes.....	160
VI.3.2.2.1 Fabrication.....	160
Taux de remplissage des motifs.....	161
Orientation des motifs.....	161
Distance inter-particule.....	162
VI.3.2.2.2 Comportement optique.....	164
Résultats expérimentaux.....	164
Simulations FDTD.....	164
Comparaison des comportements optiques théorique et expérimental.....	165
VI.4 CONCLUSION.....	167

VI PROPRIETES PLASMONIQUES D'ASSEMBLAGES DETERMINISTES DE COLLOÏDES D'OR

VI.1 PROPRIETES OPTIQUES DES COLLOÏDES METALLIQUES

De par leur petite taille et leur grand rapport surface sur volume, les particules métalliques présentent des propriétés optiques différentes de celles des matériaux massifs. Les couleurs vives des suspensions colloïdales métalliques (cf. Figure I.5) témoignent de la particularité de ces matériaux. Ces propriétés optiques sont une conséquence de la forte interaction entre la lumière (rayonnement électromagnétique) et les électrons de conduction dans les nanostructures métalliques. Cette interaction génère des nuages électroniques de surface oscillants appelés plasmons de surface localisés. Lorsque cette interaction est résonante, on parle de « résonance plasmon de surface localisée ». Comme nous l'avons vu dans la section I.1.1.4, dans les nanomatériaux les effets de surface sont dominants sur les effets de volume. La réponse optique est alors principalement gouvernée par les plasmons de surface, par opposition aux matériaux massifs régis par les plasmons de volume. Les nanoparticules métalliques constituent des matériaux de choix pour contrôler (guider, localiser) des ondes lumineuses dans des espaces de taille inférieure à la longueur d'onde. De plus, en modifiant les caractéristiques des nanomatériaux ou leur environnement on peut modifier leurs propriétés optiques. De ce fait, le champ de la plasmonique trouve des applications nombreuses dans des domaines tels que la photonique (guides d'onde), l'opto-électronique (phototransistors), la nanospectroscopie (exaltation locale du champ électromagnétique, exaltation Raman de surface (SERS de l'anglais : Surface Enhanced Raman Spectroscopy)) ou la nanobiotechnologie (biocapteurs, marquage moléculaire).

VI.1.1 LA RESONANCE PLASMON DE SURFACE LOCALISEE

Les plasmons de surface localisés sont des oscillations quantifiées du nuage électronique d'une particule métallique à l'interface avec un milieu extérieur diélectrique (Figure VI.1¹⁹³). Comme nous l'avons dit au début de ce chapitre, ils sont produits par l'interaction du nuage électronique d'une particule avec un champ électromagnétique perturbateur tel qu'un faisceau lumineux. L'oscillation des charges électriques engendre un dipôle transitoire qui réémet de la lumière à la fréquence optique. Ce dipôle produit une force de rappel et un champ électrique dipolaire qui rétroagissent sur le déplacement du nuage électronique et sur l'amplitude du champ électrique de l'onde électromagnétique⁴⁸.

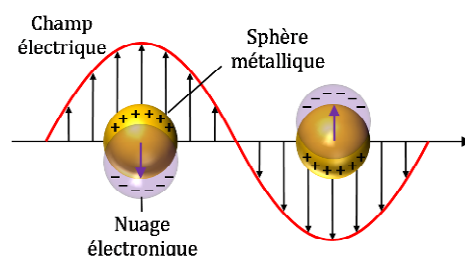


Figure VI.1 - Schéma représentant l'oscillation du nuage électronique d'une sphère métallique en résonance avec le champ électrique d'une radiation incidente électromagnétique.

L'extinction de l'onde lumineuse incidente est due à l'absorption et à la diffusion du faisceau lumineux par les nanoparticules. On observe l'apparition d'une résonance dans le spectre d'absorption ou de diffusion des nanoparticules. C'est la «résonance plasmon de surface localisée». La fréquence de résonance, la largeur spectrale et la sensibilité à la polarisation de la lumière sont déterminés par la nature, la taille des particules, leur forme et leur environnement diélectrique. Ainsi, la réponse optique des nanoparticules permet d'accéder à leurs caractéristiques physiques. Pour les métaux nobles tels que l'or ou l'argent, la résonance plasmon de surface est située dans le domaine spectral du visible, ce qui explique les couleurs intenses qu'exhibent les particules de ces matériaux observées en réflexion et en transmission.

VI.1.1.1 FONCTION DIELECTRIQUE

Les interactions entre les métaux et les champs électromagnétiques peuvent être entièrement décrites par les théories de l'électromagnétisme et en particulier les équations de Maxwell. La densité électronique des métaux est tellement importante (de l'ordre de $5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$) comparée à celle des matériaux semi-conducteurs (de l'ordre de 10^{18} cm^{-3}), que les propriétés optiques des particules métalliques de taille nanométriques peuvent être décrites sans avoir recours à la mécanique quantique. En effet, les états électroniques des nanoparticules métalliques sont des états quantifiés de haute énergie proches de leur niveau de Fermi et leur séparation est réduite par rapport à l'énergie d'excitation thermique à température ambiante ($k_B T$). Ainsi, les états électroniques des nanoparticules peuvent être considérés comme un quasi-continuum d'états similaire à celui du métal massif ⁴⁸. De ce fait, les propriétés optiques des nanoparticules métalliques ne sont pas liées au confinement quantique mais au confinement diélectrique, c'est-à-dire : l'exaltation de l'amplitude du champ électrique confiné dans une nanoparticule ⁴⁸. Toutefois, la constante diélectrique des nanoparticules métalliques est modifiée par rapport à celle du matériau massif et le confinement quantique apporte des corrections à la réponse optique des nanoparticules. La fonction diélectrique complexe ($\epsilon(\omega)$) est alors introduite pour faire le lien entre les oscillations du nuage électronique et la réponse optique. Deux phénomènes physiques interviennent dans les interactions rayonnement/matière : un mécanisme intrabande associé aux transitions optiques entre les niveaux d'énergie de la bande de conduction ; et un mécanisme interbande qui fait intervenir les transitions optiques entre les bandes électroniques. Les transitions du mécanisme interbande ont lieu soit des bandes pleines de valence vers des niveaux d'énergie de la bande de conduction, ou de la bande de conduction vers des bandes vides de plus haute énergie.

Le modèle de Drude décrit la conduction électrique des métaux et permet de déterminer la fonction diélectrique du métal dans le mécanisme intrabande :

$$\epsilon_{Drude}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \quad \text{VI.1}$$

Dans cette expression $\omega_p = \sqrt{n_e e^2 / \epsilon_0 m_e}$ est la fréquence plasma du métal où n_e est la densité d'électrons libres, m_e est la masse effective de l'électron et ϵ_0 est la permittivité du vide. γ est la fréquence des collision optiques des électrons (le taux moyen des collisions). Dans le cas des métaux nobles tels que l'argent ou l'or, le modèle de Drude ne suffit pas à expliquer la réponse optique des métaux car le mécanisme interbande devient important. Il faut alors rajouter un terme à la fonction diélectrique du métal (équation VI.1) :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{Drude}(\omega) + \epsilon_{interbande}(\omega) \quad \text{VI.2}$$

En termes de longueur d'onde, le terme de Drude de l'or s'écrit ¹⁹⁴ :

$$\epsilon_{Drude(Au)}(\lambda) = \epsilon_\infty - \frac{1}{\lambda_p^2 \left(\frac{1}{\lambda^2} + \frac{i}{\gamma_p \lambda} \right)} \quad \text{VI.3}$$

Dans cette expression ϵ_∞ est la limite haute fréquence de la constante diélectrique et λ_p est la longueur d'onde plasma du métal ($\lambda_p = c/\omega_p$ où c est la célérité). Le terme γ_p décrit l'amortissement du mouvement des électrons et est exprimé en longueur d'onde ($\gamma_p = c/\gamma$). Le terme interbande de l'or peut être déterminée grâce à la relation ¹⁹⁴ :

$$\varepsilon_{\text{interbande}(Au)}(\lambda) = \sum_{i=1,2} \frac{A_i}{\lambda_i} \left[\frac{e^{i\phi_i}}{\left(\frac{1}{\lambda_i} - \frac{1}{\lambda} - \frac{i}{\gamma_i}\right)} + \frac{e^{-i\phi_i}}{\left(\frac{1}{\lambda_i} + \frac{1}{\lambda} + \frac{i}{\gamma_i}\right)} \right] \quad \text{VI.4}$$

Où A_i , λ_i et γ_i sont des paramètres d'amplitude et de transitions interbandes s'ajustant aux données expérimentales.

VI.1.1.2 MODELES THEORIQUES DE LA REPONSE OPTIQUE DES PARTICULES

Selon la taille d'une particule, son comportement optique peut être décrit par deux modèles théoriques différents. Le modèle de Rayleigh est utilisé pour traiter le cas des particules de très petites tailles ($D \leq \lambda/10$), pour lesquelles l'extinction de l'onde lumineuse incidente est dominée par l'absorption. En revanche, pour des particules plus grandes la diffusion est plus importante et domine l'extinction⁴⁸. Le modèle de Mie est alors employé pour décrire la réponse optique de ces particules.

VI.1.1.2.1 MODELE DE RAYLEIGH

Le modèle de Rayleigh (ou approximation quasi-statique) concerne les particules de diamètre inférieur à $\lambda/10$ (i.e. $D \lesssim 50$ nm). Dans cette gamme de tailles, les nanoparticules sont suffisamment petites pour pouvoir être considérées comme des dipôles électriques et comme des sources ponctuelles de la lumière diffusée. Ce modèle est valide pour des petites particules jusqu'à quelques nanomètres de diamètre car, comme nous l'avons précédemment dit, le confinement quantique ne joue pas de rôle important sur la réponse optique des nanoparticules métalliques. Dans l'approximation quasi-statique, la section efficace de diffusion de la particule est donnée par la relation suivante⁴⁷:

$$S_{\text{diff}}(\lambda) = \frac{(2\pi)^3 \varepsilon_m^2 |\alpha|^2}{3\lambda^4} \quad \text{VI.5}$$

Où α est la polarisabilité de la particule et est donnée par l'expression :

$$\alpha(\lambda) = \frac{\pi D^3}{2} \frac{\varepsilon_p(\lambda) - \varepsilon_m}{\varepsilon_p(\lambda) + 2\varepsilon_m} \quad \text{VI.6}$$

D est le diamètre de la particule, $\varepsilon_p(\lambda)$ est la fonction diélectrique de la particule et ε_m est la constante diélectrique du milieu environnant. La polarisabilité – et par conséquent, la section efficace de diffusion – sont résonantes lorsque le dénominateur de l'équation VI.6 ($\varepsilon_p(\lambda) + 2\varepsilon_m$) est minimum. D'après ces expressions, on détermine que la section efficace de diffusion est proportionnelle à D^6 et varie en $1/\lambda^4$.

Le modèle de Rayleigh peut être étendu aux particules de 100 nm en utilisant une polarisabilité corrigée qui tient compte de l'amortissement par rayonnement de la résonance plasmon et de la dépolarisation dynamique⁴⁷ :

$$\alpha_{\text{eff}}(\lambda) = \frac{\alpha(\lambda) \left(1 - \frac{\pi^2 \varepsilon_m D^2}{10\lambda^2}\right)}{1 - \frac{2\pi\varepsilon_m}{D\lambda^2} \alpha(\lambda) - i \frac{4\pi^2 \varepsilon_m^{3/2}}{3\lambda^3} \alpha(\lambda)} \quad \text{VI.7}$$

VI.1.1.2.2 MODELE DE MIE

Pour des tailles de particules supérieures à $\lambda/10$ le champ électromagnétique ne peut plus être considéré comme constant dans la particule et l'approximation quasi-statique n'est plus valide. Dans un cadre plus général, la théorie de Mie (1908) ¹⁹⁵ décrit l'interaction rayonnement/matière dans le cas de l'interaction d'une onde plane et une particule sphérique en prenant compte de l'« effet retard » induit par la variation spatiale du champ électromagnétique sur la taille de l'objet. Plus tard, Lorenz a généralisé la théorie de Mie dans le cas d'un faisceau de profil Gaussien et pour des objets cylindriques de longueur infinie. Dans la théorie de Mie une particule est considérée comme un ensemble de dipôles (développement multipolaire du champ électromagnétique). Dans ce modèle, la section efficace de diffusion pour une particule sphérique de diamètre D est donnée par l'expression ⁴⁸:

$$S_{diff} = \frac{2\pi c^2}{\epsilon_m \omega^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2l+1) (|a_l|^2 + |b_l|^2) \quad \text{VI.8}$$

Où :

$$a_l = \frac{m \psi_l(mx) \psi_l'(x) - \psi_l(x) \psi_l'(mx)}{m \psi_l(mx) \xi_l'(x) - \xi_l(x) \psi_l'(mx)} \quad \text{VI.9}$$

$$b_l = \frac{\psi_l(mx) \psi_l'(x) - m \psi_l(x) \psi_l'(mx)}{\psi_l(mx) \xi_l'(x) - m \xi_l(x) \psi_l'(mx)}$$

L'indice l est l'ordre de développement multipolaire, il est égale à 1 dans le cas dipolaire et égal à 2 dans le cas quadrupolaire. Les fonctions ψ_l et ξ_l sont les fonctions de Riccati-Bessel d'ordre l . $x = \pi \epsilon_m^{1/2} D / \lambda$ et $m = (\epsilon / \epsilon_m)^{1/2}$ sont les paramètres normalisés de la taille et d'indice de réfraction de la particule respectivement. Pour $l = 1$, le modèle de Mie se réduit à l'approximation dipolaire de Rayleigh.

Les nanoparticules d'or que nous avons étudiées ont des tailles variant entre 5 et 250 nm. Dans cette gamme de tailles, la théorie de Mie a été employée pour décrire le comportement optique théorique de ces particules.

VI.1.2 LES PARAMETRES INFLUENÇANT LA RESONANCE PLASMON DE SURFACE

Quatre principaux paramètres influencent de manière conséquente la réponse optique d'une particule : sa nature, sa taille, sa forme et l'indice de réfraction du milieu environnant ^{7, 18, 48, 193, 196, 197}. Ces paramètres ont pour conséquence le décalage de la fréquence de résonance, mais également l'élargissement du pic de résonance et finalement l'apparition de plusieurs pics. Dans les sections suivantes, nous discuterons de ces effets.

VI.1.2.1 NATURE DE LA PARTICULE

Les métaux nobles comme l'or et l'argent ont des fréquences plasma très proches ($\hbar\omega_{p(Au)} = 9.01$ eV et $\hbar\omega_{p(Ag)} = 8.98$ eV) ⁴⁸.

Cependant, comme nous pouvons le voir sur la Figure VI.2 pour deux particules d'or et d'argent de 100 nm de diamètre, les fréquences de la résonance plasmon de surface sont très différentes. Cet écart est lié à la différence de fonction diélectrique des matériaux et à son effet sur la polarisabilité des particules. Dans ce cas précis, ce sont les termes interbande des fonctions diélectriques des deux matériaux qui sont les principaux responsables de la différence de comportement optique.

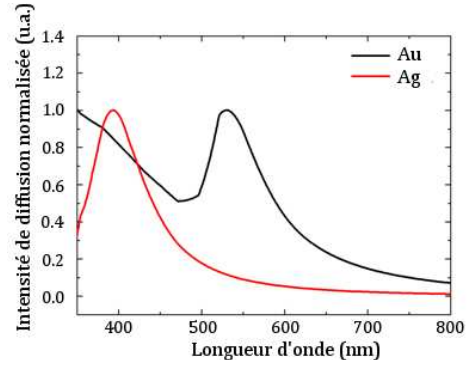


Figure VI.2 - Comparaison des spectres de diffusion théoriques de particules d'argent et d'or de 100 nm de diamètre ¹⁸.

VI.1.2.2 TAILLE DE LA PARTICULE

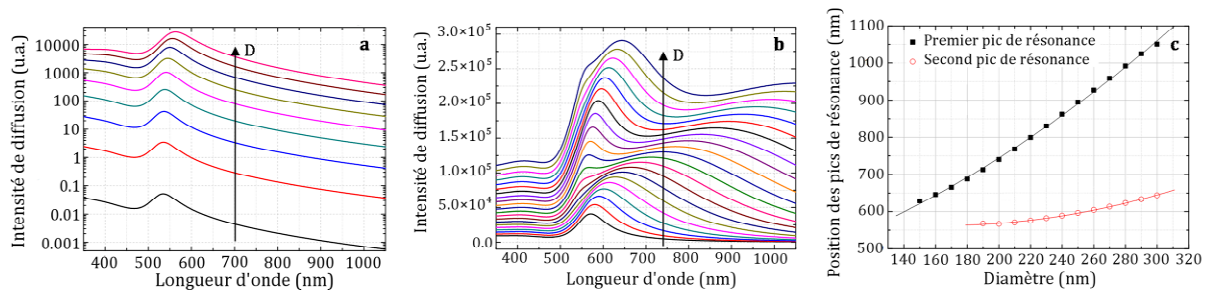


Figure VI.3 - (a et b) Spectres de diffusion théoriques de particules uniques d'or de diamètres différents dans un milieu d'indice de réfraction égal à 1.28. (a) Le diamètre des particules varie de 10 nm à 90 nm. (b) Le diamètre varie de 100 à 300 nm. Les flèches indiquent le sens de l'augmentation du diamètre. D'une courbe à l'autre le diamètre augmente de 10 nm. (c) Position des pics de résonance plasmon en fonction du diamètre des particules et régressions quadratiques correspondantes (Premier pic de résonance : $R^2 = 0.9989$, second pic de résonance : $R^2 = 0.9983$).

Le comportement optique des particules dépend fortement de leur taille. La Figure VI.3 montre l'effet du diamètre d'une particule sphérique d'or sur son spectre de diffusion théorique. Nous pouvons observer un décalage de la résonance plasmon de surface vers le rouge et un élargissement du spectre de diffusion avec l'augmentation de la taille des colloïdes. Pour des tailles de colloïdes supérieures à environ 170 nm, l'augmentation du diamètre des particules met en évidence des contributions multipolaires qui se manifestent par l'apparition progressive de plusieurs maximums d'intensité.

VI.1.2.3 FORME DE LA PARTICULE

De même que pour la taille, la forme des particules influence notablement leur réponse optique ^{7, 48, 197}. La Figure VI.4 montre les spectres d'extinction théoriques de particules d'argent de formes variées mais de volume égaux ⁷. On remarque un fort élargissement des spectres et l'apparition de contributions multipolaires lorsque la forme de la particule présente des facettes.

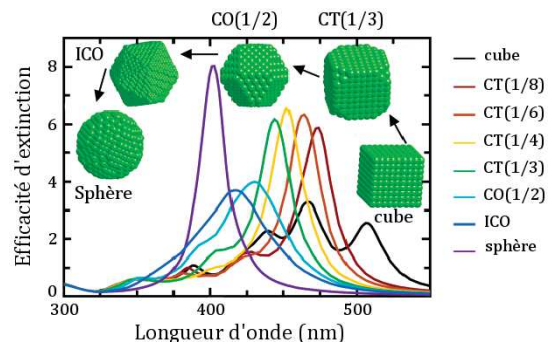


Figure VI.4 - Influence de la forme d'une particule d'argent sur son spectre d'extinction théorique d'après C. Noguez ⁷. Les différentes formes des particules sont : cube, cube tronqué (CT), cuboctaèdre (CO), icosaèdre (ICO) et sphère. Les volumes des particules sont égaux (équivalents à celui d'une particule sphérique de 2.2 nm de rayon).

VI.1.2.4 INDICE DE REFRACTION DU MILIEU

La Figure VI.5 montre l'effet théorique du milieu environnant – et plus particulièrement de sa constante diélectrique (ϵ_m) – sur la résonance plasmon de surface d'une particule d'or de 100 nm de diamètre. On observe que l'augmentation de l'indice de réfraction ($n = \sqrt{\epsilon_m}$) décale la résonance plasmon vers le rouge.

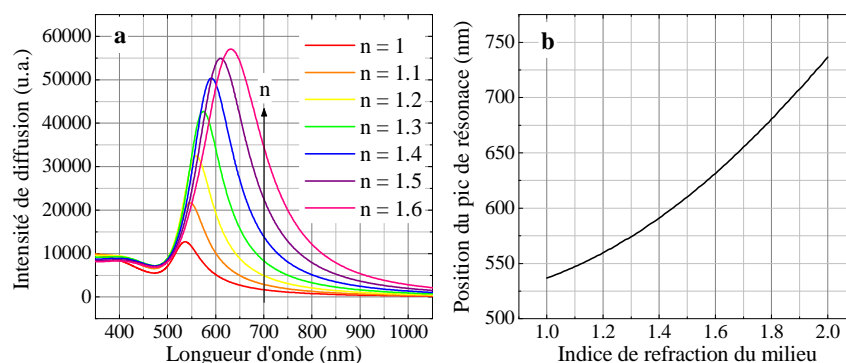


Figure VI.5 – (a) Spectres de diffusion théoriques d'une particule d'or de 100 nm de diamètre pour des indices de réfraction du milieu différents. La flèche montre le sens d'augmentation de l'indice de réfraction. (b) Position du pic de résonance plasmon en fonction de l'indice de réfraction du milieu.

VI.1.2.5 COUPLAGE PLASMONIQUE

Lorsque deux ou plusieurs particules sont à proximité, leurs nuages électroniques interagissent. Cette interaction électromagnétique, connue sous le nom de couplage plasmonique induit des décalages de la position spectrale de la résonance plasmon de surface par rapport à la réponse optique d'une particule unique. Le couplage plasmonique suscite un intérêt accru dans des applications de spectroscopie Raman^{46, 198} ou de fluorescence¹⁹⁹ car il offre une forte exaltation locale du champ électromagnétique. Le couplage plasmonique dans des nanostructures métalliques déterministes sera étudié dans la section VI.3.2.

VI.2 CARACTERISATION OPTIQUE DES SUSPENSIONS COLLOÏDALES D'OR

VI.2.1 DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Dans une étude préalable à l'analyse spectroscopique de nanostructures assemblées, les suspensions colloïdales ont été caractérisées par le dispositif de spectroscopie en transmission de la Figure VI.6. Ce montage simple comprend une lampe halogène, un porte-cuvette et un spectromètre. Le spectromètre et la lampe halogène sont reliés au porte-cuvette par des fibres optiques de 50 μm de diamètre. La lampe halogène est une lampe blanche au tungstène (LS-1) de la société OceanOptics. Elle offre une gamme spectrale allant du visible au proche infrarouge (360-2500 nm). C'est elle qui produit le faisceau lumineux incident. Une cuvette est remplie de suspension colloïdale et est positionnée dans le porte-cuvette. La lumière transmise par la suspension colloïdale est dirigée vers le spectromètre pour la détection. Le

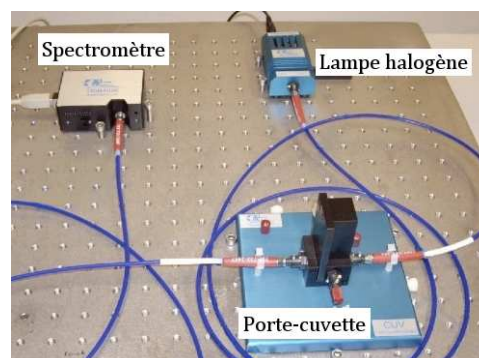


Figure VI.6 – Montage pour la caractérisation optique de suspensions colloïdales¹⁸.

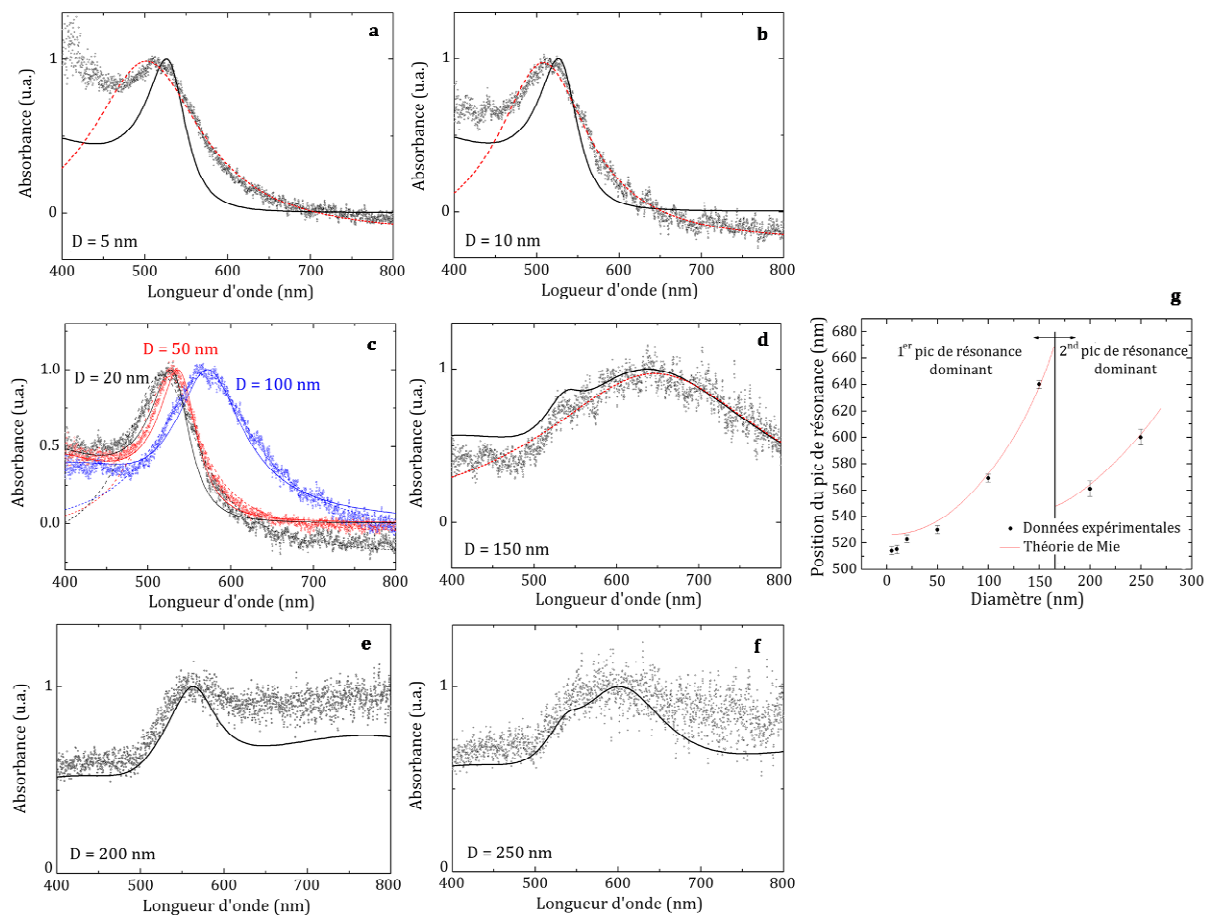
spectromètre est un USB4000 de la société OceanOptics, il intègre un détecteur CCD linéaire doté de 3648 pixels de 8 μm de large. Sa gamme spectrale s'étend de 400 à 1000 nm.

VI.2.2 SPECTRES D'ABSORBANCE DES SUSPENSIONS COLLOÏDALES D'OR

La Figure VI.7a-f montre les spectres d'absorbance des suspensions aqueuses de colloïdes d'or de 5, 10, 20, 50, 100, 150, 200 et 250 nm de diamètre. Les spectres sont ajustés avec une Lorentzienne et sont comparés avec les spectres théoriques obtenus avec le modèle de Mie en prenant un indice de réfraction du milieu égal à 1.33 (indice de l'eau dans des conditions standard de pression et température).

L'ajustement est justifié par le comportement du type Lorentzien de la polarisabilité (équation VI.6). Les spectres montrent que cet ajustement est adapté à des particules de diamètre inférieur à 150 nm. Pour des tailles supérieures, les contributions multipolaires apparaissent sous la forme d'un second pic de résonance qui n'est pas représenté par l'ajustement.

Les courbes expérimentales et théoriques sont en bon accord en particulier pour les particules de 20, 50 et 100 nm de diamètre. Dans le cas des colloïdes de plus petite taille, on observe un écart entre les spectres expérimentaux et théoriques que l'on attribue à la coquille de citrate qui enrobe les colloïdes (cf. section I.1.2.4.1) et qui n'est pas prise en compte dans le modèle théorique. Les courbes théoriques des colloïdes de 150, 200 et 250 nm font apparaître le second pic de résonance tout comme les courbes expérimentales correspondantes. Les particules de grande taille de 150 nm et plus ont des spectres élargis qui pourraient découler de la dégradation du degré de sphéricité des particules. Les disparités entre la théorie et l'expérience peuvent s'expliquer par l'augmentation du bruit et l'élargissement des spectres.



La Figure VI.7g présente la position du pic de résonance dominant en fonction du diamètre des colloïdes et compare les résultats expérimentaux obtenus à partir des courbes de la Figure VI.7a-f avec la théorie de Mie. En accord avec la théorie (section VI.1.2.2), l'augmentation du diamètre des colloïdes conduit à un décalage vers le rouge du pic de résonance et à un élargissement du spectre. Pour des particules de taille supérieure à environ 170 nm, le second pic de résonance devient dominant.

VI.3 SPECTROSCOPIE OPTIQUE LOCALISEE DE NANOSTRUCTURES ASSEMBLEES DE COLLOÏDES D'OR

Dans cette section nous présenterons les résultats de spectroscopie optique localisée de nanostructures fabriquées à partir de colloïdes d'or avec la technique d'assemblage développée dans les chapitres précédents. Ces nanostructures sont les chaînes de colloïdes et les dimères. Le couplage plasmonique dans ces objets offre des applications telles que le guidage de la lumière avec un fort confinement du champ électromagnétique²⁰⁰⁻²⁰³ ou l'exaltation locale du champ électromagnétique^{47, 49, 204-208}, ce qui suscite un intérêt accru dans la littérature. Les études théoriques sont nombreuses et on compte quelques études expérimentales. Un des plus grands défis de l'étude de ces nanostructures est leur fabrication. Deux stratégies principales sont alors employées : La première et la plus populaire consiste à fabriquer des objets par des techniques classiques de la microélectronique telles que la lithographie par faisceau d'électrons, suivie par un dépôt de métal et le retrait de la résine (procédé « lift-off »)²⁰⁴⁻²⁰⁷. Cette méthode permet d'obtenir des objets de petite taille (jusqu'à la dizaine de nanomètres) de géométrie contrôlée. Cependant, les objets fabriqués de cette manière ne sont pas de structure cristalline ce qui complexifie le comportement du nuage électronique. De plus, cette technique ne permet pas de fabriquer des objets tridimensionnels tels que des sphères, puisque les objets obtenus sont quasi-bidimensionnels (nanodisques de faible épaisseur). La seconde stratégie est la micromanipulation individuelle des particules grâce à une sonde locale^{47, 208} ou à des pinces optiques⁴⁹. Håkanson et al.⁴⁷ ont accroché une particule à la pointe d'une sonde de microscopie optique en champ proche (SNOM de l'anglais « Scanning Near-Field Optical Microscopy ») et ont déplacé celle-ci sur une surface sur laquelle d'autres particules ont été déposées aléatoirement. Cette technique permet un contrôle précis de la distance entre la particule accrochée à la pointe et une des particules déposées sur la surface. De plus, le système de deux particules peut être étudié aussi bien en champ lointain qu'en champ proche. Cependant, cette stratégie se restreint à l'étude du couplage plasmonique entre deux objets puisque l'implémentation de particules supplémentaires est difficile. En règle générale, les techniques de micromanipulation sont des techniques lourdes, lentes et coûteuses.

Face à la problématique de la fabrication de nanostructures déterministes, l'assemblage dirigé par forces de capillarité représente une alternative très intéressante du fait de sa simplicité, rapidité et de son faible coût. Cette technique offre la possibilité de fabriquer des nanostructures tridimensionnelles complexes à partir de particules colloïdales cristallines. Les objets étudiés dans ce chapitre sont fabriqués avec la technique d'assemblage dirigé par forces de capillarité assisté par convection forcée. Avant de présenter l'étude spectroscopique de ces nanostructures, nous décrirons le protocole technologie et expérimental suivi pour leur fabrication et leur conditionnement, ainsi que la plateforme expérimentale de spectroscopie localisée.

VI.3.1 PROTOCOLE TECHNOLOGIQUE ET EXPERIMENTAL

La Figure VI.8 décrit les étapes du protocole technologique suivi pour la fabrication d'objets colloïdaux ayant des propriétés plasmoniques intéressantes. Les différentes étapes seront brièvement décrites dans les sous-sections qui vont suivre.

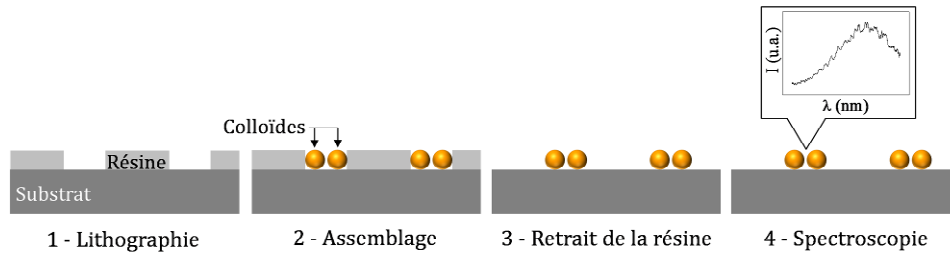


Figure VI.8 – Etapes du protocole technologique

VI.3.1.1 LITHOGRAPHIE PAR FAISCEAU D'ELECTRONS

La première étape du protocole technologique consiste à reproduire les motifs pour l'assemblage. Le dessin de la disposition des motifs, ainsi que leur forme et taille est créé avec CADENCE, un outil de dessin assisté par ordinateur (DAO) pour la conception micro-électronique. Les motifs à assembler sont regroupés dans des réseaux de dix par dix objets. L'espacement entre les motifs doit être suffisamment grand pour pouvoir récolter le signal provenant d'un seul objet assemblé et réduire l'effet de couplage entre deux objets. Cet espacement est fixé par le diamètre de la zone d'analyse définie par le dispositif expérimental de spectroscopie, qui est d'environ $2 \mu\text{m}$ de diamètre. Par mesure de précaution, un espacement de $4 \mu\text{m}$ est respecté entre les motifs. La fabrication des motifs par lithographie par faisceau d'électrons est détaillée dans l'Annexe C.

VI.3.1.2 ASSEMBLAGE PAR FORCES DE CAPILLARITE ASSISTE PAR CONVECTION FORCEE

Pour l'étude des propriétés optiques d'objets colloïdaux déterministes, divers objets colloïdaux ont été réalisés. Dans ce chapitre nous ne présenterons que les résultats d'assemblage et des études spectroscopiques d'objets réalisés avec des colloïdes de 100 et 150 nm de diamètre. Les objets réalisés sont des chaînes de colloïdes de 2 à 5 colloïdes en longueur et des dimères de colloïdes de distance inter-particule variable. L'assemblage par forces de capillarité a été réalisé avec le procédé expérimental décrit dans le Chapitre IV et les conditions optimales définies dans le Chapitre V.

VI.3.1.3 RETRAIT DE LA RESINE

Après assemblage, les colloïdes sont confinés dans les motifs de résine. Cette résine est indésirable pour la caractérisation des colloïdes en spectroscopie optique, de ce fait, il est nécessaire de l'enlever sans endommager les assemblages. Dans ce but, les échantillons assemblés subissent un retrait de résine par plasma couplé par induction ou par gravure ionique réactive d'oxygène. Cette gravure relativement physique et anisotrope conserve les assemblages tout en retirant entièrement la résine. Contrairement à un retrait chimique de la résine (par exemple, dans un bain d'acétone), le dépôt de résidus organiques est évité. Après le retrait de la résine, les assemblages reposent solidement et de manière organisée sur le substrat. La solidité des assemblages peut être attribuée aux forces attractives de Van der Waals entre les colloïdes mais également entre ceux-ci et le substrat.

VI.3.1.4 SPECTROSCOPIE LOCALISEE

La Figure VI.9 montre la plateforme de spectroscopie localisée ¹⁸. Ce dispositif permet d'effectuer la spectroscopie d'une nanostructure individuelle. La plateforme est constituée d'un microscope optique en réflexion qui est identique à celui employé pour le suivi in situ de l'évaporation de gouttes et de l'assemblage (cf. sections III.1.1 et IV.1.4.1). La microscopie en réflexion permet d'analyser des objets sur des substrats opaques contrairement à la microscopie en transmission pour laquelle le substrat doit être impérativement transparent. Le microscope est utilisé en champ sombre avec un objectif 100× avec une ouverture numérique de 0.90 (cf. section IV.1.4.1.1) afin de collecter uniquement la lumière diffusée par la nanostructure analysée et réduire le rapport bruit sur signal. La lumière diffusée par la nanostructure est recueillie par l'objectif qui renvoie une image se formant à l'infini. Dans un premier temps la lumière diffusée est polarisée avec un analyseur. Il aurait été préférable de polariser la lumière incidente plutôt que la lumière diffusée, mais le dispositif expérimental ne nous le permet malheureusement pas. Ensuite, la lumière diffusée et polarisée est collectée localement grâce à un système de collection positionné en sortie du microscope optique. Ce système est constitué d'une lentille et d'une fibre optique de 50 µm de diamètre et permet de collecter la lumière émise par une surface circulaire de l'échantillon de 2 µm de diamètre. La fibre optique est reliée au spectromètre USB4000 présenté dans la section VI.2.1. Une caméra CCD située à la place d'un des oculaires permet de visualiser l'échantillon et sélectionner de manière précise la zone d'analyse grâce à un programme Labview élaboré à cet effet. Les spectres bruts obtenus avec ce montage sont divisés par un spectre de référence réalisé sur une zone de l'échantillon exempte de particules ou de défauts. De cette manière, les spectres sont normalisés en intensité. Le dispositif de spectroscopie localisée offre une gamme spectrale exploitable s'étendant de 450 à 750 nm.

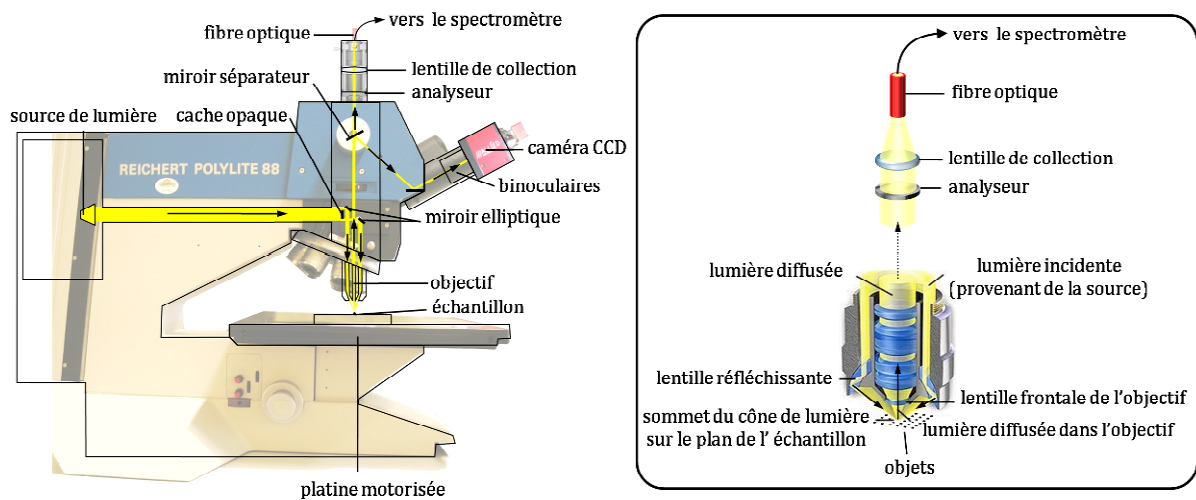


Figure VI.9 – Schéma de la plateforme de spectroscopie localisée en réflexion.

VI.3.2 ÉTUDE DU COUPLAGE PLASMONIQUE DANS DES NANOSTRUCTURES ASSEMBLÉES DE COLLOÏDES D'OR

VI.3.2.1 LES CHAINES DE COLLOÏDES

Les chaînes de colloïdes représentent des objets intéressants en plasmonique en raison de la forte exaltation du champ électromagnétique et de leur symétrie axiale qui implique la propagation de la lumière de manière anisotrope en champ proche. Ainsi, les chaînes de colloïdes sont des bons candidats pour former des guides d'onde plasmoniques²⁰⁰⁻²⁰³.

Les chaînes de colloïdes que nous avons étudiées ont été fabriquées à partir de 2 à 5 colloïdes d'or de 100 nm de diamètre en contact les uns avec les autres. Les structures sont assemblées sur un échantillon de silicium recouvert d'une couche de silice de 200 nm d'épaisseur. Dans cette étude nous nous sommes intéressés au décalage du pic de résonance et de sa largeur à mi-hauteur en fonction du nombre de particules d'or constituant la chaîne de colloïdes. Les chaînes ont été analysées sous deux polarisations de la lumière diffusée : polarisation longitudinale (L) et transversale (T) par rapport à l'axe des chaînes colloïdales. Les spectres de diffusion obtenus sont présentés dans la Figure VI.10a-b. Le spectre d'une particule unique ainsi que son ajustement Lorentzien ont été inclus à titre de comparaison. Les spectres des chaînes ont été ajustés avec un polynôme d'ordre huit dans le but de pouvoir déterminer de manière plus précise la position du pic de résonance ainsi que sa largeur à mi-hauteur.

La Figure VI.10c montre l'évolution de la position du pic de résonance en fonction du nombre de colloïdes alignés. Pour les deux polarisations de la lumière diffusée, on remarque un comportement similaire qui s'apparente à un décalage global vers le rouge du pic de résonance avec l'augmentation du nombre de particules. Cependant, dans les deux polarisations on observe un décalage davantage prononcé pour la chaîne constituée de deux particules. Cette singularité est particulièrement soulignée en polarisation

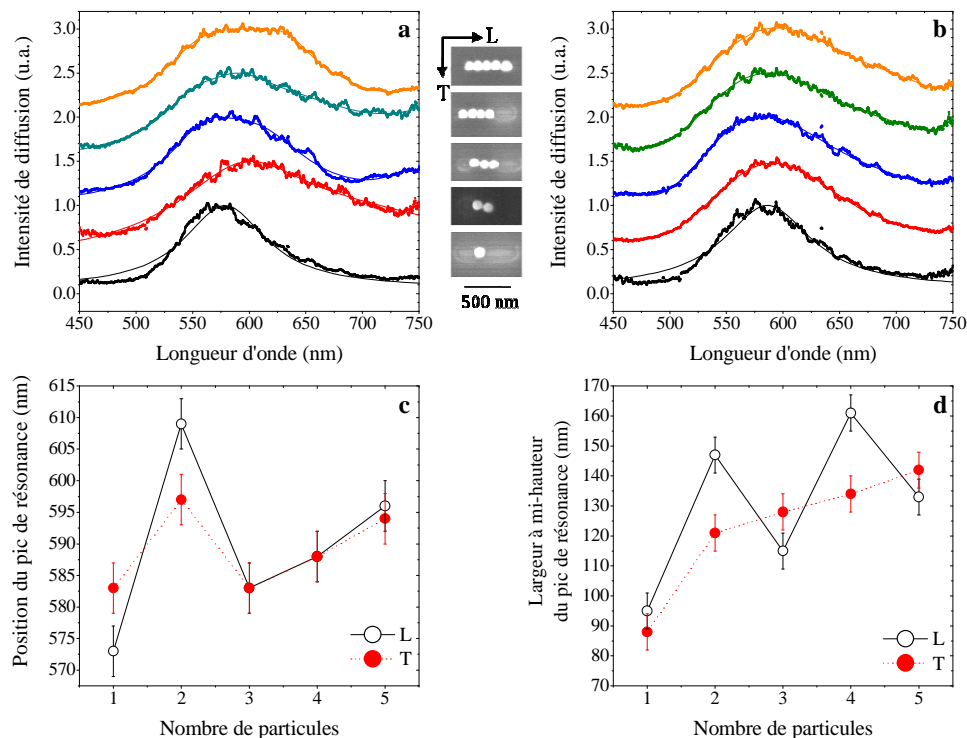


Figure VI.10 - (a et b) Spectres de diffusion de chaînes de colloïdes d'or de 100 nm de diamètre de longueurs différentes en polarisation longitudinale (a) et transversale (b) de la lumière diffusée. Images de microscopie électronique à balayage respectives. Evolution de la position du pic de résonance (c) et de la largeur à mi-hauteur du pic de résonance (d) en fonction du nombre de colloïdes et selon les deux polarisations de la lumière diffusée.²³

longitudinale de la lumière diffusée car l'interaction entre les nuages électroniques des particules est plus importante. Ce comportement peut être expliqué par un fort décalage spectral de la résonance plasmon avec l'augmentation du nombre de particules. Ce décalage pourrait être tellement important qu'à partir de trois particules, la résonance plasmon est en fait située en dehors de notre fenêtre spectrale expérimentale (au-delà de 750 nm). Ainsi, en polarisation longitudinale de la lumière diffusée le maximum d'intensité exhibé par les spectres des chaînes constituées de trois, quatre et cinq colloïdes correspondrait en fait à un pic de second ordre issu de contributions multipolaires. Le spectre de la chaîne de trois colloïdes semble montrer une portion du premier pic de résonance vers 750 nm, ce qui soutient la thèse des contributions multipolaires.

Contrairement à l'évolution de la position du pic de résonance, la largeur à mi-hauteur présente un comportement en apparence différent selon la direction de polarisation de la lumière diffusée (Figure VI.10d). En polarisation transversale on constate un élargissement du pic de résonance avec l'augmentation de la ligne de contact. Ceci paraît être une conséquence de l'effet retard du champ exciteur induit lors du déplacement des électrons libres le long de la chaîne de colloïdes. Nous pouvons remarquer que l'élargissement de la résonance est plus rapide lorsque la chaîne de colloïdes passe d'une à deux particules, ce qui semble être cohérent avec la l'apparition d'un pic de second ordre pour les chaînes de trois, quatre et cinq colloïdes. En polarisation longitudinale, le comportement de la largeur à mi-hauteur est plus marqué et semblerait indiquer que la largeur à mi hauteur de chaque pic augmente avec l'augmentation du nombre de colloïdes. Pour le 1^{er} pic de résonance, l'augmentation de la longueur de la chaîne (de une à deux particules) semble avoir un effet plus important sur la largeur à mi-hauteur que dans le cas du 2nd pic de résonance. Ceci semble logique car plus la chaîne de colloïdes est courte, plus la taille de la chaîne – et par conséquent, l'effet retard des électrons – sont affectés par l'ajout d'un colloïde supplémentaire. En effet, le passage de quatre à cinq colloïdes allonge la chaîne d'un facteur 1.25, alors que le passage d'un à deux colloïdes implique une augmentation de la longueur de la chaîne d'un facteur 2. Malheureusement, nos expériences ne permettent pas de valider cette hypothèse sans la confirmation par des simulations et sans l'étude de chaînes de colloïdes plus longues pour vérifier ce comportement.

VI.3.2.2 LES DIMERES DE COLLOÏDES

Les dimères de particules représentent les structures couplées les plus basiques et, par conséquent, sont des objets idéaux pour étudier le couplage plasmonique. De ce fait, de nombreux travaux théoriques et expérimentaux de la littérature ont été consacrés à l'étude de ces objets ^{47, 49, 204-208}. Dans cette section, nous discuterons de l'assemblage de ces nanostructures et de leur comportement optique.

VI.3.2.2.1 FABRICATION

La technique d'assemblage dirigé par forces de capillarité a été combinée au phénomène de séparation par forces de capillarité décrit dans la section V.3.2.1 afin de réaliser des dimères de particules d'or avec des distances bord-à-bord variées ²⁰. Pour ce faire, des particules d'or de 150 nm de diamètre ont été assemblées dans des motifs carrés ou rectangulaires de dimensions soigneusement choisies dans le but d'obtenir un espacement inter-particule défini. L'assemblage a été effectué dans des motifs de PMMA de 225 nm de profondeur sur une plaquette de verre de 170 μm d'épaisseur recouverte d'une couche d'ITO (oxyde d'indium étain) de 100 nm. L'étape d'assemblage a été menée avec une température du Peltier de 45°C et avec un flux d'aspiration d'air de 150 mL/min. Ces conditions d'assemblage sont des conditions classiques employées pour des colloïdes d'or de cette taille.

Dans cette section nous allons discuter des résultats statistiques de l'assemblage de particules d'or dans des motifs carrés. Les différentes mesures qui seront présentées ont été effectuées à partir des images de microscopie électronique à balayage de chaque dimère. En raison du grand nombre d'images à traiter, les mesures ont été automatisées à l'aide d'un programme labview de traitement d'image réalisé

spécialement à cet effet. Ce programme permet de déterminer le diamètre et la forme des particules, leur espacement, et l'orientation de l'axe du dimère.

TAUX DE REMPLISSAGE DES MOTIFS

La Figure VI.11 montre des photographies de microscopie optique et de microscopie électronique du réseau de dimères obtenu avec des colloïdes d'or de 150 nm de diamètre dans des motifs de 300 nm × 300 nm. Nous pouvons remarquer sur la Figure VI.11a que peu de particules se trouvent en dehors des motifs.

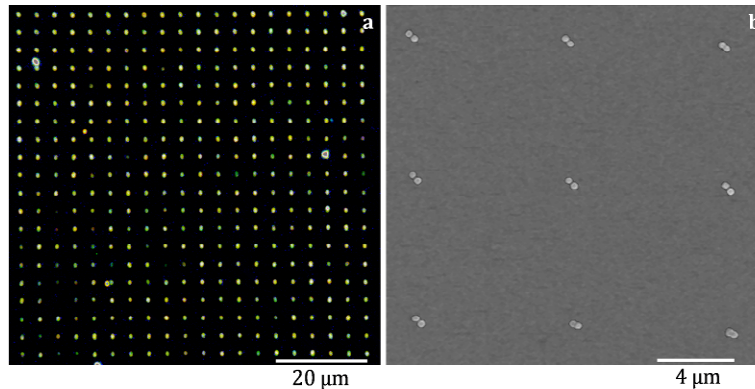


Figure VI.11 – Images de microscopie optique (a) et de microscopie électronique à balayage (b) d'un réseau de dimères de particules d'or de 150 nm de diamètre. ²⁰

Une étude statistique effectuée sur une population de 220 motifs a permis de déterminer que 90.5% des motifs contenaient au moins une particule. En raison des disparités en taille et forme des colloïdes dont nous parlerons plus en détail ci-dessous, 59.3% des objets assemblés sont des dimères. Les 40.7% correspondent à une petite quantité de particules uniques (2%) et à des motifs contenant plus de deux colloïdes (38.7%).

ORIENTATION DES MOTIFS

A l'intérieur des motifs les forces de capillarité exercées par le solvant pendant son évaporation séparent les colloïdes entre eux en les dirigeant vers les coins opposés des carrés, de manière à leur faire adopter la configuration la plus étendue. L'orientation de l'axe des dimères peut être définie par l'une des deux diagonales du motif carré. La Figure VI.11b montre que les dimères sont orientés majoritairement dans le même sens. Nous avons effectué une étude statistique sur les dimères obtenus afin de définir leur orientation préférentielle. Le graphique de la Figure VI.12 met en évidence deux populations de dimères à profil Gaussien : 18.6% des dimères ont un angle d'orientation compris entre 0 et 90° par rapport à l'horizontale définie par le réseau de motifs, tandis qu'une majorité de dimères (soit 81.4%) sont orientés avec des angles compris entre 90 et 180°. L'angle d'orientation moyen de la première catégorie est de $51 \pm 18^\circ$. La seconde catégorie de dimères montre une moyenne de $135 \pm 13^\circ$. Ces deux orientations sont en accord avec les angles définis par les diagonales d'un carré (45° et 135°). La prévalence de la seconde catégorie de dimères est définie par l'orientation de la ligne de contact au moment du balayage des motifs, tel que le montrent les schémas de la Figure VI.12. En effet, pendant cet assemblage, la ligne de contact était inclinée par rapport à la puce de motifs, ce qui a imposé une orientation préférentielle de l'axe des dimères de 135°. La catégorie minoritaire de dimères s'explique par les éventuels ancrages locaux de la ligne de contact qui modifient localement son orientation. De cette manière, ces ancrages locaux peuvent inverser l'orientation de l'axe de quelques dimères.

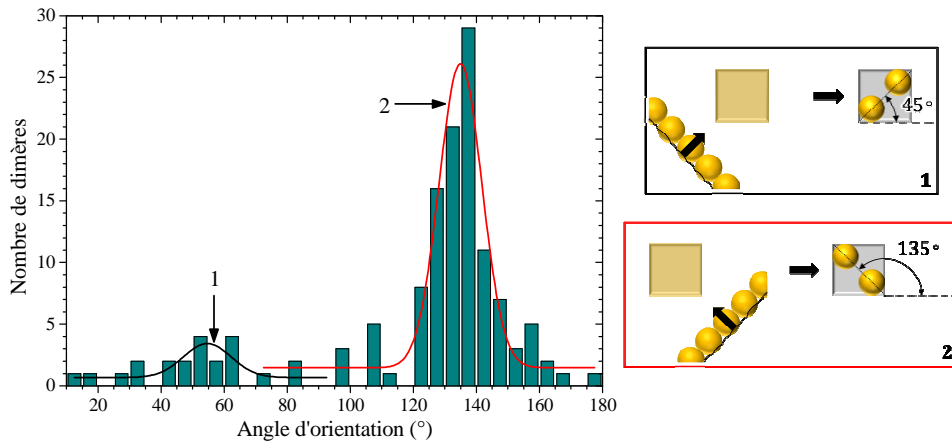


Figure VI.12 - Graphique statistique de l'orientation préférentielle de l'axe des dimères en fonction de la direction de déplacement locale de la ligne de contact pendant l'assemblage. Des ajustements Gaussiens ont été effectués pour un angle d'orientation compris entre 0° et 90° (pic 1) et un angle d'orientation compris entre 90° et 180° (pic 2).¹⁷

DISTANCE INTER-PARTICULE

Dans un motif carré, l'espacement entre colloïdes (d) est relié aux côtés du motif (a) et au rayon des particules (R) par la relation géométrique :

$$d = \sqrt{2}a - 2(1 + \sqrt{2})R \quad \text{VI.10}$$

Pour des motifs de 300 nm de côté et des particules de 150 nm de diamètre, nous nous attendons à obtenir un espacement inter-particule proche de 60 nm. Pourtant expérimentalement, on observe une grande diversité d'espacements compris entre 0 et 70 nm, comme le montre la Figure VI.13. Dans 25.4% des dimères, les particules sont en contact. Pour le reste des dimères, la distance

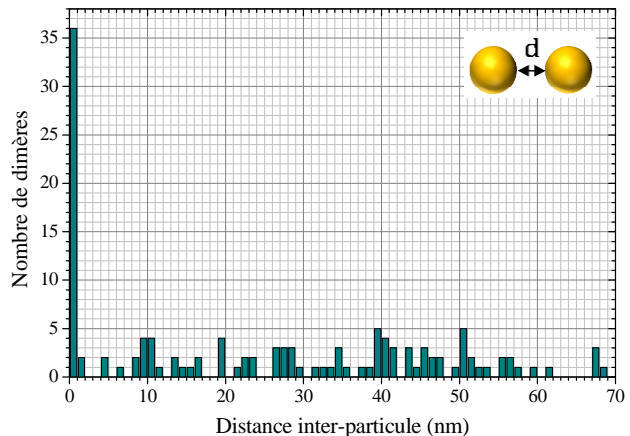


Figure VI.13 - Graphique statistique de la distance inter-particule des dimères.

bord-à-bord moyenne est de 35 ± 21 nm (CV = 60%). La principale source de disparités entre la distance inter-particule attendue et celle obtenue expérimentalement est la dispersion en taille et en forme des colloïdes. Le fabricant des colloïdes indique un diamètre moyen de 150 nm avec un coefficient de variation inférieur à 8% (cf. section I.1.1.1). Nous avons tenu à vérifier ces indications en estimant la dispersion en forme des colloïdes et en effectuant des mesures de leur diamètre. La Figure VI.14a indique que seulement 32.7% des colloïdes ont une forme considérée comme sphérique tandis que le reste des particules (67.3%) sont facettées. 38.3% ont un profil hexagonal, 14.9% ont un profil pentagonal, 9.7% ont une forme allongée et 4.4% ont un profil triangulaire. En raison de cette grande diversité de formes, le diamètre équivalent des particules a été déterminé en estimant le diamètre du disque ayant une surface égale à celle du profil de la particule (diamètre du disque de Waddel). Nos mesures révèlent une distribution Gaussienne du diamètre équivalent des colloïdes centrée autour d'une moyenne de 164 nm avec un écart-type de 12 nm (CV = 7.3%) (Figure VI.14b).

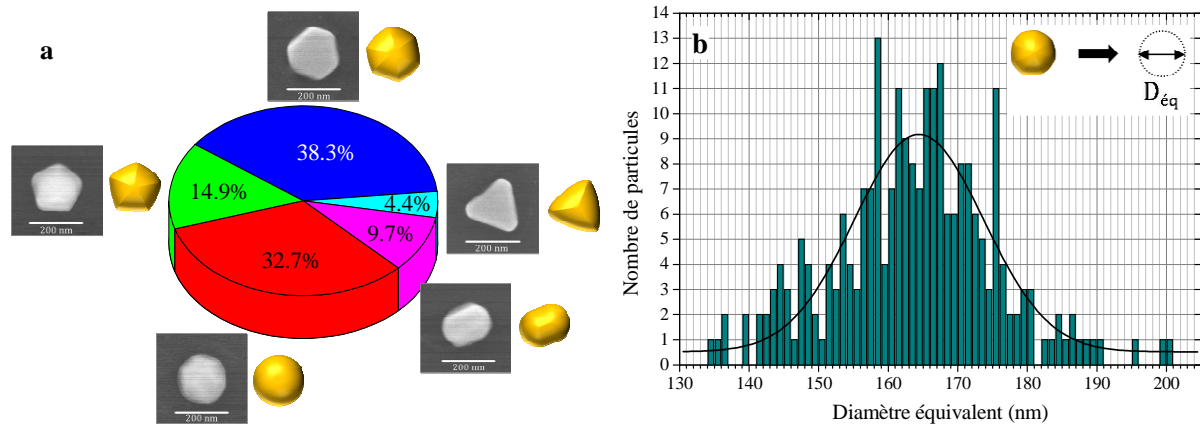


Figure VI.14 - (a) Distribution statistique de la forme des particules (sphérique, ovoïde, profil hexagonal, profil pentagonal ou profil triangulaire). (b) Distribution Gaussienne du diamètre équivalent des particules estimé par la méthode du disque de Waddel.

En considérant cette taille moyenne des colloïdes (164 ± 12 nm), la distance inter-particule théorique attendue n'est plus de 60 nm mais d'environ 30 nm. On peut déterminer de manière théorique la relation qui relie l'écart-type de l'espacement inter-particule (Δd) et celui de la taille des colloïdes ($\Delta R_{exp} = 6$ nm) :

$$\Delta d = \frac{\bar{d}}{\sqrt{2\bar{a}} - 2(1 + \sqrt{2})\bar{R}} \left(\sqrt{2}\Delta a + 2(1 + \sqrt{2})\Delta R \right) \quad \text{VI.11}$$

Dans cette expression \bar{d} est la distance inter-particule moyenne ($\bar{d}_{th} = 30$ nm), \bar{R} est le rayon moyen des colloïdes ($\bar{R}_{exp} = 82$ nm) et \bar{a} est la longueur des côtés des motifs ($\bar{a}_{exp} = 300$ nm). Si on considère que l'écart-type des dimensions des motifs est négligeable par rapport à l'écart-type de la taille des particules ($\Delta a \rightarrow 0$), on détermine que la dispersion en taille des colloïdes entraîne un écart-type de l'espacement inter-particule de 31 nm ce qui représente un coefficient de variation de 103%. La valeur moyenne expérimentale de la distance inter-particule (35 ± 21 nm) est assez proche de celle attendue théoriquement (30 ± 31 nm). Le coefficient de variation élevé confirme l'effet important de la dispersion en taille des colloïdes. Cet effet peut être réduit en utilisant des motifs rectangulaires de largeur égale au diamètre des colloïdes et de longueur variable. Avec ce type de motifs, l'écart-type de la distance inter-particule est donnée par :

$$\Delta d = \frac{\bar{d}}{L - 4\bar{R}} (\Delta L + 4\Delta R) \quad \text{VI.12}$$

Où L est la longueur du motif rectangulaire. On peut considérer que l'écart-type de la longueur des motifs est négligeable par rapport à la dispersion en taille des colloïdes ($\Delta L \rightarrow 0$). Dès lors, si on souhaite obtenir un espacement théorique de 30 nm, l'écart-type théorique de l'espacement est de 24 nm ce qui représente un coefficient de variation de 80% qui est inférieur à celui calculé dans le cas des motifs carrés (103%).

Dans les mesures et les calculs effectués dans cette section, la coquille qui entoure les particules (cf. Figure I.5c) a été considérée comme faisant partie de celles-ci. Ainsi, l'estimation du diamètre moyen des particules inclut l'épaisseur de coquille. Cette épaisseur a été mesurée en microscopie électronique à balayage et une valeur moyenne de 8 ± 2 nm a été estimée. Si on soustrait l'épaisseur de cette coquille, le diamètre efficace des particules d'or est de 148 ± 16 nm (CV = 11%). La présence de cette coquille représente une difficulté supplémentaire pour la reproductibilité de la distance inter-particule. Pour l'étude spectroscopique des dimères, la distance inter-particule doit correspondre à la distance métal-métal, il est donc nécessaire de tenir compte de l'épaisseur de coquille. Malgré les difficultés liées à la dispersion en taille et forme des colloïdes et la présence d'une coquille autour des particules, des dimères

dont la distance métal à métal entre les particules varie de 0 à 230 nm ont pu être réalisés avec des motifs rectangulaires de longueurs différentes. Ces nanostructures seront étudiées dans la section qui suit.

VI.3.2.2.2 COMPORTEMENT OPTIQUE

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Des dimères de particules d'or de 150 nm de diamètre avec des distances inter-particule variant de 0 à 230 nm ont été sélectionnés selon un critère de sphéricité des colloïdes. Les dimères ont été étudiés individuellement en spectroscopie optique localisée sous polarisation longitudinale et transversale de la lumière diffusée par rapport à l'axe d'alignement des particules. Les spectres de diffusion de ces objets sont présentés dans la Figure VI.15. A titre de comparaison, le pic de résonance d'une particule unique d'or de 150 nm de diamètre posée sur un substrat d'ITO se situe à une longueur d'onde de 630 nm. La Figure VI.15. montre des différences notables dans la forme des spectres. Ces inhomogénéités sont liées au facettage des particules qui engendre des disparités dans

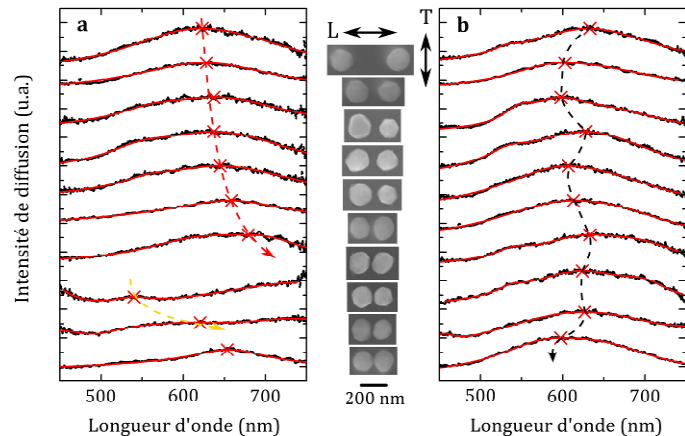


Figure VI.15 - Spectres de diffusion de dimères d'or avec des distances inter-particule (d) de 230, 70, 60, 54, 40, 30, 20, 11, 7 et 0 nm (de haut en bas) en polarisation longitudinale (a) et transversale (b) de la lumière diffusée et leurs images de microscopie électronique à balayage respectives. Les croix montrent la position du pic de résonance de chaque spectre ¹⁷.

leur forme par rapport à une particule idéalement sphérique. Malgré les variations de forme des spectres, la Figure VI.15a met en évidence un décalage du pic de résonance en polarisation longitudinale de la lumière diffusée. On peut observer que pour une distance inter-particule supérieure ou égale à 20 nm, le pic de résonance se décale vers le rouge de 628 à 679 nm lorsque l'espacement diminue. Pour une distance inter-particule inférieure à 20 nm, le pic de résonance observé à des espacements supérieurs se situe au-delà de la limite spectrale de notre dispositif expérimental ($\lambda > 750$ nm) et, de ce fait, n'est plus visualisé. En revanche, un second pic de résonance apparaît. Ce second pic subi également un décalage vers le rouge qui commence à 530 nm et s'achève à 654 nm pour deux particules en contact quasi-punctuel. On peut observer que le décalage du second pic de résonance semble être plus rapide que celui du premier pic. Contrairement aux spectres en polarisation longitudinale de la lumière diffusée, les spectres en polarisation transversale de la lumière diffusée ne montrent pas une tendance bien définie de l'évolution de la position du pic de résonance. Ce comportement s'explique par un couplage plasmonique plus faible dans cette configuration. En effet, en polarisation longitudinale de la lumière diffusée plus la distance inter-particule est petite, plus l'interaction entre les nuages d'électrons est grande, ce qui a pour conséquence de décaler la résonance vers les grandes longueurs d'onde. A contrario, en polarisation transversale de la lumière diffusée, le rapprochement des particules ne fait pas interagir de manière conséquente leurs nuages électroniques qui oscillent toujours sur une distance égale au diamètre des particules. Le faible couplage plasmonique en polarisation transversale de la lumière diffusée peut être éclipsé par l'effet de la forme des particules.

SIMULATIONS FDTD

Afin de mieux interpréter les résultats expérimentaux, la réponse optique de dimères de distance inter-particule variées a été simulée par la technique de différences finies dans le domaine temporel (FDTD de l'anglais « Finite Difference Time-Domain) avec un logiciel commercial de la société Lumerical. Le temps

de calcul a été réduit en simplifiant le système simulé. Dans ce système, deux particules sphériques dans un milieu homogène sont éclairées par une onde incidente plane polarisée selon la direction longitudinale par rapport à l'axe du dimère (axe x) et se propageant le long de l'axe z (cf. schéma de la Figure VI.16). Afin de tenir compte de la présence du substrat, un index de réfraction effectif du milieu est introduit. Cet indice est déterminé par la relation ²⁰⁹ :

$$n_{eff} = \alpha \cdot n_{milieu} + (1 - \alpha)n_{substrat} \quad \text{VI.13}$$

Où α est un facteur de pondération qui tient compte de la dépendance exponentielle de la sensibilité entre les particules et leur environnement. Dans le cas de notre système $n_{milieu} = n_{air(600nm)} = 1$, $n_{substrat} = n_{ITO(600nm)} = 1.96$ et $\alpha = 0.7$. Ainsi, on trouve un indice de réfraction effectif égal à 1.29. Dans le cas d'une particule unique, le spectre théorique calculé par la méthode FDTD s'ajuste le mieux avec le spectre expérimental pour un indice de réfraction effectif de 1.28. Cet indice est très proche de celui déterminé à partir de l'équation VI.13 et, de ce fait, sera utilisé dans les simulations.

La Figure VI.16 montre les spectres de diffusion théoriques en polarisation longitudinale de dimères de particules d'or de 150 nm de diamètre dont la distance inter-particule varie entre 5 et 100 nm. Le spectre d'une particule unique est inclus à titre de référence. En accord avec les résultats expérimentaux, on peut observer le décalage vers le rouge du pic de résonance avec la diminution de l'espacement entre les particules. Notons que pour des faibles espacements inférieurs à 20 nm, le pic de résonance est situé en dehors des limites spectrales de notre dispositif expérimental. Pour une distance inter-particule inférieure à 15 nm, la Figure VI.16b montre l'apparition du pic de résonance de 2nd ordre. Ce pic provient de fortes contributions multipolaires qui sont liées à la taille relativement grande des colloïdes (cf. section VI.1.2.2) et qui sont intensifiées par le couplage plasmonique. Ainsi, le comportement optique est similaire à celui d'une particule unique plus grande. Le second pic de résonance subit également un décalage vers le rouge lorsque la distance inter-particule diminue.

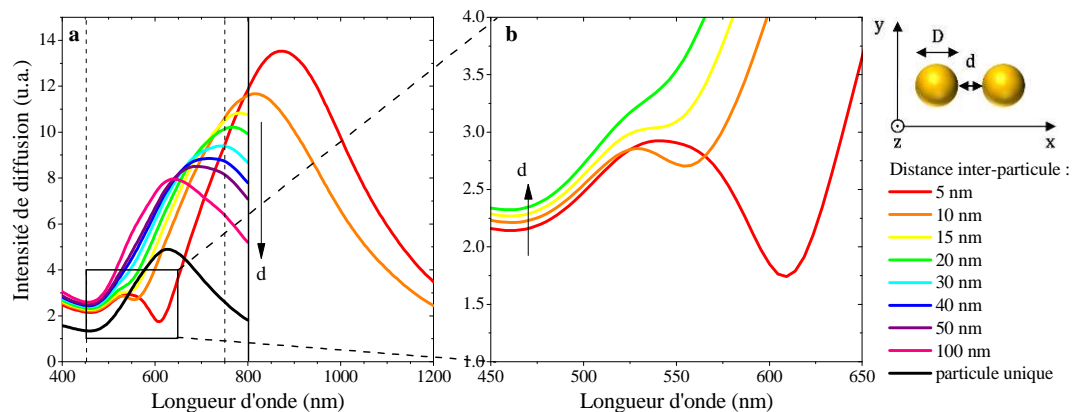


Figure VI.16 – (a) Spectres de diffusion calculés par la méthode FDTD de dimères de particules d'or de 150 nm de diamètre avec différentes distances inter-particule. On considère que les dimères sont éclairés avec une onde plane en polarisation longitudinale. (b) Détail des spectres de diffusion faisant apparaître un pic de résonance de 2nd ordre lorsque $d < 20$ nm. Les flèches montrent le sens de l'augmentation de la distance inter-particule. Les lignes verticales hachurées délimitent la gamme spectrale de notre dispositif expérimental de spectroscopie optique. ¹⁷

COMPARAISON DES COMPORTEMENTS OPTIQUES THEORIQUE ET EXPERIMENTAL

La Figure VI.17 résume l'évolution de la position du pic de résonance plasmon de surface localisée en fonction de la distance inter-particule. Dans ce graphique, les résultats des simulations FDTD relatives au premier et second pic de résonance ainsi que leur ajustement exponentiel sont présentés et comparés aux résultats expérimentaux en polarisation longitudinale de la lumière diffusée. En raison des limitations de la gamme spectrale de notre dispositif expérimental (cf. Figure VI.16a), les résultats expérimentaux ne

montrent qu'un seul des deux pics à la fois. Bien que les données expérimentales ne se superposent pas exactement aux données théoriques, on peut observer que leur tendance est correctement décrite par les simulations FDTD. Ce décalage entre les données expérimentales et théoriques est attribué aux approximations effectuées pour les simulations FDTD qui peuvent influencer de manière significative la réponse optique du dimère. Ces déviations pourraient certainement être réduites par l'amélioration du système modélisé, en considérant un éclairage plus réaliste (distribution circulaire et inclinée du vecteur de propagation k) et en tenant compte du caractère conducteur du substrat d'ITO. Toutefois, les résultats obtenus par FDTD confirment le décalage vers le rouge du premier pic de résonance plasmon de surface avec la diminution de la distance inter-particule. De plus, pour une distance inter-particule inférieure à 20 nm, le second pic de résonance plasmon apparaît et se décale également vers le rouge avec la diminution de l'espacement entre les particules.

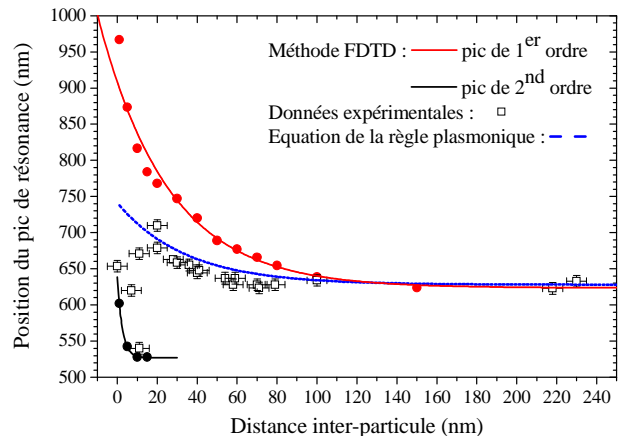


Figure VI.17 – Position du pic de résonance plasmon de surface localisée en fonction de la distance inter-particule (d). Comparaison entre les mesures expérimentales, les données calculées par FDTD, et celles obtenues à partir de l'équation de la règle plasmonique. ¹⁷

Le couplage plasmonique entre deux particules est d'autant plus fort que le décalage de la résonance plasmon est grand. Comme nous avons pu le voir, ce dernier est fortement dépendant de la distance entre les particules. Su et al. ²⁰⁴ ont montré que le couplage plasmonique entre deux particules de taille identique subissait une loi d'échelle universelle dans laquelle le décalage spectral de la résonance plasmon de surface (normalisé par rapport à la résonance plasmon de la particule unique) décroît exponentiellement avec l'augmentation du rapport distance inter-particule sur diamètre. En se basant sur cette loi d'échelle universelle, il est possible d'estimer la distance entre deux particules à partir du décalage de la résonance plasmon observé expérimentalement. Cette technique de mesure est connue sous le nom de « règle plasmonique ». Jain et al. ²⁰⁷ ont dérivé l'« équation de la règle plasmonique » à partir d'une relation empirique :

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = 0.18 \exp\left(\frac{-d/D}{0.23}\right) \quad \text{VI.14}$$

Dans cette équation, $\Delta\lambda = \lambda_{LSPR} - \lambda_0$ est le décalage spectral de la résonance plasmon (λ_{LSPR}) du dimère par rapport à la résonance plasmon d'une particule unique (pour une particule de 150 nm de diamètre $\lambda_0 = 628\text{nm}$), d est la distance inter-particule et D est le diamètre des particules. Notons que cette relation ne fait pas intervenir la nature ni la forme des particules. L'équation de la règle plasmonique peut être également employée pour estimer la position de la résonance plasmon d'un dimère dont la distance inter-particule est connue. Nos résultats expérimentaux ont été comparés aux résultats obtenus avec l'équation de la règle plasmonique. La Figure VI.17 montre que la courbe obtenue à partir de l'équation VI.14 est en accord avec les résultats expérimentaux correspondant au premier pic de résonance. Ainsi, malgré la non-validité de l'approximation dipolaire pour la taille de colloïdes considérée dans cette étude, il existe tout de même une forte relation entre la contribution dipolaire et la première résonance plasmon de surface localisée.

VI.4 CONCLUSION

Les propriétés optiques étonnantes des nanoparticules métalliques en font des briques de base dans de nombreuses applications qui requièrent le contrôle du champ électromagnétique à l'échelle de la longueur d'onde. La modification de la taille, la forme ou l'environnement des nanoparticules a un effet significatif sur leurs propriétés optiques. En contrôlant un ou plusieurs de ces paramètres, la réponse optique peut être modulée. Ainsi, la caractérisation optique de suspensions colloïdales d'or a permis d'observer le décalage vers le rouge de la résonance plasmon avec l'augmentation du diamètre des particules et l'apparition de contributions multipolaires pour des particules de diamètre supérieur à 170 nm. Le couplage plasmonique offre la possibilité d'exalter localement le champ électromagnétique, ce qui trouve une utilité importante dans l'exaltation de signaux spectroscopiques pour la détection moléculaire. Cependant, l'étude de cet effet se heurte au problème de la fabrication de nanostructures ayant des propriétés plasmoniques intéressantes. La technique d'assemblage par forces de capillarité assisté par convection forcée a été employée afin de fabriquer de manière simple et rapide des objets déterministes tridimensionnels et cristallins de géométrie définie. Dans ce chapitre nous avons présenté les résultats de spectroscopie optique de chaînes de colloïdes de différentes longueurs et de dimères de distance inter-particule variable. L'étude spectroscopique des chaînes de particules a montré une forte dépendance de la longueur des chaînes sur leur réponse optique, avec un fort décalage vers le rouge de la résonance plasmon de surface localisée et l'apparition de contributions multipolaires à partir trois colloïdes. Afin de mieux comprendre le phénomène de couplage plasmonique, des dimères ont été étudiés. Ces objets ont été fabriqués en combinant l'assemblage par forces de capillarité avec le phénomène de séparation capillaire. Malgré les problèmes liés à la dispersion en taille des particules, des dimères de distance inter-particule variant entre 0 et 230 nm ont été fabriqués. L'étude de ces structures s'est portée sur l'effet de la distance inter-particule en polarisation longitudinale et transversale. En polarisation transversale de la lumière diffusée un faible couplage plasmonique est observé. Celui-ci est occulté par l'effet de la forme des colloïdes. En revanche, en polarisation longitudinale un fort couplage plasmonique est mis en évidence par le décalage vers le rouge de la résonance plasmon avec la diminution de l'espacement entre particules. Pour une distance inter-particule inférieure à 20 nm, les résultats expérimentaux ont révélé l'apparition d'un pic de résonance de 2nd ordre. Les résultats obtenus par simulation FDTD ont permis de confirmer le comportement optique observé expérimentalement en polarisation longitudinale. Malgré le fait que les particules constituant les dimères ne peuvent pas être considérées comme des dipôles en raison de leur taille, leur comportement optique est cohérent avec l'équation de la règle plasmonique.

CONCLUSION

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été effectués afin de mettre en œuvre une technique de nanofabrication colloïdale inspirée par la simplicité de l'assemblage par forces de capillarité. Tout au long de cette thèse, notre objectif a été la réalisation d'assemblages déterministes de nanostructures. En particulier, nous nous sommes intéressés à la fabrication d'objets colloïdaux métalliques pour l'étude des interactions plasmoniques.

Dans le chemin qui a mené au développement d'une nouvelle approche d'assemblage par forces de capillarité, une première étape a consisté à comprendre les phénomènes physiques mis en jeu par l'assemblage aussi bien à l'échelle des colloïdes qu'à l'échelle de la suspension colloïdale. Dans un premier temps, les phénomènes physiques qui régissent le mouvement colloïdal ont été comparés afin d'indiquer les forces les plus aptes à surpasser le mouvement Brownien et à diriger l'assemblage. Cette étude théorique comparative a permis de déterminer que les forces de capillarité d'immersion prévalent sur toutes les autres forces dans une large gamme du diamètre des particules s'étendant de quelques nanomètres au millimètre, et pour une distance inter-particule jusqu'à mille fois supérieure au diamètre des particules. Cette étude a également révélé le potentiel de la force hydrodynamique d'entraînement pour diriger les colloïdes qui ne sont pas en immersion. Ces observations ont mis en avant l'efficacité de la technique d'assemblage par forces de capillarité à contrôler le mouvement des colloïdes. Sa simplicité et sa flexibilité ont contribué à la valorisation de cette technique par rapport aux autres approches de nanofabrication colloïdale de la littérature. Dans un second temps, une introduction aux phénomènes physiques liés à la tension superficielle d'un liquide a aidé à comprendre le comportement de mouillage et d'évaporation d'un liquide sur un substrat solide. Le concept d'hystérésis de l'angle de contact a été présenté afin d'expliquer les ancrages transitoires de la ligne de contact pendant son évolution sur la surface d'un substrat solide. L'état de l'art des études dynamiques de l'évaporation de gouttes posées a révélé des modes et des régimes d'évaporation différents. Après s'être intéressés aux gouttes posées, la question des phénomènes convectifs pendant l'évaporation d'une goutte de suspension colloïdale a été abordée du point de vue théorique. Il a ainsi été déterminé que le flux de convection créé par l'évaporation du solvant et renforcé par le phénomène de refroidissement par évaporation permet d'induire une force hydrodynamique capable d'entraîner les colloïdes vers la ligne de contact.

Afin de mieux interpréter le comportement de l'évaporation d'une suspension colloïdale et la dynamique de la ligne de contact et de l'angle de contact sur un substrat solide dans les conditions d'assemblage, nous avons étudié le système simple de la goutte posée à l'air libre. Cette étude a dévoilé le comportement complexe de l'évaporation d'une goutte et l'existence de quatre régimes d'évaporation. Le régime d'évaporation à angle de contact constant a été identifié comme étant le plus approprié pour l'assemblage en raison de sa contrôlabilité en termes d'angle de contact et du déplacement de la ligne de contact. Le comportement d'évaporation des gouttes s'est ajusté convenablement au modèle théorique de Picknett et Bexon. La comparaison entre le comportement d'évaporation d'une goutte d'eau déionisée et une goutte de suspension colloïdale a permis de comprendre les difficultés d'ancrage précoce de la ligne de contact et de raccourcissement du régime d'évaporation à angle de contact constant liées à la présence d'un soluté. De plus, l'humidité s'est avérée avoir une influence importante sur le déplacement de la ligne de contact, ce qui a souligné l'importance du contrôle des conditions ambiantes pour pouvoir diriger l'évaporation.

Cette observation capitale a donné naissance à la technique d'assemblage par forces de capillarité en milieu confiné. Une plateforme expérimentale d'assemblage constituée d'une cellule microfluidique permettant le confinement, d'un système thermoélectrique de contrôle de la température et d'un dispositif de régulation de l'humidité a été mise en place. La plateforme expérimentale a également été munie d'un microscope optique pour l'observation in-situ de l'assemblage. Le confinement et le contrôle de l'évaporation avec cette plateforme a été validé par une étude de l'évaporation de gouttes posées en milieu confiné. Cette étude a démontré que le contrôle de la température et l'aspiration continue d'air dans la

cellule microfluidique favorisent le régime d'évaporation à angle de contact constant en retardant l'ancrage final de la ligne de contact.

Après le développement de la technique d'assemblage par forces de capillarité assisté par convection forcée, une partie importante de cette thèse a été consacrée à l'étude de l'assemblage. Tout d'abord, les paramètres importants de l'assemblage ont été identifiés et leurs conditions optimales ont été déterminées. Ainsi, il a été établi que la tension superficielle du solvant de la suspension colloïdale doit être élevée pour augmenter l'amplitude de la force de capillarité. Cette remarque soutient le choix de l'eau en tant que solvant en raison de sa tension superficielle élevée par rapport à la plupart des solvants organiques. Il a également été défini que des particules ayant une énergie de surface élevée augmentent l'amplitude de la force de capillarité. Pour cette raison, les particules doivent être hydrophiles. Enfin, la surface du substrat doit avoir une énergie de surface modérément élevée (angle de contact de recul compris entre 30 et 45°) afin d'orienter la direction de la force de capillarité vers l'intérieur des motifs.

L'effet de la température et de l'aspiration d'air sur l'évaporation contrôlée d'une suspension colloïdale a été étudié sous de nombreux aspects. Nous avons démontré théoriquement que l'augmentation de la température et l'aspiration de l'air saturé en vapeur incitent l'évaporation de la suspension colloïdale. Nous avons vu également que la température et le débit d'aspiration d'air sont des paramètres complémentaires permettant de contrôler la vitesse de déplacement de la ligne de contact et l'angle de contact entre le solvant et le substrat. En jouant sur ces deux paramètres, il a été possible d'imposer une vitesse de déplacement de la ligne de contact pouvant atteindre 200 $\mu\text{m}/\text{min}$, soit une vitesse 20 fois plus élevée que celles obtenues avec d'autres variantes de l'assemblage par forces de capillarité. En plus de leur capacité à contrôler les différents aspects de l'évaporation d'un solvant, la température et l'aspiration d'air ont manifesté un effet important sur les colloïdes mêmes. Ceci est dû à l'accroissement de l'évaporation et des phénomènes convectifs. Nous avons déterminé que le flux de convection produit par l'aspiration d'air entraîne les colloïdes vers la ligne de contact avec une force 10^4 fois supérieure à la force Brownienne. Ainsi, le débit d'aspiration d'air permet de contrôler la vitesse des colloïdes de manière à surpasser le mouvement Brownien. Des relations reliant la vitesse critique des colloïdes nécessaire à vaincre le mouvement Brownien et le débit d'aspiration nécessaire à atteindre cette vitesse critique en fonction du diamètre des colloïdes ont été déterminées théoriquement et empiriquement de manière respective. Nous avons suggéré deux comportements distincts selon que les colloïdes soient considérés comme « lourds » (mouvement régi par la gravité) ou « légers » (mouvement régi par le mouvement Brownien). Il a été observé que l'apport constant de colloïdes vers la ligne de contact induit par convection forcée a pour effet de créer une accumulation uniforme de particules qui favorise l'assemblage. Afin de comprendre le mécanisme d'accumulation des colloïdes, nous avons effectué une étude dynamique de la concentration de colloïdes à la ligne de contact au cours de l'évaporation d'une goutte de suspension colloïdale. Cette étude a confirmé que le régime d'évaporation à angle de contact constant est le plus approprié pour l'assemblage par forces de capillarité, puisque la concentration de colloïdes à la ligne de contact est maintenue constante dans ce régime. Ces différentes études ont démontré que la température et le débit d'aspiration permettent de contrôler l'assemblage aussi bien à l'échelle macroscopique (évaporation, déplacement de la ligne de contact, angle de contact), qu'à l'échelle des colloïdes (contrôle du mouvement colloïdal et accumulation des colloïdes à la ligne de contact).

Les observations et les résultats de l'étude de l'assemblage ont permis de définir les conditions optimales des différentes étapes de l'assemblage dirigé par des motifs topographiques. Nous avons souligné que les dimensions des motifs représentent un point clé de la nanofabrication colloïdale, car ce sont elles qui permettent de contrôler avec précision la géométrie des nanostructures. En particulier, le phénomène de séparation capillaire peut être volontairement employé pour obtenir des espacements contrôlés entre les particules au sein d'un même motif. L'orientation des motifs par rapport au sens de déplacement de la ligne de contact est un autre point principal qui peut avoir des conséquences importantes sur le taux de remplissage des motifs. Nous avons établi que la taille et l'orientation des motifs doivent être définies avec soin de manière à diminuer les déformations de la ligne de contact. Deux phénomènes principaux (le

débordement et l'appauvrissement en colloïdes de la ligne de contact) ont été identifiés comme étant nuisibles à l'assemblage. Des solutions de prévention et de réparation de ces phénomènes ont été proposées afin de minimiser les perturbations de l'assemblage. La compréhension des différents mécanismes de l'assemblage assistée par convection forcée a permis de fabriquer des objets complexes de géométries et tailles variées. Nous avons ainsi montré des assemblages à grande échelle avec des colloïdes d'or ou de polystyrène de diamètres allant de 50 nm à 1 μ m. La fabrication d'objets individuels de géométries variées avec des particules d'or de 100 nm de diamètre a également été démontrée. Enfin, nous avons réalisé des assemblages binaires avec des particules d'or de tailles différentes (de 100 à 250 nm).

Finalement, la technique d'assemblage par forces de capillarité assisté par convection forcée et dirigée par des motifs topographiques a été employée afin de fabriquer des nanostructures métalliques déterministes pour l'étude des interactions plasmoniques. Tout d'abord, nous avons caractérisé les suspensions de particules d'or de diamètres différents et nous avons observé le décalage de la résonance plasmon vers le rouge avec l'augmentation de la taille des particules. Ensuite nous avons étudié le couplage plasmonique en spectroscopie optique localisée dans des nanostructures que nous avons fabriquées à partir de colloïdes d'or. L'étude des chaînes de colloïdes a mis en évidence un très fort couplage plasmonique avec l'augmentation du nombre de particules qui constituent la chaîne. Afin de mieux comprendre le comportement du couplage plasmonique nous avons étudié des nanostructures plus élémentaires constituées uniquement de deux particules avec des distances inter-particule variées. Ces objets ont été réalisés en combinant l'assemblage par forces de capillarité et le phénomène de séparation capillaire. Des dimères de particules d'or de 150 nm de diamètre avec des distances inter-particule allant de 0 à 230 nm ont été obtenus. Nous nous sommes intéressés à l'effet de la distance inter-particule sur la résonance plasmon des dimères. Les spectres de diffusion expérimentaux ont montré un fort couplage plasmonique en polarisation longitudinale de la lumière diffusée avec un décalage vers le rouge du pic de résonance lorsque l'espacement entre les particules diminue. Il a également été observé qu'en dessous d'une distance inter-particule de 20 nm des contributions multipolaires se manifestent par l'apparition d'un second pic de résonance, lequel subit également un décalage vers le rouge avec la diminution de la distance inter-particule. En polarisation transversale de la lumière diffusée le couplage plasmonique s'est avéré moins important et l'effet de la dispersion en forme des particules a occulté le couplage. Les résultats expérimentaux en polarisation longitudinale ont été comparés à des simulations FDTD et aux résultats déterminés par la loi universelle de la règle plasmonique. Nos résultats se sont montrés cohérents avec la théorie. En particulier l'équation de la règle plasmonique s'ajuste convenablement à l'expérience.

Au cours de ce travail de thèse nous avons développé une approche de nanofabrication simple, flexible et d'une grande contrôlabilité. Grâce à cette technique, nous avons pu réaliser des assemblages complexes avec des colloïdes de taille et nature différentes. Finalement, cette technique a été appliquée à la fabrication de nanostructures métalliques déterministes pour l'étude des interactions plasmoniques. Cependant, l'assemblage, la nanofabrication et la plasmonique laissent encore la voie ouverte à de nombreuses études.

En effet, la convection au cours de l'évaporation de la suspension colloïdale est un phénomène complexe qui n'est compris que partiellement. Le lien entre le débit d'aspiration et la vitesse de convection des particules en fonction de leur diamètre doit être étudié avec plus de précision. L'accumulation des colloïdes à la ligne de contact sous l'effet de la convection mérite également une attention particulière. Bien que nous ayons effectué une étude dynamique de la concentration de colloïdes à la ligne de contact, l'étude de l'effet de la température et du débit d'aspiration n'a pas pu être entreprise.

Il semble également important de déterminer de manière plus précise l'effet de la température et du débit d'aspiration sur l'efficacité et la reproductibilité de l'assemblage. Pour ce faire, une étude statistique du taux de remplissage de motifs aux géométries et dimensions standards serait d'une grande utilité.

En ce qui concerne la nanofabrication, des colloïdes de diamètre inférieur à 100 nm présentant des propriétés physiques plus marquées pourraient être assemblés dans des nanostructures plus complexes. Pour ce faire la fabrication des motifs s'avère être une étape décisive qu'il est nécessaire d'optimiser afin de réaliser des objets toujours plus innovants avec des colloïdes de tailles toujours plus petites. La dispersion en taille et forme des colloïdes représente aussi un point délicat, il est alors nécessaire de se procurer des matériaux de la meilleure qualité possible. La flexibilité de la technique d'assemblage permet d'envisager des nanostructures binaires, ternaires, etc. avec des colloïdes de taille, forme (sphères, bâtonnets, fils, tubes, etc.) et nature (métalliques, diélectriques, semi-conducteurs) différentes. Ces objets pourraient présenter des propriétés physiques intéressantes telles que celles que l'on peut attendre du couplage d'une particule semi-conductrice et une particule métallique.

Les chaînes de colloïdes ont mis en évidence un comportement optique complexe qui mérite des études plus poussées aussi bien expérimentalement que théoriquement. D'autres assemblages similaires tels que des chaînes alternant des sphères diélectriques de polystyrène et des particules d'or pourraient être considérés pour leur application dans le guidage de la lumière sub-longueur d'onde. Enfin, des études de champ proche et de cartographie de l'intensité de diffusion de dimères métalliques permettraient de comprendre l'exaltation locale du champ électromagnétique dans ces objets. Ces études représentent les premiers pas vers une technique de biodétection de molécules individuelles par exaltation Raman de surface (SERS) qui consiste à exploiter les propriétés des plasmons de surface localisés dans des nanostructures métalliques cristallines organisées de manière déterministe.

ANNEXES

A EXPRESSION THEORIQUE DES FORCES DE CAPILLARITE LATERALES

Pour déterminer l'expression des forces de capillarité latérales qui s'exercent entre deux particules, prenons l'exemple des deux particules de la Figure A.1. Les particules sont en immersion partielle entre deux phases (I et II) dont la pression est de P_I et P_{II} respectivement. Pour chaque particule ($i=1,2$), R_i est le rayon de la particule, r_i est le rayon du cercle décrit par la ligne de contact sur sa surface et φ_i désigne l'angle de la pente du ménisque formé par la particule. La force de capillarité latérale qui s'exerce sur les particules dérive de deux effets : l'effet des forces de tension superficielle le long de la ligne de contact et l'effet de la pression hydrostatique sur la surface des particules. De ce fait, la force de capillarité latérale (F_i) exercée sur une particule est égale à la somme des forces de tension interfaciale (F_{γ_i}) intégrées sur la ligne de contact (l_i) et des forces de pression hydrostatique (F_{p_i}) intégrées sur la surface de la particule (S_i)^{70,71}. Soit :

$$F_i = F_{\gamma_i} + F_{p_i} \quad \text{A.1}$$

Où :

$$F_{\gamma_i} = U_{II} \oint_{L_i} \gamma dl \cdot u \quad \text{A.2}$$

Et :

$$F_{p_i} = -U_{II} \oint_{S_i} p ds \cdot n \quad \text{A.3}$$

Dans ces expressions, γ est la tension interfaciale de l'interface I/II, dl est un élément de longueur et u est un vecteur unité. u est normal à la ligne de contact, tangent à la surface du ménisque et indique la direction de la force de tension superficielle qui s'exerce sur la particule le long de la ligne de contact. p est la pression hydrostatique, ds est un élément de surface et n est un vecteur unité qui est normal à la surface de la particule et est dirigé vers l'extérieure de celle-ci. U_{II} est le tenseur unité du plan horizontal qui permet de projeter les intégrales vectorielles sur le plan xy .

La détermination théorique de l'expression des forces de capillarité latérales est basée sur la résolution de l'équation de Laplace^{70,71,73}. Dans ce cas, cette équation détermine la forme du ménisque liquide formé autour des deux particules ($z=\zeta(x,y)$) sous la forme d'une équation différentielle partielle de second ordre non linéaire :

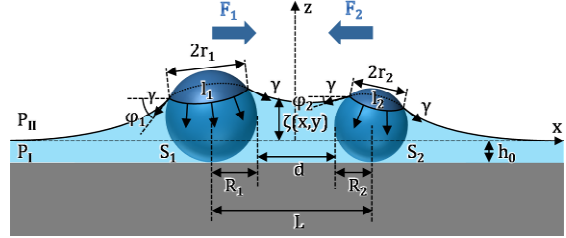


Figure A.1 - Schéma des forces de capillarité latérales entre deux colloïdes partiellement immergés dans un film liquide. La force de capillarité nette exercée sur chaque particule est égale à la somme de la tension superficielle intégrée sur la longueur de la ligne de contact et de la distribution de la pression intégrée sur la surface de la particule. Loin des particules le film liquide est supposé être plan et horizontal. $z=\zeta(x,y)$ est une équation qui détermine la forme du ménisque autour des deux particules.

$$\nabla_{II} \left[\frac{\nabla_{II} \zeta}{(1 + |\nabla_{II} \zeta|^2)^{1/2}} \right] = q^2 \zeta \quad \text{A.4}$$

Ici ∇_{II} est l'opérateur gradient dans le plan xy et q^{-1} est la longueur capillaire (cf. section II.3.2) qui détermine la portée des forces de capillarité :

$$q^2 = \frac{\Delta\rho g}{\gamma} + \frac{-\Pi'}{\gamma} \quad \text{A.5}$$

$\Delta\rho = \rho_I - \rho_{II}$ est la différence de masse volumique entre les deux phases I et II, g est l'accélération de la gravité et $\Pi' = (\partial\Pi/\partial h)_{\zeta=0}$ est la dérivée de la pression de disjonction (Π) par rapport à l'épaisseur du film h . Pour un film épais $\Pi' \rightarrow 0$; loin des particules la gravité maintient la surface liquide plane et $q^2 = \Delta\rho g/\gamma$. En revanche dans le cas d'un film fin $\Pi' \gg \Delta\rho g$; c'est la pression de disjonction répulsive qui maintient le film plan et $q^2 = (-\Pi')/\gamma$. Lorsque les particules déforment seulement faiblement la surface liquide, c'est-à-dire lorsque les pentes des ménisques sont petites ($|\nabla_{II} \zeta|^2 \ll 1$) et lorsque les perturbations du film liquide sont petites comparées à l'épaisseur de film non perturbée ($\zeta/h_0 \ll 1$), l'équation de Laplace A.4 se simplifie sous une forme linéaire :

$$\nabla_{II}^2 \zeta = q^2 \zeta \quad \text{A.6}$$

La solution de cette équation en coordonnées cylindriques (r, φ) donne une expression qui détermine la forme du ménisque autour d'une seule particule :

$$\zeta(r) = AK_0(qr) \quad \text{A.7}$$

Dans cette expression, K_0 est la fonction de Bessel modifiée de seconde espèce et d'ordre zéro et A est une constante d'intégration. Le ménisque décrit par cette équation décroît exponentiellement à l'infini. En appliquant le principe de superposition selon lequel la déformation de la surface liquide par les deux particules serait égale à la somme des déformations causées par chaque particule, on obtient une expression asymptotique de l'énergie de l'interaction capillaire latérale entre deux particules :

$$W \approx -2\pi\gamma Q_1 Q_2 K_0(qL) \quad \text{A.8}$$

Ici L est la distance entre les centres des deux particules. Les paramètres $Q_i = r_i \sin \varphi_i$ sont appelées les « charges capillaires » par analogie avec les charges électriques dans la loi de Coulomb. La force de capillarité latérale est la dérivée de l'énergie d'interaction capillaire ($F = -dW/dL$), d'où :

$$F \approx -2\pi\gamma Q_1 Q_2 q K_1(qL) \quad \text{A.9}$$

Où K_1 est la fonction de Bessel modifiée de seconde espèce et d'ordre un. Cette expression est valable pour ($r_i \ll L$). Lorsque cette condition est respectée et – qu'en plus – la distance centre-à-centre est beaucoup plus petite que la longueur capillaire ($r_i \ll L \ll q^{-1}$), la forme asymptotique de l'équation A.9 devient :

$$F = -\frac{2\pi\gamma Q_1 Q_2}{L} \quad \text{A.10}$$

B ESTIMATION DE L'ANGLE DE CONTACT DU SUBSTRAT A PARTIR DE LA LARGEUR DU FRONT D'ÉVAPORATION DE LA SUSPENSION COLLOIDALE DANS LA CELLULE MICROFLUIDIQUE

Considérons le triangle rectangle décrit par la hauteur de la cellule (h), la largeur du front d'évaporation au temps t ($l(t)$) et le segment de droite reliant les deux points triples optool/solvant/air et substrat/solvant/air (Figure B.1). $\alpha(t)$ et $\beta(t)$ sont les deux angles aigus de ce triangle rectangle. L'angle $\varphi(t)$ est l'angle de la pente du ménisque par rapport au segment de droite reliant les deux points triples. On considère que la surface de liquide est modifiée de manière égale au point triple optool/solvant/air et au point triple substrat/solvant/air. A l'équilibre, $\varphi(t) = 0$. En raison de la faible tension de surface de l'optool (cf. section IV.1.1.3), on peut considérer que la ligne de contact optool/solvant/air se déplace sans ancrage en gardant son angle de contact constant ($\theta_o(t) = \theta_{oo} = 110^\circ\text{C}$) tout au long de l'évaporation de la suspension colloïdale. De ce fait, plus le front d'évaporation s'élargit, plus $\varphi(t)$ est grand. L'angle de contact du substrat est égal à :

$$\theta_s(t) = \beta(t) - \varphi(t) \quad \text{B.1}$$

Or, $\varphi(t)$ peut être estimé à la ligne de contact optool/solvant/air :

$$\varphi(t) = \alpha(t) - \theta_o + \frac{\pi}{2} \quad \text{B.2}$$

Si on remplace cette relation dans l'équation B.1, on obtient :

$$\theta_s(t) = \beta(t) - \alpha(t) + \theta_o - \frac{\pi}{2} \quad \text{B.3}$$

Dans un triangle rectangle, la somme des deux angles aigus est égale à $\pi/2$, donc :

$$\beta(t) - \alpha(t) = \frac{\pi}{2} - 2\alpha(t) \quad \text{B.4}$$

Finalement, l'expression suivante décrit l'angle de contact du substrat en fonction de la largeur du front d'évaporation et de la hauteur de la cellule :

$$\theta_s(t) = \theta_o - 2\alpha(t) = \theta_o - 2 \arctan\left(\frac{l(t)}{h}\right) \quad \text{B.5}$$

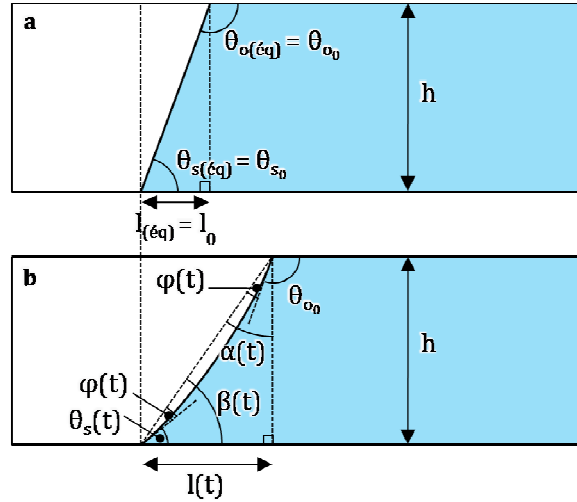


Figure B.1 - Estimation de l'angle de contact du substrat ($\theta_s(t)$) à partir de la largeur du front d'évaporation ($l(t)$). (a) A l'équilibre le front d'évaporation est droit afin de minimiser l'énergie de surface du liquide. (b) On considère que l'angle de contact avec la couche d'optool reste constant au cours de l'évaporation ($\theta_o(t) = \theta_{oo}$). $\alpha(t)$ et $\beta(t)$ sont les deux angles aigus du triangle rectangle dont l'hypoténuse est le segment de droite reliant les deux points triples (substrat/solvant/air et optool/solvant/air). $\varphi(t)$ est l'angle de la pente du ménisque par rapport à ce segment.

C LITHOGRAPHIE PAR FAISCEAU D'ÉLECTRONS

La fabrication des motifs est divisée en trois étapes majeures (Figure C.1). Dans un premier temps, la résine électro-sensible est déposée sur le substrat par centrifugation dans une tournette. Puis, les motifs sont reproduits par insolation électronique. Finalement, la résine modifiée est retirée par développement dans un solvant approprié.

La lithographie par faisceau d'électrons (LFE) est réalisée en salle blanche. Deux équipements, un microscope électronique à balayage modifié et un masqueur, sont disponibles selon les dimensions du substrat à lithographier. Sur petit échantillon, un microscope électronique à balayage (MEB) JEOL JSM 7401 est employé ²¹⁰, tandis que sur plaque de silicium de 100 ou 200 mm de diamètre, c'est un masqueur LEICA VB6 UHR 100kV qui est utilisé.

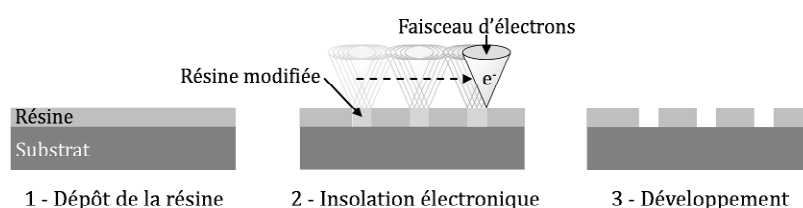


Figure C.1 – Étapes de la lithographie par faisceau d'électrons

C.1 LFE SUR PETIT ECHANTILLON D'ITO SUR VERRE AVEC LE MEB MODIFIE

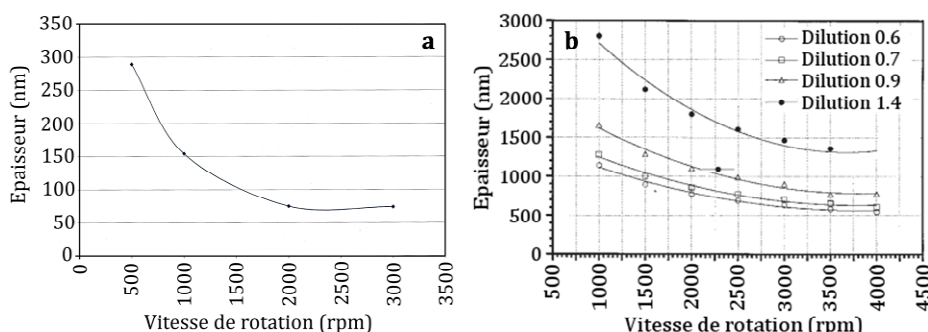


Figure C.2 – Courbes de l'épaisseur de résine en fonction de la vitesse de rotation de la tournette. (a) Nano 950 PMMA A2. (b) UVIII.

Dans le cas d'un substrat d'ITO sur verre, un échantillon d'environ 8×8 mm est clivé dans le substrat. L'échantillon est nettoyé avec de l'acétone puis avec de l'alcool isopropylique afin d'éliminer les résidus organiques. L'échantillon séché avec un flux d'azote est ensuite recouvert d'une couche uniforme de résine par dépôt à la tournette. L'épaisseur de la résine est ajustée par la vitesse de rotation de la tournette (Figure C.2). La résine ainsi déposée est recuite sur une plaque chauffante. La Tableau C.1 décrit les conditions de recuit pour chaque résine.

Le dessin de motifs crée par DAO est reproduit sur la résine par le faisceau d'électrons. Après l'étape de lithographie, les structures exposées sont développées dans un développeur approprié afin de retirer la résine solubilisée et ainsi transférer les motifs. Dans le cas du PMMA, le développeur est une solution à 1:3 de méthylisobutylcétone (MIBK)

Résine	Temps (s)	Température (°C)
PMMA	300	180
UVIII	90	135

Tableau C.1 – Conditions de recuit des résines.

dans l'alcool isopropylique. Pour UVIII, le développeur utilisé est le LDD-26W, une solution d'hydroxyde de tetraméthylammonium dans 95% d'eau. Finalement, l'échantillon est nettoyé dans un liquide adéquat afin d'interrompre le développement. Le temps de développement est fonction de l'épaisseur de résine. Des conditions typiques de développement sont décrites dans le Tableau C.2.

Résine	Développement	Nettoyage
PMMA	MIBK : Alcool isopropylique (1 :3) pendant 30-60 s	Alcool isopropylique pendant 30 s
UVIII	LDD-26W pendant 30-60 s	Eau déionisée pendant 30 s

Tableau C.2 – Conditions de développement des résines

De nombreux tests de dose ont permis de définir les paramètres de lithographie optimaux en fonction de la forme et la taille des objets. Le Tableau C.3 compare les doses optimales utilisées avec le MEB modifié en fonction de la résine employée et des différentes formes de motifs conçus afin de contenir un (carré), deux (rectangle), trois (triangle), et quatre (carré) colloïdes de 200 nm de diamètre. La résistance de la couche d'ITO est de 80 Ω et la tension d'accélération des électrons est de 20kV. On peut remarquer que le PMMA requiert une dose beaucoup plus grande que la résine UVIII. Il est intéressant de constater que la dose optimale pour les triangles est plus importante que celles des autres objets. En effet, ce sont les angles aigus du triangle qui exigent une plus grande dose. En ce qui concerne les objets à angles droits, plus les objets sont petits, plus grande doit être la dose optimale.

Résine	Forme de motif	Dose optimale ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
PMMA	C1 : Carré pour accueillir 1 colloïde	8
	R2 : Rectangle pour accueillir 2 colloïdes	8
	T3 : Triangle pour accueillir 3 colloïdes	12
	C4 : Carré pour accueillir 4 colloïdes	7
UVIII	C1 : Carré pour accueillir 1 colloïde	170
	R2 : Rectangle pour accueillir 2 colloïdes	170
	T3 : Triangle pour accueillir 3 colloïdes	215
	C4 : Carré pour accueillir 4 colloïdes	155

Tableau C.3 – Conditions d'insolation pour différentes géométries de motifs. Le diamètre des colloïdes considéré est de 200 nm ²¹⁰.

Les objets précédemment décrits ont pu être reproduits avec des tailles différentes afin de contenir des colloïdes de 50nm à 200nm en diamètre. Le Tableau C.4 montre les doses optimales en fonction de la taille des colloïdes.

La Figure C.3 montre quelques exemples d'objets créés afin de contenir un, deux, trois, et quatre colloïdes de 150 nm de diamètre. Comme expliqué précédemment, la taille des motifs est légèrement agrandie pour permettre un remplissage correct des motifs. Nous pouvons remarquer que les angles des objets (en particulier ceux du petit carré) sont arrondis.

Diamètre de colloïdes (nm)	Tension (kV)	Forme	Dose optimale ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
200	20	C1	170
		R2	170
		T3	215
		C4	155
150	20	C1	150
		R2	150
		T3	180
		C4	150
100	20	C1	180
		R2	longueur : 185/ largeur :170
		T3	210
		C4	165
50	30	C1	200
		R2	longueur : 225/ largeur :175
		T3	260
		C4	185

Tableau C.4 – Conditions d’insolation pour différentes géométries de motifs en fonction du diamètre des colloïdes considéré ²¹⁰.

C.2 LFE SUR PLAQUE DE SILICIUM DE 100 ET 200 MM AVEC LE MASQUEUR

Le procédé de fabrication par LFE sur plaque de 100 ou 200 mm de silice sur silicium est sensiblement similaire au procédé décrit pour les petits échantillons. En revanche, l’utilisation d’un masqueur permet la reproduction de plusieurs puces sur une même plaque. La dose peut être augmentée pour chaque puce afin d’élire la dose optimale.

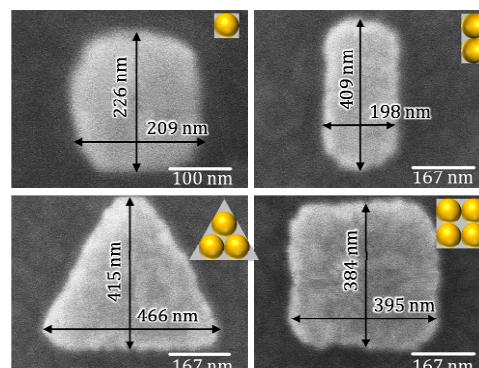


Figure C.3 – Images de microscopie à balayage électronique d’objets créés par lithographie par faisceau d’électrons. Les objets sont censés pouvoir contenir 1, 2 3 et 4 colloïdes de 150 nm de diamètre. Les objets ont été métallisés, puis la résine a été retirée.

BIBLIOGRAPHIE

1. British Biocell International. <http://www.britishbiocell.co.uk/>
2. Polysciences, Inc. <http://www.polysciences.com/>
3. Prevo, B. G.; Velev, O. D., Controlled, rapid deposition of structured coatings from micro- and nanoparticle suspensions. *Langmuir* **2004**, 20, (6), 2099-2107.
4. Hu, H.; Larson, R. G., Evaporation of a sessile droplet on a substrate. *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, 106, 1334-1344.
5. van Blaaderen, A.; Ruel, R.; Wiltzius, P., Template-directed colloidal crystallization. *Nature* **1997**, 385, 321-324.
6. Micheletto, R.; Fukuda, H.; Ohtsu, M., A simple method for the production of a two-dimensional ordered array of small latex particles. *Langmuir* **1995**, 11, 3333-3336.
7. Noguez, C., Surface plasmons on metal nanoparticles: The influence of shape and physical environment. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111, (10), 3806-3819.
8. Yeh, S.-R.; Seul, M.; Shraiman, B. I., Assembly of ordered colloidal aggregates by electric-field-induced fluid flow. *Nature* **1997**, 386, 57-59.
9. Bourgès-Monnier, C.; Shanahan, M. E. R., Influence of evaporation on contact angle. *Langmuir* **1995**, 11, 2820-2829.
10. Xia, Y.; Gates, B.; Yin, Y.; Lu, Y., Monodispersed colloidal spheres: Old materials with new applications. *Advanced Materials* **2000**, 12, (10), 693-713.
11. Davidson, M. D.; Abramowitz, M. Reflected darkfield illumination. <http://micro.magnet.fsu.edu/primer/techniques/darkfieldreflect.html>
12. Cong, H.; Cao, W., Colloidal crystallization induced by capillary force. *Langmuir* **2003**, 19, (20), 8177-8181.
13. Cui, Y.; Björk, M. T.; Liddle, J. A.; Sönnichsen, C.; Boussert, B.; Alivisatos, A. P., Integration of colloidal nanocrystals into lithographically patterned devices. *Nano Letters* **2004**, 4, (6), 1093-1098.
14. Picknett, R. G.; Bexon, R., The evaporation of sessile or pendant drops in still air. *Journal of Colloid and Interface Science* **1977**, 61, (2), 333-350.
15. Conway, J.; Kornis, H.; Fisch, M. R., Evaporation kinematics of polystyrene bead suspensions. *Langmuir* **1997**, 13, 426-431.
16. Van Dyke, M., *An Album of Fluid Motion*. 7 ed.; Parabolic Press: 1982.
17. Lecarme, O.; Pinedo Rivera, T.; Berton, K.; Peyrade, D., Plasmonic coupling in non-dipolar gold colloidal dimers. *soumis à Applied Physics Letters* **2009**.
18. Lecarme, O. Spectroscopie d'interactions plasmoniques d'assemblages colloïdaux déterministes. Université Joseph Fourier, Grenoble, 2008.
19. Nagayama, K., Two-dimensional self-assembly of colloids in thin liquid films. *Colloids and Surfaces A* **1996**, 109, 363-374.
20. Pinedo Rivera, T.; Lecarme, O.; Hartmann, J.; Inglebert, R.-L.; Peyrade, D., Spectroscopic studies of plasmonic interactions in colloidal dimers fabricated by convective-capillary force assembly. *Microelectronic Engineering* **2008**, 86, (4-6), 1089-1092.

21. Tallal, J. Développement de techniques de fabrication collectives de dispositifs électroniques à nanostructure unique. Université Joseph Fourier, Grenoble, 2007.
22. Fustin, C.-A.; Glasser, G.; Spiess, H. W.; Jonas, U., Parameters influencing the template growth of colloidal crystals on chemically patterned surfaces. *Langmuir* **2004**, 20, (21), 9114-9123.
23. 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 and Technology B* **2008**, 26, (6), 2513-2519.
24. Aizenberg, J.; Braun, P. V.; Wiltzius, P., Patterned colloidal deposition controlled by electrostatic and capillary forces. *Physical Review Letters* **2000**, 84, (13), 2997-3000.
25. Kumacheva, E.; Golding, R. K.; Allard, M.; Sargent, E. H., Colloid crystal growth on mesoscopically patterned surfaces: effect of confinement. *Advanced Materials* **2002**, 14, (3), 221-224.
26. Dimitrov, A. S.; Nagayama, K., Continuous convective assembling of fine particles into two-dimensional arrays on solid surfaces. *Langmuir* **1996**, 12, (5), 1303-1311.
27. Yin, Y.; Lu, Y.; Gates, B.; Xia, Y., Template-assisted self-assembly: A practical route to complex aggregates of monodispersed colloids with well-defined sizes, shapes, and structures. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, 123, (36), 8718-8729.
28. Kraus, T.; Malaquin, L.; Delamarche, E.; Schmid, H.; Spencer, N. D.; Wolf, H., Closing the gap between self-assembly and microsystems using self-assembly, transfer, and integration of particles. *Advanced Materials* **2005**, 17, 2438-2442.
29. Kraus, T.; Malaquin, L.; Schmid, H.; Riess, W.; Spencer, N. D.; Wolf, H., Nanoparticle printing with single-particle resolution. *Nature Nanotechnology* **2007**, 2, (570-576).
30. Denkov, N. D.; Velev, O. D.; Kralchevsky, P. A.; Ivanov, I. B.; Yoshimura, H.; Nagayama, K., Mechanism of formation of two-dimensional crystals from latex particles on substrates. *Langmuir* **1992**, 8, 3183-3190.
31. Denkov, N. D.; Velev, O. D.; Kralchevsky, P. A.; Ivanov, I. B.; Yoshimura, H.; Nagayama, K., Two-dimensional crystallization. *Nature* **1993**, 361, 26.
32. Yang, S.-M.; Jang, S. G.; Choi, D.-G.; Kim, S.; Yu, H. K., Nanomachining by colloidal lithography. *Small* **2006**, 2, (4), 458-475.
33. Gordon, M. J.; Peyrade, D., Separation of colloidal nanoparticles using capillary immersion forces. *Applied Physics Letters* **2006**, 89, 053112.
34. Burmeister, F.; Schäfle, C.; Keilhofer, B.; Bechinger, C.; Boneberg, J.; Leiderer, P., From mesoscopic to nanoscopic surface structures: Lithography with colloid monolayers. *Advanced Materials* **1998**, 10, (6), 495-497.
35. Boneberg, J.; Burmeister, F.; Schäfle, C.; Leiderer, P., The formation of nano-dot and nano-ring structures in colloidal monolayer lithography. *Langmuir* **1997**, 13, (26), 7080-7084.
36. Wang, D.; Möhwald, H., Template-directed colloidal self-assembly - the route to "top-down" nanochemical engineering. *Journal of Materials Chemistry* **2004**, 14, 459-468.
37. Klein, D. L.; McEuen, P. L.; Bowen Katari, J. E.; Roth, R.; Alivisatos, A. P., An approach to electrical studies of single nanocrystals. *Applied Physics Letters* **1996**, 68, 2574.
38. Amlani, I.; Rawlett, A. M.; Nagahara, L. A.; Tsui, R. K., An approach to transport measurements of electronic molecules. *Applied Physics Letters* **2002**, 80, 2761.
39. Hong, S. H.; Kim, H. K.; Cho, K. H.; Hwang, S. W.; Hwang, J. S.; Ahn, D., Fabrication of single electron transistors with molecular tunnel barriers using ac dielectrophoresis technique. *Journal of Vacuum Science and Technology B* **2006**, 24, (1), 136-138.

40. Cong, H.; Cao, W., Thin film interference of colloidal thin films. *Langmuir* **2004**, *20*, (19), 8049-8053.
41. Míguez, H.; Yang, S. M.; Ozin, G. A., Optical properties of colloidal photonic crystals confined in rectangular microchannels. *Langmuir* **2003**, *19*, (8), 3479-3485.
42. Xia, Y., Photonic crystals. *Advanced Materials* **2001**, *13*, (6), 369.
43. Xia, Y.; Gates, B.; Li, Z.-Y., Self-assembly approaches to three-dimensional photonic crystals. *Advanced Materials* **2001**, *13*, (6), 409-413.
44. Míguez, H.; Meseguer, F.; López, C.; Blanco, Á.; Moya, J. S.; Requena, J.; Mifsud, A.; Fornés, V., Control of the photonic crystal properties of fcc-packed submicrometer SiO₂ spheres by sintering. *Advanced Materials* **1998**, *10*, (6), 480-483.
45. Maier, S. A.; Brongersma, M. L.; Kik, P. G.; Meltzer, S.; Requicha, A. A. G.; Atwater, H. A., Plasmonics - a route to nanoscale optical devices. *Advanced Materials* **2001**, *13*, (19), 1501-1505.
46. Xu, H.; Aizpurua, J.; Käll, M.; Apell, P., Electromagnetic contributions to single-molecule sensitivity in surface-enhanced Raman scattering. *Physical Review E* **2000**, *62*, (3), 4318-4324.
47. Håkanson, U.; Agio, M.; Kühn, S.; Rogobete, L.; Kalkbrenner, T.; Sandoghdar, V., Coupling of plasmonic nanoparticles to their environments in the context of Van der Waals-Casimir interactions. *Physical Review B* **2008**, *77*, 155408.
48. Vallée, F., Optical properties of metallic nanoparticles. In *Nanomaterials and nanochemistry*, Bréchnac, C.; Houdy, P.; Lahmani, M., Eds. Springer: Berlin, 2008.
49. Prikulis, J.; Svedberg, F.; Käll, M.; Enger, J.; Ramser, K.; Goksör, M.; Hanstorp, D., Optical spectroscopy of single trapped metal nanoparticles in solution. *Nano Letters* **2004**, *4*, (1), 115-118.
50. Rosi, N. L.; Mirkin, C. A., Nanostructures in biodiagnostics. *Chemical Reviews* **2005**, *105*, (4), 1547-1562.
51. Haes, A. J.; Chang, L.; Klein, W. L.; Van Duyne, R. P., Detection biomarker for Alzheimer's disease from synthetic and clinical samples using a nanoscale optical biosensor. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, (7), 2264-2271.
52. Veiseh, M.; Zarei, M. H.; Zhang, M., Highly selective protein patterning on gold-silicon substrates for biosensor applications. *Langmuir* **2002**, *18*, (17), 6671-6678.
53. Hutter, E.; Fendler, J. H., Exploitation of localized surface plasmon resonance. *Advanced Materials* **2004**, *16*, (19), 1685-1706.
54. Shaw, D. J., *Introduction to colloid and surface chemistry*. 3 ed.; Butterworth: London, 1980.
55. Cosgrove, T., *Colloid science: principles, methods and applications*. Wiley-Blackwell: 2005.
56. Klabunde, K. J., *Nanoscale materials in chemistry*. 3 ed.; John Wiley and Sons: 2001.
57. Birdi, K. S., *Handbook of surface and colloid chemistry*. 3 ed.; CRC Press: 2008.
58. Thrower, P. A.; Radovic, L. R., *Chemistry and physics of carbon*. CRC Press: 1999; Vol. 26.
59. Hirai, H.; Toshima, N., Colloidal Metal. In *Polymeric materials encyclopedia*, Salamone, J. C., Ed. CRC Press: 1996; Vol. 2C, pp 1310-1316.
60. Pradeep, T., *Nano The essentials*. McGraw-Hill Professional: 2007.
61. Faraday, M., The Bakerian lecture: Experimental relations of gold (and other metals) to light. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1857**, *147*, (I), 145-181.
62. Turkevitch, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J., A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discussions of the Faraday Society* **1951**, *11*, 55-75.

63. Teegarden, D. M., *Polymer chemistry: introduction to an indispensable science*. NSTA Press: 2004.
64. Pohl, H. A., *Dielectrophoresis: The behavior of neutral matter in nonuniform electric fields*. Cambridge University Press: 1978.
65. Li, Q.; Jonas, U.; Zhao, X. S.; Kappl, M., The forces at work in colloidal self-assembly: a review on fundamental interactions between colloidal particles. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering* **2008**, *3*, 255-268.
66. Einstein, A., *Investigations on the theory of the Brownian movement*. Courier Dover Publications: 1956.
67. Di Meglio, J.-M., *Les états de la matière*. Dunod: 2000.
68. Evans, D. F.; Wennerström, H., *The Colloidal Domain. Where Physics, Chemistry, Biology and Technology Meet*. 2 ed.; Wiley-VCH: New York, 1999.
69. Kralchevsky, P. A.; Denkov, N. D., Capillary forces and structuring in layers of colloid particles. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2001**, *6*, 383-401.
70. Kralchevsky, P. A.; Nagayama, K., Capillary forces between colloidal particles. *Langmuir* **1994**, *10*, 23-36.
71. Kralchevsky, P. A.; Nagayama, K., Capillary interactions between particles bound to interfaces, liquid films and biomembranes. *Advances in Colloid and Interface Science* **2000**, *85*, 145-192.
72. Paunov, V. N.; Kralchevsky, P. A.; Denkov, N. D.; Nagayama, K., Lateral capillary forces between floating submillimeter particles. *Journal of Colloid and Interface Science* **1993**, *157*, 100-112.
73. Kralchevsky, P. A.; Paunov, V. N.; Ivanov, I. B.; Nagayama, K., Capillary meniscus interaction between colloidal particles attached to a liquid-fluid interface. *Journal of Colloid and Interface Science* **1992**, *152*, (1), 79-94.
74. Trau, M.; Saville, D. A.; Aksay, I. A., Field-induced layering of colloidal crystals. *Science* **1996**, *272*, (5262), 706-709.
75. Trau, M.; Saville, D. A.; Aksay, I. A., Assembly of colloidal crystals at electrode interfaces. *Langmuir* **1997**, *13*, (24), 6375-6381.
76. Giersig, M.; Mulvaney, P., Preparation of ordered colloid monolayers by electrophoretic deposition. *Langmuir* **1993**, *9*, (12), 3408-3413.
77. Danov, K. D.; Pouligny, B.; Kralchevsky, P. A., Capillary forces between colloidal particles confined in a liquid film: The finite meniscus problem. *Langmuir* **2001**, *17*, (21), 6599-6609.
78. Yamaki, M.; Higo, J.; Nagayama, K., Size-dependent separation of colloidal particles in two-dimensional convective self-assembly. *Langmuir* **1996**, *11*, (8), 2975-2978.
79. Dimitrov, A. S.; Nagayama, K., Steady-state unidirectional convective assembling of fine particles into two-dimensional arrays. *Chemical Physics Letters* **1995**, *243*.
80. Adachi, E.; Dimitrov, A. S.; Nagayama, K., Stripe patterns formed on a glass surface during droplet evaporation. *Langmuir* **1995**, *11*, 1057-1060.
81. Dimitrov, A. S.; Dushkin, C. D.; Yoshimura, H.; Nagayama, K., Observations of latex particle two-dimensional-crystal nucleation in wetting films on mercury, glass and mica. *Langmuir* **1994**, *10*, (2), 432-440.
82. Dushkin, C. D.; Nagayama, K.; Miwa, T.; Kralchevsky, P. A., Colored multilayers from transparent submicrometer spheres. *Langmuir* **1993**, *9*, 3695-3701.
83. Im, S. H.; Kim, M. H.; Park, O. O., Thickness control of colloidal crystals with a substrate dipped at a tilted angle into a colloidal suspension. *Chemistry of Materials* **2003**, *15*, (9), 1797-1802.

84. Jiang, P.; Bertone, J. F.; Hwang, K. S.; Colvin, V. L., Single-crystal colloidal multilayers of controlled thickness. *Chemistry of Materials* **1999**, 11, (8), 2132-2140.
85. Jiang, P.; Ostojic, G. N.; Narat, R.; Mittleman, D. M.; Colvin, V. L., The fabrication and bandgap engineering of photonic multilayers. *Advanced Materials* **2001**, 13, (6), 389-393.
86. Masuda, Y.; Itoh, T.; Itoh, M.; Koumoto, K., Self-assembly patterning of colloidal crystals constructed from opal structure or NaCl structure. *Langmuir* **2004**, 20, (13), 5588-5592.
87. Gu, Z.-Z.; Fujishima, A.; Sato, O., Fabrication of high-quality opal films with controllable thickness. *Chemistry of Materials* **2002**, 14, (2), 760-765.
88. Kim, M. H.; Choi, H. K.; Park, O. O.; Im, S. H., Fabrication of robust, high-quality two-dimensional colloidal crystals from aqueous suspensions containing water-soluble polymer. *Applied Physics Letters* **2006**, 88, 143127.
89. Kim, M. H.; Im, S. H.; Park, O. O., Fabrication and structural analysis of binary colloidal crystals with two-dimensional superlattices. *Advanced Materials* **2005**, 17, 2501-2505.
90. Malaquin, L.; Kraus, T.; Schmid, H.; Delamarche, E.; Wolf, H., Controlled particle placement through convective and capillary assembly. *Langmuir* **2007**, 23, (23), 11513-11521.
91. Rakers, S.; Chi, L. F.; Fuchs, H., Influence of evaporation rate on the packing order of polydisperse latex monofilms. *Langmuir* **1997**, 13, 7121-7124.
92. Lee, W.; Chan, A.; Bevan, M. A.; Lewis, J. A.; Braun, P. V., Nanoparticle-mediated epitaxial assembly of colloidal crystals on patterned substrates. *Langmuir* **2004**, 20, (13), 5262-5270.
93. Yi, D. K.; Kim, M. J.; Kim, D.-Y., Surface relief grating induced colloidal crystal structures. *Langmuir* **2002**, 18, (6), 2019-2023.
94. Yin, Y.; Xia, Y., Growth of large colloidal crystals with their (100) planes orientated parallel to the surfaces of supporting substrates. *Advanced Materials* **2002**, 14, (8), 605-608.
95. Yang, S. M.; Ozin, G. A., Opal chips: vectorial growth of colloidal crystal patterns inside silicon wafers. *Chemical Communications* **2000**, 2507-2508.
96. Gates, B.; Qin, D.; Xia, Y., Assembly of nanoparticles into opaline structures over large areas. *Advanced Materials* **1999**, 11, (6), 466-469.
97. Lu, Y.; Yin, Y.; Gates, B.; Xia, Y., Growth of large crystals of monodispersed spherical colloids in fluidic cells fabricated using non-photolithographic methods. *Langmuir* **2001**, 17, (20), 6344-6350.
98. Park, S. H.; Qin, D.; Xia, Y., Crystallization of mesoscale particles over large areas. *Advanced Materials* **1998**, 10, (13), 1028-1032.
99. Park, S. H.; Xia, Y., Assembly of mesoscale particles over large areas and its application in fabricating tunable optical filters. *Langmuir* **1999**, 15, (1), 266-273.
100. Golding, R. K.; Lewis, P. C.; Kumacheva, E.; Allard, M.; Sargent, E. H., In situ study of colloid crystallization in constrained geometry. *Langmuir* **2004**, 20, (4), 1414-1419.
101. Khondaker, S. I., Fabrication of nanoscale device using individual colloidal gold particles. *IEE Proceedings - Circuits, Devices and Systems* **2004**, 151, (5), 457-460.
102. Müller, T.; Gerardino, A.; Schnelle, T.; Shirley, S. G.; Bordoni, F.; De Gasperis, G.; Leoni, R.; Fuhr, G., Trapping of micrometer and sub-micrometer particles by high-frequency electric fields and hydrodynamic forces. *Journal of Physics D: Applied Physics* **1996**, 29, 340-349.
103. Rossitto, E. Synthèse et assemblage sous champ électrique de nanocristaux anisotropes. Université Joseph Fourier, Grenoble, 2009.

104. Aizenberg, J., Crystallization in patterns: A bio-inspired approach. *Advanced Materials* **2004**, *16*, (15), 1295-1302.
105. Aizenberg, J.; Black, A. J.; Whitesides, G. M., Control of crystal nucleation by patterned self-assembled monolayers. *Nature* **1999**, *398*, 495-498.
106. Chen, K. M.; Jiang, X.; Kimerling, L. C.; Hammond, P. T., Selective self-organization of colloids on patterned polyelectrolyte templates. *Langmuir* **2000**, *16*, (20), 7825-7834.
107. Lee, I.; Zheng, H.; Rubner, M. F.; Hammond, P. T., Controlled cluster size in patterned particle arrays via directed adsorption on confined surfaces. *Advanced Materials* **2002**, *14*, (8), 572-577.
108. Zheng, H.; Lee, I.; Rubner, M. F.; Hammond, P. T., Two-component particle arrays on patterned polyelectrolyte multilayer templates. *Advanced Materials* **2002**, *14*, (8), 569-572.
109. Zheng, H.; Rubner, M. F.; Hammond, P. T., Particle assembly on patterned "plus/minus" polyelectrolyte surfaces via polymer-on-polymer stamping. *Langmuir* **2002**, *18*, (11), 4505-4510.
110. Jonas, U.; del Campo, A.; Krüger, C.; Glasser, G.; Boos, D., Colloidal assemblies on patterned silane layers. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2002**, *99*, (8), 5034-5039.
111. Fustin, C.-A.; Glasser, G.; Spiess, H. W.; Jonas, U., Site-selective growth of colloidal crystals with photonic properties on chemically patterned surfaces. *Advanced Materials* **2003**, *15*, (12), 1025-1028.
112. Fan, F.; Stebe, K. J., Assembly of colloidal particles by evaporation on surfaces with patterned hydrophobicity. *Langmuir* **2004**, *20*, (8), 3062-3067.
113. Brozell, A. M.; Muha, M. A.; Parikh, A. N., Formation of spatially patterned colloidal photonic crystals through the control of capillary forces and template recognition. *Langmuir* **2005**, *21*, (25), 11588-11591.
114. Maury, P.; Escalante, M.; Reinhoudt, D. N.; Huskens, J., Directed assembly of nanoparticles onto polymer-imprinted or chemically patterned templates fabricated by nanoimprint lithography. *Advanced Materials* **2005**, *17*, 2718-2723.
115. Guo, Q.; Arnoux, C.; Palmer, R. E., Guided assembly of colloidal particles on patterned substrates *Langmuir* **2001**, *17*, (22), 7150-7155.
116. Lu, Y.; Yin, Y.; Xia, Y., A self-assembly approach to the fabrication of patterned, two-dimensional arrays of microlenses of organic polymers. *Advanced Materials* **2001**, *13*, (1), 34-37.
117. Yin, Y.; Lu, Y.; Xia, Y., A self-assembly approach to the formation of asymmetric dimers from monodispersed spherical colloids. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, (4), 771-772.
118. Yin, Y.; Lu, Y.; Xia, Y., Assembly of monodispersed spherical colloids into one-dimensional aggregates characterized by well-controlled structures and lengths. *Journal of Materials Chemistry* **2001**, *11*, 987-989.
119. Yin, Y.; Xia, Y., Self-assembly of monodispersed spherical colloids into complex aggregates with well-defined sizes, shapes and structures. *Advanced Materials* **2001**, *13*, (4), 267-271.
120. Su, G.; Guo, Q.; Palmer, R. E., Colloidal lines and strings. *Langmuir* **2003**, *19*, (23), 9669-9671.
121. Li, J.; Xing, R.; Huang, W.; Han, Y., A self-assembly approach to fabricate the patterned colloidal crystals with a tunable structure. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2005**, *269*, 22-27.
122. Peyrade, D.; Gordon, M. J.; Hyvert, G.; Berton, K.; Tallal, J., Direct observation and localization of colloidal nanoparticles on patterned surface capillary forces. *Microelectronic Engineering* **2006**, *83*, 1521-1525.
123. Liddle, J. A.; Cui, Y.; Alivisatos, A. P., Lithographically directed self-assembly of nanostructures. *Journal of Vacuum Science and Technology B* **2004**, *22*, (6), 3409-3414.

124. Yin, Y.; Xia, Y., Self-assembly of spherical colloids into helical chains with well-controlled handedness. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, (8), 2048-2049.
125. de Gennes, P.-G.; Brochard-Wyart, F.; Quéré, D., *Gouttes, bulles perles et ondes*. Belin: Paris, 2002.
126. Berthier, J., *Microdrops and Digital Microfluidics*. William Andrew: Norwich, 2008.
127. Lide, D. R., *Handbook of Chemistry and Physics*. 85th ed.; Boca Raton, 2004.
128. Guggenheim, E. A., The principle of corresponding states. *Journal of Chemical Physics* **1945**, 13, 253-261.
129. *Contact Angle, Wettability and Adhesion*. American Chemical Society: Washington D. C., 1964.
130. Quéré, D., Rough ideas on wetting. *Physica A* **2002**, 313, 32-46.
131. de Gennes, P.-G., Wetting: statics and dynamics. *Reviews of Modern Physics* **1985**, 57, (3), 827-863.
132. Zisman, W. A., Contact Angle: Wettability and Adhesion. In *Advances in Chemistry Series*, Fowkes, F. M., Ed. American Chemical Society: Washington D. C., 1964; Vol. 43.
133. Young, T., An essay on the cohesion of fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1805**, 95, 65-87.
134. Szymczyk, K.; Zdziennicka, A.; Janczuk, B.; Wieslaw, W., The wettability of polytetrafluoroethylene and polymethyl methacrylate by aqueous solution of two cationic surfactants mixture. *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, 293, (1), 172-180.
135. Comyn, J., *Adhesion Science*. The Royal Society of Chemistry Paperbacks: Cambridge, 1997.
136. Erbil, H. Y., *Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces*. Blackwell Publishing: 2006.
137. Kaelble, D. H., *Physical Chemistry of Adhesion*. Wiley Interscience: New York, 1971.
138. Kallay, N., *Interfacial Dynamics*. CRC Press: 2000.
139. Shafrin, E. G.; Zisman, W. A., Constitutive relations in the wetting of low energy surfaces and the theory of the retraction method of preparing monolayers. *Journal of Physical Chemistry* **1960**, 64, (5), 519-524.
140. Adamson, A. W., *Physical Chemistry of Surfaces*. 2 ed.; Interscience Publishers: New York, 1967.
141. Andrade, J. D., *Surface and Interfacial Aspects of Biomedical Polymers*. Plenum Press: 1985.
142. Guyon, P.; Hulin, J.-P.; Petit, L., *Hydrodynamique physique*. EDP Sciences: Paris, 2001.
143. Lam, C. N. C.; Wu, R.; Li, D.; Hair, M. L.; Neumann, A. W., Study of the advancing and receding contact-angles: liquid sorption as a cause of contact angle hysteresis. *Advances in Colloid and Interface Science* **2002**, 96, 169-191.
144. Tavana, H.; Neumann, A. W., On the question of rate dependence of contact-angles. *Colloids and Surfaces A* **2006**, 282-283, 256-262.
145. Wege, H. A.; Holgado-Terriza, J. A.; Rosales-Leal, J. I.; Osorio, R.; Toledano, M.; Cabrerizo-Vilchez, M. A., Contact-angle hysteresis on dentin surfaces measured with ADSA on drops and bubbles. *Colloids and Surfaces A* **2002**, 206, 469-483.
146. Drelich, J.; Miller, J. D.; Good, R. J., The Effect of Drop (Bubble) Size on Advancing and Receding Contact Angles for Heterogeneous and Rough Solid Surfaces as Observed with Sessile-Drop and Captive-Bubble Techniques. *Journal of Colloid and Interface Science* **1996**, 179, (1), 37.
147. Erbil, H. Y., Surface Tension of Polymers. In *Handbook of Surface and Colloid Chemistry*, Birdi, K. S., Ed. CRC Press: Boca Raton, 1997; pp 259-312.

148. Good, R. J., In *Contact Angle, Wettability and Adhesion*, L., M. K., Ed. VSP: Utrecht, 1993; pp 3-36.
149. Neumann, A. W.; Good, R. J., Techniques of Measuring Contact Angles. In *Surface and Colloid Science*, Good, R. J.; Stromberg, R. R., Eds. Plenum Press: New York, 1979; Vol. 11, pp 31-91.
150. Kwok, D. Y.; Gietzelt, T.; Grundke, K.; Jacobasch, H.-J.; Neumann, A. W., Contact angle measurements and contact angle interpretation. 1. Contact angle measurements by Axisymmetric Drop Shape Analysis and a goniometer sessile drop technique. *Langmuir* **1997**, 13, 2880-2894.
151. Kwok, D. Y.; Lam, C. N. C.; Li, A.; Leung, A.; Wu, R.; Mok, E.; Neumann, A. W., Measuring and interpreting contact angles: a complex issue. *Colloids and Surfaces A* **1998**, 142, 219-235.
152. Bikerman, J. J., Sliding of drops from surfaces of different roughnesses. *Journal of Colloid Science* **1950**, 5, (2), 349-359.
153. Extrand, C. W.; Kumagai, Y., Liquid Drops on an Inclined Plane: The Relation between Contact Angles, Drop Shape, and Retentive Force. *Journal of Colloid and Interface Science* **1995**, 170, (2), 515-521.
154. Extrand, C. W.; Kumagai, Y., An Experimental Study of Contact Angle Hysteresis. *Journal of Colloid and Interface Science* **1997**, 191, (2), 378-383.
155. Furmidge, C. G. L., Studies at phase interfaces. I. The sliding of liquid drops on solid surfaces and a theory for spray retention. *Journal of Colloid Science* **1962**, 17, (4), 309-324.
156. Kawasaki, K., Study of wettability of polymers by sliding of water drop. *Journal of Colloid Science* **1960**, 15, (5), 402-407.
157. Rotenberg, Y.; Boruvka, L.; Neumann, A. W., The shape of nonaxisymmetric drops on inclined planar surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* **1984**, 102, (2), 424-434.
158. *Applied Surface Thermodynamics*. Marcel Dekker: New York, 1996; Vol. 63.
159. Grandas, L.; Reynard, C.; Santini, R.; Tadrist, L., Etude expérimentale de l'évaporation d'une goutte posée sur une plaque chauffante. Influence de la mouillabilité. *International Journal of Thermal Sciences* **2005**, 44, 137-146.
160. Erbil, H. Y.; McHale, G.; Rowan, S. M.; Newton, M. I., Determination of the receding contact angle of sessile drops on polymer surfaces by evaporation. *Langmuir* **1999**, 15, 7378-7385.
161. Mangel, R. F.; Baer, E., The evaporation of water drops from a "Teflon" surface. *Chemical Engineering Science* **1962**, 17, (9), 705-706.
162. Lin, S.-Y.; Chang, H.-C.; Lin, L.-W.; Huang, P.-Y., Measurement of dynamic/advancing/receding contact angle by video-enhanced sessile drop tensiometry. *Review of Scientific Instruments* **1996**, 67, (8), 2852-2858.
163. Shanahan, M. E. R., Simple theory of "stick-flip" wetting hysteresis. *Langmuir* **1995**, 11, 1041-1043.
164. Boyce, J. F.; Schürch, S.; Rotenberg, Y.; Neumann, A. W., The measurement of surface and interfacial tension by the axisymmetric drop technique. *Colloids and Surfaces* **1984**, 9, (4), 307-317.
165. Li, D.; Cheng, P.; Neumann, A. W., Contact angle measurement by axisymmetric drop shape analysis (ADSA). *Advances in Colloid and Interface Science* **1992**, 39, 347-382.
166. Spelt, J. K.; Rotenberg, Y.; Absolom, D. R.; Neumann, A. W., Sessile-drop contact angle measurements using axisymmetric drop shape analysis. *Colloids and Surfaces* **1987**, 24, (2-3), 127-137.
167. Lahooti, S.; Del Rio, O. I.; Neumann, A. W.; Cheng, P., Axisymmetric Drop Shape Analysis (ADSA). In *Applied Surface Thermodynamics*, Neumann, A. W.; Spelt, J. K., Eds. Marcel Dekker: New York, 1996; Vol. 63, pp 441-507.

168. Sobolev, V. D.; Starov, V. M.; Velarde, M. G., On the accuracy of measuring small contact angles by the sessile drop method. *Colloid Journal* **2003**, 65, (5), 611-614.
169. Kwok, D. Y.; Neumann, A. W.; Li, D., Capillary Rise at a Vertical Plate as a Contact Angle Technique. In *Applied Surface Thermodynamics*, Neumann, A. W.; Spelt, J. K., Eds. Marcel Dekker: New York, 1996; Vol. 63, pp 413-440.
170. Fuchs, N. A., *Evaporation and droplet growth in gaseous media*. Pergamon: London, 1959.
171. Birdi, K. S.; Vu, D. T.; Winter, A., A study of the evaporation rates of small water drops placed on a solid surface. *Journal of Physical Chemistry* **1989**, 93, 3702-3703.
172. Erbil, H. Y.; McHale, G.; Newton, M. I., Drop evaporation on solid surfaces: constant contact angle mode. *Langmuir* **2002**, 18, 2636-2641.
173. Rowan, S. M.; Newton, M. I.; McHale, G., Evaporation of microdroplets and the wetting of solid surfaces. *Journal of Physical Chemistry* **1995**, 99, 13268-13271.
174. McHale, G.; Rowan, S. M.; Newton, M. I.; Banerjee, M. K., Evaporation and the wetting of a low-energy solid surface. *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, 102, 1964-1967.
175. Birdi, K. S.; Vu, D. T., Wettability and the evaporation rates of fluids from solid surfaces. *Journal of Adhesion Science and Technology* **1993**, 7, (6), 485-493.
176. Charru, F., Instabilités de fluides au repos. In *Instabilités hydrodynamiques*, CNRS, Ed. EDP Sciences: Paris, 2007.
177. Nepomnyashchy, A. A.; Velarde, M. G.; Colinet, P., *Interfacial Phenomena and Convection*. Boca Raton: London, 2002.
178. Fischer, B. J., Particle convection in an evaporating colloidal droplet. *Langmuir* **2002**, 18, 60-67.
179. Hu, H.; Larson, R. G., Analysis of the microfluid flow in an evaporating sessile droplet. *Langmuir* **2005**, 21, 3963-3971.
180. Deegan, R. D.; Bakajin, O.; Dupont, T. F.; Huber, G.; Nagel, S. R.; Witten, T. A., Contact line deposits in an evaporating drop. *Physical Review E* **2000**, 62, (1), 756-765.
181. Hegseth, J. J.; Rashidnia, N.; Chai, A., Natural convection in droplet evaporation. *Physical Review E* **1996**, 54, (2), 1640-1644.
182. Hu, H.; Larson, R. G., Analysis of the effect of Marangoni stresses on the microflow in an evaporating sessile droplet. *Langmuir* **2005**, 21, 3972-3980.
183. Deegan, R. D., Pattern formation in drying drops. *Physical Review E* **2000**, 61, (1), 475-485.
184. Deegan, R. D.; Bakajin, O.; Dupont, T. F.; Huber, G.; Nagel, S. R.; Witten, T. A., Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature* **1997**, 389, 827-829.
185. Uno, K.; Hayashi, K.; Hayashi, T.; Ito, K.; Kitano, H., Particle adsorption in evaporating droplets of polymer latex dispersions on hydrophilic and hydrophobic surfaces. *Colloid & Polymer Science* **1998**, 276, (9), 810-815.
186. Andreeva, L. V.; Koshkin, A. V.; Lebedev-Stepanov, P. V.; Petrov, A. N.; Alfimov, M. V., Driving forces of the solute self-organization in an evaporating liquid microdroplet. *Colloids and Surfaces A* **2007**, 300, 300-306.
187. Hu, H.; Larson, R. G., Marangoni effect reverses coffee-ring depositions. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, 7090-7094.
188. Schirmer, R., Die Diffusionszahl von Wasserdampf-Luftgemischen und die Verdampfungsgeschwindigkeit. *VDI Beiheft Verfahrenstechnik* **1938**, 6, 170.

189. McDonald, J. C.; Whitesides, G. M., Poly(dimethylsiloxane) as a Material for Fabricating Microfluidic Devices. *Accounts of Chemical Research* **2002**, 35, (7), 491-499.
190. Campbell, D. J.; Beckman, K. J.; Calderon, C. E.; Doolan, P. W.; Ottosen, R. M.; Ellis, A. B.; Lisensky, G. C., Replication and compression of surface structures with polydimethylsiloxane elastomer. *Journal of Chemical Education* **1999**, 76, 537.
191. Conte, D.; Keller, G.; Willemin, G. Method for obtaining a mark on a low surface energy ophtalmic lens. 2007.
192. Bernett, M. K.; Zisman, W. A., Confirmation of spontaneous spreading by water on pure gold. *Journal of Physical Chemistry* **1970**, 74, (11), 2309-2312.
193. Kelly, K. L.; Coronado, E.; Zhao, L. L.; Schatz, G. C., The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape and dielectric environment. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, 107, (3), 668-677.
194. Etchegoin, P. G.; Le Ru, E. C.; Meyer, M., An analytical model for the optical properties of gold. *Journal of Chemical Physics* **2006**, 125, 164705.
195. Mie, G., Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen. *Annalen der Physik* **1908**, 330, (3), 377-445.
196. Liz-Marzán, L. M., Tailoring surface plasmons through the morphology and assembly of metal nanoparticles. *Langmuir* **2006**, 22, (1), 32-41.
197. Grand, J.; Adam, P.-M.; Grimault, A.-S.; Vial, A.; Lamy de la Chapelle, M.; Bijeon, J.-L.; Kostcheev, S.; Royer, P., Optical extinction spectroscopy of oblate, prolate and ellipsoid shaped gold nanoparticles: Experiments and theory. *Plasmonics* **2006**, 1, 135-140.
198. Xu, H.; Käll, M., Polarization-dependent surface-enhanced Raman spectroscopy of isolated silver nanoaggregates. *A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry* **2003**, 4, (9), 1001-1005.
199. Rogobete, L.; Kaminski, F.; Agio, M.; Sandoghdar, V., Design of plasmonic nanoantennae for enhancing spontaneous emission. *Optics Letters* **2007**, 32, (12), 1623-1625.
200. Fung, K. H.; Chan, C. T., A computational study of the optical response of strongly coupled metal nanoparticles. *Optics Communications* **2008**, 281, 855-864.
201. Maier, S. A.; Kik, P. G.; Atwater, H. A.; Meltzer, S.; Harel, E.; Koel, B. E.; Requicha, A. A. G., Local detection of electromagnetic energy transport below the diffraction limit in metal nanoparticle plasmon waveguides. *Nature Materials* **2003**, 2, (4), 229-232.
202. Quinten, M.; Leitner, A.; Krenn, J. R.; Aussenegg, F. R., Electromagnetic energy transport via linear chains of silver nanoparticles. *Optics Letters* **1998**, 23, (17), 1331-1333.
203. Quidant, R.; Girard, C.; Weeber, J.-C.; Dereux, A., Tailoring the transmittance of integrated optical waveguides with short metallic nanoparticle chains. *Physical Review B* **2004**, 69, 085407.
204. Su, K.-H.; Wei, Q.-H.; Zhang, X.; Mock, J. J.; Smith, D. R.; Schultz, S., Interparticle coupling effects on plasmon resonances of nanogold particles. *Nano Letters* **2003**, 3, (8), 1087-1090.
205. Gunnarsson, L.; Rindzevicius, T.; Prikulis, J.; Kasemo, B.; Käll, M.; Zou, S.; Schatz, G. C., Confined plasmons in nanofabricated single silver particle pairs: Experimental observations of strong interparticle interactions. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, (3), 1079-1087.
206. Rechberger, W.; Hohenau, A.; Leitner, A.; Krenn, J. R.; Lamprecht, B.; Aussenegg, F. R., Optical properties of two interacting gold nanoparticles. *Optics Communications* **2003**, 220, 137-141.
207. Jain, P. K.; Huang, W.; El-Sayed, M. A., On the universal scaling behavior of the distance decay of plasmon coupling in metal nanoparticle pairs: A plasmon ruler equation. *Nano Letters* **2007**, 7, (7), 2080-2088.

208. Tamaru, H.; Kuwata, H.; Miyazaki, H. T.; Miyano, K., Resonant light scattering from individual Ag nanoparticles and particle pairs. *Applied Physics Letters* **2002**, 80, 1826-1828.
209. Curry, A.; Nusz, G.; Chilkoti, A.; Wax, A., Substrate effect on refractive index dependence of plasmon resonance for individual silver nanoparticles observed during darkfield microspectroscopy. *Optics Express* **2005**, 13, (2668-2677).
210. Hartmann, J. Fabrication of nanostructures by electron beam lithography. Université Joseph Fourier, Grenoble, 2008.

ASSEMBLAGE CONVECTIF DE COLLOÏDES PAR FORCES DE CAPILLARITE EN MILIEU CONFINE : APPLICATIONS EN PLASMONIQUE

Les nanomatériaux représentent un sujet de recherche en plein essor dans des domaines variés : D'une part, la miniaturisation augmente la vitesse de transmission et le stockage de l'information dans les technologies de la communication. D'autre part, la réduction en taille des matériaux révèle des propriétés physiques (optiques, électriques, etc.) nouvelles et étonnantes qui ouvrent la voie à de nombreuses applications (dispositifs nanoélectroniques, capteurs moléculaires etc.). Un grand défi consiste à fabriquer ou intégrer des nanostructures fonctionnelles afin d'exploiter leurs propriétés physiques intrinsèques.

Dans ce contexte, nous avons développé une nouvelle approche de nanofabrication à partir de nanomatériaux colloïdaux basée sur l'assemblage par forces de capillarité. Cette technique consiste à contrôler l'évaporation en milieu confiné d'une suspension colloïdale sur un substrat lithographié grâce à un dispositif thermoélectrique associé à un système d'aspiration d'air. Les phénomènes physiques mis en jeu pendant l'assemblage ont été étudiés aussi bien à l'échelle macro- que nano-scopique. Ainsi, la température et le débit d'aspiration se sont révélés être des paramètres complémentaires pour le contrôle de l'évaporation, le déplacement de la ligne de contact, l'angle de contact et le mouvement colloïdal. De cette manière, des colloïdes de taille et nature (or et polystyrène allant de 50 nm à 1 μm) variées ont été assemblés dans des structures complexes. En particulier, des objets métalliques déterministes ont été créés afin d'étudier leurs interactions plasmoniques. Des dimères d'or de distance inter-particule variable ont démontré un fort couplage plasmonique.

Mots clés : colloïdes, assemblage, forces de capillarité, gouttes, convection, nanofabrication, spectroscopie optique, couplage plasmonique, nanoparticules d'or

CONVECTIVE-CAPILLARY FORCE ASSEMBLY OF COLLOIDS : PLASMONIC APPLICATIONS

Nanomaterials represent a thriving field of research in various areas: On the one hand, miniaturization increases transmission speed and information storage in the field of communication technologies. On the other hand, materials size reduction reveals new and remarkable physical properties (optical, electrical, etc.) that open the way for a variety of applications (nanoelectronic devices, molecular sensors, etc.). A major challenge is the fabrication or the integration of functional nanostructures in order to exploit their intrinsic properties.

In line with this context, we developed a nanofabrication approach from colloidal suspensions that is based on the capillary force assembly technique. This new approach consists in controlling in confined medium the evaporation of a colloidal suspension onto a pre-patterned substrate via a thermoelectric device associated to an air-suction system. The physical phenomena that take place during the assembly were studied at the macro- as well as at the nano-scale. Thus, temperature and air-suction flow were acknowledged as complementary parameters for controlling the evaporation, contact-line displacement, contact-angle and colloidal motion. In this way, colloids of various materials and sizes (gold and polystyrene from 50 nm up to 1 μm) were assembled into complex structures. In particular, deterministic metallic objects were created in order to study their plasmonic interactions. Gold dimers with variable inter-particle distances showed a strong plasmonic coupling.

Key words: colloids, assembly, capillary forces, drops, convection, nanofabrication, optical spectroscopy, plasmonic coupling, gold nanoparticles

LTM/CNRS (c/o LETI/CEA Grenoble)
17 rue des Martyrs
38054 Grenoble cedex 9, France