



HAL
open science

Condensation et évaporation de l'hexane dans les membranes d'alumine poreuse

Victor Doebele

► **To cite this version:**

Victor Doebele. Condensation et évaporation de l'hexane dans les membranes d'alumine poreuse. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Grenoble Alpes, 2019. Français. NNT : 2019GREAY021 . tel-02444394

HAL Id: tel-02444394

<https://theses.hal.science/tel-02444394>

Submitted on 17 Jan 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTÉ UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : Physique de la Matière Condensée et du Rayonnement

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Victor DOEBELE

Thèse dirigée par **Pierre Etienne WOLF**, CNRS

et codirigée par **Panayotis SPATHIS**

préparée au sein du **Laboratoire Institut Néel**

dans **l'École Doctorale Physique**

Condensation et évaporation de l'hexane dans les membranes d'alumine poreuse

Condensation and evaporation of hexane in porous alumina membranes

Thèse soutenue publiquement le **18 juin 2019**,
devant le jury composé de :

Monsieur FREDERIC CAUPIN

PROFESSEUR, UNIVERSITE LYON 1, Rapporteur

Monsieur RENAUD DENOYEL

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS DELEGATION PROVENCE ET
CORSE, Rapporteur

Madame ANNIE GROSMAN

MAITRE DE CONFERENCES, SORBONNE UNIVERSITES - PARIS,
Examineur

Monsieur PHILIPPE MARMOTTANT

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS DELEGATION ALPES, Président

Monsieur GIAMPAOLO MISTURA

PROFESSEUR, UNIVERSITE DE PADOUE - ITALIE, Examineur



Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier très chaleureusement Pierre-Étienne Wolf et Panayotis Spathis pour avoir accepté d'encadrer ma thèse à l'Institut Néel. Ce premier pas dans le monde de la recherche académique s'est avéré très enrichissant pour moi, tant au niveau scientifique que sur le plan intellectuel. Humainement, ces trois années furent superbes. Étienne, tu as partagé avec enthousiasme ta passion de la montagne et je garderai un très bon souvenir (bien qu'un peu brutal!) de mon initiation au ski de randonnée avec toi. Pana, bien que tu sois moins perméable aux aventures de plein air, ce défaut mineur est largement compensé par ta bonne humeur quotidienne et ton sens de l'humour inégalable! Tu as toujours su être disponible, même à la fin de ma rédaction à l'arrivée de ton premier enfant.

Je remercie Laurent Cagnon pour la synthèse des membranes d'alumine poreuses, sans quoi cette thèse n'aurait pas été possible. Je remercie Jean-Christian Anglès d'Auriac pour son aide essentielle dans les simulations numériques.

Je remercie Fabien Souris, Aristée Benoit-Gonin et Hermann Böttcher, respectivement en post-doc et en stage, qui ont agréablement accompagné mes dernières années de thèse dans l'équipe.

Je souhaite remercier les membres du projet ANR "CAVCONF" : Annie Grosman, Joël Puibasset, Etienne Rolley et Isabelle Trimaille avec qui j'ai eu le plaisir de discuter de mes résultats lors de nos réunions à Paris et à Grenoble. Un grand merci tout particulièrement à Annie Grosman pour la relecture critique de ma thèse et sa participation à mon jury de thèse.

Merci aux membres permanents du laboratoire, et en particulier à Gérard Vermeulen, Jacques Bossy, Mathieu Gibert, Philippe Roche, Klaus Hasselbach, Elsa Lhotel, Carley Paulsen et Benoit Chabaud pour toutes ces discussions dans les couloirs des bâtiments E et M ou à la cafétéria.

Je tiens à remercier les doctorants de l'Institut Néel que j'ai eu plaisir à côtoyer au labo ou autour d'une bière. Je pense, entre autres, à Jorge Nacenta Mendivi, Aline Pham, Emeric Durozoy, Matthias Raba, Olivier Dupré et Vadim Cathelin.

Je remercie Anthony Amisse, Alexis Walsh, Pokito, Paul Michelet et Quentin Faure du groupe chartreuse "Chartreuse expérience" avec qui je ne compte plus le nombre de parties de coinche et de sorties au Drak qui se sont terminées tard dans la nuit!

Merci à Ariel Haziot, Thomas Combriat, Océane Bartholomé et Pablo Garcia-Campos pour les innombrables sorties que l'on a faites autour de Grenoble, que ce soit pour du vélo, de la randonnée, de l'alpinisme, de l'escalade ou encore du ski.

Enfin, merci à mes parents et à tous les autres membres de ma famille pour l'aide à l'organisation du buffet et leur soutien tout au long de cette thèse.

"Timeo Danaos et dona ferentes"

Astérix légionnaire

Table des matières

Remerciements	3
Table des matières	7
Introduction	11
1 Condensation et évaporation dans les milieux poreux	15
1.1 Présentation générale	15
1.2 Les différentes approches théoriques	19
1.3 Du pore unique aux pores connectés	20
1.4 Pore unique	21
1.4.1 Approche macroscopique	21
1.4.2 Comparaison aux approches microscopiques	25
1.4.3 Effet de l'activation thermique	28
1.5 Effets du couplage entre pores	28
1.5.1 Blocage de pore à l'évaporation	29
1.5.2 Cavitation	30
1.5.3 Condensation avancée	31
1.5.4 Effet de l'activation thermique sur la condensation	32
1.6 Objectifs de la thèse	32
2 Les membranes d'alumine poreuse, un système modèle pour l'étude du confinement	35
2.1 Les milieux poreux ordonnés	35
2.2 Expériences antérieures	37
2.2.1 Pores droits	37
2.2.2 Fermeture des pores et rôle de la rugosité	42
2.2.3 Pores encrivers	48

3 Synthèse des membranes	53
3.1 Structure des membranes	53
3.2 Synthèse des wafers d'alumine	55
3.2.1 Pré-traitement du substrat d'aluminium	55
3.2.2 Polissage électrochimique	57
3.2.3 Synthèse des pores droits	58
3.2.4 Synthèse des pores en forme d'encrier	70
4 Dispositifs Expérimentaux	75
4.1 Introduction	75
4.2 Choix de l'hexane	76
4.3 Contrôle en pression de la condensation et de l'évaporation	76
4.4 Contrôle en débit de la condensation et de l'évaporation	78
4.4.1 Régulation des températures	80
4.4.2 Mesure des isothermes	82
4.4.3 Extraction de la masse condensée	84
4.5 Montages optiques	86
4.5.1 Atténuation d'un faisceau laser	86
4.5.2 Imagerie en transmission	87
4.5.3 Diffusion	88
4.5.4 Interférométrie	89
5 Simulations numériques d'isothermes	93
5.1 Description du pore rugueux	93
5.2 Mécanismes de l'automate	94
5.3 Isotherme numérique	95
5.4 Distributions de diamètres	99
5.5 Comparaison au calcul analytique	101
5.5.1 Évaporation dans le pore fermé	102
5.5.2 Évaporation dans le pore ouvert	103
5.5.3 Condensation dans les pores fermés et dans les pores ouverts	104
5.6 Influence du nombre de segments	107
5.7 Influence de la distribution	109
5.8 Conclusions de l'étude de l'automate	113

6	Étude optique de la condensation capillaire	115
6.1	Mesure interférométrique de la fraction de liquide	115
6.1.1	Défilement du jeu de franges	115
6.1.2	Chute de la transmission	117
6.1.3	Analyse par corrélation d'images	118
6.1.4	Matrice de corrélation d'images	119
6.1.5	Isotherme interférométrique	122
6.2	Mécanismes à l'origine de la chute de transmission	124
6.2.1	Transmission de la lumière par une membrane vide ou pleine	125
6.2.2	Diffusion de la lumière par une membrane vide ou pleine	128
6.2.3	Propriétés optiques d'une membrane partiellement remplie	130
6.2.4	Diffusion de la lumière lors de la condensation et de l'évaporation	132
7	Résultats dans les pores droits et coniques	137
7.1	Étude des pores natifs	137
7.1.1	Forme de l'isotherme dans des pores ouverts	137
7.1.2	Distribution de diamètres	139
7.1.3	Rôle de la conicité des pores	140
7.1.4	Effet de la rugosité	144
7.1.5	Pore fermé en bas	146
7.1.6	Comment distinguer pores droits et pores coniques?	148
7.2	Vers un contrôle de la géométrie des pores	149
7.2.1	Fermeture du dessus des pores par dépôt d'ITO	151
7.2.2	Réduction du diamètre par ALD	155
8	Étude de la cavitation dans les pores en forme d'encrier	159
8.1	Suivi des étapes de la synthèse	160
8.1.1	Formation de la couche duplex	160
8.1.2	Ouverture de la couche barrière	162
8.1.3	Réduction du diamètre	165
8.2	Mesures dans les pores en forme d'encrier	168
8.2.1	Encriers larges	168
8.2.2	Encriers réduits en diamètre	169
8.2.3	Universalité de la vidange brutale à basse pression	172
8.3	Cavitation homogène dans l'alumine poreuse	174
8.3.1	Hauteur de la barrière d'énergie	174

8.3.2	Prédiction de la théorie classique de la nucléation	175
8.3.3	Comparaison aux mesures	177
8.4	Évaluation de l'effet du confinement	179
8.5	Perspectives	181
Conclusion		185
Bibliographie		189
A Calcul de la diffusion par des pores cylindriques		199
A.1	Section efficace de diffusion d'un cylindre	199
A.1.1	Diffusion Rayleigh	199
A.1.2	Diffusion Rayleigh-Gans	201
A.2	Diffusion par une distribution aléatoire de cylindres	203
A.3	Diffusion de la lumière par une membrane vide ou pleine	206
A.4	Propriétés optiques d'une membrane partiellement remplie	210
A.4.1	Remplissage homogène	211
A.4.2	Remplissage hétérogène	212
B Comparaison des isothermes mesurées dans des pores droits		219
Résumé		222

Introduction

Les travaux réalisés dans cette thèse portent sur l'étude des mécanismes de condensation et d'évaporation d'un fluide en présence de confinement. Dans un milieu poreux confinant à l'échelle nanométrique, l'interaction entre les particules du fluide et les parois modifie la transition liquide-gaz du fluide. En particulier, pour un fluide mouillant la surface des pores, on assiste à un déplacement de la transition au-dessous de la pression de vapeur saturante et à l'apparition d'une hystérésis entre la condensation et l'évaporation du liquide dans les pores. Ces effets sont d'autant plus marqués que le diamètre des pores est faible. La compréhension des mécanismes à leur origine suscite la curiosité scientifique depuis de nombreuses décennies. D'un point de vue fondamental se pose la question de comment cette transition est affectée par la géométrie des pores (taille, interconnectivité, etc...). D'un point de vue appliqué, une compréhension des mécanismes de condensation et d'évaporation est nécessaire dans de nombreuses applications géophysiques ou industrielles faisant appel à des milieux poreux. En particulier, cette compréhension est un enjeu important pour déterminer la distribution de tailles de pores d'un matériau poreux à partir de la mesure d'une isotherme de sorption. Cette caractérisation est souvent basée sur la méthode Barrett-Joyner-Halenda. Dans cette méthode, la distribution de diamètres est déduite de la position de la branche d'évaporation de l'isotherme, en supposant que les pores du matériau poreux se vident à l'équilibre (i.e. à la pression de coexistence liquide-gaz, qui dépend de leur diamètre) indépendamment les uns des autres. Cependant, cette méthode ne tient pas compte des effets collectifs à l'évaporation dus au fait que, dans la plupart des matériaux, les pores sont interconnectés et donc couplés entre eux. Elle ne tient pas compte non plus de l'existence de mécanismes d'évaporation alternatifs, tels que la cavitation par activation thermique.

Une méthode a été récemment proposée à l'institut Néel pour prendre en compte ces phénomènes dans une approche semi-macroscopique. Les effets de couplage sont modélisés par des simulations numériques sur réseau tandis que celui de l'activation thermique est décrit par une généralisation de l'approche de Saam & Cole de la condensation et de l'évaporation dans des pores cylindriques. Cette généralisation aboutit à trois prédictions majeures :

- alors que, dans le modèle de Saam & Cole, un pore ouvert des deux côtés se remplit à sa pression spinodale par instabilité du film de liquide adsorbé sur sa surface, l'activation thermique permet à

ce pore de se remplir à plus basse pression par nucléation d'un pont de liquide.

- alors, que selon la théorie classique de la nucléation, la cavitation dans du liquide sous tension se produit à une pression fixe par nucléation d'un germe de gaz sphérique, l'approche généralisée tient compte de la déformation du germe critique par le potentiel d'interaction entre le fluide et les parois, ce qui provoque un abaissement de la pression de cavitation.
- ces pressions de condensation activée et de cavitation confinée coïncident avec la pression d'équilibre au-dessus d'une température critique dépendant du diamètre du pore. Ainsi, dans un milieu poreux désordonné, les pores se vident et se remplissent à l'équilibre indépendamment de l'état de leurs voisins si leur diamètre est suffisamment faible pour que leur température critique soit inférieure à la température du milieu poreux.

Les deux dernières prédictions ont été indirectement validées au laboratoire par une étude de l'évaporation de l'hélium dans le Vycor, un verre mésoporeux présentant un désordre tri-dimensionnel. Cependant, à cause de l'interconnectivité des pores du Vycor, il n'est pas possible d'utiliser les isothermes mesurées pour sonder quantitativement les dépendances pressions-diamètres prédites par le modèle généralisé de la condensation et de l'évaporation et de l'évaporation dans un pore cylindrique.

L'objectif de cette thèse est de tester directement ces dépendances dans un système modèle composé de pores indépendants, les membranes d'alumine poreuse. Ces membranes, obtenues par anodisation d'un wafer d'aluminium dans un bain d'acide, présentent des pores quasi-cylindriques indépendants et agencés parallèlement les uns aux autres. Le processus classique de synthèse fournit des membranes dont les pores sont ouverts des deux côtés, bien adaptés pour tester le modèle de condensation et d'évaporation dans un pore cylindrique. Pour tester la cavitation, il faut modifier la synthèse pour obtenir des pores en forme d'encrier, disposant d'une cavité large communiquant avec le réservoir de vapeur à travers une constriction étroite. Le but à terme de ce projet est de quantifier, par une étude à l'hélium à différentes températures, le rôle de l'activation thermique et du confinement dans ces deux types de pores. Compte tenu du faible volume poreux des membranes, cet objectif présente cependant des difficultés spécifiques liées à la densité élevée de l'hélium gazeux à basse température. Ainsi, dans cette thèse, nous avons utilisé l'hexane à température ambiante avec deux ambitions. D'une part, valider les étapes de synthèse des membranes et comprendre la structure des pores. D'autre part, mettre en évidence la condensation par instabilité spinodale dans les pores ouverts et l'évaporation par cavitation dans les encriers, processus qui n'a jamais été observé auparavant dans les membranes d'alumine poreuse.

Le plan du manuscrit est le suivant :

- ❶ Le premier chapitre donne une approche générale de la condensation capillaire dans les matériaux mésoporeux. Après avoir résumé les propriétés principales des isothermes mesurées dans ces matériaux, nous nous intéresserons, dans une perspective chronologique, aux différents modèles proposés

pour comprendre leur origine.

- ② Le second chapitre discute l'état de l'art concernant la mesure d'isothermes dans des milieux mésoporeux présentant des pores indépendants les uns des autres. Cet état de l'art me permettra de motiver notre choix des membranes d'alumine poreuse comme système modèle pour sonder les effets du confinement.
- ③ Les outils employés dans ce travail de thèse font l'objet des trois chapitres suivants. En premier lieu, je présente au troisième chapitre la synthèse des membranes d'alumine. Après avoir donné les propriétés générales des membranes obtenues par anodisation d'un wafer d'alumine, nous décrirons le protocole employé et le dispositif mis en place en collaboration avec Laurent Cagnon au laboratoire, pour fabriquer des membranes avec des pores droits et en forme d'encrier. Nous discuterons également la qualité des membranes obtenues en nous basant sur les vues de microscopie de ces membranes.
- ④ Je présente ensuite au quatrième chapitre les différents montages que j'ai réalisés pour sonder la condensation et l'évaporation de l'hexane dans nos membranes. Au centre de ces montages se trouve le dispositif de mesure d'isothermes à l'hexane, dont je détaillerai les éléments clés. J'expliquerai comment y mesurer la masse de liquide condensé par une technique volumétrique. En parallèle à cette technique classique dans son principe, j'ai également développé une sonde originale dans ce contexte, la diffusion de la lumière, qui permet de sonder la répartition du liquide dans les pores, aux travers de mesures de transmission optique et de diffusion angulaire. Je décrirai les différents montages optiques que j'ai utilisés dans ce but et discuterai également un montage interférométrique permettant d'accéder à la masse de liquide condensé indépendamment de la mesure volumétrique.
- ⑤ Le cinquième chapitre présente l'automate cellulaire que j'ai développé, en collaboration avec Jean-Christian Anglès d'Auriac au laboratoire, pour analyser mes mesures. Cet automate, qui simule des isothermes dans des pores de section variable, permet de comprendre théoriquement l'influence de la variation de diamètre le long des pores. Inversement, la comparaison de ses prédictions aux mesures d'isothermes nous permettra dans la suite de quantifier l'amplitude des déviations par rapport au cas d'un pore cylindrique parfait.
- ⑥ Les résultats expérimentaux sont présentés dans les chapitres suivants. Le sixième chapitre expose une étude optique détaillée de la condensation et de l'évaporation dans une membrane présentant des pores ouverts aux deux extrémités. Nous y comparerons tout d'abord les isothermes obtenues par interférométrie et par volumétrie, et discuterons les limites de la première méthode. Puis nous montrerons que la théorie de Rayleigh-Gans de diffusion de la lumière par un long cylindre permet de rendre compte de plusieurs aspects de l'influence de la condensation et de l'évaporation sur la transmission optique et le profil angulaire de l'intensité diffusée. Ce résultat nous permettra de relier qualitativement diffusion de la lumière et fluctuations de la fraction de liquide condensé de

pore à pore, fournissant ainsi un second point de comparaison aux prédictions de l'automate.

- ⑦ Le septième chapitre se focalise sur la condensation et l'évaporation dans des pores droits. Nous montrerons d'abord comment la comparaison des mesures d'isothermes et de diffusion optique aux prédictions de l'automate permet de mettre en évidence la conicité et la rugosité de ces pores, ainsi que les effets de l'ouverture des pores. Dans un second temps, j'utiliserai la même démarche pour évaluer deux étapes-clés de la fabrication des encriers, la réduction du diamètre des pores par dépôt de couches minces atomiques d'alumine, ainsi que la fermeture d'une extrémité des pores par pulvérisation cathodique d'ITO (oxyde d'indium-étain). Enfin, je montrerai que la théorie de Saam & Cole permet de rendre compte des isothermes mesurées pour toutes ces géométries.
- ⑧ Le dernier chapitre traite de l'évaporation dans des pores en forme d'encrier. Après avoir validé les différentes étapes de leur synthèse par des mesures d'isothermes, nous mettrons en évidence la vidange par cavitation dans les cavités. Nous confronterons nos mesures avec une étude de la cavitation homogène, induite par focalisation d'une onde acoustique, et avec les prédictions de la théorie classique de la cavitation en l'absence de confinement. Nous discuterons alors deux mécanismes d'influence du confinement sur la pression de cavitation (la déformation du germe critique par l'interaction avec les parois et la superstabilisation du liquide induite par l'énergie élastique de compression du liquide) et les ordres de grandeur théoriques associés. Ceci nous permettra de discuter les limitations de notre système expérimental pour explorer ces deux mécanismes.
- Enfin, après avoir résumé dans la conclusion nos résultats principaux dans l'étude des pores droits et des pores en formes d'encrier, nous discuterons des améliorations nécessaires pour mettre en évidence l'effet de l'activation thermique sur les mécanismes de condensation et d'évaporation.

Chapitre 1

Condensation et évaporation dans les milieux poreux

1.1 Présentation générale

Les fluides confinés dans des milieux poreux de dimensions nanométriques ont un comportement physique différent de celui des fluides massifs en l'absence de parois [48]. Ces modifications proviennent des interactions entre les molécules ou atomes du fluide et celles du substrat poreux [36]. Elles jouent un rôle d'autant plus important que les tailles de pores en jeu sont faibles.

Dans la littérature, les milieux poreux sont généralement classés selon le diamètre de leurs pores [96]. On distingue :

- les *macroporeux* disposants de pores de taille supérieure à 50 nm ;
- les *mésoporeux* dont les pores font entre 2 nm et 50 nm ;
- les *microporeux* dont les pores n'excèdent pas 2 nm.

Cette classification est, dans une certaine mesure, arbitraire car la forme des pores tout comme les propriétés du fluide et du substrat ont aussi une influence importante sur le confinement. Cependant, elle permet de distinguer simplement les différents mécanismes à l'œuvre dans le confinement. Par exemple, dans le cas des microporeux, le diamètre d des pores est proche de celui des molécules du fluide. Il est inférieur à la longueur de corrélation ξ du fluide massif et il n'y a pas d'interface entre le liquide et le gaz dans le pore.

Dans le cadre de cette thèse, nous allons uniquement nous intéresser aux mésoporeux, pour lesquels $d > \xi$. On peut alors distinguer le liquide de la vapeur dans les pores. En présence d'un fluide mouillant le substrat, les principaux effets du confinement observés sont [10] :

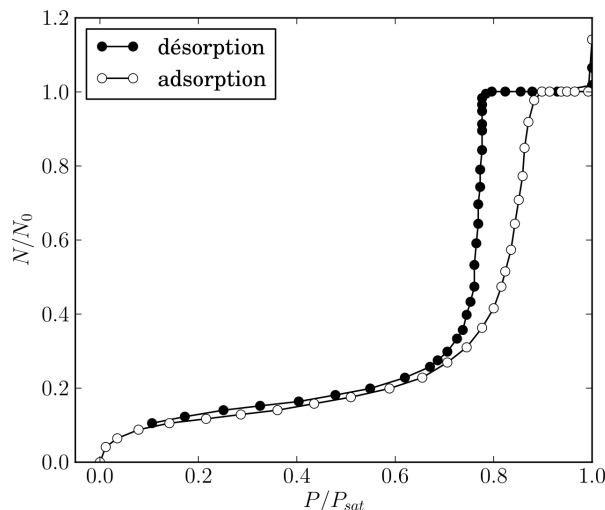


FIGURE 1.1 – Isotherme de l’argon dans le Vycor à 86 K mettant en évidence les principaux effets du confinement dans un mésoporeux. Celle-ci présente la quantité de matière adsorbée (N) normalisée par la quantité de matière adsorbée totale (N_0) selon la pression réduite (P/P_{sat}) lors d’une condensation (○) et d’une évaporation (●). D’après [97].

- un décalage de la pression de vapeur saturante ;
- une hystérésis entre la condensation et l’évaporation ;
- l’existence d’une température de fermeture de l’hystérésis.

Avant de discuter plus en détail ces différents points, nous allons nous intéresser au moyen de les mettre en évidence, les isothermes.

Principe d’une isotherme L’étude d’un fluide confiné est généralement effectuée par mesure d’une isotherme de sorption [96]. Cette méthode consiste à mesurer la masse condensée au sein des pores en fonction de la pression du fluide (en phase vapeur) en dehors du matériau poreux. Cette mesure est réalisée à température fixée pour une pression croissante à la condensation et une pression décroissante à l’évaporation.

La figure 1.1 présente une isotherme typique de celle obtenue dans des milieux mésoporeux [96]. On distingue trois régimes :

- pour $P/P_{sat} < 0.7$, une augmentation continue de la masse adsorbée. Elle correspond à l’adsorption réversible de gaz sur la surface du substrat et à la formation d’un film adsorbé liquide d’épaisseur croissante.
- pour $P/P_{sat} > 0.9$, un plateau réversible à haute pression. Dans cet état, les pores sont pleins et la masse adsorbée ne change plus¹.
- pour $0.7 < P/P_{sat} < 0.9$, un régime intermédiaire présentant une hystérésis avec de fortes variations de la masse adsorbée avec la pression, qui se produisent à des pressions différentes pour les branches de condensation et d’évaporation. Ce régime est appelé condensation capillaire pour l’adsorption.

1. Si on néglige la compressibilité du liquide confiné.

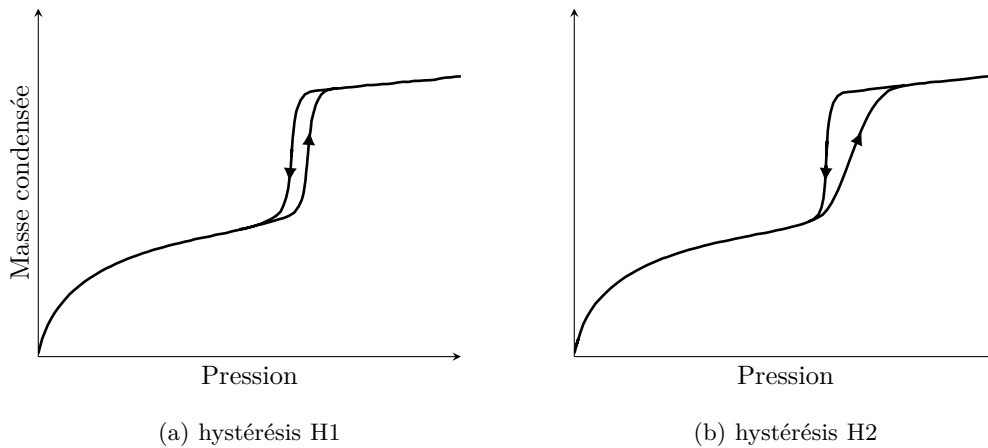


FIGURE 1.2 – Forme de l’hystérésis dans les mésoporeux selon la classification IUPAC.

Cette isotherme illustre les principaux effets du confinement : décalage de la pression de vapeur saturante et hystérésis.

Décalage de la pression de vapeur saturante Comme on peut le voir sur la figure 1.1, la condensation et l’évaporation s’effectuent en dessous de la pression de vapeur saturante. Ce décalage provient du fait que le fluide (ici l’argon) mouille le substrat (ici le Vycor), ce qui favorise la présence de liquide au sein des pores.

Ce décalage serait inverse pour un fluide non-mouillant comme, par exemple, le mercure [86]. La condensation et l’évaporation s’effectuent alors à une pression supérieure à celle de vapeur saturante car le confinement favorise la présence de gaz au sein des pores. Dans les deux cas, la branche la plus proche de la pression de vapeur saturante correspond à la transition vers la phase stabilisée par le substrat [10].

Hystérésis L’hystérésis observée dans la figure 1.1 est caractéristique des mésopores [96]. Le fait que l’isotherme ne soit pas réversible, la condensation ayant lieu à une pression plus élevée que l’évaporation, indique que la répartition du fluide au sein des pores n’est pas la même lors de la condensation et l’évaporation et implique la présence d’états métastables [75].

Les hystérésis mesurées dans les mésopores sont généralement classées en deux groupes selon leur forme [96] :

- le type H1 (fig. 1.2a) correspond à celles dont les branches sont raides et pratiquement parallèles. Il est associé aux milieux poreux ordonnés dont la distribution de tailles de pores est étroite.
- le type H2 (fig. 1.2b) possède une boucle dissymétrique avec une évaporation plus raide que la condensation. Ce type est observé pour des milieux désordonnés, caractérisés par une distribution large de tailles de pores et/ou des couplages entre pores.

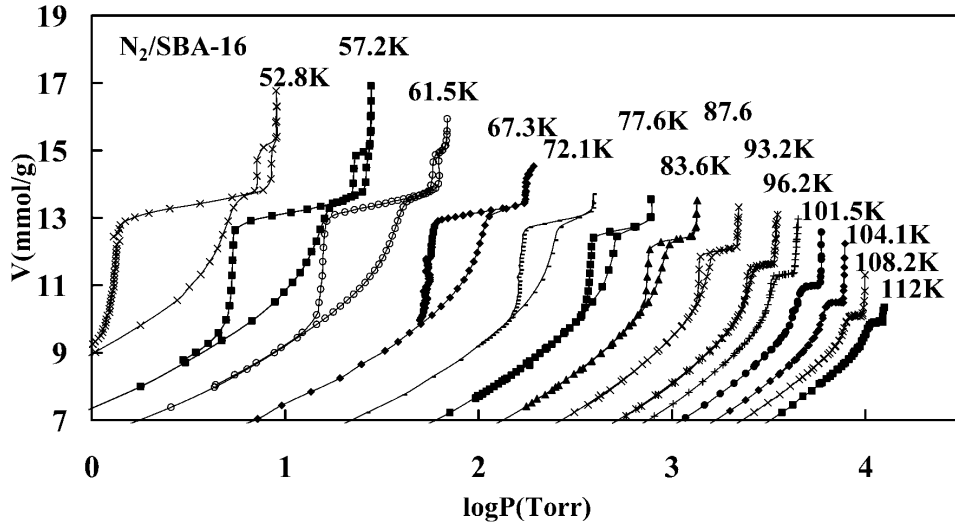


FIGURE 1.3 – Isothermes de l'azote à différentes températures dans des SBA-16. L'hystérésis n'est plus présente à 101.5 K alors que la température critique de l'azote est $T_c = 126.2$ K. D'après [77].

Température de fermeture de l'hystérésis Dès 1957, Everett et coll. ont remarqué que l'hystérésis disparaît à une température T_h inférieure à la température critique T_c du fluide bulk [21]. Des mesures de Morishige [77] qui mettent en évidence la fermeture du cycle d'hystérésis sont reproduites sur la figure 1.3.

Cette fermeture a tout d'abord été attribuée à un déplacement de la température critique du fluide en présence de confinement. Dans le fluide massif, l'épaisseur de l'interface séparant le liquide du gaz diverge à la température critique, et il n'est alors plus possible de distinguer les deux phases. Dans un pore, cette distinction disparaît pour une température inférieure à T_c , lorsque l'épaisseur de l'interface devient de l'ordre du diamètre. On s'attend donc à ce que la température critique capillaire T_{cc} dans un milieu poreux dépende du diamètre des pores. Au-dessus de T_{cc} , une seule phase existe et on ne peut donc avoir d'hystérésis. Ball et Evans [6] ont utilisé la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) pour confirmer, dans un pore cylindrique, l'existence d'un tel point critique capillaire, séparant une région diphasique à basse température d'une région monophasique à haute température, et étudié sa dépendance en diamètre. Ils ont interprété la fermeture expérimentale de l'hystérésis comme la manifestation de ce point critique ($T_{cc} = T_h$).

Cette interprétation a cependant été remise en question dans les années 1990, suite aux progrès importants réalisés dans la synthèse de milieux poreux ordonnés et de taille de pores bien caractérisée comme, par exemple, les MCM-41 [59]. En 1995, Ravikovitch et coll. [88] ont comparé des isothermes expérimentales, mesurées à l'azote dans des MCM-41 dont les pores sont de 4 nm de diamètre à des calculs de DFT dans les mêmes conditions. Expérimentalement, l'hystérésis se ferme à 77.4 K, une valeur inférieure à $T_{cc} \sim 110$ K, obtenue par DFT. Ravikovitch et coll. suggèrent que cette fermeture résulte de fluctuations thermiques qui permettraient de franchir la barrière entre différents états métastables et

à la condensation de se dérouler à l'équilibre. Cette conclusion est en accord avec celle de Machin [69]. En analysant des isothermes expérimentales pour différents fluides, ce dernier conclut que le fluide garde ses propriétés massives (densité liquide, tension de surface) près de T_{cc} , et donc que la température de fermeture de l'hystérésis n'a pas les caractéristiques d'un point critique. Tout comme Ravikovitch et coll., Machin attribue la fermeture du cycle d'hystérésis à l'activation thermique.

1.2 Les différentes approches théoriques

De nombreux travaux théoriques ont étudié l'origine des propriétés décrites dans la section précédente et leur lien avec la structure des milieux poreux. Identifier et comprendre les mécanismes d'hystérésis est en particulier important pour extraire des diamètres de pores à partir de la mesure des isothermes. Par exemple, la méthode Barrett-Joyner-Halenda [7], communément utilisée pour caractériser les matériaux poreux, utilise la branche d'évaporation pour obtenir la distribution de diamètres de pores en faisant l'hypothèse que chaque pore se vide à une pression caractéristique, indépendamment de l'état de ses voisins. Une telle hypothèse, qui n'a rien d'évident, peut être testée par des approches théoriques, qui peuvent être classées en deux grandes catégories :

- Les simulations numériques qui prennent en compte la structure microscopique du fluide et du substrat, ainsi que les interactions à l'échelle atomique. Ces approches sont très employées aujourd'hui.
- Les approches reposant sur des modèles thermodynamiques continus. Contrairement aux précédentes, elles supposent que le fluide confiné a les mêmes propriétés physiques que le fluide massif. Historiquement, ce sont les premières à avoir été développées.

Parmi les techniques utilisées dans la première catégorie, les simulations Monte Carlo ou la dynamique moléculaire offrent l'avantage d'être en principe plus réalistes, mais ont l'inconvénient d'être très coûteuses en temps de calcul. De ce fait, elles sont en pratique limitées à des échantillons de petite taille, ou à des milieux poreux ordonnés pour lesquels on peut utiliser des conditions aux limites périodiques. Traiter le cas de milieux poreux désordonnés complexes, comme le Vycor, un verre poreux dont la structure est proche de celle d'une éponge (fig. 1.9b), semble aujourd'hui hors de portée. Cette situation est par contre traitable par DFT dans une approximation de champ moyen non local. Bien que moins bien contrôlée que les simulations numériques (les paramètres ne sont pas déduits de propriétés physiques microscopiques), cette méthode permet de prédire une évolution en température des isothermes dans le Vycor comparable à celle observée expérimentalement [78, 9]. Cependant, elle ne donne pas directement une image des mécanismes en jeu.

La seconde catégorie comprend les approches successives utilisées pour décrire la condensation et l'évaporation dans un pore unique en se basant sur la capillarité, approches que nous détaillons ci-dessous. Elles montrent que, dans une certaine plage de pressions, deux états métastables sont possibles pour un

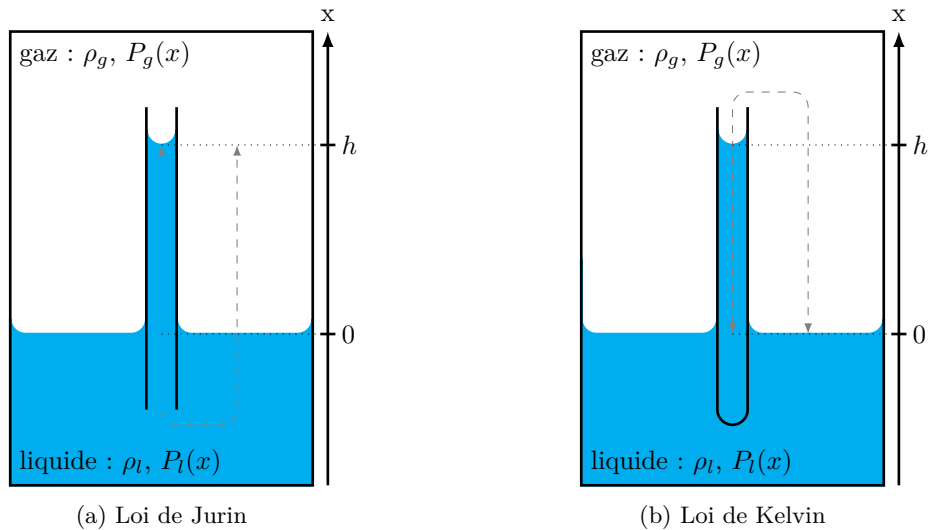


FIGURE 1.4 – Illustrations de la loi de Jurin (fig. 1.4a) et de la loi de Kelvin (fig. 1.4b). Le liquide dans le capillaire remonte à une même hauteur h dans les deux cas qu'il soit en contact direct, ou non, avec celui dans l'enceinte.

tel pore, l'un correspondant à un remplissage complet de liquide, l'autre à un film liquide adsorbé sur les parois. Cette situation conduit à la possibilité d'une d'hystérésis.

1.3 Du pore unique aux pores connectés

L'avantage de ces dernières approches est de pouvoir être généralisées à des matériaux poreux complexes, où les pores sont couplés entre eux. L'effet du couplage est alors pris en compte à travers la notion de germe. Pour un pore donné, un voisin plein de liquide sert de germe pour la condensation tandis qu'un voisin vide sert de germe pour l'évaporation. Nous verrons ci-dessous que cette situation conduit en particulier à un mécanisme collectif d'évaporation par percolation à partir des surfaces.

L'activation thermique peut cependant permettre de franchir la barrière d'énergie entre des états métastables à l'échelle du pore, indépendamment de la présence de germes dans les pores voisins. Comprendre la condensation et l'évaporation nécessite donc de prendre en compte simultanément les effets de l'activation thermique et du couplage.

Dans la suite de ce chapitre, nous détaillons les différentes approches du pore unique esquissées ci-dessus, ainsi que les effets du couplage entre pores et de l'activation thermique.

1.4 Pore unique

1.4.1 Approche macroscopique

Décalage de la pression de vapeur saturante

Dès 1871, Thomson² [99] a étudié la présence de liquide dans un capillaire au-dessous de la pression de vapeur saturante. Il remarque que si l'on place un capillaire fin au sein d'une enceinte close dans laquelle baigne de l'eau à saturation, ce capillaire va se remplir d'eau jusqu'à ce que le niveau atteigne une position d'équilibre. Il précise que l'on atteint cette position d'équilibre que le capillaire soit directement connecté au liquide dans l'enceinte et qu'il y ait ainsi une communication hydrostatique entre eux³ (fig. 1.4a) ou non (fig. 1.4b). Dans ce cas la communication entre les deux éléments a uniquement lieu à travers le bain de vapeur. Il interprète ce mécanisme par un décalage de la pression de vapeur saturante en présence d'une interface courbée. Son raisonnement est le suivant.

Soit $P_{sat} \equiv P_l(0) = P_g(0)$ la pression de vapeur saturante du fluide séparant les deux phases de densité ρ_l et ρ_g [kg m^{-3}] par une interface de tension de surface σ . La loi de Laplace appliquée au niveau du ménisque à l'altitude $z = h$ dans le capillaire donne

$$P_g(h) - P_l(h) = \sigma C \quad (1.1)$$

où C est la courbure totale de l'interface, $P_l(z)$ la pression du liquide dans le capillaire à l'altitude z et $P_g(z)$ celle du gaz à la même altitude. La pression hydrostatique d'une colonne de liquide ou de gaz de hauteur h est⁴

$$\begin{cases} P_l(0) - P_l(h) &= \rho_l g h ; \\ P_g(0) - P_g(h) &= \rho_g g h, \end{cases} \quad (1.2)$$

où g est le champ de pesanteur. Pour le capillaire ouvert (fig. 1.4a), on a évidemment $P_l(0) = P_g(0)$. Cette condition reste également valable pour le capillaire fermé (fig. 1.5). En effet, l'équilibre liquide-vapeur aux différentes interfaces entraîne l'égalité du potentiel chimique du liquide dans le capillaire et dans l'enceinte, donc l'égalité, à altitude égale, de la pression du liquide. Ainsi, en injectant (1.1) dans (1.2), on obtient

$$P_{eq} = P_{sat} - \frac{\sigma \rho_g}{\rho_l - \rho_g} C \quad (1.3)$$

où l'on a posé $P_{eq} \equiv P_g(h)$. L'équation 1.3 est l'équation originelle de Thomson [99] donnant le décalage de la pression de vapeur saturante au voisinage d'une interface de courbure totale C . Cette nouvelle pression de vapeur saturante est nommée *pression d'équilibre* (P_{eq}). Ainsi, en présence d'une interface de courbure positive (convexe), le niveau de liquide dans le capillaire va s'élever jusqu'à ce que la pression

2. mieux connu sous le nom de Lord Kelvin.

3. Il s'agit alors de la loi de Jurin.

4. On néglige ici la compressibilité des deux phases

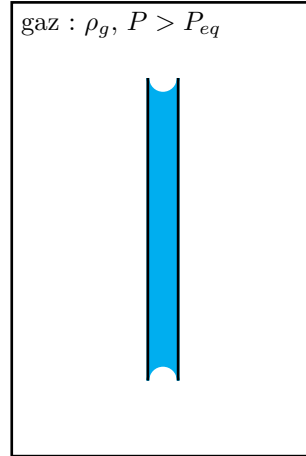


FIGURE 1.5 – Loi de Kelvin

de vapeur du gaz à hauteur du capillaire soit égale à celle de vapeur saturante au niveau de l'interface courbée. Dans le cas où l'interface possède une courbure négative (concave), le niveau de liquide dans le capillaire va au contraire baisser.

La première apparition de l'équation de Kelvin sous sa formulation "moderne" est attribuée à Helmholtz [54]. Prenons le cas d'un capillaire dont les dimensions sont suffisamment faibles pour que l'on néglige la pesanteur, en contact avec un réservoir de vapeur à la pression d'équilibre P_{eq} . Si la vapeur est un gaz parfait, alors $\rho_l \gg \rho_g = \frac{M P_{eq}}{R_{gp} T}$ où M est la masse molaire du fluide, R_{gp} est la constante des gaz parfaits et T la température du capillaire. D'après (1.3), on a

$$\frac{P_{eq} - P_{sat}}{P_{eq}} = \frac{M \sigma}{R_{gp} T \rho_L} C.$$

Dans l'approximation d'un confinement faible, tel que $\frac{P_{eq} - P_{sat}}{P_{eq}} \ll 1$, l'expression précédente se réécrit

$$-R_{gp} T \ln \left(\frac{P_{eq}}{P_{sat}} \right) = \frac{M \sigma}{\rho_L} C \quad (1.4)$$

où l'on a utilisé le développement " $x \underset{x \rightarrow 0}{\sim} -\ln(1-x)$ ". L'expression (1.4) est l'équation de Kelvin sous sa forme "moderne", qui exprime l'égalité entre les potentiels chimiques de part et d'autre de l'interface courbée. En effet, le terme de gauche est égal au potentiel chimique du gaz (supposé idéal), tandis que celui de droite est le potentiel chimique du liquide (dans une approximation incompressible, et en supposant $\rho_l \gg \rho_g$ de telle sorte que $P_l - P_g \approx P_l - P_{sat}$). Par rapport à l'équation 1.3, cette formulation ne néglige pas la compressibilité du gaz. L'expression (1.4) nous informe de l'état d'un capillaire selon la pression de vapeur auquel on le soumet. Il est plein si $P > P_{eq}$ ou bien vide si $P < P_{eq}$. L'influence des dimensions du capillaire, et donc du confinement, est cachée dans la courbure.

Dans le cas particulier d'un pore cylindrique de rayon r et en présence d'un fluide mouillant parfaitement la surface, les conditions de raccordement du ménisque à la surface du pore imposent une courbure

hémisphérique $C = 2/r$. D'où

$$P_{eq} = P_{sat} \times \exp\left(-\frac{M \sigma}{R_{gp} T \rho_L} \frac{2}{r}\right), \quad (1.5)$$

l'expression de la pression d'équilibre au sein d'un pore cylindrique. Celle-ci est d'autant plus faible que le rayon du pore est petit.

Il est important de remarquer que, lorsque le pore est plein, le liquide est sous-saturé. Sa pression est inférieure à celle de vapeur saturante et c'est uniquement la présence à chacune de ses extrémités d'un ménisque courbé qui lui permet de rester dans cet état.

L'équation de Kelvin explique le décalage de la pression de vapeur saturante observé dans les isothermes. Cependant elle ne rend pas compte de la présence de l'hystérésis.

Origine de l'hystérésis

Dès 1932, l'analyse de cycles d'hystérésis expérimentaux à conduit Foster [46, 12] à conclure que la position de la branche de condensation n'obéissait pas à l'équation de Kelvin décrite ci-dessus. Il a alors suggéré que la condensation ne se déroulait pas par déplacement d'un ménisque hémisphérique séparant la vapeur du liquide, mais par croissance du film adsorbé sur la surface du pore, ce dernier s'épaississant jusqu'à remplir le pore dans sa partie la plus étroite⁵ et ainsi former un pont de liquide à l'origine du remplissage complet.

En 1938, Cohan [37] a repris la proposition de Foster dans le cas de pores cylindriques ouverts des deux côtés, et attribué l'hystérésis à une géométrie du ménisque différente à la condensation et à l'évaporation. Il associe en particulier la condensation à l'effondrement sur lui-même d'un ménisque cylindrique formé par le film de liquide couvrant la surface du pore. Il en déduit une pression caractéristique de condensation, que nous nommerons dans ce manuscrit *pression spinodale*⁶ (P_{spi}), telle que

$$P_{spi} = P_{sat} \times \exp\left(-\frac{M \sigma}{R_{gp} T \rho_L} \frac{1}{r}\right) \quad (1.6)$$

Il s'agit toujours de l'équation de Kelvin, mais dans laquelle la courbure du ménisque est cylindrique (i.e. $C = 1/r$).

De façon analogue au mécanisme d'évaporation à l'équilibre, la condensation correspond à la compétition entre deux effets de sens contraires :

- la sous-saturation du liquide, qui favorise un pore dans l'état vide.
- la combinaison de l'attraction du fluide par les parois (supposées mouillantes) et de l'énergie de surface liquide-vapeur, qui favorise un pore dans l'état plein ne présentant pas d'interface.

5. Ce point est valable dans le cas où le pore n'est pas un cylindre parfait mais possède un diamètre variable.

6. Comme nous le verrons plus loin, même si Cohan n'introduit pas l'idée de spinodale dans son article, la pression de condensation qu'il calcule s'assimile à la spinodale vapeur du fluide confiné.

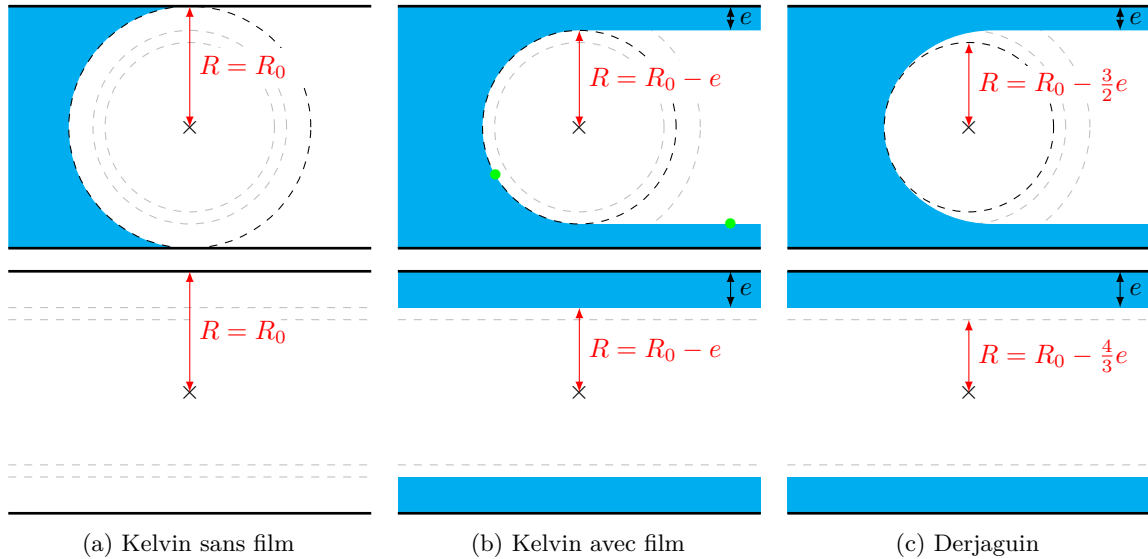


FIGURE 1.6 – Influence de l'épaisseur e d'un film couvrant la surface d'un pore cylindrique de rayon R_0 sur la valeur du rayon de Kelvin r à la pression spinodale (en haut) et à l'équilibre (en bas). La figure 1.6a correspond à l'équation de Kelvin en l'absence de film. La figure 1.6b correspond à l'équation de Kelvin corrigée d'un film d'épaisseur e . La figure 1.6c correspond à l'équation de Kelvin corrigée d'un film d'épaisseur e calculé dans l'approximation de Derjaguin pour une interaction de Van der Waals entre les molécules du fluide et du substrat.

Lors d'une montée en pression, le liquide est de moins en moins sous-saturé et, à la *pression spinodale*, cette sous-saturation ne peut plus compenser le coût énergétique de l'interface séparant le film liquide adsorbé de la vapeur. L'interface s'effondre alors sur elle-même et le pore se remplit, cette instabilité correspondant à l'annulation de la barrière d'énergie entre l'état film et l'état plein. Il est important de souligner, qu'entre la pression d'équilibre et la pression spinodale, l'état film est métastable par rapport à l'état plein. Cette situation est analogue à celle du fluide massif pour lequel le gaz peut rester dans un état métastable à une pression comprise entre la pression de vapeur saturante et la spinodale gazeuse.

Cas particulier du pore non ouvert

Cohan précise néanmoins que son modèle s'applique uniquement au cas d'un pore cylindrique ouvert des deux côtés. Dans le cas où celui-ci a une extrémité fermée, le film adsorbé à cette extrémité joue le rôle de germe, et la condensation s'effectue alors, comme l'évaporation, à la pression d'équilibre. Dans cette situation, Cohan prédit une absence d'hystérésis. Nous discuterons dans le prochain chapitre la situation expérimentale.

Prise en compte de l'épaisseur du film

Dans son approche, Cohan ne tient pas compte du film de liquide adsorbé sur la surface du pore dans son calcul des pressions caractéristiques de condensation et d'évaporation. Or, ce film peut faire une épaisseur de plusieurs nanomètres, une taille non négligeable devant le diamètre du pore. Une première approche consisterait alors à prendre un rayon r dans l'équation de Kelvin correspondant à celui du pore

R_0 réduit de l'épaisseur e du film (fig. 1.6b).

Néanmoins, cette soustraction ne peut être qu'une première approximation. En effet, dans le modèle de Cohan, la pression du liquide dans le pore est uniquement déterminée par la courbure de l'interface le séparant du gaz. Or, celle-ci diffère entre les parties hémisphérique et cylindrique du ménisque (les deux points • sur la figure 1.6b). La pression du liquide confiné n'est donc pas identique en chaque point, ce qui est incohérent avec le modèle.

Pour lever cette incohérence, il faut prendre en compte les interactions entre le fluide et le substrat. Ces interactions favorisent la présence du film sur les parois, mais, dans une approche semi-macroscopique, influent également sur la pression locale du liquide ou du gaz. La courbure du ménisque dépend alors de la distance à l'axe du pore, ce qui modifie le calcul de la pression d'équilibre.

En 1938, Derjaguin [39] est le premier à avoir calculé la contribution du potentiel d'interaction fluide-substrat. En faisant l'approximation d'un film mince devant le rayon du pore, Il prédit que la pression d'équilibre est inférieure à celle obtenue par une simple soustraction de l'épaisseur du film. Dans le cas d'une interaction de type Van der Waals entre les molécules du fluide et du substrat, la pression d'équilibre correcte est obtenue en soustrayant du rayon du pore $3/2$ fois l'épaisseur du film (fig. 1.6c).

Cependant, il semble que Derjaguin n'ait pas eu connaissance des travaux de Cohan [43], ce qui explique qu'il ait fallu attendre un calcul de Broekhoff et de Boer en 1967 [12] pour évaluer l'effet du film sur la pression spinodale. Pour une interaction de van der Waals et un film mince, on obtient alors la pression spinodale en soustrayant du rayon du pore $4/3$ fois l'épaisseur du film⁷.

En 1974, Saam & Cole [38, 94] ont généralisé l'approche de Derjaguin et Broekhoff-de Boer (DBdB) au cas d'une épaisseur de film arbitraire. En utilisant une approche thermodynamique basée sur une description semi-macroscopique⁸, ils ont calculé les équations exactes auxquelles obéissent les pressions d'équilibre et spinodale. Ils ont également développé une étude hydrodynamique de la stabilité du film et montré qu'à la pression spinodale, le film devient instable par rapport à des fluctuations d'épaisseur de grande longueur d'onde.

1.4.2 Comparaison aux approches microscopiques

L'approche macroscopique (et semi-macroscopique) à l'échelle du pore unique rend compte du décalage de la pression de vapeur saturante tout comme de la présence d'une hystérésis entre la branche de condensation et d'évaporation. Elle explique la présence d'un film adsorbé sur la surface du pore et son influence sur les pressions spinodale et d'équilibre. Cependant, cette approche suppose une description

7. Broekhoff et de Boer en 1967 [12] ne donnent pas explicitement ce facteur $4/3$. Je l'ai calculé en reprenant l'approche de Derjaguin [39] appliquée au cas d'un ménisque hémisphérique

8. Cette description suppose que le fluide obéit localement à l'équation d'état du fluide massif, que la tension de surface a sa valeur macroscopique, et que l'effet des interactions fluides parois est d'ajouter un potentiel d'interaction.

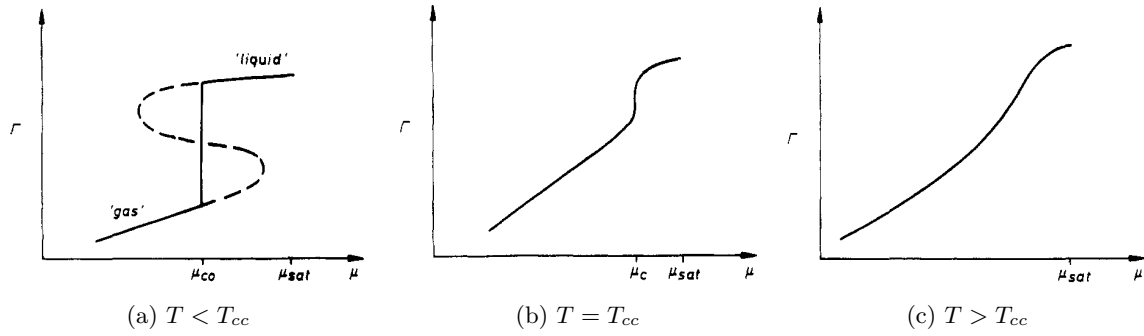


FIGURE 1.7 – Exemples d’isothermes calculées par Ball & Evans. L’axe des abscisses est le potentiel chimique μ , celui des ordonnées est la masse condensée (Γ). Les isothermes sont tracées pour trois températures croissantes. La condensation s’effectue systématiquement au-dessous du potentiel à saturation. Au-dessous de la température critique capillaire T_{cc} elles présentent une boucle de Van der Waals (en pointillés). L’isotherme présente alors une hystérésis, la condensation s’effectuant à la spinodale gazeuse et l’évaporation à l’équilibre. La température critique capillaire marque la fermeture de la boucle d’hystérésis. Au-dessus, le liquide et le gaz sont indiscernables au sein du pore, le remplissage et la vidange s’effectuent de façon réversible. D’après [6].

continue du fluide. On doit alors se demander jusqu’à quel diamètre de pore elle reste valable. Cette question a été étudiée par différentes méthodes microscopiques, comme la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ou les simulations moléculaires.

Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une méthode de calcul de la distribution spatiale de densité du fluide, $\rho(\mathbf{r})$, basée sur la minimisation du grand potentiel. On en déduit ensuite la masse adsorbée ($\langle \rho \rangle = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$). Pour un pore à température fixée en contact avec un réservoir de vapeur, le grand potentiel s’écrit [42]

$$\Omega_V[\rho] = \mathfrak{F}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \mu \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.7)$$

Le premier terme de la fonctionnelle, $\mathfrak{F}[\rho]$, est l’énergie libre du fluide⁹ au sein du pore. Celle-ci prend en particulier en compte l’interaction entre les particules du fluide, comprenant un terme attractif à longue portée (Van der Waals par exemple) et un terme répulsif à courte portée (de type cœur dur par exemple). Le second terme donne la contribution du potentiel d’interaction $V(\mathbf{r})$ entre le fluide au sein du pore et les parois. Le dernier terme correspond à l’échange de particules autorisé entre le pore et le réservoir. Le potentiel chimique μ du réservoir (et donc sa pression) est le paramètre de contrôle qui régit l’état du fluide confiné dans le pore.

Les premières études numériques par DFT ont été effectuées en 1986 par Evans et coll. [43, 44] pour des pores droits infinis, mésoscopiques et ouverts des deux côtés. Comme le montre la figure 1.7(a), à basse température, la masse adsorbée n’augmente pas de façon monotone avec la pression. Comme pour le fluide

9. L’énergie libre est le potentiel thermodynamique adapté à l’étude des systèmes à température et volume fixés (ici le pore).

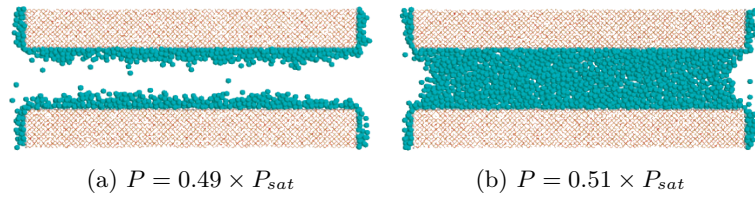


FIGURE 1.8 – Exemple de configuration moléculaire obtenue en GCMC pour de l’azote à 77 K confiné dans un pore de MCM-41 de 4.8 nm. Juste avant la condensation capillaire (fig. 1.8a) un film de liquide, épais de quelques diamètres moléculaires, couvre la surface interne du pore. À une pression légèrement plus élevée (fig. 1.8b) ce film n’existe plus. Le pore est plein et le liquide confiné est alors séparé du bain de vapeur par deux ménisques courbés. D’après [34].

massif, dans une certaine gamme de pressions, trois solutions existent, une stable, une métastable, et une instable. En dessous d’une certaine pression, la phase stable est la moins dense. Au-dessus, c’est l’inverse. Dans le cas d’un fluide mouillant, la pression à coexistence est inférieure à sa valeur à la saturation pour le fluide massif. La condensation se produit à la pression spinodale de la boucle de Van der Waals (i.e. quand la compressibilité du fluide au sein du pore $\chi_T = -\frac{1}{\langle \rho \rangle} \frac{d\langle \rho \rangle}{dP}$ devient négative) tandis qu’on suppose que l’évaporation s’effectue à la coexistence[6]. Ces calculs de DFT confirment ainsi le scénario semi-macroscopique de condensation capillaire dans un pore cylindrique ouvert des deux côtés. Des études ultérieures ont également montré que, pour un pore fermé d’un côté, les isothermes ne présentent pas d’hystérésis [75, 66], confirmant ainsi la prédiction de Cohan [37].

Simulations Moléculaires

Les simulations moléculaires de fluides confinés dans des matériaux poreux ont aussi joué un rôle important dans la compréhension de ces systèmes [75]. La méthode principalement utilisée est l’algorithme de Monte-Carlo dans l’ensemble grand canonique (GCMC) [34]. La boîte de simulation correspond au pore. À chaque pas de l’algorithme, le déplacement d’une molécule dans le pore est proposé. Le déplacement est accepté ou refusé avec une probabilité fonction du changement d’énergie, qui dépend des forces en jeu entre les molécules, du fluide et du substrat. Cette méthode prend en compte la présence d’un réservoir de vapeur en contact avec le pore car le nombre de molécules est autorisé à fluctuer. L’ajout (ou le retrait d’une molécule) est aussi le résultat d’un tirage aléatoire.

Comme la DFT, ces simulations confirment le scénario classique de la condensation capillaire [47] dans des pores ouverts des deux côtés. L’instabilité du film à la condensation est illustrée sur la figure 1.8 [34]. De même, elles valident la prédiction de Cohan dans le cas de pores fermés d’un côté [36] tout comme l’existence d’une température de fermeture de l’hystérésis [47, 35].

Les méthodes microscopiques confirment ainsi la validité du scénario de condensation et d’évaporation dans un pore. Sur un niveau plus quantitatif, Neimark et coll. [83] ont comparé leurs résultats de DFT non linéaire et de Monte Carlo aux prédictions de l’approche DBdB pour le cas de l’argon confiné à 87 K. Ils trouvent que les deux premières méthodes coïncident et que l’approche DBdB rend bien compte de

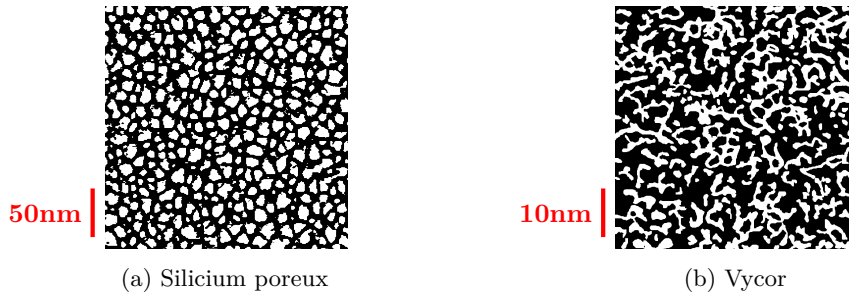


FIGURE 1.9 – Vues (binarisées) par microscopie à effet tunnel (MET) de deux milieux poreux communément utilisés dans des mesures d’isothermes. Fig. 1.9a : vue planaire d’une membrane de silicium poreux (70% de porosité). Fig. 1.9b : vue en tranche d’un échantillon de Vycor 7930. Les pores du silicium poreux sont fortement distribués en diamètre et non connectés. Ceux du Vycor sont moins distribués, mais interconnectés les uns aux autres. D’après [36] et [65].

la dépendance en rayon des pressions caractéristiques pour des diamètres supérieurs à 7 nm. En dessous, l’erreur est d’autant plus élevée que le diamètre est faible, mais, même à 3 nm, reste modérée (elle se traduit par une erreur de 20% sur le rayon déduit de la pression d’équilibre, et 10% sur celui déduit de la pression spinodale, voir la figure 6 de la Ref.[83]). Ce résultat suggère qu’il est raisonnable d’utiliser une approche macroscopique pour discuter la condensation et l’évaporation dans des mésoporeux.

1.4.3 Effet de l’activation thermique

Cependant, l’approche de Saam et Cole prédit l’existence d’hystérésis à toute température en dessous du point critique massif. En effet, ces auteurs, comme leurs prédécesseurs, n’ont pas évalué l’effet de l’activation thermique sur la métastabilité du film. Ce problème n’a été résolu que récemment [11] en généralisant le calcul de Saam et Cole à la détermination du germe et de l’énergie critique. Les résultats de cette nouvelle approche permettent de calculer, en fonction de l’intensité du potentiel de van der Waals et de l’énergie de barrière franchissable, les pressions de condensation et d’évaporation (par cavitation) thermiquement activées. Nous reviendrons sur ces calculs après avoir discuté les effets du couplage entre pores.

1.5 Effets du couplage entre pores

Les différentes approches discutées pour le pore unique ne s’appliquent qu’à des pores cylindriques idéaux, dont le diamètre est constant sur toute leur longueur. Dans les matériaux réels, les pores peuvent être rugueux (fig. 1.9a) et il faut alors les considérer comme des segments de différents diamètres connectés entre eux. Il faut alors tenir compte de l’effet du couplage entre ces segments. Il en est de même pour les matériaux poreux présentant des pores interconnectés (Fig. 1.9b).

Dans les deux cas, on aboutit à une situation où, au sein du milieu poreux, des cavités (i.e. des pores de grand diamètre) sont isolées par des constriction (i.e. des pores de petit diamètre). Comme nous

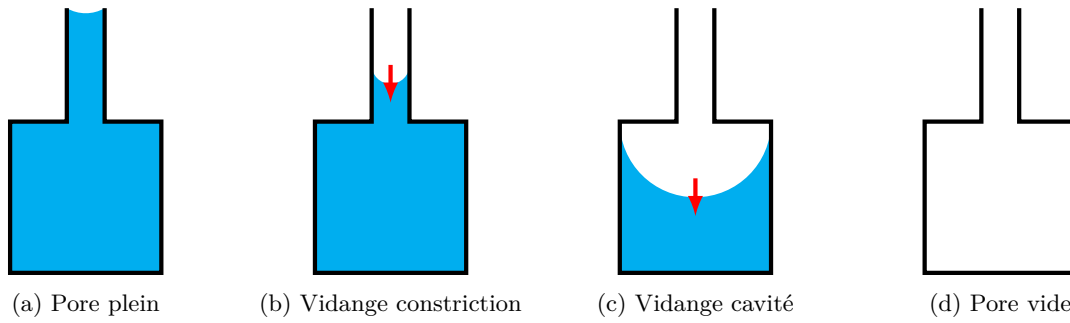


FIGURE 1.10 – Illustration du mécanisme de blocage dans le cas d'un pore en forme d'encrier composé d'une cavité reliée au réservoir de vapeur par une constriction plus étroite. La cavité, de par son diamètre plus important, a une pression d'équilibre plus élevée que celle de la constriction. Mais elle ne peut se vider qu'à la pression d'équilibre de la constriction.

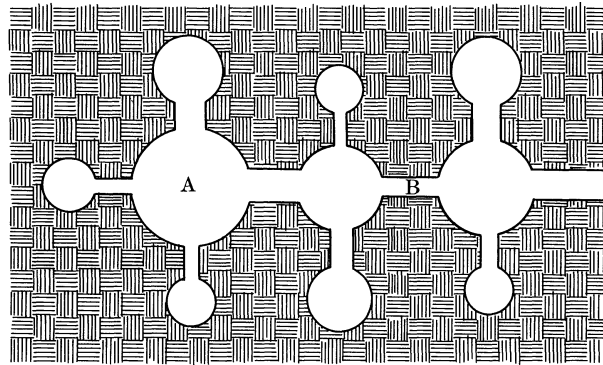


FIGURE 1.11 – Illustration de l'effet de blocage de pore d'après Mason [71]. La cavité en **A** n'a pas un accès direct au réservoir de vapeur. Elle se vide seulement quand la pression est suffisamment faible pour qu'un ménisque à l'équilibre traverse la constriction en **B**. Ainsi l'état de la cavité n'est pas uniquement déterminée par ses propres dimensions, mais aussi par le chemin percolant la reliant au réservoir de vapeur.

allons le voir, ce couplage retarde l'évaporation des cavités, et favorise leur condensation.

1.5.1 Blocage de pore à l'évaporation

Une situation de blocage de pore a lieu quand une cavité est isolée du réservoir par des constrictions plus étroites. En l'absence d'activation thermique, elle ne peut alors se vider qu'une fois que les constrictions sont elles mêmes vides. Le ménisque créé à la jonction cavité-constriction peut alors reculer, la pression étant nécessairement inférieure à la pression d'équilibre dans la cavité. Ce mécanisme est présenté, dans son illustration la plus simple, sur la figure 1.10. Ainsi à la vidange, l'état de la cavité ne dépend pas seulement de ses dimensions, mais aussi de l'état de son environnement.

Dans les cas plus complexes, comme le réseau désordonné de pores interconnectés de Mason (fig. 1.11), la cavité en (A) ne peut se vider qu'une fois qu'un ménisque est remonté jusqu'à elle. Ici le ménisque doit passer à travers la plus étroite des constrictions, en (B), pour que la vidange ait lieu. L'évaporation de la cavité en (A) a donc lieu à la pression d'équilibre de (B). Comme l'a montré Mason, ce blocage de pores conduit, pour un matériau poreux désordonné, à un mécanisme d'évaporation par percolation à

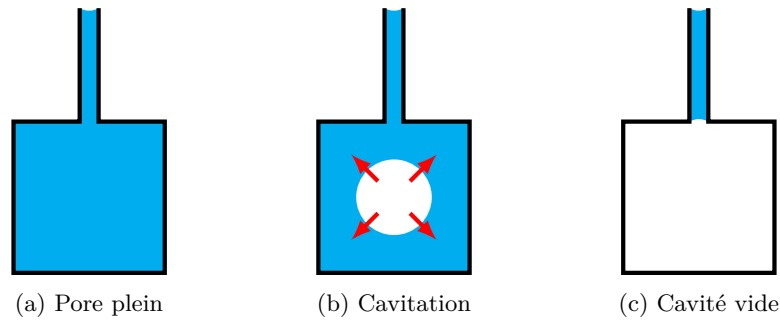


FIGURE 1.12 – Illustration du mécanisme de cavitation dans le cas d'un pore en forme d'encrier composé d'une constriction et d'une cavité. Lors d'une vidange, le liquide dans la cavité cavite. L'interface ainsi créée permet la vidange de la cavité à travers la constriction sans que cette dernière ne se vide.

partir des surfaces. En effet, quand on abaisse la pression, la fraction de pores en dessous de leur pression d'équilibre (donc potentiellement vides) augmente. Pour une pression précise, cette fraction excède la fraction critique de percolation (qui dépend de la topologie du réseau de pores), et il existe un amas percolant de pores potentiellement vides traversant l'échantillon. Les pores de cet amas ont alors accès au réservoir de vapeur et se vident tous, entraînant une chute brutale de la fraction condensée (isotherme de forme H2). Dans ce cas, comme l'a souligné Mason, la forme de l'isotherme d'évaporation ne peut renseigner sur la distribution de diamètres des pores.

1.5.2 Cavitation

Même dans une situation potentielle de blocage de pore, la cavité peut s'évaporer avant la constriction si la température est assez élevée pour que l'activation thermique permette de franchir la barrière de nucléation d'une bulle au sein de la cavité (fig. 1.12). Si la cavité est assez grande, on s'attend à ce que la pression d'évaporation corresponde à la pression de cavitation homogène du fluide massif. C'est par exemple l'hypothèse faite par Machin pour analyser la disparition de l'hystérésis dans le travail cité plus haut [69]. Cependant, lorsque la taille du pore diminue, l'interaction attractive du fluide avec les parois doit modifier l'énergie du germe critique, et rendre moins favorable la cavitation. Une généralisation du calcul de Saam et Cole [11] permet de calculer, pour un fluide donné à une température donnée, la forme et l'énergie de la bulle critique en fonction de la pression du réservoir de gaz, du diamètre du pore, et de la force du potentiel de van der Waals. Pour une barrière d'énergie franchissable donnée, on en déduit la dépendance en diamètre de la pression de cavitation, comme illustré par la figure 1.13 (●) dans le cas de l'hélium à 4.5 K confiné dans un pore de silice. À grand diamètre, la pression de cavitation tend vers sa valeur dans le fluide massif (---). Quand le diamètre diminue, la pression de cavitation diminue. C'est la conséquence de l'augmentation de l'énergie de la bulle critique liée au potentiel attractif des parois. Il faut noter qu'à cause de la longue portée de ce dernier, le rôle du confinement est perceptible pour un pore de 20 nm de diamètre, nettement supérieur au rayon du germe critique de nucléation pour le fluide massif (~ 2.5 nm dans ce cas).

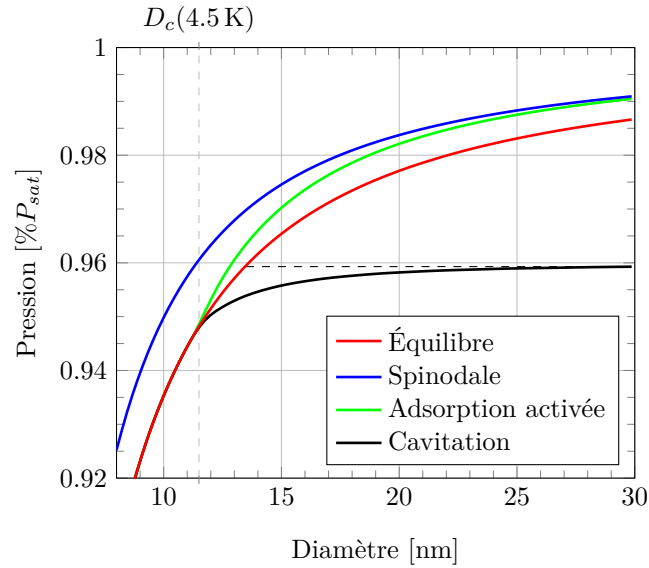


FIGURE 1.13 – Dépendance en diamètre des pressions d'équilibre, spinodale, d'adsorption activée et de cavitation pour de l'hélium à 4.5 K dans un pore cylindrique de silice. Les pressions d'équilibre et spinodale sont calculées d'après l'équation de Saam & Cole pour une interaction de type Van der Waals avec un substrat de silice. Les pressions d'adsorption activée et de cavitation sont calculées d'après [11] en tenant compte de la hauteur de la barrière d'énergie que l'on peut franchir pour respectivement remplir ou vider le pore. (---) correspond à la pression de cavitation en l'absence de confinement de la silice sur l'hélium. En dessous du diamètre critique $D_c(4.5\text{ K})$, les pressions de cavitation et d'adsorption activée sont égales à la pression d'équilibre. La hauteur de la barrière d'énergie, les propriétés de l'hélium à 4.5 K et son potentiel d'interaction avec la silice correspondent à celles utilisées dans [11].

La figure 1.13 montre également l'évolution de la pression d'équilibre de Saam & Cole (\bullet) en fonction du diamètre. On constate que les deux courbes (\bullet et \bullet) se confondent en dessous d'un diamètre critique $D_c(4.5\text{ K}) \sim 11.5\text{ nm}$. Dans cette région, l'énergie du germe critique à la pression d'équilibre est inférieure à la barrière franchissable, et il n'y a pas d'hystérésis. Ce diamètre critique dépend de la température à travers les propriétés du fluide (densités des deux phases, tension de surface). Pour un pore de diamètre fixé, il n'y aura donc pas d'hystérésis au-dessus de la température telle que $D_c(T)$ soit égal au rayon du pore. Ainsi, le modèle avec activation thermique permet de calculer la température de fermeture de l'hystérésis.

La figure 1.13 illustre également comment calculer le diamètre maximal d'une constriction pour observer la cavitation dans une cavité de diamètre donné. Plus la cavité est étroite, plus la constriction doit être étroite. Lorsque la cavité atteint le diamètre critique, la constriction également. En dessous de ce diamètre, il n'est plus possible de distinguer cavitation et évaporation à l'équilibre

1.5.3 Condensation avancée

Le couplage de pores affecte également la condensation. Reprenons le cas du pore encrier de la figure 1.10. Partant d'un état vide, la constriction se remplit à sa pression spinodale. Si la pression d'équilibre de la cavité est inférieure à cette dernière, la condensation dans la cavité déclenche celle dans la constriction.

Dans le cas contraire, la constriction se remplira à sa pression spinodale, avant que la cavité ne se remplisse. Dans les deux cas, la condensation dans la cavité aura lieu à une pression inférieure à la spinodale.

1.5.4 Effet de l'activation thermique sur la condensation

Le couplage n'est pas le seul mécanisme permettant la condensation dans un pore ouvert à ses deux extrémités en dessous de sa pression spinodale. L'activation thermique favorise également cette situation. Comme pour l'évaporation, la généralisation du calcul de Saam & Cole permet de calculer la barrière d'énergie à franchir pour passer, pour une pression supérieure à la pression d'équilibre, du film métastable au pore plein. Comme on l'attend, cette barrière diminue quand la pression augmente et s'annule à la pression spinodale. La pression de condensation qu'on en déduit est représentée sur la figure 1.13 (●). En dessous du diamètre critique, cette pression coïncide naturellement avec les pressions d'équilibre et de cavitation puisqu'on peut franchir la barrière dès l'équilibre. À grand diamètre, elle tend vers la pression spinodale (●). C'est dans cette situation de grande cavité que l'effet du couplage sera alors sensible.

1.6 Objectifs de la thèse

Une approche de la condensation et de l'évaporation dans des milieux poreux désordonnés a été développée à l'Institut Néel. Elle se base sur les concepts ci-dessus, en couplant l'approche généralisée du pore unique incluant l'effet de l'activation thermique à des simulations numériques sur réseau décrivant l'effet du couplage. Cette approche aboutit à deux prédictions remarquables. À l'évaporation, l'existence d'une transition entre un régime d'évaporation par percolation à partir des surfaces à basse température et un régime d'évaporation par cavitation en volume à haute température. À la condensation, le fait que la majorité des pores condensent à l'équilibre, ce qui permet de déterminer leur distribution de diamètre à partir de l'expression de Saam & Cole pour la pression d'équilibre.

La première prédiction est en accord avec une étude de l'évaporation de l'hélium confiné dans le Vycor menée en 2008 au laboratoire par Fabien Bonnet. Ceci confirme la validité du modèle, qui a alors été utilisé pour déterminer la distribution du diamètre des pores du Vycor. Cependant, la structure complexe du Vycor ne permet pas de vérifier si cette distribution est effectivement correcte. On ne peut donc ainsi tester la validité quantitative du modèle de pore unique avec activation thermique.

L'objectif central de cette thèse est alors de tester cette validité sur un système de pores non couplés et de diamètre connu, dans deux géométries. La première est celle de pores droits pour lesquels on peut mesurer la pression de condensation activée et la pression d'équilibre. La seconde est celle de pores fermés par des constriction étroites permettant d'accéder à la pression de cavitation. Le but initial était de mesurer ces propriétés en utilisant comme fluide l'hélium, afin de pouvoir faire varier la température

sur une large gamme. En pratique, nous nous sommes focalisés sur l'hexane à température ambiante, les résultats s'étant déjà révélés, comme nous le verrons, très riches.

Chapitre 2

Les membranes d'alumine poreuse, un système modèle pour l'étude du confinement

Je discute dans ce chapitre l'état de l'art concernant les mesures dans des milieux poreux disposant de pores indépendants les uns des autres. Dans une première partie, je décris la structure et les dimensions de ces différents milieux. Ensuite, je m'intéresse aux isothermes déjà mesurées dans ces derniers, tout d'abord dans des pores droits afin de tester la condensation capillaire à l'échelle du pore unique, puis dans des pores en forme d'encrier pour sonder l'évaporation par cavitation.

2.1 Les milieux poreux ordonnés

Deux familles de matériaux mésoporeux ordonnés sont communément utilisées pour étudier la condensation et l'évaporation dans des pores cylindriques ; d'un côté, des silices mésoporeuses, tel que les MCM-41 ; de l'autre, les membranes poreuses, d'alumine ou de silicium, obtenues par anodisation d'un substrat. Leurs propriétés principales sont présentées sur la table 2.1.

Les MCM-41, qui se présentent sous forme de poudre avec des grains de taille micrométrique, ont une structure poreuse à l'échelle du nanomètre. Ces matériaux présentent des réseaux de pores quasi-

Milieu poreux	diamètre [nm]	dispersion [nm]	longueur [μm]
MCM-41	1-10	<1	<1
Silicium poreux	10-50	>5	10-100
Alumine poreuse	20-500	<5	10-100

TABLE 2.1 – Dimensions des pores pour quelques milieux mésoporeux ordonnés.

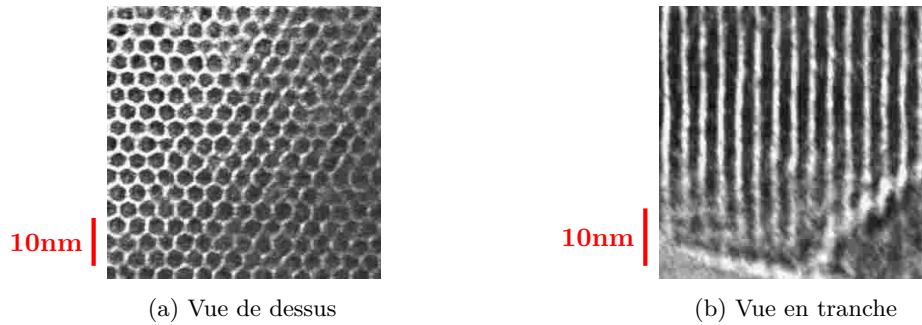


FIGURE 2.1 – Vues MET des pores des MCM-41. D'après [45].

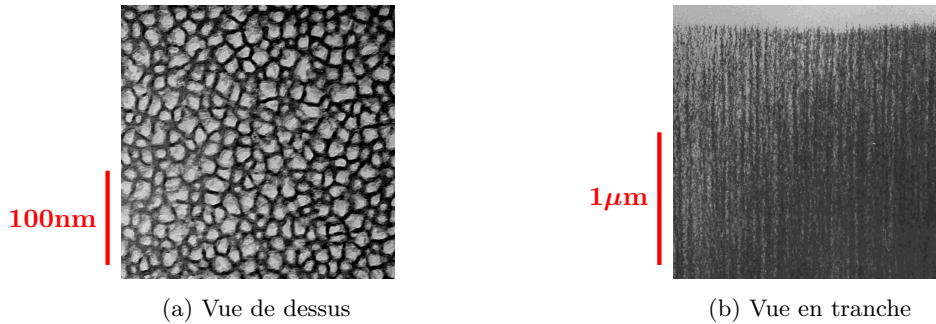


FIGURE 2.2 – Vues MET d'une membrane de silicium poreux. D'après [36].

cylindriques (fig 2.1) dont le diamètre est contrôlable entre 1 et 10 nm par les conditions de synthèse. Ces matériaux ont une dispersion de taille de pores très faible (<1 nm). Ils sont ainsi utiles pour sonder précisément le confinement à l'échelle du nanomètre [79]. Par contre, leurs pores sont ouverts de chaque côté. Il n'est pas possible de les fermer afin de tester la prédiction de Cohan (§ 1.4.1). Il n'est pas non plus possible d'obtenir des structures en forme d'encrier pour forcer une évaporation par cavitation. Il faut pour cela utiliser d'autres silices mésoporeuses telles que les SBA-16 [76].

Les membranes poreuses présentent l'avantage d'avoir des pores ouverts ou fermés et de diamètre modulable. L'alumine poreuse et le silicium poreux se présentent tous les deux sous la forme de wafers de quelques dizaines de micromètres d'épaisseur. Les pores, parallèles et non-interconnectés, sont orientés perpendiculairement à la surface de la membrane et la traversent dans toute son épaisseur. Leur diamètre est un ordre de grandeur plus grand que celui des MCM-41, ce qui ne permet pas d'étudier des confinements extrêmes.

Le silicium poreux est le premier à avoir été utilisé systématiquement pour étudier la condensation capillaire [31]. Il présente des pores de section polygonale (fig. 2.2a), séparés les uns des autres par une paroi d'épaisseur constante. Le diamètre moyen des pores dépend de la densité de courant lors de l'anodisation et varie typiquement entre 10 et 50 nm. On peut ainsi synthétiser des pores dont le diamètre est modulé sur leur longueur. Par contre, au-delà de leur forme polygonale, les pores ont une dispersion de diamètre importante. Cette dispersion, supérieure à ± 5 nm [49], complique fortement l'étude de la condensation capillaire à l'échelle du pore unique.

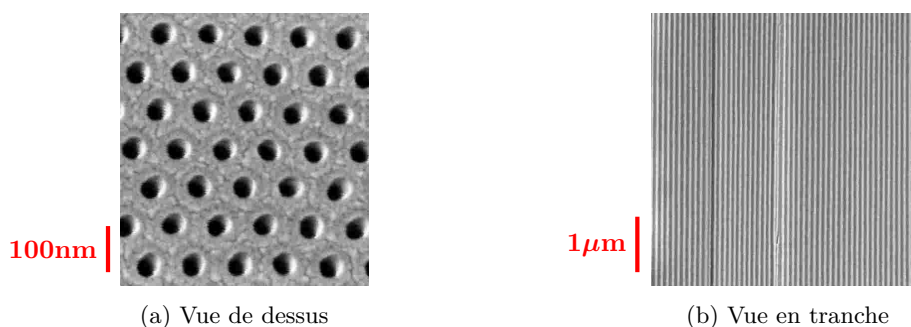


FIGURE 2.3 – Vues MEB d’une membrane d’alumine poreuse synthétisée au laboratoire.

L’alumine poreuse, étudiée plus récemment [1], a l’avantage de présenter des pores dont la distribution de taille est étroite (<5 nm) et dont la forme est quasi-cylindrique (fig 2.3). Ces pores sont arrangés parallèlement les uns par rapport aux autres selon un réseau hexagonal. Ils ont un diamètre contrôlable sur une large gamme, entre 20 nm et 500 nm, selon la valeur du potentiel d’anodisation lors de la synthèse [68]. Des diamètres plus faibles ont été reportés dans la littérature [109] mais uniquement sur de très faibles épaisseurs (et donc volumes) et des études en adsorption n’ont jamais été réalisées dans de telles membranes. Pour réduire le diamètre des pores à moins de 10 nm et renforcer les effets du confinement, on peut utiliser une étape supplémentaire de synthèse décrite dans la suite. Les membranes d’alumine ont, en outre, l’avantage d’être transparentes à la lumière visible, ce qui permet d’étudier leur comportement optique lors de la condensation et l’évaporation.

L’ensemble de ces propriétés fait de l’alumine poreuse un milieu idéal pour l’étude de la condensation capillaire dans un pore unique. Dans le paragraphe suivant, nous décrivons les mesures d’isothermes déjà réalisées dans des membranes d’alumine et de silicium. En premier, nous nous intéresserons aux pores droits et à la validité du modèle de pore unique. Puis nous discuterons le cas de la cavitation dans les pores en forme d’encrier.

2.2 Expériences antérieures

2.2.1 Pores droits

Silicium Poreux

La figure 2.4 est une isotherme de sorption obtenue par Coasne et coll. [31] dans une membrane de silicium poreux dont les pores sont ouverts des deux côtés. Elle présente une hystérésis de type H2, habituellement signe de couplages entre pores, alors que les pores ne sont pas interconnectés. En utilisant la méthode BJH [7] (où le rayon du pore est réduit de l’épaisseur du film adsorbé), les auteurs obtiennent des diamètres de 4 ± 1.5 nm à la condensation et de 5 ± 0.5 nm à l’évaporation. Ces valeurs sont plus faibles et moins dispersées que celles déduites des vues MET (13 ± 6 nm). Contrairement à la prédiction de Cohan

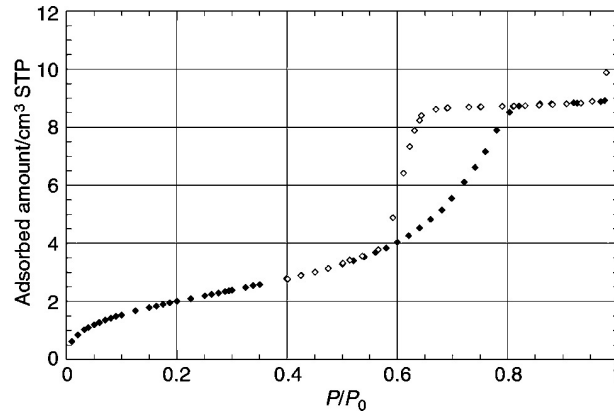


FIGURE 2.4 – Isotherme mesurée à l'azote à 77 K dans une membrane de silicium poreux dont les pores ont un diamètre de 13 ± 6 nm. D'après [31].

[32], l'isotherme mesurée garde une hystérésis, toujours de type H2, que les pores soient fermés à une extrémité ou non.

Pour ces raisons, Coasne et coll. mettent en doute la validité de la méthode BJH pour extraire une distribution de taille de pore. Du fait de l'absence de section étroite dans les pores [32], ils rejettent que la forme H2 de l'hystérésis provienne d'une situation de blocage de pore liée aux rugosités. Cette conclusion ne contredit pas les résultats de Naumov et coll. [81, 82] qui ont simulé, par un modèle de gaz sur réseau traité en champ moyen, l'adsorption dans le silicium poreux, pores ouverts ou fermés¹. Pour trouver une forme H2, ils doivent supposer des rugosités de l'ordre de $\pm 30\%$ du diamètre des pores, ce qui est exclu par Grosman et Ortega. [52].

De ce fait, Grosman et coll. suggèrent que la forme de l'hystérésis dans le silicium poreux provienne d'un mécanisme de couplage entre pores voisins [49, 51]. Bien que les pores soient physiquement indépendants les uns des autres, le couplage serait lié à la déformation élastique du substrat pendant la condensation capillaire. En effet un pore plein se contracte car le liquide y est à pression négative. Selon Grosman et coll, ce mécanisme, combiné à la grande distribution de taille de pores du silicium poreux (fig. 2.2a), pourrait expliquer la forme H2 de l'hystérésis.

En résumé, la condensation capillaire dans le silicium poreux ne semble pas pouvoir être expliquée par un modèle de pore unique parfait. Il est nécessaire d'ajouter des éléments supplémentaires tels que la présence de rugosités importantes ou bien un couplage entre pores voisins pour justifier la forme dissymétrique de la boucle d'hystérésis.

Alumine poreuse

L'alumine ne présente pas les défauts du silicium. Les vues en coupe (fig. 2.3b) montrent clairement que les rugosités sont faibles devant le diamètre des pores. De plus les pores sont séparés les uns des

1. Pour réduire les temps de calculs, Naumov et coll. considèrent des pores en forme de fentes plutôt que cylindriques. Ils justifient ce choix en précisant que les résultats sont similaires dans les deux cas [81].

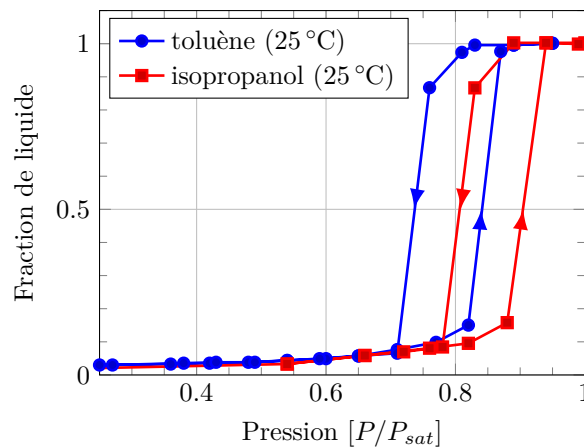


FIGURE 2.5 – Exemple d’isothermes obtenues par Casanova pour une membrane dont les pores font 27 ± 3 nm de diamètre. Les boucles d’hystérésis sont de type H1. D’après [22]

autres par une paroi épaisse de plusieurs dizaines de nanomètres (fig. 2.3a). Dans ces conditions, le rôle du couplage élastique devrait être négligeable devant les dimensions des pores.

À ce jour trois équipes ont publié des mesures d’isothermes dans des membranes d’alumine poreuse (Alvine et coll. [2]; Casanova et coll. [22, 25]; Bruschi et coll. [14, 15, 18, 17, 19]), utilisant des dispositifs de mesure différents (SAXS, interférométrie optique, pendule de torsion) et des fluides différents (perfluorométhylcyclohexane, isopropanol, toluène et hexane, argon). Cette diversité de fluides et de méthodes de mesure complexifie l’analyse des isothermes. De plus les premières publications donnent des résultats disparates.

Les mesures de Alvine et coll. de 2006 concernent des pores droits ouverts des deux côtés de 21 ± 5 nm de diamètre selon les vues MEB [2]. Ils observent une hystérésis et comparent la position des branches de condensation et d’évaporation avec le modèle de Kelvin à la spinodale et à l’équilibre. Ils en déduisent un diamètre de 23.6 ± 2.0 nm à la condensation, en accord avec les vues MEB. Ils indiquent par contre que l’évaporation se produit à une pression trop élevée². Ils concluent que la pression de condensation est en accord avec la théorie de Kelvin mais suggèrent que l’évaporation ne se déroule pas à l’équilibre.

Les calculs de Alvine et coll. ne prennent pas en compte le film, alors qu’ils évaluent son épaisseur à 3.3 nm à la condensation, ce qui n’est pas négligeable par rapport au rayon des pores. Comme l’a montré Caupin [27], si on prend en compte le film avec l’équation de Saam & Cole, la pression de condensation reportée par Alvine et coll. correspond à un diamètre de 32 nm si elle est interprétée comme une pression spinodale. De même, j’ai calculé qu’à l’évaporation, l’équation de Saam & Cole donne un diamètre de 43 ± 4 nm si l’on suppose qu’elle se produit à l’équilibre. Les mesures de Alvine et coll. ne semblent donc pas compatibles avec le modèle de pore unique, que l’on considère ou non l’interaction du fluide avec les parois.

². J’ai calculé le diamètre correspondant à la position de la branche d’évaporation avec l’équation de Kelvin à l’équilibre. J’obtiens 38 ± 4 nm, une valeur effectivement trop élevée par rapport aux vues MEB.

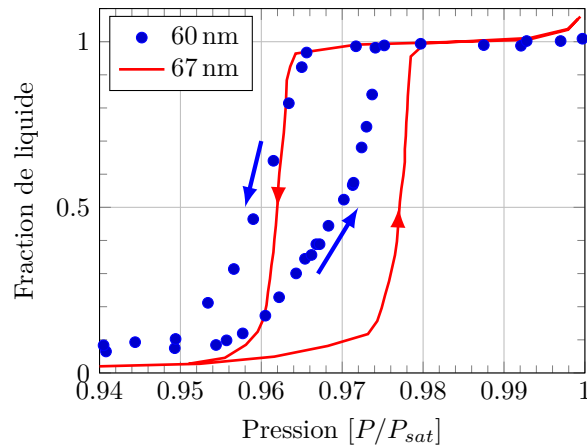


FIGURE 2.6 – Comparaison entre les isothermes mesurées à l'argon à 85 K pour deux membranes d'alumine poreuse synthétisées avec 10 ans d'écart (— : la plus récente). D'après [73].

En 2008, Casanova et coll. présentent des mesures d'isothermes pour des membranes dont les pores vont de 10 nm à 60 nm de diamètre [22, 25]. Bien que les pores soient fermés d'un côté, ils observent systématiquement une boucle d'hystérésis. Contrairement au cas du silicium poreux, les isothermes ont bien une forme H1 (fig 2.5). Casanova et coll. ont analysé la position des branches d'évaporation avec le modèle de Kelvin à l'équilibre. Ils concluent que la distribution de tailles de pores est en accord avec les diamètres déduits des vues MEB, y compris pour des diamètres de 10 nm. Ce dernier résultat est étonnant dans la mesure où le modèle de Kelvin ne prend pas en compte l'effet du film, qui est d'autant plus marqué que les diamètres sont faibles. Les mesures de Casanova et coll. restent cependant très bruitées et manquent, comme les auteurs le précisent [22], de reproductibilité.

La même année, Bruschi et coll. [14] confirment que la boucle d'hystérésis est bien de type H1 pour des pores ouverts et fermés de 25, 60 et 400 nm de diamètre. Tout comme Casanova et coll, ils remarquent que l'hystérésis est toujours présente quand les pores sont fermés d'un côté, contrairement à la prédiction de Cohan.

En 2016, Mistura et coll. ont publié une revue de l'état de l'art [73]. Ils y mettent en doute la qualité des mesures précédentes en pointant les progrès importants effectués dans la synthèse des membranes d'alumine en l'espace de quelques années [63]. À titre d'exemple, ils présentent les isothermes obtenues sur deux membranes dont les pores sont ouverts et de diamètres proches mais fabriquées avec 10 ans d'écart (fig. 2.6) [14, 17]. Bien que les deux isothermes présentent toutes deux une hystérésis de type H1, la plus récente est bien moins inclinée, signe d'une distribution de tailles de pores plus étroite.

En 2014 et 2015, dans leurs dernières mesures sur des pores droits ouverts des deux côtés, Bruschi et coll. soulignent le bon accord entre la position des branches d'évaporation et le modèle de Kelvin à l'équilibre [18, 17]. Les rayons déduits sont légèrement inférieurs à ceux déduits des vues MEB, ce que les auteurs attribuent à la présence du film de liquide couvrant la surface des pores. Ils ne font cependant

pas d'analyse de la branche de condensation avec le modèle de Kelvin à la spinodale.

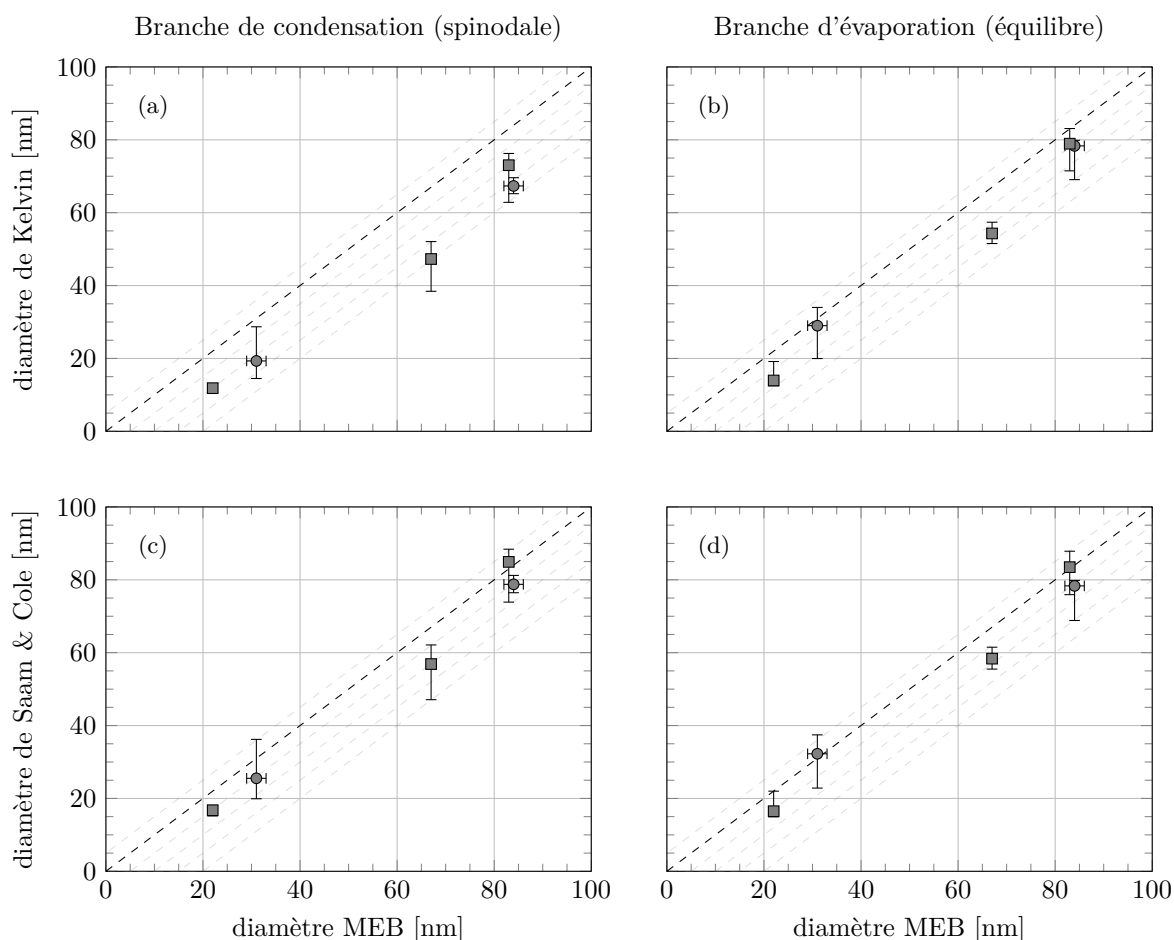


FIGURE 2.7 – Ré-analyse des isothermes mesurées par Bruschi et coll. en 2014 (●, [18]) et en 2015 (■, [17]) dans des pores ouverts des deux côtés. Pour chaque isotherme, la position du point d'inflexion des branches de condensation (à gauche, traitée à la spinodale) et d'évaporation (à droite, traitée à l'équilibre) est convertie en diamètre selon le modèle de Kelvin (au-haut) et de Saam & Cole (en bas). Les incertitudes représentent l'étalement en pression des branches de l'hystérésis. Les courbes en pointillés sont décalées de 5 nm entre elles.

J'ai réalisé une telle analyse dans les figures 2.7a et 2.7b pour les branches de condensation et d'évaporation. Comme pour Bruschi et coll. les rayons sont légèrement sous-estimés, entre 0 et 10 nm, à l'évaporation. Par contre, à la condensation les écarts sont plus importants, entre 10 et 20 nm. Pour tester si ces écarts peuvent venir de la présence du film, j'ai comparé dans les figures 2.7c et 2.7d les diamètres MEB à ceux déduits d'une analyse de type Saam & Cole³. L'accord entre la condensation et l'évaporation devient meilleur puisque la correction due au film est plus importante à la condensation (la pression est plus élevée). Ceci souligne l'importance de prendre en compte le film. Les diamètres restent cependant sous-estimés d'environ 5 nm par rapport aux vues MEB. Il est possible que cette différence résulte d'une incertitude sur la mesure MEB, toujours délicate, ou comme on le verra dans la suite, d'un effet de la rugosité.

3. où l'intensité du confinement, $\gamma = 3600 \text{ K } \text{\AA}^3$, correspond au potentiel d'interaction entre l'argon (utilisé par Bruschi et coll.) et le quartz [28], supposé proche. (Il n'y a pas de données sur le potentiel d'interaction entre l'argon et l'alumine.)

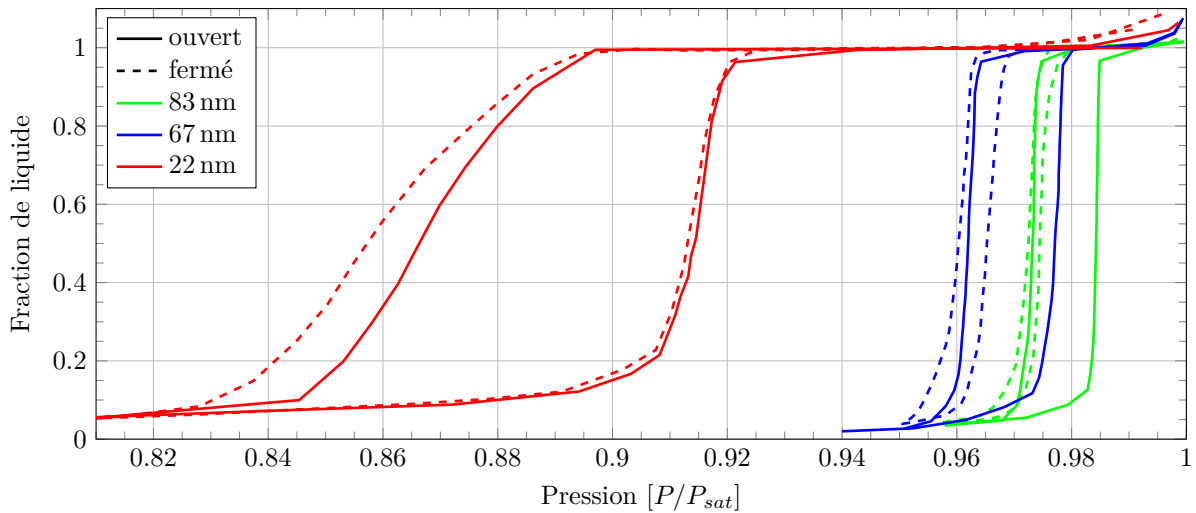


FIGURE 2.8 – Isothermes mesurées dans des pores ouverts des deux côtés, puis les mêmes après fermeture d'un côté. Cette figure regroupe plusieurs figures de Bruschi et coll. [17].

En résumé, la condensation et l'évaporation dans les membranes d'alumine poreuse de Bruschi et coll. (pores ouverts des deux côtés, de diamètre entre 20 et 80 nm de diamètre) sont en accord avec le modèle de pore unique, à condition de tenir compte du film.

2.2.2 Fermeture des pores et rôle de la rugosité

J'ai mentionné au §2.2.1 que la présence d'hystérésis dans les pores fermés pouvait résulter de leur rugosité. Pour tester cette hypothèse, Bruschi et coll. ont effectué des mesures dans des membranes d'alumine poreuse dont les pores sont modulés en diamètre avec des constriction de 25 nm et des cavités de 35 nm [15, 73]. Ils montrent alors, qu'effectivement l'hystérésis ne dépend pas de la fermeture d'un côté.

Dans une publication ultérieure, ils se sont intéressés à la même question mais cette fois pour des pores droits [17]. Leur objectif était de comparer l'isotherme d'une membrane dont les pores sont fermés avec cette même membrane après ouverture des pores [73]. Une voie possible serait de comparer une membrane avant et après l'ouverture de sa couche barrière (voir le chapitre 3 sur la synthèse). Cependant l'acide utilisé pour attaquer cette couche peut également attaquer les pores et modifier, au-delà de leur simple ouverture, leur diamètre. Pour éliminer cette possibilité, Bruschi et coll. ont choisi de comparer une membrane déjà ouverte à la même membrane dont un côté a été rebouché [18, 17].

Leurs résultats sont présentés sur la figure 2.8. Pour des pores ouverts, les branches de condensation et d'évaporation devraient correspondre respectivement aux pressions spinodale et d'équilibre (cf. fig 2.7c et 2.7d). Une fois un côté fermé, la condensation devrait se produire, tout comme l'évaporation, à l'équilibre. Les résultats de Bruschi et coll. vont effectivement dans ce sens pour les deux plus grands diamètres (67 et 83 nm). La branche de condensation se décale fortement vers la branche d'évaporation

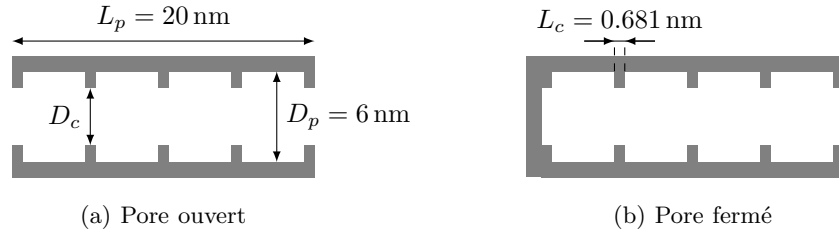


FIGURE 2.9 – Pore cylindrique modèle utilisé dans les simulations numériques de Bruschi et coll. [17]

des pores ouverts tandis que la branche d'évaporation ne se décale que légèrement. Même s'il existe une hystérésis résiduelle, Bruschi et coll. parlent de confirmation partielle de la prédiction de Cohan [17]. Ils justifient la présence de cette hystérésis résiduelle par le désordre morphologique le long des pores. Ils suggèrent que ce même désordre est d'autant plus marqué que les pores sont petits, d'où la présence d'une hystérésis marquée pour les pores de 22 nm fermés.

Dans le même article, Bruschi et coll. ont testé cette hypothèse par simulation numérique. Ils ont mesuré des isothermes, par simulation GCMC, dans le pore modèle représenté sur la figure 2.9. Ce pore fait 20 nm de long et comporte des cavités de largeur $D_p = 6$ nm isolées entre elles par 5 constriction étroites de largeur D_c . Les simulations ont été faites pour quatre diamètres de constriction ($D_c = 6, 4.9, 2.8$ et 1.7 nm) afin de modifier l'amplitude des corrugations (représentée ici par le rapport D_c/D_p). Elles ont été reproduites pour un pore ouvert (fig. 2.9a) et fermé (fig. 2.9b) afin d'estimer l'effet de la fermeture selon l'amplitude des corrugations. Les résultats de ces simulations sont présentés pour deux valeurs de D_c sur la figure 2.10.

Si le pore est faiblement corrugué ($D_c = 4.9$ nm, fig. 2.10a et 2.10c), la fermeture d'un côté déplace la branche de condensation à une pression plus basse alors que celle d'évaporation ne bouge pas. Pour le pore ouvert, la condensation se produit par l'effondrement d'un ménisque de forme cylindrique (fig. 2.10a,A1) et l'évaporation par déplacement d'un ménisque hémisphérique (fig. 2.10a,D2). Si le pore est fermé, la condensation et l'évaporation ont lieu tous les deux par déplacement d'un ménisque hémisphérique (fig. 2.10c,A2 et D2).

Pour des corrugations plus marquées ($D_c = 1.7$ nm, fig. 2.10b et 2.10d), la position des branches de condensation et d'évaporation ne change pas, que le pore soit ouvert ou fermé. À la condensation, les constriction se remplissent toutes avant les cavités (fig. 2.10b,A1 et 2.10d,A1). Les ponts de liquide ainsi formés au niveau de ces constriction permettent le remplissage des cavités à leur équilibre (fig. 2.10b,A2 et 2.10d,A4), que le pore soit ouvert ou fermé. L'amplitude des corrugations modifie seulement la position de la branche d'évaporation, l'évaporation n'a lieu que quand les constriction peuvent se vider (fig. 2.10b,D2 et 2.10d,D2), à une pression d'autant plus faible que les constriction sont étroites.

De façon surprenante, pour le pore non-corrugué ($D_c = D_p$), ces simulations montrent que l'hystérésis est toujours présente pour le pore fermé. Bien que la condensation et l'évaporation s'effectuent par le

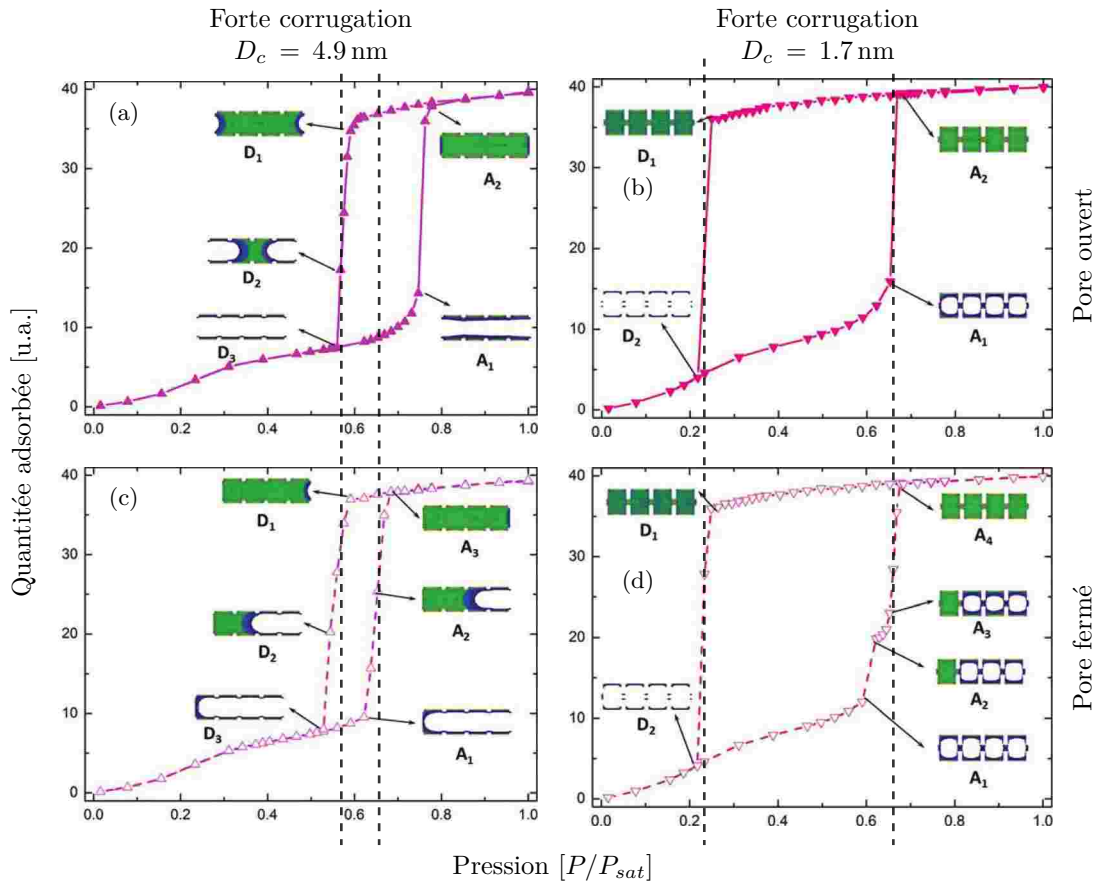


FIGURE 2.10 – Reproduction des résultats des simulations de Monte Carlo de Bruschi et coll. [17] pour le pore peu corrugué (a,c) et le pore très corrugué (b,d) dans l'état ouvert (a,b) et fermé (c,d). Les schémas représentent l'état de remplissage du pore à différentes positions dans l'isotherme. Les trois droites en pointillés repèrent les branches de condensation et d'évaporation pour un même pore ouvert et fermé.

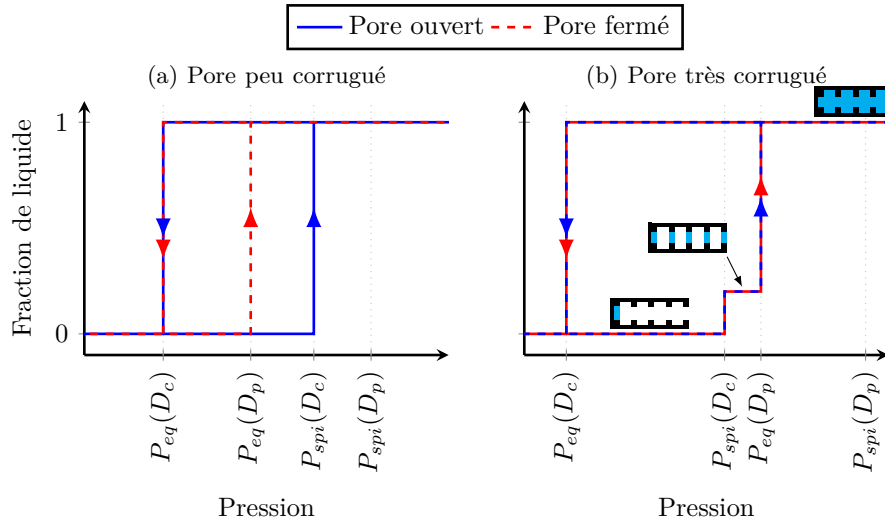


FIGURE 2.11 – Isothermes attendues avec le modèle de Saam & Cole pour le pore de la figure 2.9. Pour un pore peu corrugué ($P_{eq}(D_p) < P_{spi}(D_c)$), la forme de l’isotherme (a) dépend de l’ouverture du pore. Pour le pore très corrugué ($P_{spi}(D_c) < P_{eq}(D_p)$), l’isotherme (b) est identique que le pore soit ouvert ou fermé. L’état du pore fermé et très corrugué est schématisé à trois positions dans l’isotherme.

déplacement d’un ménisque hémisphérique, l’hystérésis est attribuée ici à une répartition des adsorbats et donc une courbure du ménisque différente dans les deux cas [84]. Ce résultat est cependant en contradiction avec d’autres simulations GCMC ayant montré l’absence d’hystérésis dans un pore droit, non-corrugué et fermé [15]. Par ailleurs, des expériences ont établi l’absence d’hystérésis dans des pores droits fermés, obtenus par nanolithographie, dont l’amplitude des rugosités est quasiment atomique [74, 20].

Au-delà de ce problème, Bruschi et coll. mettent en parallèle leurs simulations et les isothermes de la figure 2.8. Ils distinguent deux situations :

- Le comportement des membranes à pores larges (67 et 83 nm) est reproduit par le modèle pour des corrugations faibles ($D_c = 4.9$ nm) ou absentes ($D_c = D_p$). La boucle d’hystérésis devient plus étroite une fois les pores fermés.
- Le comportement observé pour la membrane dont les pores font 22 nm est reproduit par le modèle pour des fortes corrugations ($D_c = 2.8$ et 1.7 nm). La boucle d’hystérésis est peu affectée par la fermeture des pores.

Au-delà de cet accord qualitatif, il faut noter que les simulations de Bruschi et coll. ne permettent pas de tester quantitativement les pressions de condensation et d’évaporation. Elles sont limitées par les capacités de leur supercalculateur, il est impossible de faire les mêmes études pour des pores de plusieurs dizaines de nanomètres de diamètre. Les auteurs supposent donc que les isothermes simulées dans le pore de la figure 2.9 ont un comportement similaire à celle mesurées dans les membranes d’alumine, au décalage de pression près [17].

Une alternative est alors d’utiliser une approche basée sur Saam & Cole pour analyser les résultats de

Bruschi et coll. Soient P_{cond} et P_{evap} les positions des branches de condensation et d'évaporation. Pour la structure de la figure 2.9, on s'attend au comportement suivant⁴ (fig. 2.11a) :

- À l'évaporation, les constriction sont le facteur limitant que le pore soit ouvert ou fermé. Les cavités (et donc le pore) ne peuvent se vider que quand les constriction le peuvent, on a $P_{evap} = P_{eq}(D_c)$ où P_{eq} est la pression d'équilibre des constriction (de diamètre D_c).
- À la condensation, si le pore est fermé, les cavités sont le facteur limitant. Les constriction (et donc le pore) ne peuvent se remplir que quand les cavités (de diamètre D_p) le peuvent, on a $P_{cond} = P_{eq}(D_p)$.
- Si le pore est ouvert, la condensation ne peut pas avoir lieu à l'équilibre en l'absence de ménisque hémisphérique dans le pore. La condensation à lieu à la pression spinodale de son segment le plus étroit, d'où $P_{cond} = P_{spi}(D_c)$.

Ces mécanismes de condensation et d'évaporation sont valables dans le cas de pores peu rugueux (i.e. $P_{eq}(D_p) < P_{spi}(D_c)$). Dans le cas de pores très rugueux (i.e. $P_{spi}(D_c) < P_{eq}(D_p)$), la forme de la branche de condensation change (fig. 2.11b) car celle-ci se déroule en deux temps. Les constriction se remplissent en premier à leur pression spinodale avant que les cavités ne puissent se remplir. Puis, à une pression plus élevée, les cavités passent au-dessus de leur pression d'équilibre et se remplissent. Étant donné que le remplissage des constriction crée des ménisques hémisphériques dans le pore permettant le remplissage à l'équilibre des cavités, on a donc $P_{cond,1} = P_{spi}(D_c)$ et ensuite $P_{cond,2} = P_{eq}(D_p)$ que le pore soit ouvert ou fermé.

J'ai réanalysé dans la figure 2.12 les isothermes pour les pores fermés (fig. 2.8) en utilisant l'équation de Saam & Cole à l'équilibre pour les branches de condensation et d'évaporation. Je suppose donc que la condensation s'effectuent comme dans l'isotherme théorique (---) de la figure 2.11a.

On remarque que, par rapport aux vues MEB, les diamètres sont légèrement surestimés à la **condensation** et sous-estimés à l'**évaporation**. L'écart entre ces deux diamètres reste cependant constant d'environ 10 nm pour tous les diamètres MEB. Ce résultat est cohérent avec le modèle de pore corrugué de la figure 2.9b où l'écart en diamètre entre les constriction (D_c) et les cavités (D_p) serait de 10 nm. Cette amplitude des rugosités est identique pour toutes les tailles de pores, comme estimé par Bruschi et coll. à partir des vues MEB [17]. Néanmoins ils déduisent de ces mêmes vues MEB une amplitude des rugosités cinq fois moins importante, de seulement ± 1 nm. Au vu de ma propre expérience, cette estimation semble optimiste. Une rugosité en profondeur ou une coupe non-circulaire des pores pourrait également contribuer au ± 5 nm déduits de mon analyse. Ainsi les trois isothermes, pores fermés, de la figure 2.8 sont cohérentes avec un mécanisme de condensation et d'évaporation à l'équilibre où l'hystérésis provient

4. On néglige l'effet marginal sur la forme de l'hystérésis lié à la condensation ou à l'évaporation du liquide dans un seul segment (cavité ou constriction) à une extrémité du pore.

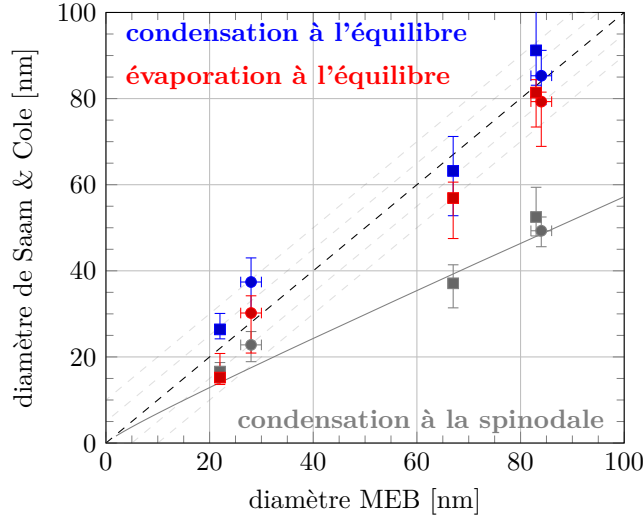


FIGURE 2.12 – Ré-analyse des isothermes mesurées par Bruschi et coll. en 2014 (●, [18]) et en 2015 (■, [17]) dans des pores fermés. La pression des point d’inflexion des branches de condensation (■, ●) et d’évaporation (■, ●) sont converties en diamètre de Saam & Cole à l’équilibre. La branche de condensation est aussi traitée à la spinodale (■, ●). La courbe (—) donne le diamètre attendu (et donc l’erreur correspondante) avec ce traitement à la spinodale.

de corrugations de ± 5 nm le long des pores. Sa largeur apparente pour les pores de 22 nm serait due au fait que celle-ci se déroule à plus basse pression que les autres.

Ce mécanisme n’est cependant pas entièrement valable pour les pores de 22 nm. En effet la branche de condensation est identique que les pores soient ouverts ou fermés. Cela suggère que les constriction se remplissent à leur pression spinodale, comme schématisé sur la figure 2.11b. Pour tester si ce mécanisme est possible, j’ai réanalysé la position de la branche de **condensation** dans les pores fermés avec l’équation de Saam & Cole à la spinodale (fig. 2.12).

Pour les pores larges, l’erreur sur leur diamètre est conséquente, d’environ 30 nm, ce qui confirme que la condensation ne s’y déroule pas à la pression spinodale des constriction. Par contre, pour le pore de 22 nm, cette erreur n’est que de 8 nm et est comparable à l’amplitude des corrugations estimée précédemment (± 5 nm). Cette analyse suggère que les constriction des pores de 22 nm de diamètre se remplissent bien à leur spinodale, qu’ils soient ouverts ou fermés, comme dans la figure (2.11b). On pourrait alors s’attendre à ce que la condensation soit plus étalée que pour des pores de grands diamètres (fig. 2.11a). Ce n’est pas le cas (fig. 2.12), certainement car la pression d’équilibre des cavités est très proche de la pression spinodale des constriction. (Pour un pore 22 nm et des corrugations ± 5 nm, on a ⁵ $P_{spi}(17 \text{ nm}) = P_{eq}(27 \text{ nm}) = 91.6\% P_{sat}$, les deux pressions sont égales.)

Cette description basée sur l’équation de Saam & Cole prolonge l’analyse de Bruschi et coll, elle rend bien compte de la forme des isothermes de la figure 2.8 et souligne le lien entre la présence de rugosité dans les pores et la forme de l’hystérésis. Ces résultats suggèrent que la violation de la prédiction de

5. Où $P_{eq}(D)$ et $P_{spi}(D)$ sont les pressions d’équilibre et spinodale du modèle de Saam & Cole pour le pore de rayon D .

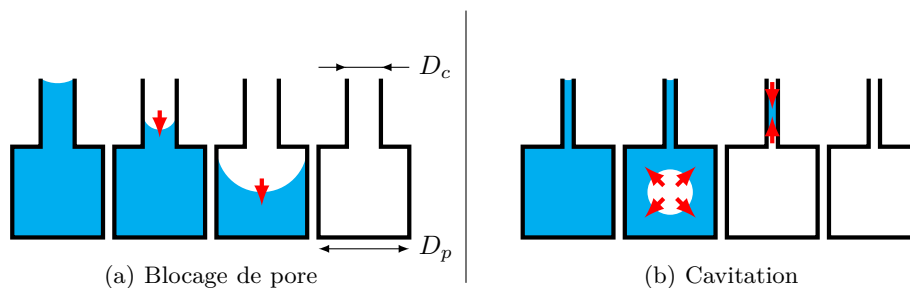


FIGURE 2.13 – Illustration des mécanismes d'évaporation dans un pore en forme d'encrier, composé d'une constriction étroite (D_c) et d'une cavité large (D_p). La constriction crée une situation de blocage de pore (a), la cavité ne peut se vider que quand la constriction se vide. Si la constriction est suffisamment étroite (b), le liquide dans la cavité peut caviter avant que la constriction ne se vide, dans ce cas l'évaporation se fait en deux temps.

Ref.	Fluide	Milieu poreux	Diamètres [nm]		Cavitation observée ?
			Cavité (D_p)	Constriction (D_c)	
[104]	Azote (77.2 K) Argon (63.5, 84.7 K)	Silicium	~ 6	~ 5	oui
[50]	Azote (51.3, 77.4 K) Argon (60 K)		26 ± 14	13 ± 6	oui
[24]	Hexane (25 °C)		54 ± 20	< 10	non
[23]	Toluene (25 °C) Hexane (25 °C) Isopropanol (25 °C)	Alumine	27 ± 3	14 ± 3	non
[19]	Argon (85 K)		83	31	non

TABLE 2.2 – Résumé des mesures d'isothermes réalisées dans membranes d'alumine et de silicium et dont les pores sont en forme d'encrier.

Cohan concernant les pores fermés est due à une situation de blocage de pore à la condensation et à l'évaporation.

2.2.3 Pores encriers

Un autre objectif des mesures d'isothermes dans les membranes est la mise en évidence d'un mécanisme d'évaporation par cavitation. Il est possible de moduler le diamètre des pores dans l'alumine et le silicium poreux, et donc de construire des pores en forme d'encrier (fig. 2.13) avec des cavités larges (de diamètre D_p) reliées au réservoir de vapeur par des constriction étroites (de diamètre D_c). Dans ce type de structure, la cavitation se différencie d'une situation de blocage de pore par la forme de la branche d'évaporation de l'isotherme. On mesure une évaporation en une étape en l'absence de cavitation (les cavités et les constriction en même temps, fig. 2.13a) ou en deux étapes si celle-ci se produit (les cavités puis les constriction, fig. 2.13b). Ces deux situations correspondent respectivement à $P_{eq}(D_c) > P_{cav}(D_p)$ et à $P_{cav}(D_p) > P_{eq}(D_c)$, où $P_{cav}(D_p)$ est la pression de cavitation de la cavité de diamètre D_p . Les mesures d'isothermes réalisées dans des membranes de ce type, d'alumine ou de silicium, sont résumées sur la table 2.2.

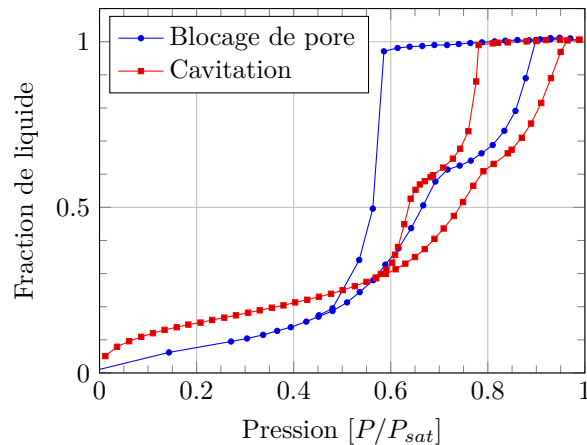


FIGURE 2.14 – Reproduction de deux isothermes mesurées dans des membranes de silicium poreux dont les pores sont en forme d’encrier. Grosman et coll. (■, azote, 77.2 K, [50]) observent une évaporation en deux temps et en déduisent que les cavités se vident par cavitation. Casanova et coll. (●, hexane, 25 K, [24]) n’observent qu’une seule évaporation comme attendu pour une situation de blocage de pore.

Silicium

En 2004, Wallacher et coll. ont observé une évaporation en deux temps dans une membrane dont les cavités font ~ 6 nm et les constriction ~ 5 nm [104]. Ils ne parlent pas de cavitation mais expliquent ce résultat par le "désordre dilué le long des pores". En 2011, Grosman et coll. ont publié des mesures similaires pour les mêmes fluides et à des températures proches dans une membrane dont les cavités font 26 ± 14 nm et les constriction 13 ± 6 nm [50]. Ils ont également observé une évaporation en deux temps (fig. 2.14, ■) et ont confirmé qu’il s’agissait d’une vidange par cavitation. Ils trouvent cependant que les pressions de cavitation mesurées dans l’azote à 77 K, environ $0.78 P_{sat}$ dans leur cas et $\sim 0.6 P_{sat}$ pour Wallacher et coll, sont significativement supérieures à la valeur attendue ($\sim 0.5 P_{sat}$) pour de la nucléation homogène. Grosman et coll. en déduisent que, bien que l’azote mouille parfaitement la plupart des surfaces, il cavite de façon hétérogène dans le silicium poreux.

Ces résultats sont en contradiction avec ceux rapportés par Casanova et coll. en 2012 [24]. Les auteurs n’observent pas de cavitation dans une membrane dont les cavités font 54 ± 20 nm et les constriction moins de 10 nm de diamètre (fig. 2.14, ●). Ils supposent que ce désaccord provient des diamètres de pore différents et/ou du fluide, de l’hexane à 25 °C, qu’ils utilisent pour leurs mesures.

Alumine

Deux équipes ont publié des mesures d’isothermes dans des membranes d’alumine poreuse dont les pores sont en forme d’encrier. Casanova et coll. n’observent pas la cavitation de l’hexane à 25 °C dans une membrane dont les constriction font 14 ± 3 nm [23]. Ce résultat est cohérent avec celui qu’ils avaient rapporté dans le silicium poreux [24], car les constriction sont moins étroites. Bruschi et coll. ne l’observent pas non plus pour l’argon à 85 K dans une membrane dont les constriction font 31 nm [19]. Ceci

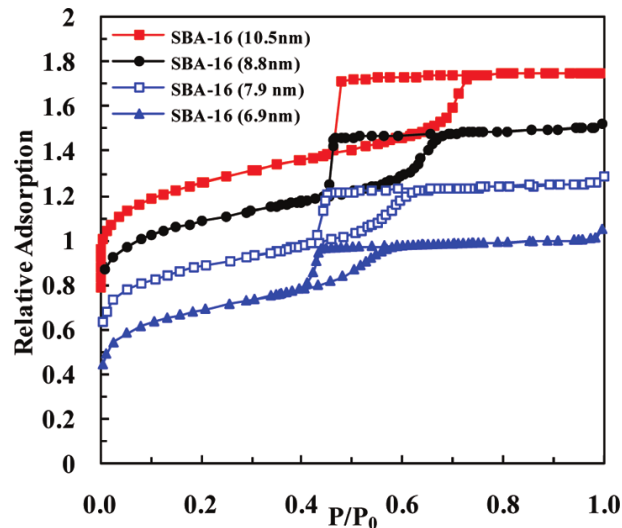


FIGURE 2.15 – Isothermes mesurées à l’azote (77.4 K) dans des SBA-16 de différents diamètres. La condensation de liquide est très étalée et se démarque de l’évaporation, brutale, attribuée à un mécanisme de cavitation dans les cavités. Les isothermes sont décalées progressivement de 0.25 vers le haut. D’après [87].

ne contredit pas les résultats de Wallacher et coll. [104] car des constriction aussi larges se vident à des pressions supérieures à $0.6P_{sat}$.

En résumé, la cavitation homogène ou hétérogène d’un liquide dans une membrane d’alumine poreuse n’a jamais été observée. Sa mise en évidence nécessite certainement la synthèse de membranes dont les constriction sont plus étroites que celles des mesures précédentes⁶.

Silice mésoporeuse

Avant ces travaux dans les membranes, la cavitation avait déjà été étudiée dans des silices mésoporeuses ordonnées ayant nativement des pores en forme d’encrier. Dans les SBA-16, ces derniers ont une structure en cage avec une cavité sphérique d’environ 10 nm isolée par une constriction très étroite (~ 1 nm de diamètre). Ravikovitch et coll. [89] en 2002, puis Morishige et coll. [76] en 2003 ont montré que, dans ce type de structure, l’évaporation d’un fluide prend place à une pression bien définie tandis que la condensation est étalée (fig. 2.15). Cette évaporation brutale a été interprétée comme une signature de la cavitation dans les cavités.

Rasmussen et coll. [87] ont reporté en 2010 une chute significative de la pression d’évaporation avec la taille de la cavité (d’environ 10 % entre 12 et 7 nm, fig. 2.15). Ces effets sont plus marqués que ceux qu’ils déduisent de leurs simulations Monte Carlo de la dépendance en taille de la cavitation en supposant une barrière d’énergie, pouvant être franchie par fluctuations thermiques, constante (en unités de $k_B T$). Les auteurs en ont conclu que la hauteur de la barrière décroît d’un facteur 2 (de $70k_B T$ à $40k_B T$) quand le diamètre des cavités passe de 12 à 7 nm. Une telle différence semble étonnante étant donné que, dans le

6. Pour observer la cavitation, il est aussi envisageable de travailler avec un fluide au voisinage de son point critique.

calcul de la théorie classique de la nucléation, la hauteur de barrière pouvant être franchie par fluctuation thermique ne dépend que logarithmiquement du volume de cavité.

On peut se demander si les simulations Monte Carlo prédisent correctement les pressions de cavitation, ou bien si le mécanisme d'évaporation diffère d'une cavitation pure. En effet, dans ces études, l'observation de la cavitation est indirecte. Contrairement à la figure 2.14, on n'observe pas d'évaporation en deux temps car le volume occupé par les constriction est négligeable devant celui des cavités. On ne peut alors exclure que les courbes de la figure 2.15 correspondent à l'évaporation des constriction, entraînant celle des cavités. La mise en évidence de la cavitation est alors basée sur l'utilisation de fluides différents (azote, argon, krypton . . .) et sur le calcul du diamètre de constriction correspondant à la position de la branche d'évaporation. Si ce diamètre dépend du fluide utilisé, on a alors un résultat non-physique [98]. Ceci plaide en faveur d'une évaporation par cavitation.

En conclusion, il existe très peu d'expériences ayant montré la cavitation en présence de confinement par une mesure directe (comme schématisé sur la figure 2.13b). Ce n'est pas possible sur la silice mésoporeuse du fait de la taille trop faible des constriction. La cavitation a bien été observée dans les membranes de silicium, mais non systématiquement et à des pressions anormalement élevées. Dans l'alumine, seules des situations de blocage de pore ont été observées, très probablement car les constriction étaient trop larges pour qu'il soit possible d'atteindre les pressions de cavitation.

Chapitre 3

Synthèse des membranes

Dans ce chapitre, je décris la synthèse des membranes d'alumine poreuse, notre milieu modèle pour l'étude de la condensation capillaire. Les membranes ont été synthétisées à l'institut Néel en collaboration avec Laurent Cagnon. Nous en avons fabriqué de deux types :

- des pores droits pour sonder la dépendance en diamètre des pressions de condensation capillaire et la comparer avec celle prédite par le modèle de pore unique ;
- des pores en forme d'encrier afin de mettre en évidence un mécanisme d'évaporation du liquide par cavitation.

Dans une première partie, je décris le protocole de synthèse général des membranes par anodisation d'un wafer d'aluminium. Je m'intéresserai en particulier à la morphologie des pores selon les conditions de synthèse. Ensuite, je détaillerai le dispositif expérimental que nous avons mis en place et le protocole que nous avons employé pour fabriquer des pores droits réduits en diamètre ou en forme d'encrier.

3.1 Structure des membranes

L'anodisation de l'aluminium est un procédé de traitement de surface par oxydation électrochimique employé pour protéger ou décorer les surface d'aluminium. En général, les films d'alumine ainsi formés ont deux différentes morphologies selon l'électrolyte et les conditions d'anodisation [40] :

- une structure non-poreuse et compacte très peu soluble dans l'électrolyte (acide borique, acide citrique ...),
- une structure poreuse et épaisse plus soluble dans l'électrolyte, obtenue dans les di- ou tri-acides tels que l'acide sulfurique (H_2SO_4), oxalique ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) ou phosphorique (H_3PO_4).

Les films d'alumine poreuse sont étudiés, entre autres pour leurs applications industrielles, depuis les années 20 [93, 63] mais ce n'est qu'en 1995 que Masuda et Fukuda ont mis en évidence un régime d'auto-organisation menant à la formation de réseaux de pores ordonnés [72].

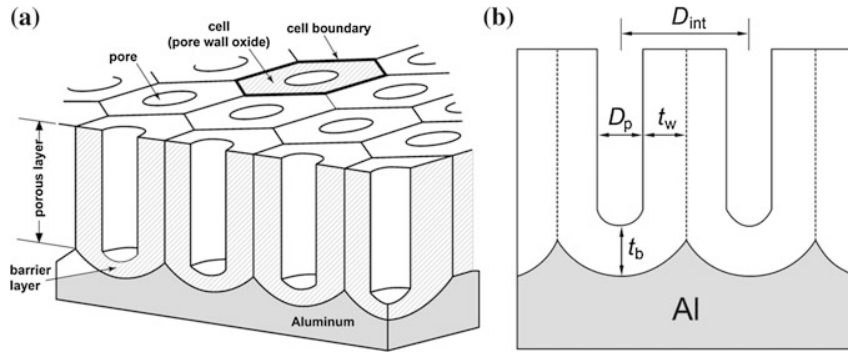


FIGURE 3.1 – Schéma (a) de la structure de l'alumine poreuse ordonnée sur un substrat d'alumine. (b) est une vue en coupe où D_{int} est la distance inter-pores, D_p est le diamètre des pores, t_w est l'épaisseur du mur d'un pore et t_b l'épaisseur de la couche barrière. D'après [68].

Les pores, de forme cylindrique, s'agencent alors selon un réseau hexagonal comme illustré sur la figure 3.1. Leur épaisseur, de quelques dizaines de micromètres, dépend de la durée de l'anodisation. Chaque pore cylindrique a une forme circulaire de diamètre D_p et se trouve au centre d'une cellule hexagonale. L'épaisseur d'alumine séparant le pore de la frontière de la cellule est t_w et celle le séparant du substrat d'aluminium, la couche barrière, est $t_b \sim t_w$. Les pores sont éloignés les uns des autres d'une distance $D_{int} = D_p + 2t_w$. On déduit de ces paramètres structurels la densité de pores par unité de surface dans la membrane

$$n_s = \frac{2}{\sqrt{3} D_{int}^2} [\text{m}^{-2}] \quad (3.1)$$

et la porosité

$$P = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \left(\frac{D_p}{D_{int}} \right)^2. \quad (3.2)$$

Ces différents paramètres croissent avec le potentiel d'anodisation tandis que le choix de l'électrolyte (pour une gamme de potentiel) détermine l'existence, ou non, d'un régime d'auto-organisation. Les mécanismes à l'origine de la croissance des pores proviennent entre autres d'une compétition au niveau de la couche barrière entre l'oxydation de l'interface entre l'aluminium et l'alumine et la dissolution de l'alumine au niveau de l'interface avec l'électrolyte. Ces mécanismes ne seront pas approfondis dans le cadre de cette thèse mais sont détaillés dans la référence [68].

La figure 3.2 présente la distance D_{int} entre pores voisins en régime d'auto-organisation selon la tension pour quatre électrolytes. On distingue deux régimes d'auto-organisation :

- l'anodisation douce (MA : Mild Anodisation) découverte par Masuda et Fukuda [72] où D_{int} croît linéairement avec la tension selon un coefficient $\gamma_{MA} = 2.5 \text{ nm V}^{-1}$,
- l'anodisation dure (HA : Hard Anodisation) mise en évidence plus récemment par Lee et coll. [62] où le coefficient $\gamma_{HA} = 1.8 - 2.0 \text{ nm V}^{-1}$ dépend du choix de l'électrolyte.

Le diamètre des pores D_p croît lui aussi selon le potentiel d'anodisation, mais sa dépendance n'est pas linéaire [68]. Plus généralement, à distance inter-pore égale, l'anodisation dure aboutira à un diamètre de

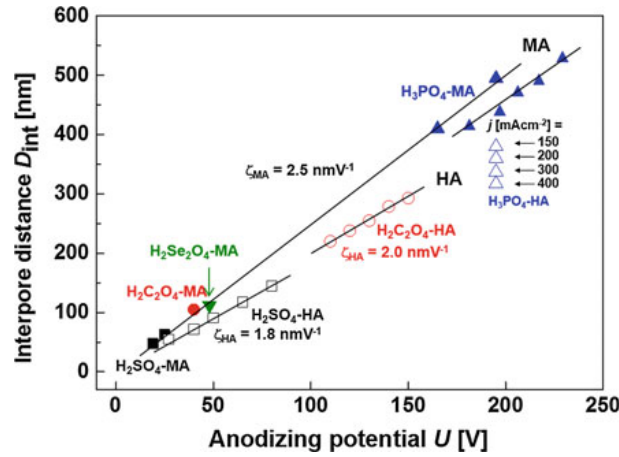


FIGURE 3.2 – Dépendance du diamètre des pores D_{int} en régime d'auto-organisation selon la tension d'anodisation. Les symboles pleins correspondent à l'anodisation douce (MA : Mild Anodisation) tandis que ceux vides correspondent à l'anodisation dure (HA : Hard Anodisation). La couleur des symboles correspond aux électrolytes : l'acide sulfurique est en noir, oxalique en rouge, phosphorique en bleu et sélénique en vert. D'après [68].

Dimensions de la membrane	$1 \text{ cm}^2 \times 60 \text{ }\mu\text{m}$
Densité de pores (n_s)	$\sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$
Diamètre des pores (D_p)	40 nm
Distance entre pores voisins (D_{int})	100 nm
Porosité (P)	15 %
Volume poreux	0.7 mm^3

TABLE 3.1 – Propriétés structurelle attendues pour nos membranes synthétisées dans de l'acide oxalique à 40 V.

pore plus élevé.

Dans cette thèse, nos membranes d'alumine ont été synthétisées dans de l'acide oxalique sous un potentiel de 40 V (● sur la figure 3.2). Dans la suite, je vais exposer notre protocole de synthèse des membranes d'alumine poreuse. Pour ce protocole, et d'après [62], on s'attend à ce que nos membranes aient les propriétés résumées sur la table 3.1.

3.2 Synthèse des wafers d'alumine

J'explique en premier le traitement de l'aluminium avant l'anodisation. Ensuite, je décris notre protocole de synthèse de membranes dont les pores sont droits, ouverts des deux côtés et de diamètre contrôlé. Dans une dernière partie, je détaille la méthode que nous avons mise en place pour créer des pores en forme d'encrier.

3.2.1 Pré-traitement du substrat d'aluminium

Le matériau de base pour la synthèse de nos membranes est un disque d'aluminium laminé Goodfellow (AL000690) faisant 1 mm d'épaisseur et 50 mm de diamètre. Cet aluminium, de pureté 99.999 %, a une

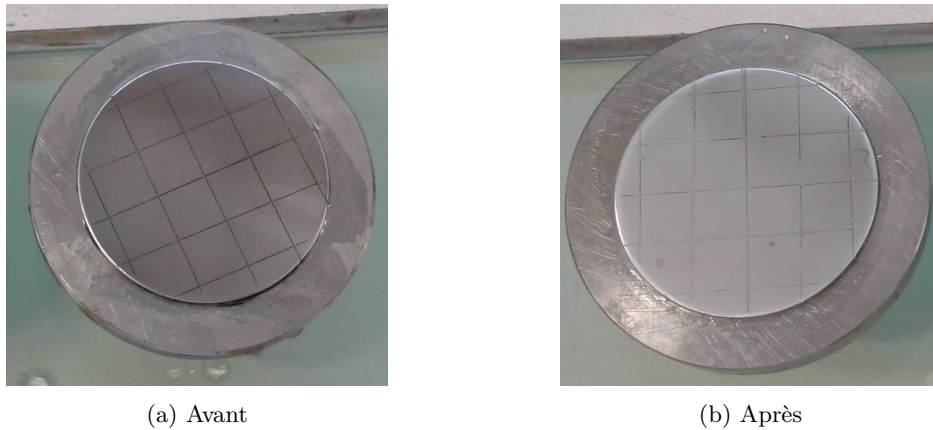


FIGURE 3.3 – Disque d’aluminium collé sur le plot d’acier avant (a) et après (b) polissage mécanique avec la poudre diamantée $3\ \mu\text{m}$. La teinte du disque est plus claire après polissage. Les lignes parallèles sont les sillons tracés au cutter avant le polissage.

Disque abrasif	Diamètre des grain
P800	$21.8\ \mu\text{m}$
P1200	$15.3\ \mu\text{m}$
P2500	$8.4\ \mu\text{m}$
Suspension diamantée	$3\ \mu\text{m}$
Suspension diamantée	$1\ \mu\text{m}$

TABLE 3.2 – Liste des disques utilisés pour le polissage mécanique.

structure polycristalline avec des grains de $\sim 100\ \mu\text{m}$.

Ce disque n’est pas dans un état satisfaisant pour directement faire l’anodisation. Il présente un aspect bombé signe d’une découpe à l’emporte pièce. On le place donc sous une presse de 10 t entre deux plots d’acier pour l’aplanir. On trace ensuite des sillons espacés de 1 cm les uns des autres sur la surface du disque à l’aide d’un cutter. Ces entailles serviront de lignes de faiblesse pour découper le wafer en fin de synthèse. On aura alors 12 membranes d’alumine poreuse carrées de $1\ \text{cm}^2$ et les autres morceaux serviront pour les vues MEB.

Le disque d’aluminium a une teinte mate, signe d’une surface rugueuse à l’échelle de la longueur d’onde visible. Or, la qualité de l’arrangement des pores en réseau d’hexagones dans la membrane d’alumine en fin de synthèse dépend crucialement de la rugosité de surface du disque d’aluminium [68]. Pour réduire autant que possible cette rugosité de surface, le disque d’aluminium subit un polissage mécanique puis un électro-polissage avant de procéder à l’anodisation.

Pour faciliter la manipulation du disque, on le colle sur un plot d’acier avec de la résine *Crystalbond*. Le polissage mécanique utilise des disques abrasifs placés sur une plateforme rotative tournant à $20\ \text{tr}\ \text{min}^{-1}$. Cette vitesse est un compromis entre le temps de polissage et le risque d’arrachement d’un morceau d’aluminium. La table 3.2 présente les disques abrasifs utilisés successivement avec des grains de plus en plus fins. Les deux dernières étapes sont faites avec de la poudre de diamant en solution projetée sur un

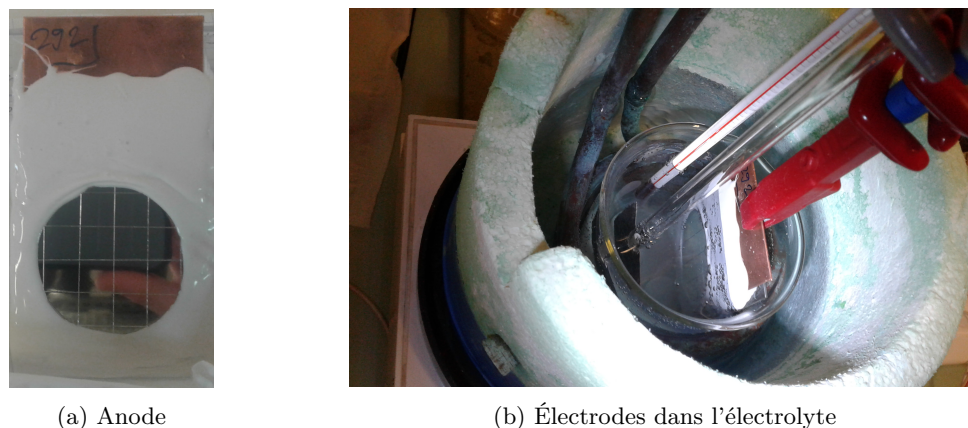


FIGURE 3.4 – Dispositif expérimental d'électro-polissage et d'anodisation des membranes. La figure (a) est une vue de l'anode (après l'électro-polissage) avec le disque d'aluminium (le futur wafer **292**) collé sur la plaque de cuivre enrobée de *CAF-4*. La figure (b) montre les électrodes plongées dans un bécher d'électrolyte (ici lors de la première anodisation). L'anode, à droite, est positionnée verticalement face à la cathode, une feuille de platine de même surface que le disque d'aluminium. Un thermomètre est plongé dans le bécher, ce dernier est thermalisé à la température souhaitée par un bain-marie dans l'enceinte de polystyrène. L'ensemble est posé sur un agitateur magnétique (il y a un barreau magnétique dans le bécher) assurant l'homogénéité de l'électrolyte et limitant l'élévation en température du bain au voisinage de l'échantillon.

disque de toile. À chaque étape, le disque s'éclaircit progressivement jusqu'à aller vers un aspect miroir en fin de polissage (fig. 3.3). Sa rugosité de surface est alors de l'ordre de la dernière taille de grain utilisée, environ $1\ \mu\text{m}$. Celle-ci est encore nettement plus grande que les dimensions des pores de l'alumine poreuse ($\sim 40\ \text{nm}$). On procède ensuite à une dernière étape de polissage, électrochimique cette fois-ci.

3.2.2 Polissage électrochimique

Cette étape nécessite d'isoler le disque d'aluminium afin d'exposer uniquement sa surface dans l'électrolyte d'électro-polissage. Pour cela, on le détache du plot en acier puis on le colle sur une plaque de cuivre de $5.5 \times 10\ \text{cm}$ avec de la laque d'argent conductrice. L'ensemble est ensuite enrobé de résine siliconée (*CAF-4*) en ne laissant apparaître que la surface du disque (fig. 3.4a).

La figure 3.4b montre l'anode ainsi fabriquée plongée verticalement dans un bécher d'électrolyte thermalisé par un bain marie. Ainsi, seule la surface du disque d'aluminium est en contact direct avec la solution. L'anode est positionnée face à la cathode qui est constituée d'une feuille de platine de surface équivalente à celle du disque d'aluminium. Ce dispositif, mis en place ici pour l'électro-polissage, sera identique lors de la synthèse des wafers d'alumine poreuse.

Pour l'électro-polissage l'électrolyte est un mélange d'éthanol (à 99.8%) et d'acide perchlorique (à 60%) en proportions volumiques 1 : 4. Le bain est régulé à $0\ ^\circ\text{C}$ et les électrodes sont mises sous une tension de 30 V pendant 2 min. Cette attaque dissout une couche d'environ $200\ \mu\text{m}$ à la surface du disque. D'une part elle retire la couche d'aluminium écrouie par le polissage mécanique. D'autre part, elle conduit à une rugosité de surface de moins de $\pm 5\ \text{nm}$ [108], une taille inférieure au diamètre nominal des pores

Étape	Solution	Proportions	Tension	Temp.	Durée
Électro-polissage	éthanol à 99.8 % HClO ₄ à 60 %	1 : 4	30 V	0 °C	2-3 min
1 ^{ère} anodisation	C ₂ H ₂ O ₄ à 0.5 mol l ⁻¹		40 V	15 °C	17 h
Dissolution alumine	H ₂ CrO ₄ à 0.4 mol l ⁻¹ H ₃ PO ₄ à 0.2 mol l ⁻¹			60 °C	2 h
2 ^{nde} anodisation	C ₂ H ₂ O ₄ à 0.5 mol l ⁻¹		40 V	15 °C	7 h
Dissolution aluminium	HCl à 2.43 mol l ⁻¹ CuCl ₂ à 0.25 mol l ⁻¹			0 °C	~4 h
Attaque couche barrière	H ₃ PO ₄ à 0.2 mol l ⁻¹			35 °C	~30 min

TABLE 3.3 – Liste des étapes de la synthèse des pores droits de 40 nm de diamètre.

(~40 nm). Ce disque ainsi poli sera l'élément de base pour la synthèse des membranes.

3.2.3 Synthèse des pores droits

Nous synthétisons toutes nos membranes d'alumine avec le dispositif décrit au paragraphe précédent (fig. 3.4) dans une solution d'acide oxalique (C₂H₂O₄) à 0.5 mol l⁻¹, à 15 °C et sous une différence de potentiel de 40 V entre l'anode et la cathode. Dans ces conditions, les pores de la membrane ont un diamètre nominal de $d = 40$ nm et distants les uns des autres de $D_{int} = 100$ nm [62, 68, 53]. La liste des étapes de cette synthèse est résumée sur la table 3.3.

a) Anodisation en deux étapes

Nous procédons à l'anodisation d'un wafer en deux étapes. Ce procédé, appelé "two-step process" dans la littérature [72], est illustré sur la figure 3.5. Il aboutit à une membrane dont les pores sont ordonnés (les uns par rapport aux autres) sur toute leur longueur [63].

La première anodisation dure 17 h (fig. 3.5i). Lors de la transformation de l'aluminium en alumine, les pores nucléent de façon désordonnée au niveau des dépressions à la surface du wafer [80]. L'épaississement de la couche d'alumine va de pair avec le creusement de ces pores à une vitesse de $\sim 9 \mu\text{m h}^{-1}$. Masuda et Fukuda [72] ont montré que l'épaississement de la couche poreuse s'accompagnait d'un réarrangement graduel des pores les uns par rapport aux autres. À la fin de cette première étape on a une couche d'alumine poreuse de $\sim 150 \mu\text{m}$ d'épaisseur dont les pores sont désorganisés dans la partie haute (fig. 3.5a) et s'agencent parallèlement les uns par rapport aux autres selon un réseau hexagonal dans la partie inférieure.

On dissout ensuite la couche d'alumine ainsi formée (fig. 3.5ii) en plongeant le wafer pendant 2 h dans un mélange d'acide chromique à 0.4 mol l⁻¹ et d'acide phosphorique à 0.2 mol l⁻¹ chauffé à 60 °C. Comme le montre la vue MEB de la figure 3.5b, le substrat d'aluminium garde l'empreinte de la couche barrière fermant les pores. Lors de la seconde anodisation (fig. 3.5iii), de 7 h dans notre cas, les nouveaux

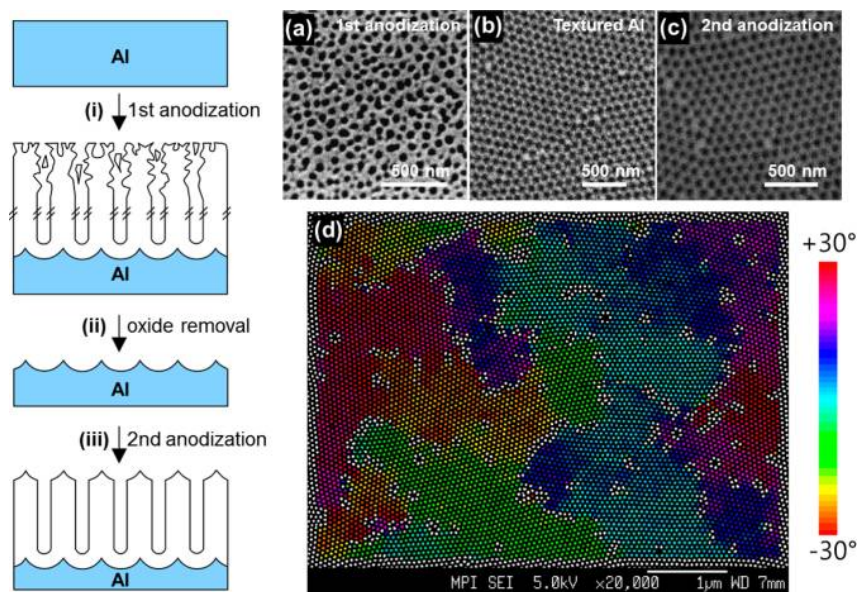


FIGURE 3.5 – Illustration du processus de synthèse en deux étapes. Sur les schémas de gauche (i, ii, iii) l'aluminium est représenté en bleu et l'alumine en blanc. Les trois images du dessus (a,b,c) sont des vues MEB de l'état de surface du wafer aux étapes respectives. L'image (d) est une vue MEB prise après la seconde anodisation où le traitement en couleur traduit l'orientation et l'extension des réseaux hexagonaux. Au bout de la première anodisation (i), les pores sont désorganisés en surface (a) et s'agencent graduellement en profondeur selon un réseau hexagonal. Après le retrait de cette couche d'alumine poreuse (ii), le substrat d'aluminium garde l'empreinte des pores ordonnés (b). À la seconde anodisation (iii), les pores nucléent au niveau des cuvettes et sont donc ordonnés dès le début de l'anodisation (c). On obtient une membrane dont les pores restent ordonnés sur toute leur longueur et sont agencés selon un réseau hexagonal avec des grains de quelques micromètres carrés (d). D'après [56, 63].

pores vont nucléer dans les cuvettes de l'empreinte, c'est à dire à l'emplacement des anciens pores. À la différence de ceux issus de la première anodisation (fig. 3.5a), les pores ainsi formés gardent leur arrangement les uns par rapport aux autres sur toute leur longueur (fig. 3.5c).

Les membranes ainsi fabriquées avec ce processus de synthèse en deux étapes présentent une structure en domaines au sein desquels les pores sont arrangés selon un réseau hexagonal sans défauts visibles sur les vues de microscopie (fig. 3.5d) [63]. Par contre, au niveau des joints entre ces domaines, les pores présentent des défauts de circularité. Il serait possible d'augmenter la surface occupée par les grains (et donc diminuer celle des joints) en prolongeant la durée de la première anodisation ou bien en faisant plusieurs anodisations et dissolutions successives. Cependant, dans ce dernier cas, le temps nécessaire à la synthèse deviendrait trop long [30].

b) Libération de la membrane de son substrat

À l'issue de cette deuxième anodisation, de 7 h dans notre cas, la membrane poreuse obtenue fait environ 60 μm d'épaisseur. Elle est encore liée au substrat d'aluminium, comme illustré sur la figure 3.6a. Dans la suite, nous appellerons *face inférieure* de la membrane la face en contact avec le substrat d'aluminium et *face supérieure* celle en contact avec l'électrolyte lors de la synthèse. Pour détacher le

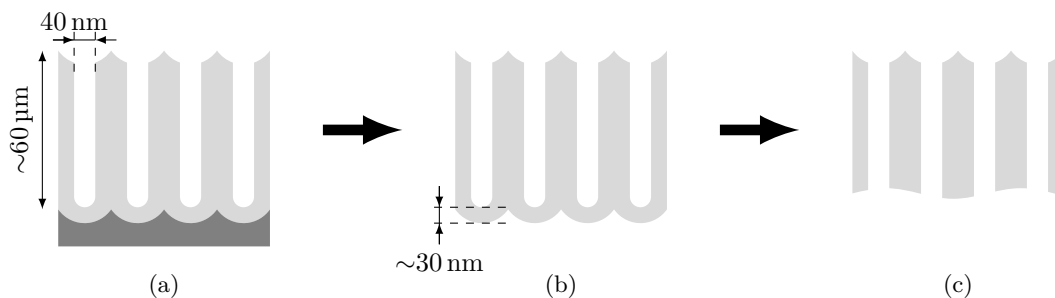


FIGURE 3.6 – Retrait de la couche barrière de la membrane d'alumine issue de la double anodisation. L'aluminium est représenté en gris foncé et l'alumine en gris clair. (a) : membrane de $\sim 60 \mu\text{m}$ d'épaisseur liée au substrat d'aluminium. (b) : après la dissolution du substrat d'aluminium. (c) : après le retrait de la couche barrière de $\sim 30 \text{ nm}$ d'épaisseur.

wafer du substrat, on l'immerge dans un mélange d'acide chlorhydrique (HCl) à 37 % et de chlorure de cuivre à 0.25 mol l^{-1} à 0°C . Cette dissolution s'effectue grâce à la réaction d'oxydoréduction entre les ions Cu^{2+} et l'aluminium métal selon $2 \text{ Al} + 3 \text{ Cu}^{2+} \longrightarrow 2 \text{ Al}^{3+} + 3 \text{ Cu}$.

c) Dissolution de la couche barrière

Comme le montre la vue MEB de la figure 3.7a, la membrane détachée est fermée sur sa face inférieure (fig. 3.6b) par une couche barrière de 30 nm d'épaisseur. Pour avoir une membrane dont les pores sont ouverts des deux côtés (fig. 3.6c), il faut enlever la couche barrière. Pour cela, nous faisons flotter la membrane (fig. 3.7b) sur un bain d'acide phosphorique à 0.2 mol l^{-1} à 35°C . La membrane reste à la surface par capillarité et seul son côté inférieur, où les pores sont fermés, est en contact avec l'acide. Celui-ci attaque la couche barrière à une vitesse de l'ordre de 1 nm min^{-1} . Au bout d'une trentaine de minutes, le wafer prend une teinte laiteuse que l'on devine sur la figure 3.7b. Comme on le verra au chapitre 6, cet effet est dû à la diffusion de la lumière lors de la remontée de l'acide dans les pores qui viennent de s'ouvrir. Quelques minutes plus tard, on voit l'acide perler à la surface du wafer d'alumine et celui-ci perd progressivement sa teinte laiteuse pour redevenir transparent. Dès qu'un film de liquide recouvre uniformément sa surface, on stoppe l'attaque acide. La membrane a alors des pores ouverts des deux côtés.

Le retrait de cette couche barrière est une étape cruciale de la synthèse. En effet, l'attaque chimique doit être suffisamment longue pour s'assurer que les pores sont bien ouverts en bas. Mais elle ne doit pas non plus durer trop longtemps car, dès que le liquide entre dans les pores, l'acide attaque latéralement leur surface et les élargit rapidement. Pour la synthèse de leurs membranes, Bruschi et coll. [18] déterminent précisément l'instant d'ouverture des pores par une mesure du courant entre deux électrodes placées de part et d'autre de la membrane [53]. Nous n'avons pas mis en place un tel protocole qui nécessiterait de modifier le dispositif de synthèse. Il est donc important de vérifier la qualité de l'ouverture des pores par des vues MEB après chaque synthèse.

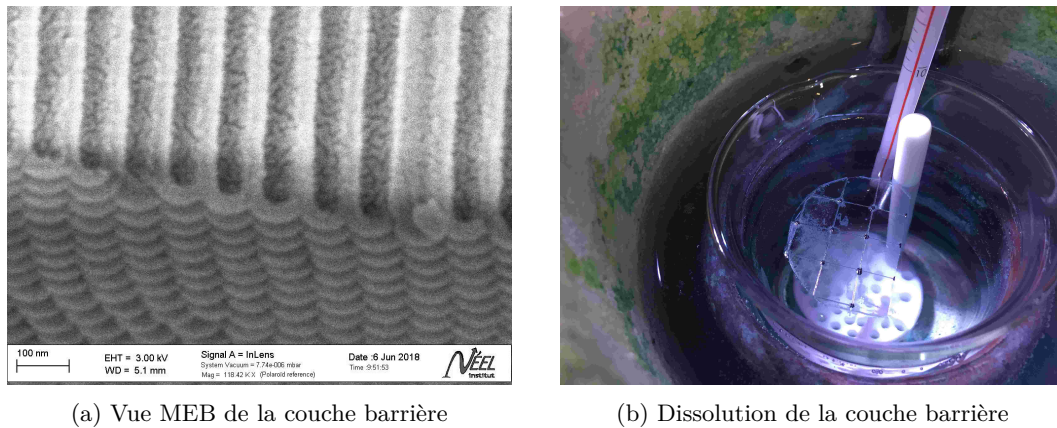


FIGURE 3.7 – Retrait de la couche barrière. La figure (a) est une vue MEB en tranche du bas de la membrane où les zones sombres correspondent aux pores et celles claires sont l'alumine. Le bas des pores est bouché par une couche barrière de ~ 30 nm d'épaisseur. La figure (b) est une image d'un wafer qui flotte sur un bain d'acide phosphorique. Le couche barrière du dessous de la membrane est en contact direct avec l'acide et se fait progressivement dissoudre.

d) Caractérisation MEB

La microscopie électronique à balayage nous a permis d'observer les membranes obtenues et d'estimer la qualité de la synthèse. Nous les avons réalisées sur un microscope *ZEISS ULTRA+* à partir des morceaux non-carrés découpés des wafers. Nous avons imagé :

- les faces supérieures et inférieures des membranes pour sonder le diamètre des pores, la distance inter-pore, la qualité de l'arrangement en réseau hexagonal et de l'ouverture de la couche barrière ;
- la tranche pour mesurer l'épaisseur de la membrane et de la couche barrière ainsi que le diamètre des pores à différentes hauteurs dans la membrane.

Dans le second cas, on casse un morceau du wafer en deux avant de l'observer. Les pores, agencés en réseaux, forment alors des lignes de faiblesses orientant la cassure. Les vues MEB présentent alors les pores dévoilés sur toute leur longueur. La mesure du diamètre des pores à partir de ces vues est cependant moins fiable que celle obtenue des vues de surface car la frontière entre le pore et l'alumine est moins contrastée que sur les vues de face. Il n'est pas certain non plus que la cassure révèle le diamètre exact des pores. À ce titre, Bruschi et coll. [17] estiment des distributions de diamètre uniquement à partir des vues de surface.

L'alumine étant isolante et afin d'éviter un effet de charge électronique pendant l'observation MEB, nous déposons un film d'or par pulvérisation sur les échantillons préalablement aux mesures. À partir d'une calibration antérieure, la vitesse de dépôt est $5 \times 10^{-2} \text{ nm s}^{-1}$. Nous utilisons un temps de dépôt de 40 s, ce qui correspond à une épaisseur d'or de 2 nm. Si cette épaisseur est correcte, les diamètres de pores mesurés sont sous-estimés de 4 nm.

Pour illustrer les informations apportées par les vues MEB, je présente ici celles réalisées sur les wafers **292** et **294**. Ces deux wafers présentent des pores droits et sont synthétisés à partir du protocole décrit

précédemment.

Wafer 292 La figure 3.8 présente les vues de chaque face du wafer **292** après l’attaque de la couche barrière. Cette membrane fait $64\ \mu\text{m}$ d’épaisseur (fig. 3.8e). La vue de la face du dessus (fig. 3.8a) montre l’arrangement hexagonal des pores. J’ai extrait la distance inter-pores par auto-corrélation avec l’outil *Fd Math* du programme *ImageJ* [92]. Elle vaut $D_{int} = 100\ \text{nm}$ pour les figures 3.8a à 3.8d. cette valeur correspond à celle attendue pour nos conditions de synthèse (table 3.1). Par contre, on remarque sur la vue du dessous des pores (fig 3.8d) que l’ouverture de la couche barrière est imparfaite. En effet, les pores sont peu ou pas ouverts en bas et ils n’ont pas tous une forme bien circulaire à la différence du haut des pores (fig. 3.8c). Ces vues montrent que l’on a pas attaqué suffisamment longtemps la couche barrière lors de l’ouverture. Nous avons donc répété l’étape d’attaque de la couche barrière dans le même bain d’acide (table 3.3) pendant 5 minutes supplémentaires pour obtenir la membrane finalement étudiée dans le chapitre 6.

La figure 3.9 montre les vues MEB après cette seconde étape. Cette fois-ci, les pores (fig. 3.9b) sont bien ouverts et leur forme est davantage circulaire. Leur diamètre est néanmoins inférieur à celui mesuré sur la face supérieure (fig. 3.9e). Ceci indique que les pores ont une forme d’entonnoir (ou *funnel* en anglais). Pour un profil linéaire, la porosité (3.2) de la membrane se réécrit

$$P = \frac{\pi}{6\sqrt{3}} \left(\frac{D_{p+}^2 + D_{p-}^2 + D_{p+}D_{p-}}{D_{int}^2} \right). \quad (3.3)$$

où D_{p+} est le diamètre mesuré en haut du pore et D_{p-} celui mesuré en bas du pore.

Cet aspect conique des pores résulte de l’attaque latérale par l’acide oxalique des parois d’alumine au cours du processus d’anodisation. En effet, lors de ce processus, le haut des pores passe plus de temps dans l’acide que le bas. Bruschi et coll. [17] ne présentent pas de vues MEB des deux côtés de leur membrane. Ils ne discutent pas non plus d’une forme en entonnoir des pores pour interpréter leurs mesures d’isothermes. Il est probablement négligeable pour eux car leur membrane est anodisée dans de l’acide oxalique à $0.3\ \text{mol l}^{-1}$ au lieu de $0.5\ \text{mol l}^{-1}$ dans notre cas. Or, la dissolution de l’alumine par l’acide oxalique croît avec sa concentration dans l’électrolyte [Voon2016]. Dans leurs conditions, l’attaque de l’acide est moins importante¹.

Pour estimer la conicité des pores, j’ai extrait la distribution de diamètres de pore avec les outils *Analyse Particles* et *Max Inscribed Circle* du programme *ImageJ* [92]. J’ai considéré deux types de diamètres :

- celui d’un disque de même aire que l’aire du pore ;
- celui du cercle inscrit dans le pore.

1. Bruschi et coll. [17] font aussi leur synthèse dans un bain à $1\ ^\circ\text{C}$ au lieu de $15\ ^\circ\text{C}$ dans notre cas. Au contraire de la concentration en acide, cet écart en température a un effet pratiquement nul sur le diamètre des pores [103].

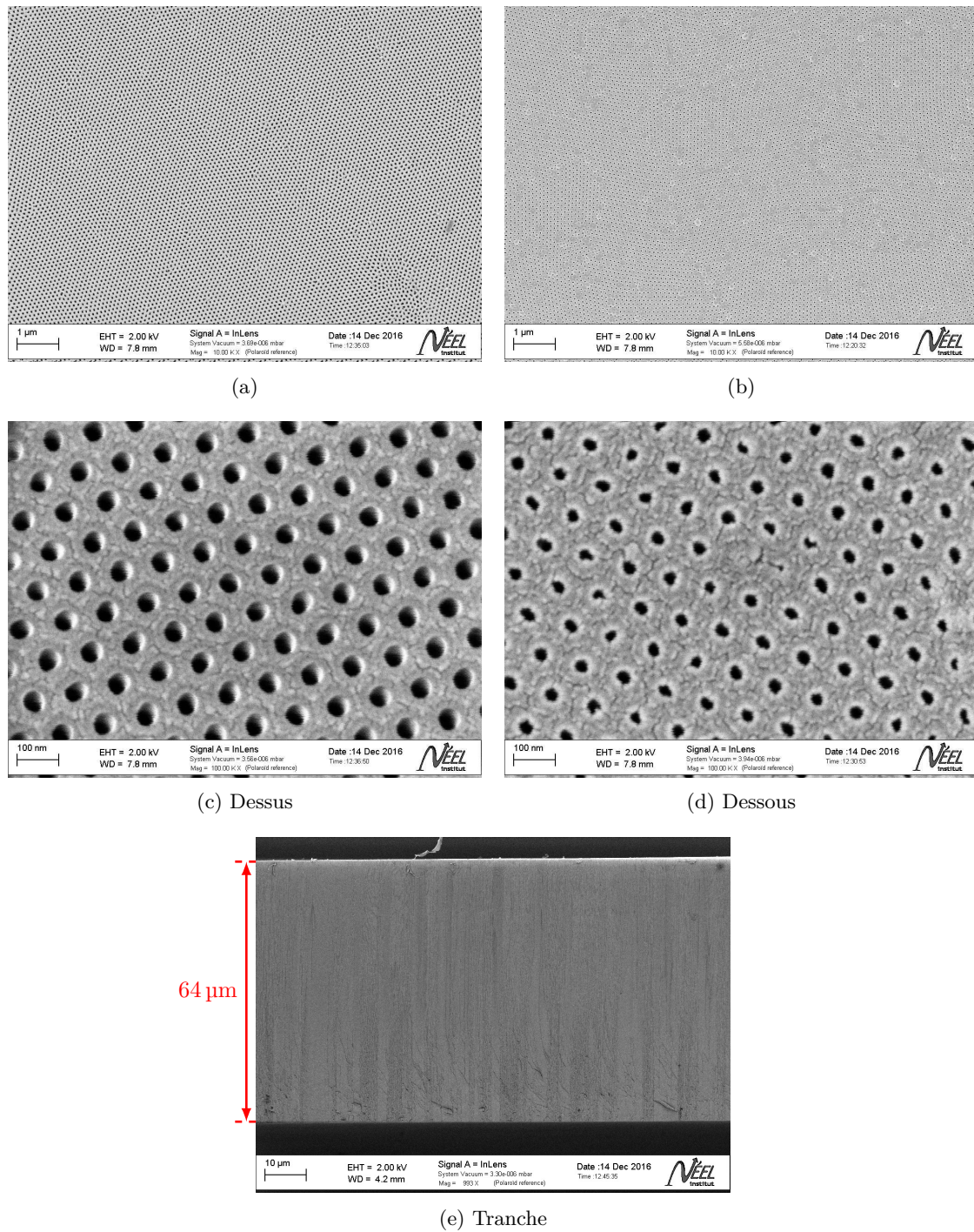


FIGURE 3.8 – Vue MEB du dessus (a,c), du dessous (b,d) et en tranche (e) d'un morceau du wafer **292** après l'ouverture de la couche barrière. Les vues (a) et (b) sont en champ lointain ($\sim 10 \times 10 \mu\text{m}$), elle nous informent sur la qualité de l'arrangement des pores en réseau hexagonal. Les vues (c) et (d) sont en champ proche ($\sim 1 \times 1 \mu\text{m}$), on en extrait le diamètre des pores. L'aspect inhomogène de la face inférieure de la membrane (b) et la forme irrégulière des pores (d) montrent que le bas des pores n'est pas bien ouvert.

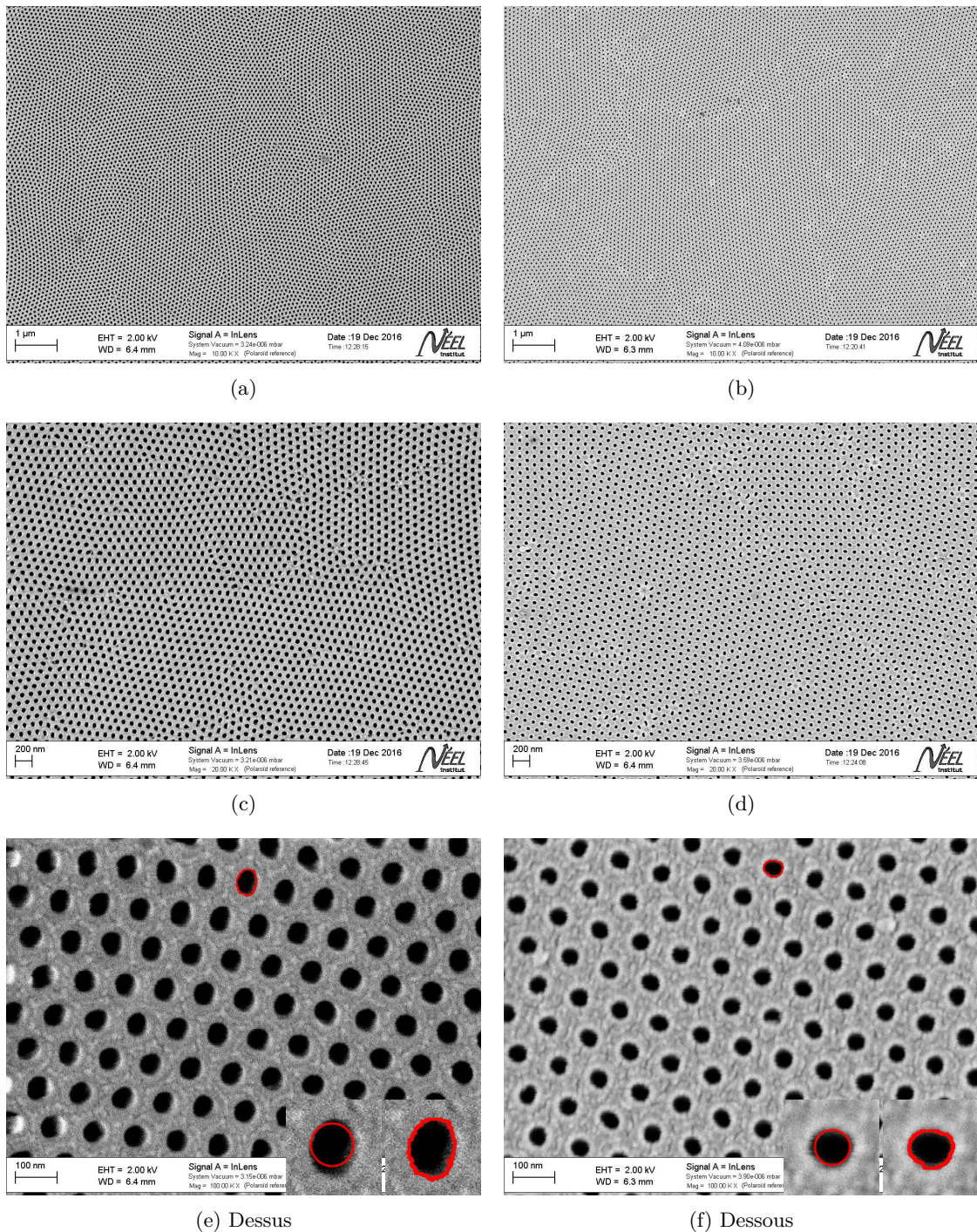


FIGURE 3.9 – Vue MEB du dessus (a,c,e) et du dessous (b,d,f) d'un morceau du wafer **292** après la seconde attaque de la couche barrière. Les vues (a,b,c,d) sont en champ lointain ($\sim 10 \times 10 \mu\text{m}$ et $\sim 5 \times 5 \mu\text{m}$). Les vues (e,f) sont en champ proche ($\sim 1 \times 1 \mu\text{m}$). Les pores sont bien ouverts car la face inférieure de la membrane ne présente plus d'aspect tacheté (b,d) et les pores ont une forme circulaire (d,f). Les frontières en rouge sur les pores en haut des figures (e,f) représentent leurs surface après binarisation de l'image selon l'algorithme par défaut de *imageJ*. Les encarts sont des zooms ($100 \times 100 \text{nm}$) sur ces pores : à droite avec la frontière, à gauche avec le cercle inscrit dans la frontière.

Mesure	Aire équivalente	Cercle inscrit
Face Supérieure (fig. 3.9e)	53.9±1.2 nm	47.2±2.2 nm
Face Inférieure (fig. 3.9f)	41.5±1.1 nm	38.1±2.0 nm

TABLE 3.4 – distribution de diamètres pour le wafer **292**, pores ouverts. Les valeurs ne sont pas corrigées de l'épaisseur d'or. Les incertitudes correspondent à l'écart type sur le diamètre mesuré.

Le premier diamètre est celui communément employé [36, 29] mais il me semble plus pertinent d'utiliser le diamètre du cercle inscrit dans le cadre de la condensation capillaire. D'une part, pour des grands pores, le modèle de Kelvin reliant une pression critique à une forme de ménisque donne une courbure minimale (et donc une pression maximale) si le ménisque a une forme circulaire [100]. D'autre part, les simulations Monte Carlo sur des pores de petite taille et de forme non-circulaire montrent que le ménisque tend à prendre une forme circulaire juste avant la condensation capillaire [33].

La binarisation des images avant l'extraction des diamètres est un point critique de l'analyse. En effet, la valeur du seuil en intensité modifie l'aire des pores de l'image binarisée. J'ai pris le seuil par défaut de *imageJ* [90] qui, pour les vues MEB du wafer **292** (fig. 3.9), distingue correctement les pores de l'alumine. On obtient ainsi des images où les pores sont en noir et l'alumine est en blanc. La surface d'un pore ainsi mis en évidence est représenté par la frontière en rouge sur les vues MEB en champ proche (par exemple sur les figures 3.9e et 3.9f).

La table 3.4 donne le diamètre moyen et son écart type ainsi extraits des figures 3.9e et 3.9f. Ces valeurs ne tiennent pas compte de l'épaisseur d'or déposée. Après correction par cette épaisseur, on obtient un diamètre de cercle inscrit de 51 nm sur la face supérieure des pores et 42 nm sur la face inférieure avec un écart type de 2 nm identique des deux côtés. Dans ce cas, la porosité (obtenue par l'équation 3.3) de la membrane est $P = 20\%$. En faisant l'analyse avec l'aire du pore au lieu du disque inscrit, les diamètres sont plus élevés de quelques nanomètres. On aurait alors une porosité de $P = 25\%$. L'écart en diamètre entre le haut et le bas du pore fait 12 nm si l'on considère l'aire du pore ou 9 nm si l'on prend en compte le cercle inscrit.

Wafer 294 Ce wafer a été séparé en deux avant de procéder à l'ouverture de la couche barrière sur un des morceaux. Ainsi, six des membranes carrées ont des pores ouverts tandis que les six autres ont des pores fermés. La figure 3.10 présente des vues MEB d'un morceau du wafer non ouvert. La couche barrière est visible sur la figure 3.10d. Elle masque les pores sur la vue du dessous de la membrane (fig. 3.10b). On ne voit que l'emplacement des cellules hexagonales. L'épaisseur du wafer est de 57 μm (fig. 3.10e). La distance entre pores voisins, déterminée à partir des figures 3.10a et 3.10b, est de 100 nm dans les deux cas. La distribution de diamètres de pores sur la face supérieure, mesurée à partir de la figure 3.10c, est présentée sur la table 3.5. Les pores ont un diamètre proche de ceux mesurés sur le dessus du wafer **292**. On s'attend donc à ce que les deux wafers aient une porosité voisine.

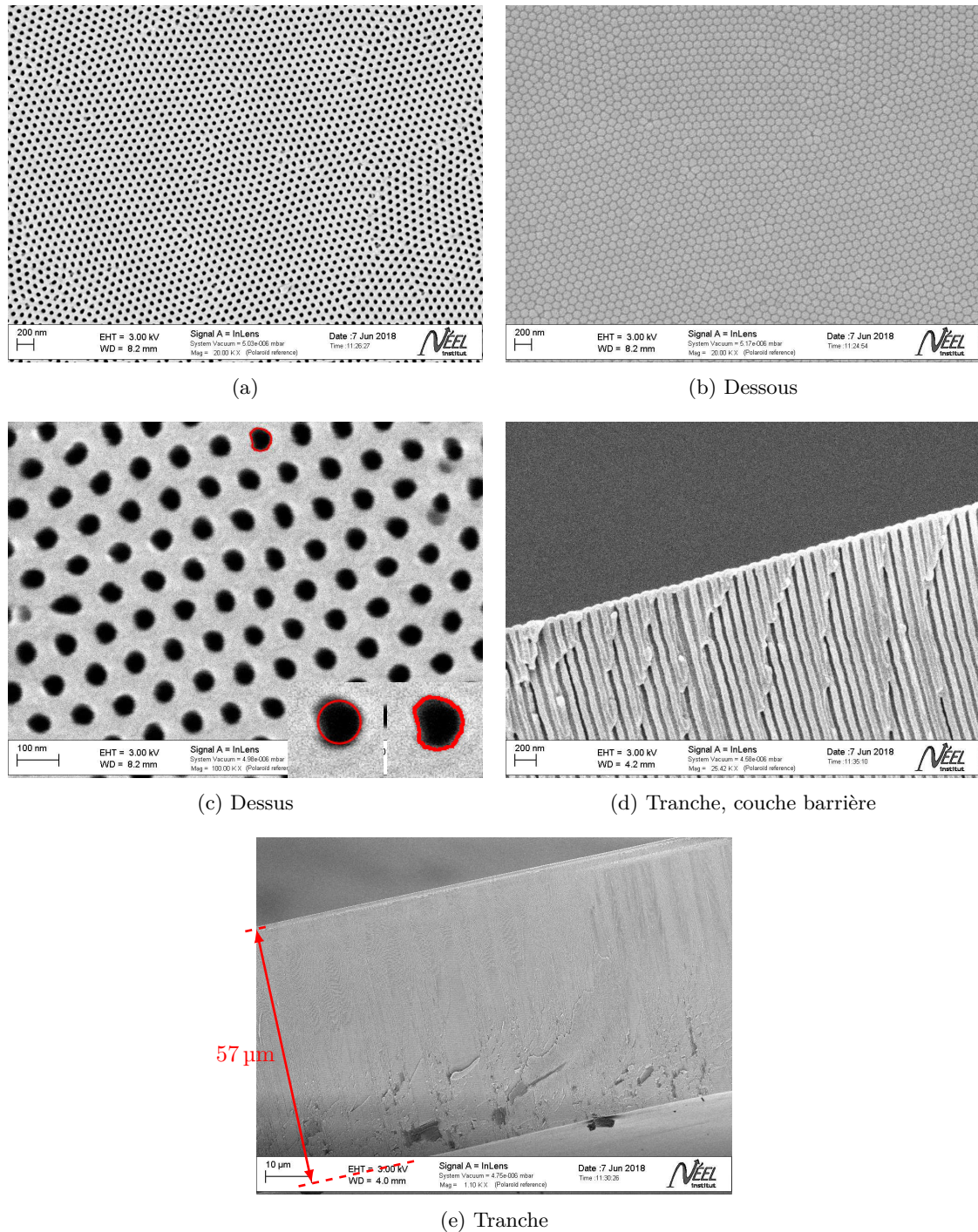


FIGURE 3.10 – Vue MEB du dessus (a,c) et du dessous (b) d'un morceau du wafer **294** dont les pores ne sont pas ouverts. Les vues (a,b) sont en champ lointain ($\sim 10 \times 10 \mu\text{m}$). La vue (c) est en champ proche ($\sim 1 \times 1 \mu\text{m}$). Les vues (d,e) correspondent la tranche de la membrane, (d) est un zoom sur la couche barrière en bas de la membrane et (e) montre la membrane sur son épaisseur. La frontière en rouge sur le pore en haut de la figure (c) représente sa surface après binarisation de l'image selon l'algorithme par défaut de *imageJ*. Les encarts sont des zooms ($100 \times 100 \text{ nm}$) sur ce pore : à droite avec la frontière, à gauche avec le cercle inscrit dans la frontière.

Mesure	Aire équivalente	Cercle inscrit
Face Supérieure (fig. 3.10c)	$51.8 \pm 3.5 \text{ nm}$	$47.6 \pm 1.7 \text{ nm}$

TABLE 3.5 – distribution de diamètres pour le wafer **294**, pores fermés. Les valeurs ne sont pas corrigées de l'épaisseur d'or. Les incertitudes correspondent à l'écart type sur le diamètre mesuré.

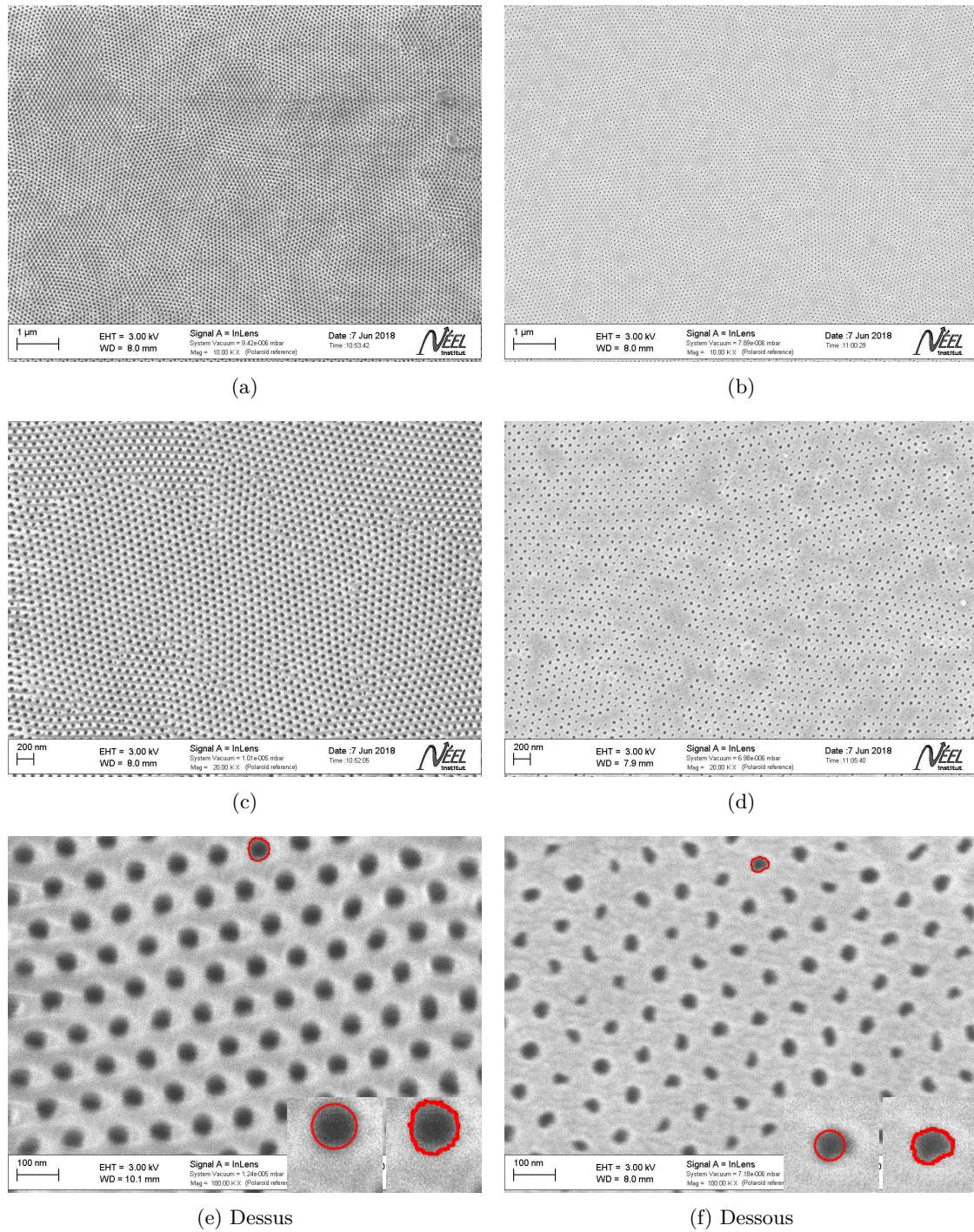


FIGURE 3.11 – Vue MEB du dessus (a,c,e) et du dessous (b,d,f) d'un morceau du wafer **294** après ouverture de la couche barrière. Les vues (a,b,c,d) sont en champ lointain ($\sim 10 \times 10 \mu\text{m}$ et $\sim 5 \times 5 \mu\text{m}$). Les vues (e,f) sont en champ proche ($\sim 1 \times 1 \mu\text{m}$). Tout comme pour le wafer **292** après la première ouverture de la couche barrière (fig. 3.8), l'aspect tacheté de la face inférieure de la membrane (b,d) et la forme irrégulière des pores (d,f) montre que le bas des pores n'est pas bien ouvert. Les frontières en rouge sur les pores en haut des figures (e,f) représentent leurs surface après binarisation de l'image selon l'algorithme par défaut de *imageJ*. Les encarts sont des zooms ($100 \times 100 \text{ nm}$) sur ces pores : à droite avec la frontière, à gauche avec le cercle inscrit dans la frontière.

Mesure	Aire équivalente	Cercle inscrit
Face Supérieure (fig. 3.11e)	50.0±3.0 nm	44.9±2.0 nm
Face Inférieure (fig. 3.11f)	35.4±3.3 nm	29.6±4.0 nm

TABLE 3.6 – distribution de diamètres pour le wafer **294**, pores mal ouverts. Les valeurs ne sont pas corrigées de l'épaisseur d'or. Les incertitudes correspondent à l'écart type sur le diamètre mesuré.

Les vues MEB d'un morceau du wafer 294 ouvert sont présentées sur la figure 3.11. Elles sont de mauvaise qualité par rapport à celles des figures précédentes. On remarque tout de même que l'attaque de la couche barrière est imparfaite. En effet, tout comme pour la membrane **292** après la première attaque de la couche barrière (fig. 3.8), le réseau de pores est tacheté (fig. 3.11b et 3.11d) et les pores présentent des défauts de circularité (fig. 3.11f). La table 3.6 donne les diamètres extraits des figures 3.11e et 3.11f.

La mauvaise qualité des vues MEB peut expliquer que le diamètre mesuré sur la face supérieure soit inférieur, de quelques nanomètres, à celui mesuré sur le même wafer avec les pores fermés (table 3.5). Il se peut aussi que cet écart provienne d'un gradient du diamètre moyen des pores à l'échelle du wafer. En effet les morceaux ayant servi pour faire les vues MEB, pores fermés (fig. 3.10) et pores ouverts (fig. 3.11), ne viennent pas des mêmes zones du wafers. Néanmoins, pour les trois vues MEB présentées (fig. 3.9, 3.10 et 3.11), ce diamètre reste de l'ordre de 47±2 nm (sans correction de l'épaisseur d'or).

Sur la face inférieure, le diamètre mesuré fait 30 nm au lieu de 40 nm pour la membrane **292** (table 3.4) et est distribué sur ±4 nm au lieu de ±2 nm. Ces deux points confirment la présence de pores mal ouverts en bas de la membrane.

Le microscope était indisponible à l'époque de la synthèse de ce wafer 294. J'ai donc mesuré des isothermes, présentées au chapitre 7, dans les membranes de ce wafer avant d'avoir connaissance des vues MEB. Celles-ci ont été réalisées ensuite. Elles ont confirmé la présence de pores mal ouverts que j'avais soupçonnées en me basant sur la forme des branches de condensation et d'évaporation.

En conclusion, les vues MEB montrent que, malgré leur arrangement remarquable en réseau, nos pores ont systématiquement un diamètre plus élevé de ~10 nm en haut qu'en bas. L'ouverture de la couche barrière paraît également être une étape délicate. Afin de corriger ces problèmes dans le futur, il sera intéressant d'essayer une synthèse dans de l'acide oxalique à 0.3 mol l⁻¹ (au lieu de 0.5 mol l⁻¹), pour que l'attaque acide des parois soit moins marquée, et d'augmenter la durée de l'attaque de la couche barrière, quitte à élargir le diamètre des pores. En effet, il sera possible de réduire ultérieurement ce diamètre par dépôt de couche mince atomique.

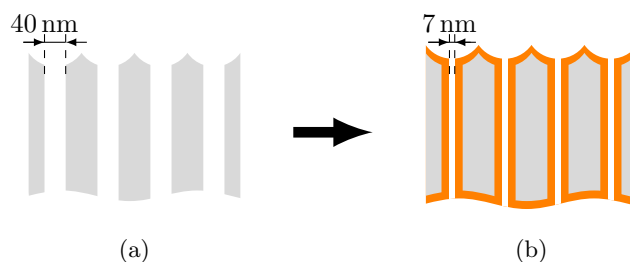


FIGURE 3.12 – Réduction de diamètre des pores par ALD de monocouches d'alumine. L'alumine issue de la synthèse est représentée en gris tandis que celle des couche déposée par ALD est en orange. Pour une membrane dont les pores font initialement 40 nm de diamètre, on les réduit à 7 nm de diamètre en répétant 150 cycles de dépôt.

Procédé de réduction du diamètre des pores

On souhaite étudier l'influence du diamètre de nos pores sur la forme des isothermes. La synthèse décrite précédemment, faite avec de l'acide oxalique et sous un potentiel de 40 V, produit des pores droits dont le diamètre nominal fait 40 nm. Il serait possible d'avoir un diamètre plus faible en travaillant avec un potentiel plus faible et en changeant d'acide. Bruschi et coll. ont utilisé cette approche pour avoir une membrane dont les pores font 22 nm [17]. Celle-ci a été synthétisée dans un bain d'acide sulfurique (H_2SO_4) à 0.3 mol l^{-1} et sous un potentiel de 25 V.

Nous avons choisi de réduire directement le diamètre de nos pores par dépôt d'alumine à l'aide de la technique de *dépôt de couche mince atomique* (ALD : *Atomic Layer Deposition*) [85, 105]. La membrane dont on veut diminuer le diamètre des pores est placée dans une chambre sous vide et à 250 °C puis exposée successivement à deux précurseurs. Le premier précurseur, du trimethylaluminum (ou TMA : $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$) réagit avec la surface d'alumine et la couvre d'une monocouche d' $\text{Al}(\text{CH}_3)_2$. Le second précurseur, de la vapeur d'eau, réagit avec l' $\text{Al}(\text{CH}_3)_2$ pour la transformer en une monocouche d'alumine. On répète ce cycle N fois pour déposer N monocouches. Chacune d'entre elles fait une épaisseur de 1.1 Å et couvre uniformément la surface de la membrane (fig. 3.12). Ott et coll. [85] soulignent ainsi l'aspect "exceptionnellement plat" de ce dépôt avec une rugosité de surface de $\pm 1 \times 10^{-2}$ Å par cycle. Il faut tout de même que le temps d'exposition de chaque précurseur (60 s dans notre cas) soit suffisamment long pour que les réactifs aient le temps de diffuser dans les pores de la membrane et ainsi saturer leur surface.

Observation des pores réduits en diamètre

J'ai effectué un tel dépôt sur la membrane **294f** issue du wafer dont les pores sont mal ouverts (fig. 3.11 et table 3.6). Après 150 cycles, on s'attend donc à ce que le diamètre des pores (dépôt d'or compris) passe de ~ 50 nm en haut et ~ 40 nm en bas à respectivement ~ 17 nm et ~ 7 nm. Cependant, puisque les

Mesure	Aire équivalente	Cercle inscrit
Face Supérieure (fig. 3.13c)	19.9±1.3 nm	17.7±1.4 nm

TABLE 3.7 – distribution de diamètres pour la membrane **294f**, pores mal ouverts et réduits de 150 ALD. Les valeurs ne sont pas corrigées de l'épaisseur d'or. Les incertitudes correspondent à l'écart type sur le diamètre mesuré.

pores ne sont que partiellement ouverts et que leur diamètre fait plutôt 30 nm au niveau de la couche barrière, on s'attend à ce que l'ALD ferme les pores en bas.

La figure 3.13 donne les vues MEB de la membrane **294f** après les 150 cycles d'ALD. On remarque que, sur la vue de la face supérieure (fig. 3.13c), le diamètre des pores est diminué par rapport à la même membrane avant ALD (fig. 3.11e). Sur la face inférieure (fig. 3.13d), on ne distingue pratiquement plus les pores par rapport à l'alumine. Il semble bien que l'on ait bouché le bas des pores (initialement mal ouverts). Les vues en tranche (fig. 3.13e et 3.13f) confirment que les pores sont bien réduits en diamètre sur toute leur longueur.

J'ai extrait leur diamètre à partir de la vue de la face supérieure (fig. 3.13c) mais, ici, la binarisation de l'image avec le seuil par défaut de *imageJ* (périmètre rouge) surestime de façon conséquente le diamètre. En ajustant ce seuil manuellement (périmètre jaune), j'en déduis les diamètres de la table 3.7. L'écart en diamètre est d'une trentaine de nanomètres par rapport à la table 3.6. Ce chiffre est cohérent avec la réduction théorique de 33 nm pour 150 cycles d'ALD. Bien que moins fiable, l'analyse des vues de tranche donne des diamètres cohérents avec celui de la vue de la face supérieure. Les pores font ~ 20 nm en haut de la membrane (fig. 3.13e) et ~ 15 nm en bas de la membrane (fig. 3.13f). Cet écart s'explique par le fait que l'aspect funnel des pores est conservé par le dépôt conforme des 150 cycles d'ALD.

En conclusion, l'ALD permet de réduire le diamètre des pores de façon contrôlée, en ajustant le nombre de cycles de dépôt, sans en modifier la rugosité.

3.2.4 Synthèse des pores en forme d'encrier

Les pores en forme d'encrier sont composés d'une cavité large reliée au réservoir de vapeur par une constriction étroite. Casanova et coll. [23] ainsi que Bruschi et coll. [15] ont déjà fabriqué de tels pores dans les membranes en divisant la seconde anodisation en deux étapes pour creuser les constriction puis les cavités.

Par exemple, Casanova et coll. [23] ont fait une première anodisation avec de l'acide sulfurique à 2.6 mol l^{-1} et sous une tension de 15 volt pour les constriction, puis une seconde étape dans de l'acide oxalique à 0.3 mol l^{-1} et sous 40 volt pour les cavités. Pour que la cavité communique avec le réservoir de vapeur uniquement à travers la constriction, ils ne retirent pas la couche barrière en bas des pores après cette seconde étape. Leurs pores présentent cependant un fort désordre au niveau de l'interface séparant

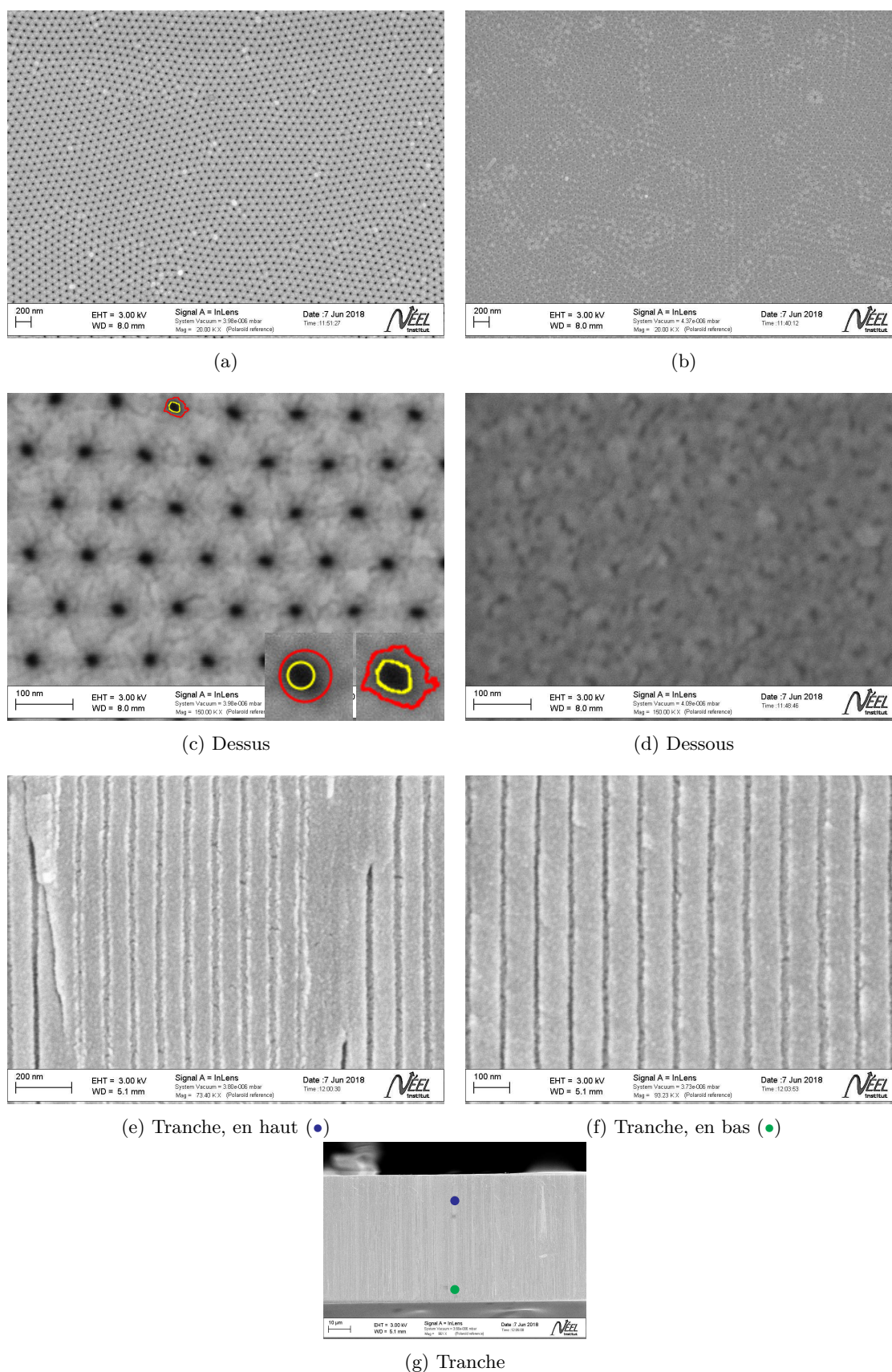


FIGURE 3.13 – Vues MEB du dessus (a,c) et du dessous (b,d) et en tranche (e,f,g) de la membrane **294f**, dont les pores sont mal ouverts, après 150 cycles d'ALD. (a,b) sont en champ lointain ($\sim 5 \times 5 \mu\text{m}$) et (c,d) sont en champ proche ($\sim 0.5 \times 0.5 \mu\text{m}$). (g) est une vue en tranche de toute la membrane, (e) est un zoom en haut de la membrane (●) et (f) est un zoom en bas (●). Les frontières en rouge sur les pore en haut des figures (e,f) représentent leurs surface après binarisation de l'image selon l'algorithme par défaut de *imageJ*. Les frontières en jaune correspondent au seuil ajusté manuellement. Les encarts sont des zooms ($50 \times 50 \text{ nm}$) sur ces pores : à droite avec la frontière, à gauche avec le cercle inscrit dans la frontière.

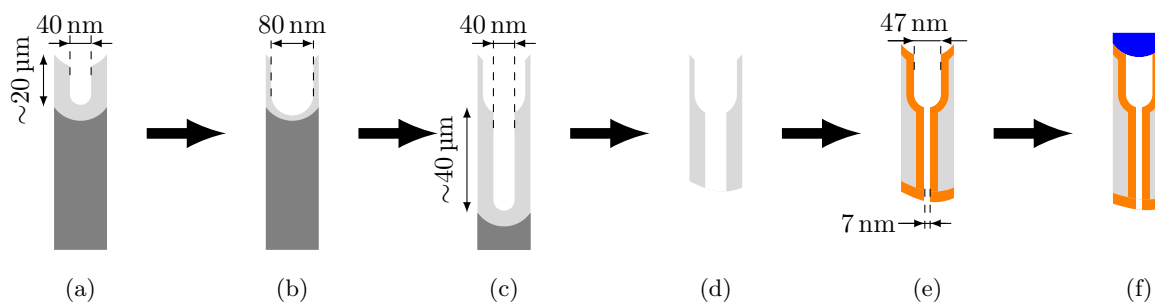


FIGURE 3.14 – Étapes de la synthèse des pores en formes d’encrier du wafer **293**. L’aluminium est en gris, l’alumine obtenue par anodisation est en gris clair tandis que celle déposée par ALD (150 cycles ici) pour réduire le diamètre des pores est en orange. L’ITO utilisé pour boucher le haut des pores est en bleu.

Mesure	Aire équivalente	Cercle inscrit
Face Supérieure (fig. 3.15a)	73.8 ± 1.8 nm	65.4 ± 2.7 nm

TABLE 3.8 – distribution de diamètres pour le wafer **293** dont les pores sont en forme d’encrier. Les valeurs ne sont pas corrigées de l’épaisseur d’or. Les incertitudes correspondent à l’écart type sur le diamètre mesuré.

les cavités et les constriction du fait de ces conditions de synthèse. En effet, la tension fixe le diamètre des pores mais aussi la distance entre pores voisins. Cette dernière croissant linéairement selon la tension [63], les cavités de Casanova et coll. sont connectées en moyenne à plusieurs constriction.

Une autre approche développée par Lee et coll. [62, 64] consiste à pulser la tension entre deux valeurs différentes sans changer l’électrolyte. On peut ainsi créer des pores modulés en diamètre sans désordre au niveau de l’interface. Bruschi et coll. [15] ont fabriqué de tels pores, dont les constriction font 25 nm et les cavités 35 nm, avec de l’acide sulfurique à 1 °C en pulsant le potentiel entre 25 V et 35 V. Ici les constriction sont trop larges pour espérer voir la cavitation, mais il serait envisageable de diminuer leur diamètre par ALD à moins de 10 nm pour être en mesure de la mettre en évidence.

Nous n’avons cependant pas utilisé ce protocole, mais une autre méthode prometteuse pour la synthèse de nos pores en forme d’encrier. La liste des étapes est résumée sur la figure 3.14. On utilise les mêmes acides et les mêmes tensions que pour la synthèse des pores droits (table. 3.3). Partant d’un disque poli, le futur wafer **293**, la seconde anodisation de 2 h permet d’obtenir des pores de 40 nm de diamètre et $\sim 20 \mu\text{m}$ de long (fig. 3.14a). On plonge ensuite, pendant 30 min, la membrane dans la même solution que celle utilisée pour retirer la couche barrière (table 3.3). L’attaque chimique provoque un élargissement des pores, leur diamètre passant de 40 nm à 80 nm (fig. 3.14b). On reprend ensuite l’anodisation pendant 4 h et le creusement des pores de 40 nm de diamètre reprend au niveau des cuvettes formées par ceux de 80 nm. À l’issue de l’anodisation, la membrane d’alumine poreuse a des pores dont le diamètre fait 80 nm en haut et 40 nm en bas (fig. 3.14c), la section basse étant fermée par la couche barrière.

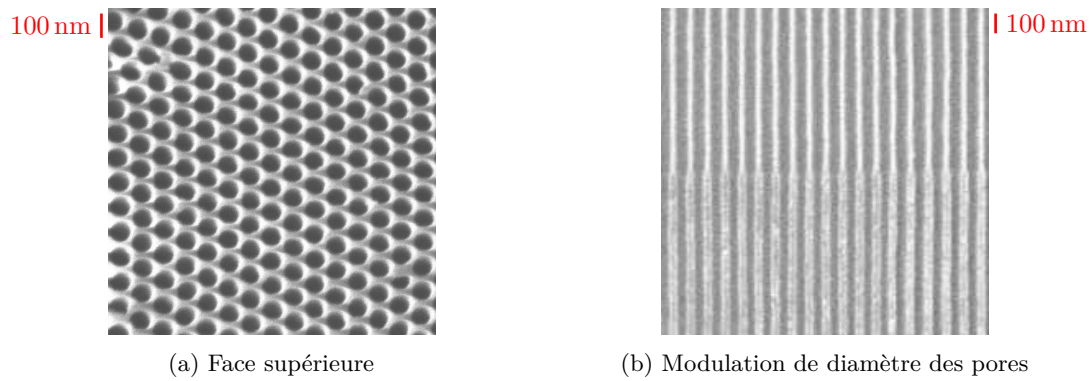


FIGURE 3.15 – Vues MEB du wafer **293** après la synthèse des pores modulés en diamètre (fig. 3.14c). La figure (a) est une vue du dessus avec les pores de 80 nm de diamètre. La figure (b) est une vue en tranche au niveau de la modulation en diamètre. On remarque que l'embranchement entre les petits et les gros diamètre ne présente pas de désordre.

Vues MEB La figure 3.15 montre une vue MEB d'un morceau du wafer **293** dont les pores ont deux diamètres et sont fermés en bas (comme sur le schéma de la figure 3.14c, sans le substrat d'aluminium). La figure 3.15a est une vue de la face supérieure de la membrane. On remarque, par comparaison avec les vues MEB des wafers **292** (fig. 3.9) et **294** (fig. 3.10 et 3.11), qu'ici les pores occupent une surface plus grande. L'attaque chimique les a bien élargis. La table 3.8 donne leur distribution de diamètres. On mesure des pores environ 10 nm moins larges que prévu théoriquement. Nous avons donc légèrement surestimé la vitesse de l'attaque chimique. La figure 3.15b montre l'embranchement entre les grands et les petits diamètres. On remarque que cette jonction ne présente pas de désordre, un unique grand pore correspondant à un unique petit pore. Les diamètres font de l'ordre de 70 nm pour les gros pores et 50 nm pour les petits. Ces valeurs sont respectivement en accord avec celles mesurées en haut de la membrane et avec celles mesurées dans les wafers **292** (table 3.4) et **294** (tables 3.5 et 3.6).

En conclusion, nous avons synthétisé avec succès une membrane dont chaque pore a deux diamètres. Les petits diamètres de la membrane seront les constriction des enciers. Ces constriction communiquent avec le réservoir de vapeur à travers les grands diamètres (les futures cavités). Pour que la membrane ait bien des pores en forme d'encier :

- on retire la couche barrière par attaque chimique (fig. 3.14d) ;
- on réduit le diamètre des pores par ALD (fig. 3.14e) pour que les constriction fassent moins de 10 nm (et que l'on puisse observer la cavitation) ;
- et enfin on bouche le dessus des pores (fig. 3.14f).

La membrane a ainsi des pores dont les cavités communiquent avec le réservoir de vapeur à travers les constriction.

Dépôt d'ITO sur la face supérieure

Je détaille ici notre méthode pour boucher le dessus des cavités.

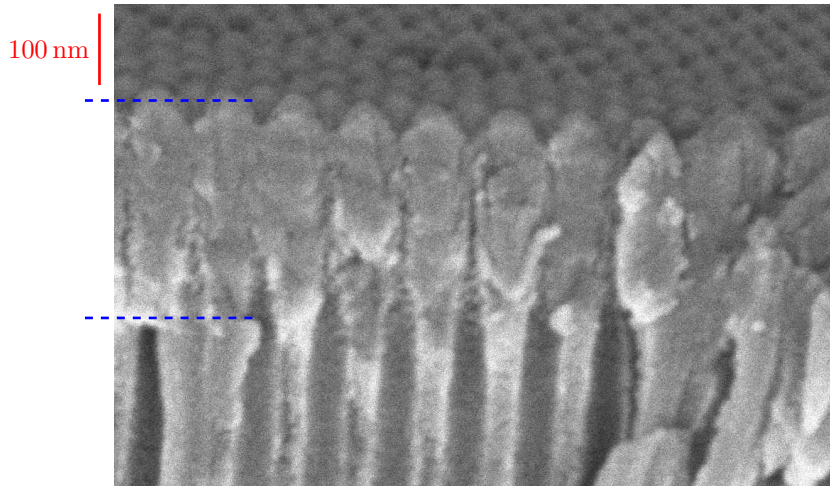


FIGURE 3.16 – Dépôt d’ITO sur le dessus de la membrane **294d** dont les pores ont un diamètre nominal de 40 nm. La couche d’ITO, entre les deux traits en pointillés bleu, fait une épaisseur de 300 nm.

Bruschi et coll. ont déjà réalisé une fermeture selective d’un côté d’une membrane dont les pores sont initialement ouverts [18, 17, 16]. Ils peignent la surface de la membrane d’une fine couche de *Super Glue Loctite*, celle-ci entre de quelques micromètre dans les pores et scelle l’ouverture en séchant. Ils recouvrent ensuite l’ensemble de *Stycast 2850* pour assurer la rigidité mécanique de l’ensemble pour leurs mesures à basse température (Argon, 85 K).

Les mesures d’isotherme que je présente dans cette thèse sont réalisées à l’hexane, un solvant à température ambiante. Il se pourrait que celui-ci dissolve la *Super Glue* et fausse les isothermes mesurées. Nous avons préféré fermer le dessus de nos pores avec de l’oxyde d’indium-étain (ou ITO : *Indium Tin Oxide*), transparent et stable à l’hexane [110]. On suppose que l’hexane mouille parfaitement l’ITO. Celui-ci est déposé par pulvérisation cathodique sur la membrane sur une épaisseur de 300 nm.

J’ai testé ce dépôt sur la membrane **294b**, un morceau du wafer **294** dont les pores sont fermés (fig. 3.10). La figure 3.16 montre une vue MEB du dessus de cette membrane après le dépôt. Les pores ont un diamètre nominal de 40 nm, voisin de celui des cavités du wafer **293** après la réduction de diamètre par ALD (fig. 3.14e). La couche d’ITO fait une épaisseur de l’ordre de 300 nm. On remarque qu’elle n’est pas homogène. L’ITO ne bouche pas les pores mais se fixe uniquement sur l’alumine. Il forme des piliers qui s’élargissent et se resserrent au fur et à mesure du dépôt. Il n’est pas certain que l’ITO parvienne à boucher hermétiquement tous les pores. Cependant, s’il reste des ouvertures, il semble peu probable qu’elles dépassent quelques nanomètres de diamètre. Nous testerons au chapitre 7 l’efficacité de ce dépôt.

Chapitre 4

Dispositifs Expérimentaux

4.1 Introduction

Ce chapitre présente le dispositif expérimental que j'ai développé afin d'étudier à température ambiante la condensation capillaire d'hexane dans les membranes d'alumine poreuse. À l'origine destiné à caractériser rapidement les membranes afin de valider leurs différentes étapes de fabrication, ce dispositif a évolué suite aux premiers résultats obtenus pour pouvoir réaliser des mesures précises à l'hexane, et servir de base au système utilisé pour l'hélium aux températures cryogéniques. Les propriétés de l'hexane pertinentes pour nos études sont présentées au §4.2.

Dans une première version du dispositif, décrite au §4.3, la cellule contenant la membrane était mise en contact avec un réservoir fixant la pression de la vapeur, contrôlant ainsi la condensation ou l'évaporation. La masse de fluide condensé dans la membrane était mesurée par une technique interférométrique similaire à celle utilisée par Casanova et coll. [24]. Les résultats obtenus avec ce dispositif, présentés au §6.1, ont cependant montré que les débits accessibles par cette technique n'étaient pas assez faibles pour garantir une condensation ou une évaporation homogène dans la membrane. Par ailleurs, les mesures d'interférométrie ont révélé que la transmission optique de la membrane chutait très fortement lors de la condensation ou de l'évaporation.

Ces premiers résultats m'ont conduit d'une part à utiliser plusieurs techniques optiques pour comprendre l'origine de la forte atténuation optique (et ainsi utiliser cette propriété comme sonde de l'état du fluide), et d'autre part, à ajouter une microvanne entre le réservoir de pression et la cellule pour limiter les débits. Ce dispositif de contrôle du fluide offre également l'avantage de fournir directement la masse condensée par volumétrie continue [91], évitant le recours à l'interférométrie. Je décris ce dispositif au §4.4, et montre comment extraire des mesures réalisées les isothermes de condensation et d'évaporation. Les différents dispositifs optiques seront eux décrits au §4.5.

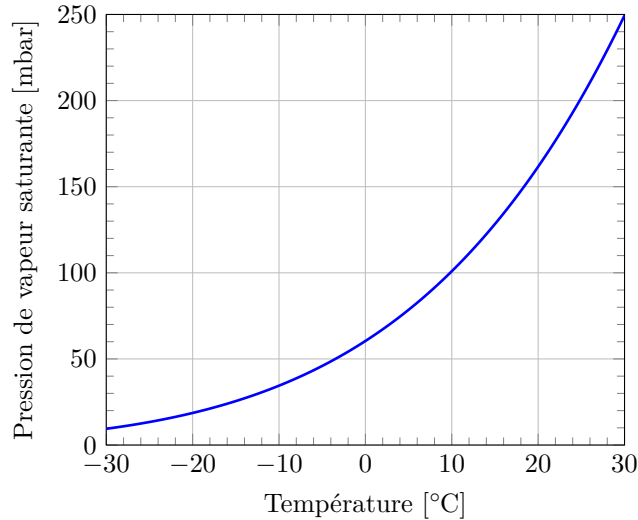


FIGURE 4.1 – Courbe de pression de vapeur saturante de l’hexane. D’après NIST [67, 107].

Masse molaire	N	=	$86.1754 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$
Pression de vapeur saturante	P_{sat}	=	154.45 mbar
Densité du gaz à saturation	ρ_g	=	0.556 kg m^{-3}
Densité du liquide à saturation	ρ_l	=	660 kg m^{-3}
Tension de surface	σ	=	$1.861 \times 10^{-2} \text{ J m}^{-2}$
Enthalpie de changement d’état	L	=	369 J g^{-1}
Indice de réfraction	n	=	1.3758

TABLE 4.1 – Quelques propriétés de l’hexane à 19 °C. D’après NIST [67].

4.2 Choix de l’hexane

J’ai effectué les expériences à température ambiante en utilisant comme fluide un alcane. Ces fluides sont en effet réputés mouiller parfaitement de nombreux substrats, dont l’alumine, ce qui, dans le modèle de Kelvin (ou de Saam & Cole), permet de déduire directement du diamètre des pores les pressions caractéristiques de condensation et d’évaporation. Parmi les alcanes, nous avons opté pour l’hexane (C_6H_{14} , longueur de la molécule $\sim 1 \text{ nm}$) pour deux raisons. D’une part, nous souhaitions pouvoir comparer nos résultats à ceux de Casanova et coll. qui utilisent également ce fluide [23, 24]. D’autre part, la pression de vapeur saturante de l’hexane à température ambiante est facilement accessible (fig. 4.1), variant de 10 mbar à -30°C degrés à 250 mbar à 30°C . Quelques propriétés de l’hexane à 19°C , notre température de travail, sont présentées dans la table 4.1.

4.3 Contrôle en pression de la condensation et de l’évaporation

La figure 4.2 schématise le dispositif utilisé pour contrôler la pression dans la cellule contenant la membrane. La cellule est directement connectée à un serpentin de cuivre (diamètre intérieur 8 mm, longueur 50 cm) contenant quelques cm^3 d’hexane liquide. Ce serpentin est immergé dans un bain thermostaté *Lauda RE630S* rempli de liquide caloporteur *Kryo30*. En pilotant la température de ce bain, on modifie

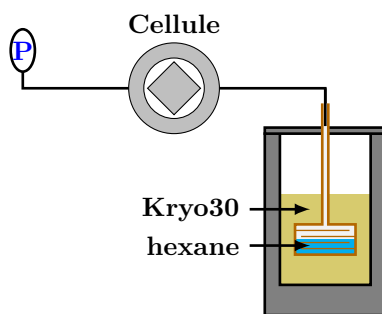


FIGURE 4.2 – Schéma du premier dispositif de mesure à l'hexane. La cellule est connectée à la sonde de pression d'un côté et au serpentin en cuivre plongé dans le bain thermostaté de l'autre.

la pression de vapeur saturante de l'hexane, et donc la pression du gaz au niveau de la cellule. En travaillant entre $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, on fait ainsi varier la pression dans le système entre 100 mbar et 250 mbar (fig. 4.1). Pour une cellule réglée à $T_{cell} = 19\text{ }^{\circ}\text{C}$, ces valeurs correspondent à environ 70% et 160% de la pression de vapeur saturante dans la cellule. Par ailleurs, la stabilité thermique du bain est de $\pm 20\text{ mK}$. La pression, mesurée par une sonde *Wika S-20*, est alors contrôlée à environ $\pm 150\text{ }\mu\text{bar}$. Pour des pores de diamètre 40 nm, ceci correspond à une incertitude de $\pm 3\%$ sur l'écart relatif à la pression de vapeur saturante. La masse condensée est mesurée par la méthode interférométrique décrite au §4.5.4.

La cellule est une bague de cuivre de 19.5 mm de diamètre interne et de 1.5 mm d'épaisseur (volume interne 0.45 cm^3), fermée par deux fenêtres de saphir. L'étanchéité est assurée par deux joints d'indium. Deux tubes en inox ($1\text{ mm} \times 1.5\text{ mm}$) brasés sur les côtés de la bague permettent de souder les capillaires utilisés pour remplir la cellule et de mesurer la pression.

Cette cellule est insérée dans une pince en cuivre séparée, sur laquelle sont collés des thermomètres et un chauffage permettant de fixer sa température. Des capillaires en cupronickel sont soudés sur les tubes d'inox pour connecter la cellule au bain thermostaté et à la sonde de pression au moyen de connecteurs *VCR*. Ce système permet d'ôter facilement la cellule du montage pour changer la membrane.

Dans ce dispositif, comme dans celui décrit ci-dessous, la température de la salle d'expérience est régulée au-dessus de la température de la cellule pour éviter la condensation du fluide dans les capillaires de jonction. La gamme de pressions accessibles nous permet alors de remplir ou de vider des pores de quelques dizaines de nanomètres de diamètre, et également de condenser du liquide massif dans la cellule. Nous pouvons ainsi en principe accéder directement à sa pression de vapeur saturante, une donnée importante car elle intervient dans l'équation de Kelvin.

Les mesures réalisées avec ce dispositif, présentées au §6.1, ont cependant montré que, même en réduisant au maximum l'écart entre valeurs successives de la température du bain, la condensation et l'évaporation n'étaient pas homogènes dans la membrane. Nous avons attribué ce phénomène au flux de chaleur libérée (ou absorbée) par la condensation (ou l'évaporation). Pour une variation de pression de vitesse donnée, le débit massique du bain vers la cellule augmente lorsque l'isotherme devient plus

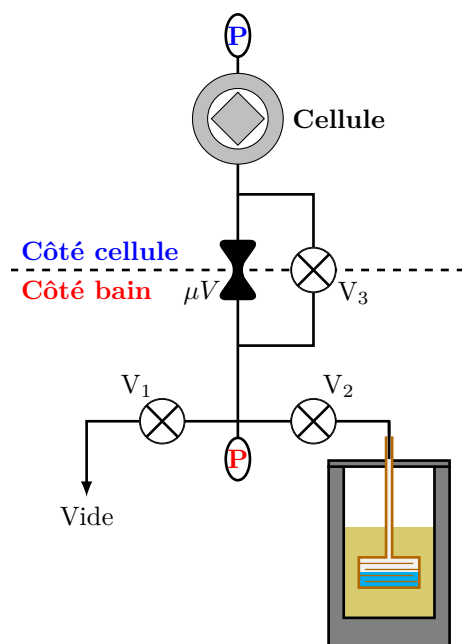


FIGURE 4.3 – Schéma du second dispositif de mesure à l'hexane. Le serpentin en cuivre et la cellule sont séparés par une microvanne.

raide, ce qui renforce ces effets thermiques. C'est le cas lorsque les pores se remplissent (ou se vident), et également lorsqu'on atteint la pression de vapeur saturante du liquide massif. Les deux points rendent délicate l'exploitation quantitative des isothermes. Ceci m'a conduit à modifier le montage expérimental pour pouvoir limiter le débit.

4.4 Contrôle en débit de la condensation et de l'évaporation

Pour limiter le débit entrant ou sortant de la cellule, nous avons ajouté une microvanne entre le bain thermostaté et la cellule (respectivement à l'amont et l'aval pour la condensation, et inversement pour l'évaporation). Ce second montage est présenté sur la figure 4.3. La pression minimale est fixée par le bain, il n'est pas possible de vider complètement la cellule. Même avec du liquide *Kryo30*, à -30 °C il reste 10 mbar dans le système. J'ai donc ajouté deux vannes pneumatiques *Ham-Let HM* permettant de vider la cellule, non pas vers le bain, mais vers une pompe à vide. Dans la suite, la jauge de pression située côté aval à l'évaporation (amont à la condensation), une seconde sonde *Wika S-20*, sera qualifiée de "côté bain" même si elle est en contact avec la pompe et pas le bain.

Avec le dispositif précédent (fig. 4.2), et une membrane typique (table 3.1), le temps mis pour condenser le liquide était au maximum d'une vingtaine de minutes, correspondant à un débit de $0.07\text{ cm}^3\text{TPN min}^{-1}$ (soit environ $12 \times 10^{-4}\text{ mbar ls}^{-1}$). Le nouveau dispositif permet de condenser en deux heures (ou même plus), ce qui correspond à environ $0.01\text{ cm}^3\text{TPN min}^{-1}$. Un tel débit est trop faible pour pouvoir être précisément contrôlé (ou même mesuré) avec un débitmètre régulateur massique commercial. Nous utilisons une vanne pilotable *Pfeiffer EVR116* dont l'ouverture est précisément réglable en appliquant une

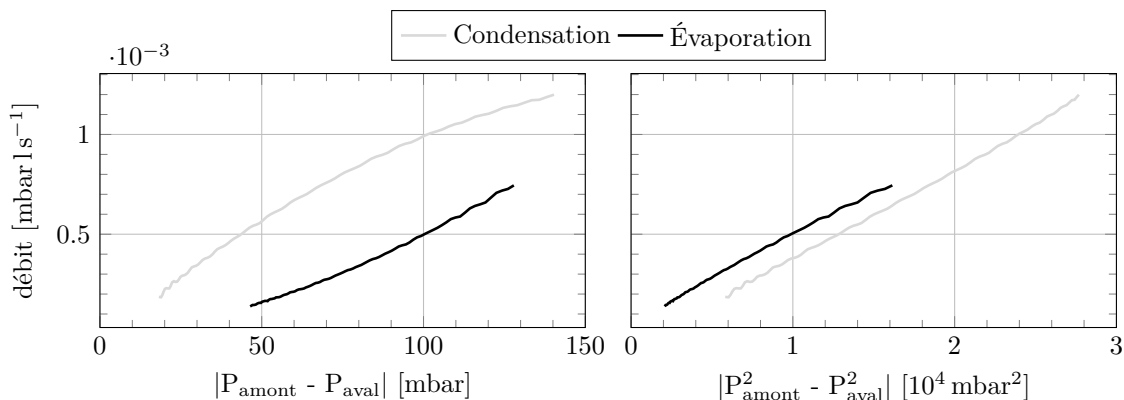


FIGURE 4.4 – Débit à travers la micro-vanne selon la pression à son amont pendant une condensation et une évaporation. À la condensation la pression côté bain est stable à 170 mbar, à l'évaporation elle est nulle. D'après la figure 4.7a.

tension continue entre 1.5 et 10 V. Pour une différence de pression d'un bar entre les deux côtés de la microvanne, les spécifications donnent des débits de 6×10^{-4} à $6 \times 10^4 \text{ cm}^3 \text{ TPN min}^{-1}$. On peut donc atteindre des débits beaucoup plus faibles qu'avec le débitmètre massique. Par contre, contrairement au débitmètre régulateur Brooks, on ne mesure pas le débit, et on ne peut donc le réguler. Nous opérons à une tension fixée, le débit dépendant alors des pressions amont et aval.

Calibration du débit Dans la plupart des cas, nous avons travaillé à une tension de 2.5 V. Pour cette valeur j'ai étudié la dépendance en pression du débit en mesurant, pour une pression amont fixée au remplissage ($P_b = 170 \text{ mbar}$) ou une pression aval fixée à la vidange ($P_b = 0 \text{ mbar}$), l'évolution temporelle $P_c(t)$ de la pression du gaz dans la cellule en l'absence de membrane. La figure 4.4 donne la dépendance du débit, déduit de la variation de la pression $\dot{P}_c(t)$ et du volume total côté cellule de la microvanne (mesuré par détente à partir d'un volume référence), en fonction des pressions amont et aval. Le gaz étant compressible, on s'attend à avoir un débit, en régime visqueux, proportionnel à la différence des carrés des pressions amont et aval. Les mesures montrent que ce n'est qu'approximativement le cas. De façon surprenante, il y a une différence entre les deux directions d'écoulement. La pente est la même pour le remplissage et la vidange, mais il y a un décalage entre les deux courbes, le débit s'extrapolant à zéro pour une différence non nulle des carrés des pressions à la condensation. Nous n'avons pas d'interprétation pour ce comportement. Il est cependant précisément reproductible à condition de ne pas modifier l'ouverture de la microvanne entre deux mesures. Comme on le verra dans le §4.4.3, cette reproductibilité nous permettra de mesurer la masse de liquide condensé dans la membrane. Pour bénéficier pleinement de cette reproductibilité, j'ai ajouté une troisième vanne pneumatique au montage (V_3 sur la figure 4.3) qui permet de remplir ou vider rapidement la cellule sans toucher à la microvanne. On peut alors travailler avec une ouverture identique au cours d'isothermes successives.

Comme dans le premier montage, la température de la salle doit être supérieure à celle du bain

thermostaté et de la cellule. Mais, en outre, elle doit être régulée. En effet, en l'absence de membrane, la pression côté cellule, à nombre de moles fixé, dépend, non seulement de la température (régulée) de la cellule, mais aussi de celle des autres éléments du circuit (capillaires, connecteurs *VCR*, jauge de pression, etc.), à la température de la salle et dont le volume total (8 cm^3) est grand devant celui de la cellule (0.45 cm^3). Pour avoir une stabilité de la pression équivalente à celle du premier montage ($\pm 150\text{ }\mu\text{bar}$, fixés par la qualité de régulation du bain), il faut alors réguler la salle à mieux que $\pm 0.3\text{ }^\circ\text{C}$. En présence de membrane, et le long des paliers de condensation et d'évaporation, la pression est fixée et l'oscillation thermique est convertie en oscillation de la masse de liquide condensé dans la membrane. Le volume mort total étant de l'ordre de 10 cm^3 , une oscillation de $\pm 0.3\text{ }^\circ\text{C}$ (0.1 % de la température ambiante) se traduit par un flux de masse d'environ 10^{-2} cm^3 de gaz à la pression de vapeur saturante, ce qui représente environ 1% de la masse totale condensable dans la membrane. Bien que cette fluctuation soit faible, nous avons choisi de la limiter encore en coffrant l'essentiel des volumes morts par du styrofoam. Dans la section suivante, nous décrivons en détail les régulations de la salle et de la cellule.

4.4.1 Régulation des températures

Température de la salle

La température de la salle est contrôlée par un climatiseur placé au plafond, comprenant un groupe froid et un chauffage. Ce climatiseur fonctionne en mode "tout ou rien". Un régulateur *Eliwell DR4000*, couplé à une thermistance située à 1 m du ventilateur, déclenche le groupe froid lorsque la température mesurée est supérieure au point de fonctionnement choisi, et le coupe en dessous d'une consigne basse. Le chauffage peut être piloté de façon analogue, avec des consignes indépendantes. Dans la plupart des expériences, nous avons fonctionné uniquement en mode froid, avec des consignes haute et basse respectivement de $22\text{ }^\circ\text{C}$ et $21.5\text{ }^\circ\text{C}$. La stabilité de la température au niveau du montage (T_{salle}) est mesurée par une résistance de platine *Pt100* placée au niveau de la cellule et en dehors du coffrage. Cette résistance est lue en 4 fils par une centrale d'acquisition *Agilent 34970A*.

La figure 4.6 montre la stabilité de T_{salle} sur 4 h. La température mesurée oscille entre les consignes haute et basse avec une amplitude de $\pm 0.25\text{ }^\circ\text{C}$ et une période qui dépend des échanges thermiques avec l'extérieur (environ 25 min en été, comme sur la figure, et plutôt une dizaine de minutes en hiver). Cette bonne stabilité est obtenue sur des semaines, ce qui nous permet de réaliser des isothermes dans des conditions bien contrôlées.

Température de la cellule

La température de la cellule est contrôlée précisément par un dispositif comprenant une source froide et un thermomètre dont la valeur est régulée par un chauffage alimenté par une boucle PID. La source

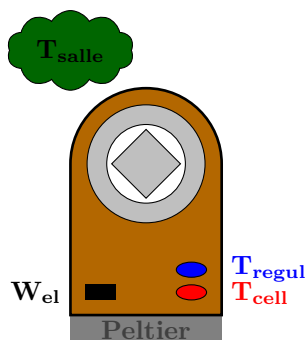


FIGURE 4.5 – Schéma de la cellule et des éléments permettant la régulation de sa température.

froide est un module Peltier (*ThermaTEC HT6*), pris en sandwich entre la base de la pince en cuivre tenant la cellule et un radiateur, et alimenté par un courant constant de 0.2 A produit par un générateur *Sodilec SDE92*. Deux thermomètres (des résistances de platine *Pt100*) et le chauffage (une résistance 1000 Ω et de puissance maximale 0.5 W) sont collés sur des plaquettes de cuivre vissées sur la pince (figure 4.5). Les températures T_{cell} et T_{regul} sont lus par un module de mesure *MMR3* et une boucle de régulation PID asservit T_{regul} en modulant une puissance de chauffage W_{el} limitée à 400 mW. T_{cell} permet de vérifier les performances de la régulation de température.

En principe, nous pourrions travailler à n'importe quelle température de cellule, pourvu de respecter la condition $T_{\text{cell}} < T_{\text{bain}} < T_{\text{salle}}$, qui permet de condenser dans la cellule en gardant l'hexane dans les capillaires à l'état gazeux. Cependant, pour conserver un débit appréciable jusqu'à la fin de la condensation, il faut que la pression du bain soit une vingtaine de mbar au-dessus de la pression de vapeur saturante dans la cellule. Ceci correspond à un écart d'environ 2 °C entre la cellule et le bain, et donc un écart légèrement supérieur entre la cellule et la salle. Or, par simplicité du montage, nous avons choisi de ne pas isoler la cellule de l'air ambiant par un vide d'isolement. De ce fait, la convection de l'air crée un flux de chaleur vers la cellule. Ce flux fluctue avec la température de la salle, mais tant que celle-ci varie peu, ces fluctuations sont compensées par la régulation de la cellule. Il peut cependant avoir un impact sur l'homogénéité thermique de la cellule. Nous l'avons donc limité en coffrant la cellule par du styrofoam, excepté au niveau des fenêtres pour permettre l'accès optique.

La figure 4.6 illustre les performances thermiques de ce dispositif, pour la cellule à 19 °C et le bain à 21 °C. Les consignes haute et basse pour la climatisation sont choisies telles que l'on ait $T_{\text{bain}} < T_{\text{salle}}$ à tout instant, tout en limitant le flux convectif au niveau des fenêtres. Les oscillations de température de la salle sont parfaitement compensées par la puissance de chauffage¹. La cellule peut alors être maintenue à 19 °C à mieux que ± 3 mK sur des durées arbitrairement longues. À la coexistence liquide-gaz, ceci correspondrait à une fluctuation de pression de 20 μbar , environ 200 fois plus faible que l'écart entre la pression de condensation dans des pores de 40 nm de diamètre et la pression de vapeur saturante. Son

1. La pente $\partial W_{\text{el}} / \partial T_{\text{salle}} \sim 100 \text{ mW K}^{-1}$ est une mesure de l'échange convectif entre la salle et la cellule.

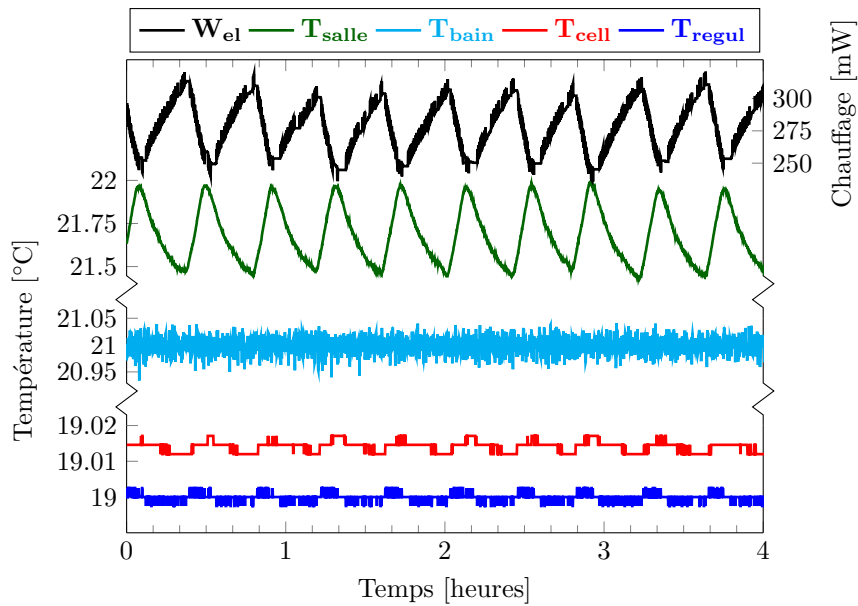


FIGURE 4.6 – Régulation thermique du dispositif sur quatre heures. Le bain est régulé à 21 °C et la cellule à 19 °C. Les oscillations de températures de la salle sont compensées par le chauffage de la cellule. La température de la cellule est stable à ± 3 mK (la différence de température entre les deux thermomètres reflète sans doute une erreur d'étalonnage).

effet sur les isothermes est donc négligeable.

4.4.2 Mesure des isothermes

Nous avons vu au §4.4 que le débit à travers la microvanne était reproductible, pour une ouverture fixe, et des pressions amont et aval données. Ceci nous a permis de mesurer les isothermes par volumétrie continue [91], en comparant le remplissage de la cellule avec et sans membrane. Dans chaque cas, le protocole adopté, décrit sur la table 4.2, est le même. Il se divise en 3 étapes :

- En premier, la cellule est pompée pendant un temps τ_1 , assez long pour que les pressions des deux jauges atteignent leur valeur plancher. Ce processus prend environ 5 h juste après la fermeture de la cellule et avant la première isotherme, puis environ deux heures entre les isothermes suivantes.
- La cellule est ensuite remplie à partir du bain à une pression fixe du bain P_b , jusqu'à atteindre une pression P_{max} intermédiaire entre la pression de condensation de la membrane et la pression de vapeur saturante de la cellule. À partir de cet instant, on continue à remplir la cellule pendant une durée fixée ($\tau_2 = 5$ h). Cette procédure permet de bien atteindre le palier de pression du liquide massif, indépendamment de la présence ou non d'une membrane dans la cellule.
- La dernière étape est l'évaporation. La cellule est pompée à travers la microvanne jusqu'à atteindre une valeur P_{min} suffisamment faible pour sortir largement de la boucle d'hystérésis. On ouvre alors le bypass (sans modifier l'ouverture de la microvanne) pour finir de vider la cellule et revenir à la première étape.

Étape	État vannes			Passage à l'étape suivante	Remarques
	V_1	V_2	V_3		
1	1	0	1	$t > \tau_1$	Dégazage cellule
2	1	0	1	$P_c > P_{max}$ $t > \tau_2$	Condensation ($P_b=170$ mbar)
3	1	0	0	$P_c < P_{min}$	Évaporation ($P_b=0$ mbar)

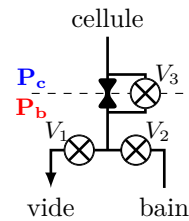


TABLE 4.2 – Liste des étapes du protocole de mesure d'isothermes.

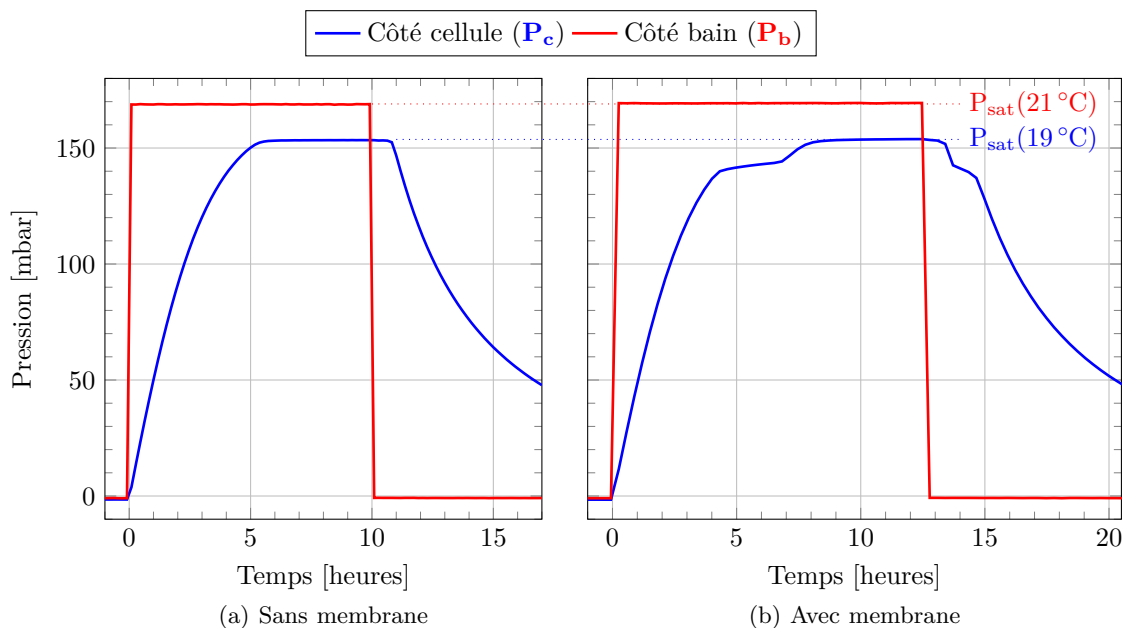


FIGURE 4.7 – Évolution de la pression au cours du temps côté cellule et côté bain, lors d'un remplissage et d'une vidange de la cellule, respectivement sans (a) et avec membrane (b).

La figure 4.7 compare l'évolution de la pression lorsqu'on suit ce protocole (avec $\tau_1 = 2$ h, $P_{max} = 152$ mbar, $\tau_2 = 5$ h, $P_{min} = 50$ mbar) en l'absence de membrane dans la cellule (fig. 4.7a), et avec une membrane dont les pores ont un diamètre nominal de 40 nm (fig. 4.7b). À l'approche du palier massif à la condensation, la pression varie moins vite lorsque la membrane est présente. Ce quasi-plateau, observé de $t \sim 4$ h à 7 h, est la signature de la condensation dans la membrane. Il correspond au fait qu'une partie du flux de matière soit utilisé pour remplir la membrane de liquide, et se traduit par une plus grande durée nécessaire pour atteindre le palier massif. De même, à la vidange, un ralentissement de l'évolution temporelle de la pression indique l'évaporation dans la membrane, qui se produit à une pression plus basse qu'à la condensation. Le quasi-palier dure moins longtemps qu'à la condensation parce que, pour une même pression de la cellule, le débit est plus élevé à la vidange qu'à la condensation (l'écart entre les pressions amont et aval est plus important, fig. 4.4). En première approximation, la durée de ces paliers mesure la quantité de liquide condensé dans la membrane. Plus quantitativement, nous allons montrer qu'on peut déduire de la comparaison des figures 4.7a et 4.7b les isothermes de condensation et d'évaporation dans la membrane.

4.4.3 Extraction de la masse condensée

Le volume côté cellule (fig. 4.3) contient n_c moles, réparties entre la matière confinée dans la membrane d'alumine (n_{AAO} moles), et le gaz à la pression \mathbf{P}_c ($n_c - n_{AAO}$ moles). On obtient alors la masse condensée dans la membrane en intégrant sur le temps le débit total à travers la microvanne, puis en soustrayant la masse de gaz. Le débit molaire \dot{n}_c varie au cours de l'expérience car il est égal au débit $\dot{n}_{\mu V}$ à travers la microvanne, qui dépend des pressions \mathbf{P}_b côté bain et \mathbf{P}_c côté cellule. Pour calibrer cette dépendance, nous effectuons après l'expérience sur la membrane une mesure de la condensation et de la vidange de la cellule sans membrane. L'utilisation du bypass permet de ne pas modifier l'ouverture de la microvanne entre ces deux expériences, ce qui garantit la reproductibilité du débit, pour des pressions \mathbf{P}_b et \mathbf{P}_c fixées. Pour une pression \mathbf{P}_b côté bain donnée, $\dot{n}_{\mu V}(\mathbf{P}_c, \mathbf{P}_b)$ est déterminée en utilisant la loi des gaz parfaits et l'évolution temporelle de la pression pour la cellule vide,

$$\dot{n}_{\mu V}(\mathbf{P}_c, \mathbf{P}_b) = \left. \frac{\dot{\mathbf{P}}_c V}{RT} \right|_{sans}$$

où R est la constante des gaz parfaits, $T = \mathbf{T}_{salle}$, $V = 8.45 \text{ cm}^3$ est le volume total côté cellule² et $|_{sans}$ désigne l'absence de membrane dans la cellule. En présence de membrane, il faut tenir compte de la variation du contenu de la membrane $\dot{n}_{AAO}(\mathbf{P}_c, \mathbf{P}_b)$. On a dans ce cas, en supposant le volume de la membrane négligeable devant le volume total côté cellule (l'erreur est de l'ordre de 1/1000),

$$\dot{n}_{\mu V}(\mathbf{P}_c, \mathbf{P}_b) = \left. \frac{\dot{\mathbf{P}}_c V}{RT} \right|_{avec} + \dot{n}_{AAO}(\mathbf{P}_c, \mathbf{P}_b)$$

où $|_{avec}$ désigne la présence d'une membrane dans la cellule. En soustrayant les deux équations on obtient le débit vers la membrane à une pression \mathbf{P}_c :

$$\dot{n}_{AAO}(\mathbf{P}_c, \mathbf{P}_b) = \frac{V}{RT} \left[\dot{\mathbf{P}}_c(\mathbf{P}_c, \mathbf{P}_b)|_{sans} - \dot{\mathbf{P}}_c(\mathbf{P}_c, \mathbf{P}_b)|_{avec} \right]. \quad (4.1)$$

où, dans le premier membre, la dérivée \dot{n}_{AAO} est prise par rapport au temps de l'expérience avec membrane (i.e. sur la figure 4.7b), tandis que, dans le second membre, $\dot{\mathbf{P}}_c$ est évaluée, pour chaque expérience à la même pression \mathbf{P}_c , respectivement par rapport aux figures 4.7a et 4.7b selon que l'on ait ou pas de membrane dans la cellule. La pression côté bain \mathbf{P}_b est fixée à une valeur haute lors d'une montée en pression et une valeur basse, $\mathbf{P}_b = 0 \text{ mbar}$, à l'évaporation. Pour la plupart des expériences, nous réglons le bain à 21 °C, d'où $\mathbf{P}_b = 170 \text{ mbar}$ à la condensation.

La figure 4.8 donne la quantité " $\dot{\mathbf{P}}_c(\mathbf{P}_c, \mathbf{P}_b)$ ", avec et sans membrane, déduite des figures 4.7a et 4.7b. Les deux courbes forment des boucles évoluant dans le sens horaire, les montées (respectivement

2. L'erreur sur la quantité de matière provenant de l'écart en température entre les volumes à l'intérieur (0.45 cm^3) et à l'extérieur de la cellule (8 cm^3) est négligeable pour nos mesures à température ambiante ($< 1/1000$).

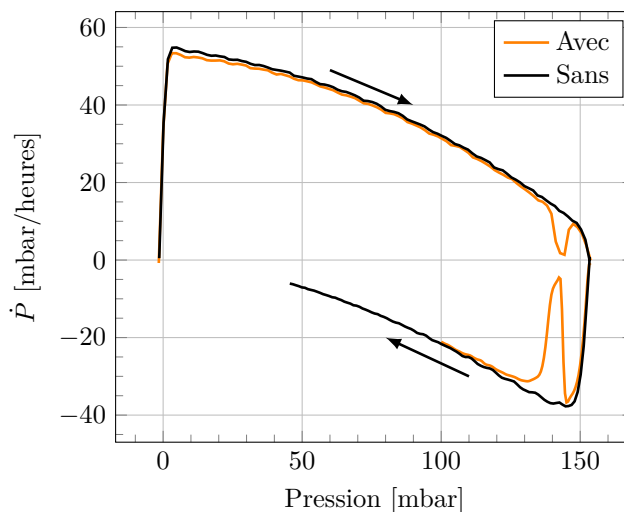


FIGURE 4.8 – Boucles ($\mathbf{P}_c(t), \dot{\mathbf{P}}_c(t)$) avec et sans membrane issues des isothermes des figures 4.7a et 4.7b. Les paliers de condensation et d'évaporation du liquide dans la membrane correspondent aux deux chutes de la dérivée de la pression vers 140 mbar.

descentes) en pression correspondant aux $\dot{\mathbf{P}}_c$ positifs (resp. négatifs). La pression varie rapidement en début de condensation (resp. d'évaporation) puis plus lentement au fur et à mesure que l'on avance dans la condensation (resp. l'évaporation). Les deux courbes sont quasiment superposées sauf lors de la condensation et de l'évaporation du liquide dans la membrane. Lors d'une montée en pression, la différence entre les deux courbes est positive car l'hexane condense dans la membrane. Lors d'une baisse de la pression, la différence est négative car l'hexane s'évapore.

À partir de ces courbes et de l'équation (4.1), on déduit la quantité condensée en intégrant, sur le temps t (celui de l'expérience avec la membrane, fig. 4.7b), la différence des dérivées de la pression à $\mathbf{P}_c(t)$. On a ainsi

$$n_{AAO}(\mathbf{P}_c) = \frac{V}{RT} \int_0^{t(\mathbf{P}_c)} \left[\dot{\mathbf{P}}_c(\mathbf{P}_c, \mathbf{P}_b)|_{avec} - \dot{\mathbf{P}}_c(\mathbf{P}_c, \mathbf{P}_b)|_{sans} \right] dt \quad (4.2)$$

Dans cette équation, la valeur absolue de $n_{AAO}(\mathbf{P}_c)$ dépend du volume mort V côté cellule. Notons que l'on n'est pas sensible à une erreur sur ce volume si on s'intéresse uniquement à la fraction de liquide condensé dans la membrane.

La figure 4.9 est l'isotherme finale, obtenue avec cette méthode, pour une membrane dont les pores font 40 nm de diamètre. Les branches de condensation et d'évaporation correspondent à l'évolution rapide de la fraction de liquide condensé vers 90 % de la pression de vapeur saturante, elles font la même hauteur et sont décalée l'une par rapport à l'autre. À la pression de vapeur saturante, la fraction de liquide augmente à nouveau car du liquide massif condense dans la cellule.

Cette méthode de mesure d'isotherme, volumétrique, se base sur la calibration du débit à travers la microvanne. Notre premier montage, celui de contrôle de la pression (fig. 4.2) n'utilise pas la microvanne.

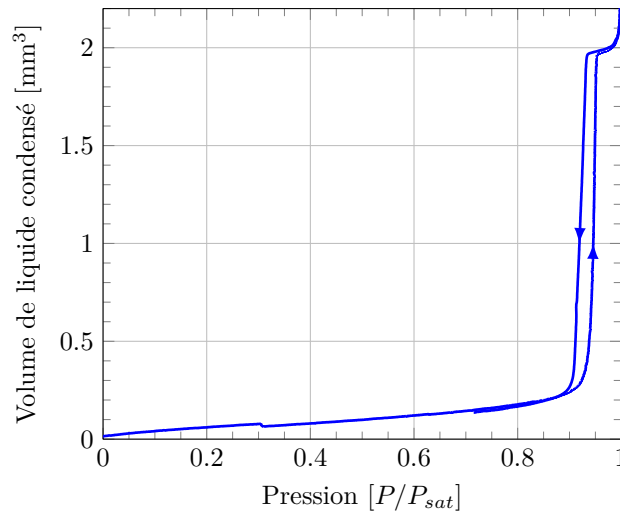


FIGURE 4.9 – Isotherme mesurée dans la membrane **292d**. Le volume de liquide condensé en fonction de la pression du gaz est extraite des figures 4.7a et 4.7b avec l'équation (4.2). La saut à $P \sim 30\%P_{sat}$ est un crash de la régulation en température de la cellule.

Nous avons alors mis en place un montage interférométrique pour extraire la masse de liquide condensé. Dans le paragraphe suivant je décrirai ce montage optique, et les autres, que j'ai construit pendant ma thèse.

4.5 Montages optiques

Les membranes d'alumine sont transparentes dans le visible. Cette propriété a été utilisée par Casanova et coll. [22] pour extraire la masse de liquide condensé par interférométrie. Je me suis basé sur leur travail pour construire mon propre montage interférométrique. Les mesures réalisées avec ce montage ont révélé que les membranes s'opacifient lorsque le liquide y condense ou s'en évapore, un résultat non reporté précédemment dans la littérature. Dans cette partie, je décris les différents montages que j'ai réalisés afin de comprendre l'origine de ce phénomène, et d'en tirer parti pour étudier la condensation capillaire. Les résultats de ces mesures optiques sont présentés au chapitre 6.

4.5.1 Atténuation d'un faisceau laser

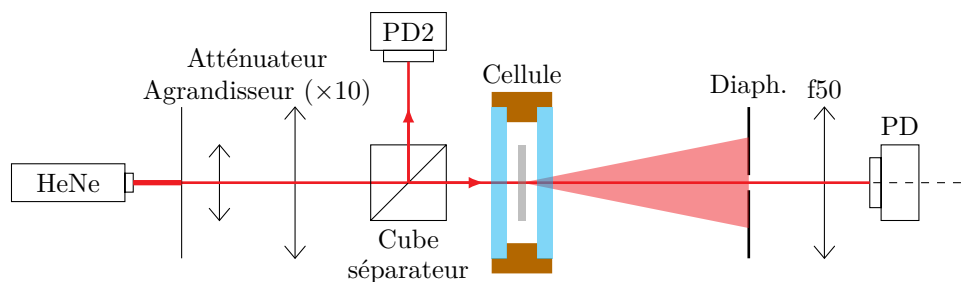


FIGURE 4.10 – Mesure de la transmission de la membrane.

Pour quantifier l'opacification de la membrane au cours de la condensation ou de l'évaporation, nous mesurons l'atténuation d'un faisceau laser transmis à travers la membrane, comme illustré sur la figure 4.10.

La membrane est éclairée par un laser He-Ne *Edmund 1135P* polarisé verticalement et de puissance 10 mW. Le faisceau est élargi 10 fois par un agrandisseur, ce qui réduit sa divergence à environ 100 μ rad, et lui donne un diamètre d'environ 5 mm à son entrée dans la cellule. Le laser illumine la partie centrale de la membrane en incidence normale (donc parallèlement aux pores). Nous verrons au chapitre 6 que les membranes diffusent fortement la lumière vers l'avant. J'ai donc placé un diaphragme d'ouverture 5 mm à 1.3 m de la cellule pour limiter la contribution de la lumière diffusée aux angles supérieurs à 5 mrad. L'intensité lumineuse est ensuite mesurée en focalisant le faisceau sur une photodiode (*Thorlabs S120C*) avec une lentille de focale 5 cm. L'intensité obtenue est divisée par celle du laser incident, mesurée grâce à un cube séparateur et une seconde photodiode, ce qui permet de s'affranchir d'une éventuelle dérive de l'intensité du laser. Enfin, un atténuateur est placé à la sortie du laser pour diminuer l'intensité incidente et s'assurer que le laser ne chauffe pas la membrane, ce qui fausserait les isothermes.

4.5.2 Imagerie en transmission

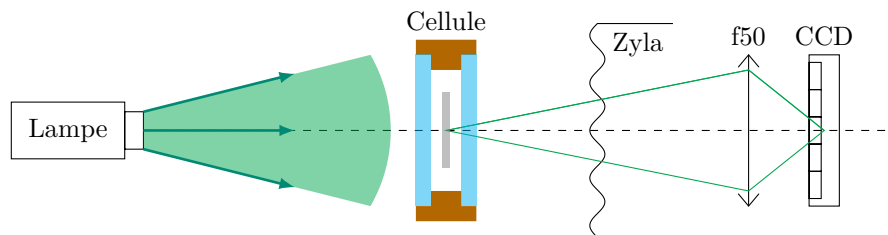


FIGURE 4.11 – Imagerie en transmission de la membrane.

Le montage de la figure 4.10 donne l'intensité transmise, moyennée sur la largeur du faisceau laser au niveau de la membrane. Le montage d'imagerie en transmission de la figure 4.11 permet de sonder si celle-ci est hétérogène ou non à l'échelle de la membrane.

Le laser est remplacé par un faisceau de lumière incohérente (*Thorlabs M530L3*, 530 nm) réglé pour que la cellule soit éclairée de façon homogène. La membrane est imagée en transmission par une caméra *Andor Zyla* munie d'un objectif d'appareil photo (*Sigma 50 mm f/2.8 EX DG Macro*) à focale fixe de 5 cm. Cette caméra est placée au plus près de la cellule pour avoir une résolution maximale. Généralement l'objectif est à 5 cm de la membrane pour un grandissement "1 : 1", un pixel de l'image correspond alors à 6.5 μ m.

Le capteur CCD de la *Zyla* est linéaire. La réponse des pixels est, comme pour la photodiode, proportionnelle à l'intensité du faisceau incident. Par contre, contrairement au premier montage, ici on ne peut pas mesurer quantitativement la transmission. En effet d'une part le faisceau de lumière incidente

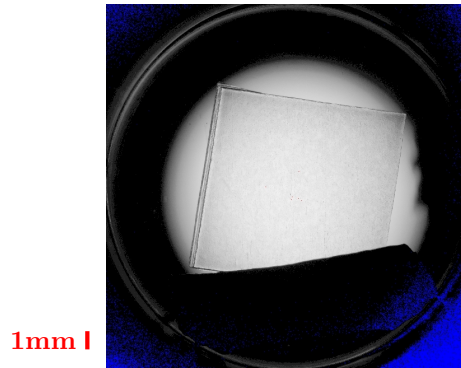


FIGURE 4.12 – Image en transmission de la membrane **292d** vide, mesurée avec le montage de la figure 4.11.

n'est pas collimaté, il n'éclaire pas la membrane seulement en incidence normale. D'autre part l'intensité mesurée en un pixel ne vient pas uniquement du signal transmis par la membrane mais aussi de celui diffusé. Cet effet est marqué car on travaille avec le diaphragme de l'objectif ouvert pour avoir une bonne luminosité.

La figure 4.12 est un exemple d'image obtenue avec ce montage. La membrane, ici vide, est dans la cellule dont on reconnaît le contour circulaire. Le bas de la membrane est caché par une feuille d'argent qui la pince. Cette feuille sert à faciliter la manipulation de la membrane et permet son maintien au centre de la cellule.

4.5.3 Diffusion

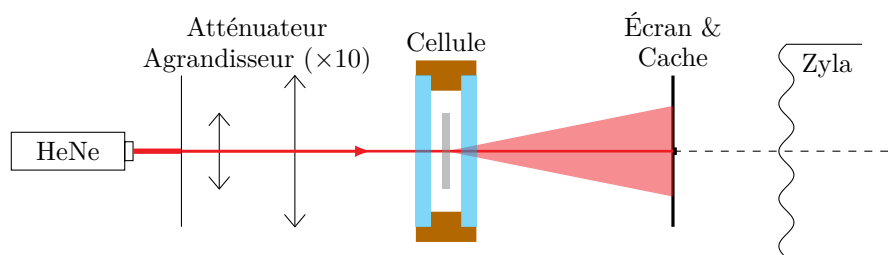


FIGURE 4.13 – Mesure du profil angulaire de l'intensité diffusée par la membrane.

J'ai également mis en place le montage présenté sur la figure 4.13 permettant de mesurer la dépendance angulaire de lumière diffusée par la membrane. L'objectif est d'évaluer la taille des structures diffusantes et donc de sonder la répartition du liquide condensé dans la membrane lors des isothermes.

La membrane est éclairée par un laser dans les mêmes conditions que celles de la figure 4.10. Un papier calque est positionné à 20 cm de la membrane pour capter la lumière diffusée. Il va ensuite la réémettre dans toutes les directions de façon supposée isotrope. La caméra *Zyla*, placée 45 cm plus loin, filme le calque et donc la lumière réémise. La figure 4.14 est un exemple de spectre de diffusion obtenu avec ce montage. Le cache au centre coupe le faisceau transmis le long de l'axe optique, intense par rapport à

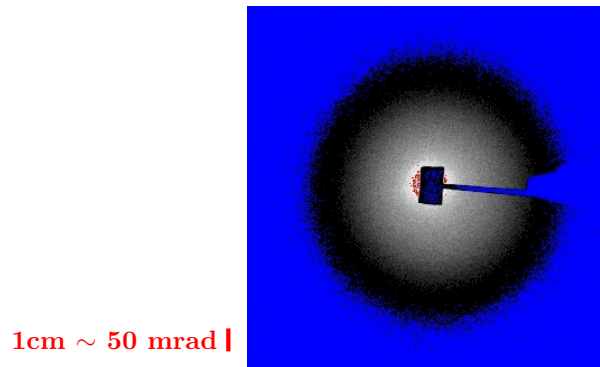


FIGURE 4.14 – Spectre de diffusion de la membrane **294a** vide, mesuré avec le montage de la figure 4.13. Le cache au centre coupe l'intensité transmise par la membrane, il est maintenu par un cure-dent.

celui diffusé, pour ne pas saturer la caméra.

Dans cette configuration, il est possible de mesurer la diffusion de la membrane pour des angles allant jusqu'à 500 mrad. Ce ne serait pas le cas sans le calque puisque l'on serait alors limité par l'ouverture du diaphragme de l'objectif. Pour atteindre les mêmes angles il faudrait alors mettre la caméra (focalisée à l'infini et diaphragme grand ouvert) à moins de 1.5 cm de la membrane, ce qui est difficile car l'épaisseur de la cellule et de son coffrage nous gênent pour rapprocher l'objectif suffisamment près. Pour la même raison, nous n'avons placé de lentille convergente après la cellule (afin de projeter le plan de Fourier sur le calque).

Le montage pose cependant plusieurs problèmes. D'une part nous avons une résolution angulaire imparfaite. En effet le faisceau a une largeur non négligeable au niveau de la membrane (environ ± 2.5 mm), d'où une incertitude de ± 10 mrad sur les angles mesurés sur le calque. D'autre part on peut craindre la diffusion multiple de la lumière dans le calque, provoquant un lissage de la figure de diffusion. Nous avons vérifié ce point en déplaçant le cache avant et après le calque. Le faisceau transmis par la membrane, intense, traverse le calque uniquement dans le second cas. Dans les deux situations, l'intensité diffusée, mesurée par la caméra, a le même profil angulaire. La contribution de cette diffusion multiple (provenant ici du faisceau transmis) est donc négligeable devant la lumière diffusée par la membrane et ce n'est certainement pas le cas, non plus, pour l'intensité diffusée dans la membrane.

4.5.4 Interférométrie

Le montage interférométrique présenté sur la figure 4.15 nous permet de mesurer la quantité de liquide condensé dans la membrane. Il tire parti des réflexions du faisceau laser sur les deux vitres de la cellule, celles-ci n'étant pas traitées anti-reflet.

La cellule est éclairée d'un côté par la lampe verte, utilisée précédemment par le montage d'imagerie en transmission (fig. 4.11), et de l'autre par le laser, élargi et atténué. La caméra *Zyla* filme en même temps, à l'aide d'un cube séparateur, la membrane par imagerie en transmission et la composante du laser

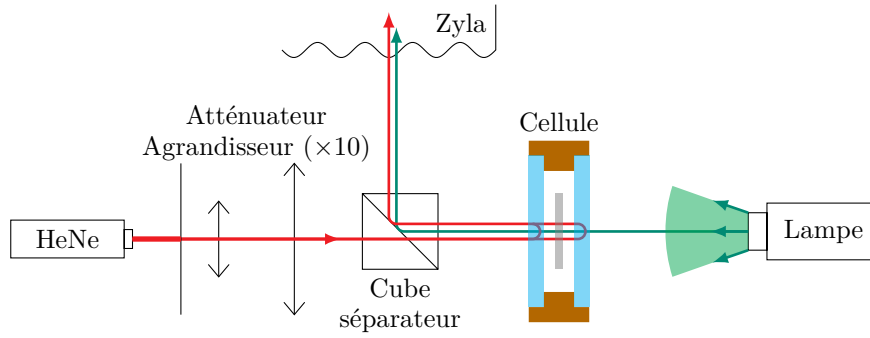
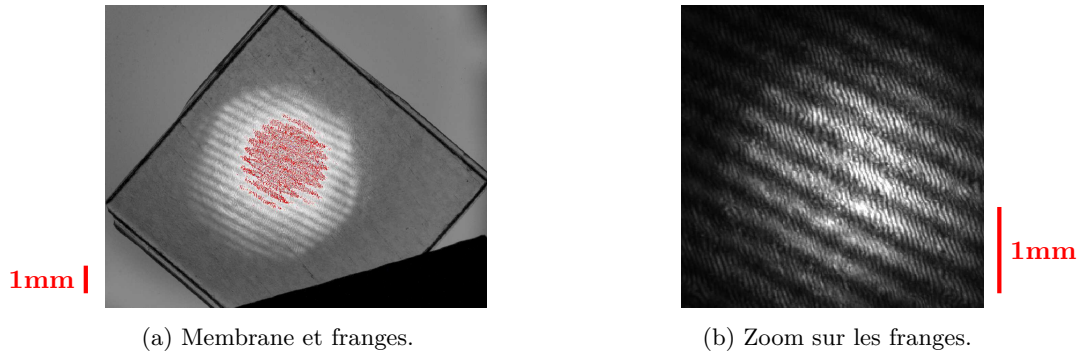


FIGURE 4.15 – Mesure de la fraction de liquide condensé par interférométrie laser.



(a) Membrane et franges.

(b) Zoom sur les franges.

FIGURE 4.16 – Image de la membrane **292d** vide, obtenue avec le montage interférométrique de la figure 4.15.

réfléchi sur la cellule. Ce signal réfléchi intègre deux contributions, la réflexion du laser sur la première vitre, avant la membrane, et celle sur la seconde vitre, après la membrane.

La figure 4.16a est une image de la membrane **292d** obtenue avec ce montage interférométrique. On observe l'image en transmission de la membrane (déjà observée avec le montage 4.11 sur la figure 4.12), superposée avec des franges au centre de la membrane. Le zoom sur la figure 4.16b montre que l'on a deux jeux de franges, et non un seul comme on l'attendrait d'une interférence en coin d'air entre les deux vitres de saphir. Il s'avère que l'une des deux vitres présente un défaut de parallélisme, mis en évidence sur la figure 4.17, à l'origine des franges larges. Comme nous le verrons en détail au chapitre 6, seules les franges étroites se déplacent lors d'une isotherme, les franges larges restant fixes.

Le déplacement du jeu de franges étroit correspond à l'interférence du faisceau laser réfléchi sur les deux vitres de saphir, il indique le remplissage ou la vidange des pores dans la membrane. La différence de marche δ entre les deux chemins optiques s'écrit

$$\delta(\mathbf{P}_c) = \frac{2}{\lambda_0} [(e_{cell} - e_{AAO})n_{Hex,g}(\mathbf{P}_c) + e_{AAO} n_{AAO}(\mathbf{P}_c)], \quad (4.3)$$

où e_{AAO} et $n_{AAO}(\mathbf{P}_c)$ sont l'épaisseur et l'indice optique effectif de la membrane, $e_{cell} = 1.5$ mm est l'épaisseur de la cellule et $n_{Hex,g}(\mathbf{P}_c)$ est l'indice optique de l'hexane gaz à une pression \mathbf{P}_c . Le premier terme de (4.3) est la contribution du gaz dans la cellule. Ce terme dépend de la pression car la densité

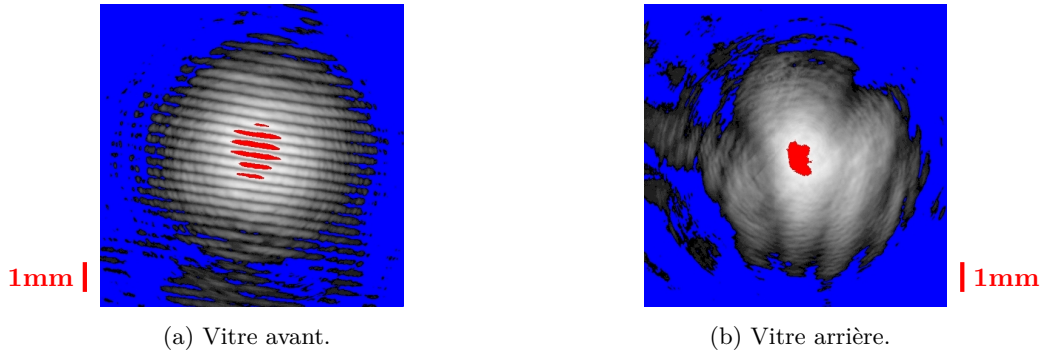


FIGURE 4.17 – Images des vitres de saphir seules avec le montage de la figure 4.15. Le jeu de franges larges sur (a) est identique à celui observé sur la figure 4.16a. Il correspond à un défaut de parallélisme des deux faces de la vitre de saphir avant, et donc à une interférence en coin d’air entre celles-ci.

du gaz, et donc son indice optique, varient selon celle-ci. Le second terme est la contribution du liquide condensé dans la membrane. Il dépend aussi de la pression car une membrane pleine de liquide a un indice optique plus élevé que lorsqu’elle est vide.

En supposant que la condensation capillaire se déroule sur une gamme de pression peu étalée, on peut négliger la variation de l’indice optique du gaz. Cette approximation est valable dans notre situation car la condensation capillaire est très brutale dans les membranes d’alumine poreuse (fig. 4.9). Il faudrait que celle-ci s’étale sur plus de $10\%P_{sat}$ pour que la compression du gaz dans la cellule devienne conséquente. Ainsi, le premier terme de (4.3) est constant et la différence de marche se simplifie en

$$\delta(\mathbf{P}_c) = \frac{2e_{AAO}}{\lambda_0} n_{AAO}(\mathbf{P}_c). \quad (4.4)$$

Ici, le déphasage dépend linéairement de l’indice optique effectif de la membrane. Or, l’indice optique dépend de la quantité de liquide condensé dans la membrane. En mesurant le déphasage du jeu de franges étroites lors d’une isotherme, avec le montage de la figure 4.15, on accède donc à l’information sur la fraction de liquide. Il faut cependant relier l’indice optique à cette fraction de liquide avec une théorie de milieu effectif, intégrant les contributions de l’alumine, du gaz et du liquide présents dans la membrane.

Le cas le plus simple est celui d’une approximation d’indice moyen. La contribution de chaque élément est alors proportionnelle au volume qu’il occupe dans la membrane. Si cette dernière a une porosité \mathcal{P} et est remplie d’une fraction de liquide $\Phi(\mathbf{P}_c)$ à la pression \mathbf{P}_c , on a

$$n_{AAO} = (1 - \mathcal{P})n_{Al} + \mathcal{P}\Phi(\mathbf{P}_c)n_{Hex,l} + \mathcal{P}(1 - \Phi(\mathbf{P}_c))n_{Hex,g} \quad (4.5)$$

où $n_{Al} = 1.7659$ est l’indice de l’alumine et $n_{Hex,l} = 1.3758$ celui de l’hexane liquide pris à saturation (table 4.1). En négligeant la compressibilité du gaz (on pose $n_{Hex,g} \equiv 1$), (4.4) et (4.5) donnent

$$\delta(\mathbf{P}_c) = \frac{2e_{AAO}}{\lambda_0} (n_{Hex,l} - 1) \mathcal{P} \Phi(\mathbf{P}_c). \quad (4.6)$$

Dans une approximation d'indice moyen, la différence de marche $\delta(\mathbf{P}_c)$ est proportionnelle à la fraction de liquide condensée $\Phi(\mathbf{P}_c)$ dans la membrane.

Toutefois, au chapitre 6, nous utiliserons plutôt l'approximation de Bruggeman [70], plus précise : c'est ainsi que Casanova et coll. [22, 25] extraient la quantité de liquide condensé dans leurs membranes d'alumine (comme par exemple sur la figure 2.5). Selon cette approximation, l'indice effectif n_{AAO} de la membrane est solution de l'équation

$$0 = (1 - \mathcal{P}) \frac{n_{Al}^2 - n_{AAO}^2}{n_{Al}^2 + 2n_{AAO}^2} + \mathcal{P}\Phi \frac{n_{Hex,l}^2 - n_{AAO}^2}{n_{Hex,l}^2 + 2n_{AAO}^2} + \mathcal{P}(1 - \Phi) \frac{n_{Hex,g}^2 - n_{AAO}^2}{n_{Hex,g}^2 + 2n_{AAO}^2}. \quad (4.7)$$

Chapitre 5

Simulations numériques d'isothermes

Dans ce chapitre, je décris, après la synthèse des membranes, et le dispositif expérimental, le troisième outil que j'ai largement utilisé dans mon travail. Il s'agit de simulations numériques des processus de condensation et d'évaporation dans les pores. J'ai principalement mis en place cet outil pour quantifier l'influence des rugosités sur la forme des isothermes dans les pores droits. Mais, comme on le verra dans les chapitres suivants, il m'a également été très utile pour analyser mes résultats expérimentaux, que ce soit dans les pores droits ou dans les bouteilles d'encre.

5.1 Description du pore rugueux

Le modèle simulé est celui d'un pore cylindrique en contact avec un réservoir de vapeur à une pression P comprise entre 0 et la pression de vapeur saturante. Le pore est divisé en N segments de même longueur et agencés les uns au-dessus des autres selon leur position $0 \leq i < N$. Ces segments peuvent être dans un état e_i vide ($e_i = 0$ pour du gaz dans le segment) ou plein ($e_i = 1$ pour du liquide dans le segment). On simule la présence de rugosités en tirant chaque diamètre d_i selon une loi aléatoire (sans corrélations entre les différents segments). Dans ce chapitre, nous considérons que cette loi est identique pour tous les segments, les d_i sont alors des variables aléatoires iid¹ (indépendantes et identiquement distribuées). Cette approche peut cependant être étendue au cas de pores évasés, où la loi de distribution dépend de la position i du segment.

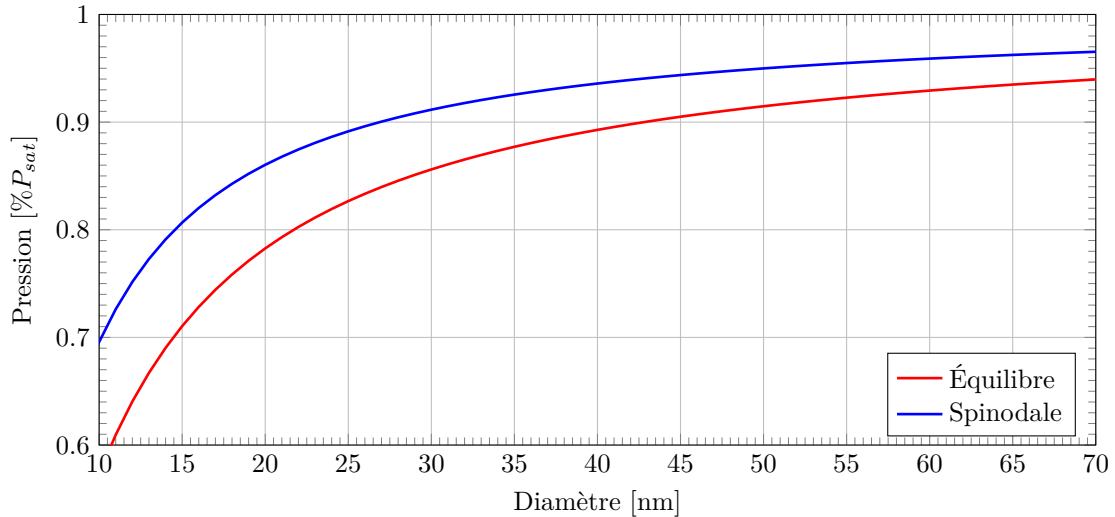


FIGURE 5.1 – Dépendance en diamètre des pressions d'équilibre et spinodale selon l'équation de Saam & Cole, pour les propriétés de l'hexane à 19 °C tirées de la table . Les propriétés de l'hexane sont tirées de la table 4.1 et la constante de Hamaker entre l'alumine et l'hexane est $H_{Al,Hex} = 7.6 \times 10^{-20} \text{ J}$.²

5.2 Mécanismes de l'automate

À chaque diamètre correspond une pression d'équilibre $P_{eq}^i \equiv P_{eq}(d_i)$ et une pression spinodale $P_{spi}^i \equiv P_{spi}(d_i)$, données par l'équation de Saam & Cole pour de l'hexane à 19 °C (fig. 5.1). Ces deux pressions caractéristiques déterminent l'état du segment i en fonction de la pression de vapeur P et de l'état des segments voisins en e_{i-1} et e_{i+1} . En se basant sur les mécanismes à l'échelle du pore unique, on définit les règles suivantes de changement d'état :

- (R1) le segment i passe de l'état vide à l'état plein si la pression P est supérieure à sa pression d'équilibre ($P > P_{eq}^i$) et si au moins un de ses voisins est plein ;
- (R2) le segment i passe de l'état plein à l'état vide si la pression P est inférieure à sa pression d'équilibre ($P < P_{eq}^i$) et si au moins un de ses voisins est vide ;
- (R3) le segment i passe de l'état vide à l'état plein si la pression P est supérieure à sa pression spinodale ($P > P_{spi}^i$).

Ces trois cas correspondent respectivement à la condensation et l'évaporation à l'équilibre par déplacement d'un ménisque, et à la condensation à la pression spinodale par effondrement d'un ménisque cylindrique. L'asymétrie entre condensation et évaporation résulte du fait que nous supposons l'activation thermique négligeable, et donc que l'évaporation ne peut pas se produire par cavitation³. Un segment ne peut se vider que si un de ses voisins est déjà vide, alors qu'il peut condenser par instabilité spinodale même s'il

1. Si jamais on tire un segment de diamètre négatif ($d_i < 0$), on répète ce même tirage jusqu'à ce que l'on obtienne $d_i > 0$.

2. J'ai estimé la constante de Hamaker $H_{Al,Hex}$ entre l'hexane et l'alumine à partir de celle entre l'hexane et l'hexane $H_{Hex,Hex} = 4.1 \times 10^{-20} \text{ J}$, de celle entre l'alumine et l'alumine $H_{Al,Al} = 14 \times 10^{-20} \text{ J}$ et de la relation de combinaison $H_{Al,Hex} \sim \sqrt{H_{Al,Al}} \sqrt{H_{Hex,Hex}}$ [2, 57, 58].

3. Pour prendre en compte l'évaporation par cavitation, il faudrait ajouter une dernière règle de changement d'état, (R4) : le segment i passe de l'état plein à l'état vide si la pression P est inférieure à sa pression de cavitation ($P > P_{cav}^i$).

n'a pas de voisin plein. L'ensemble de ces règles définit un automate cellulaire.

Conditions aux limites Pour traiter les cas d'un pore ouvert des deux côtés, ou d'un seul, on impose des conditions sur l'état en haut ($i = -1$) et en bas ($i = N$) du pore :

- s'il est ouvert des deux côtés, alors $e_{-1} = 0$ et $e_N = 0$;
- s'il est fermé d'un côté (en bas : $e_{-1} = 0$ et $e_N = 1$ ou bien en haut : $e_{-1} = 1$ et $e_N = 0$).

5.3 Isotherme numérique

Pour simuler une isotherme numériquement, on part d'une pression nulle à laquelle tous les segments du pore sont vides. Lorsqu'on augmente la pression, les segments se remplissent, selon les conditions aux limites et suivant les règles de changement d'état, jusqu'à ce qu'ils soient tous pleins. Ensuite, à l'évaporation, on diminue la pression jusqu'à ce que les segments soient à nouveau vides. On obtient ainsi la fraction de segments pleins en fonction de la pression, à la condensation et à l'évaporation. Pour des pores de diamètre assez gros pour que la contribution du film à la masse adsorbée soit négligeable, et des rugosités suffisamment faibles pour pouvoir négliger la dépendance en rayon du volume des segments, cette fraction coïncide avec la fraction volumique de liquide. Dans notre cas expérimental, la première hypothèse est approximativement vérifiée, mais pas la seconde⁴. Pour comparer l'expérience au modèle, il faudra tenir compte de cette dépendance en rayon. Dans ce chapitre, nous nous intéressons surtout à sonder, dans le cadre du modèle, l'effet du couplage entre pores. Pour cela, nous comparons la fraction de segments pleins avec et sans couplage, si bien que la dépendance en rayon du volume des segments n'intervient pas⁵.

Les schémas des figures 5.2 et 5.3 et les isothermes de la figure 5.4 illustrent, pour les deux conditions aux limites énoncées précédemment, les étapes de remplissage et de vidange dans un pore composé de 20 segments, large ou étroit. Les diamètres sont respectivement tirés selon une gaussienne centrée sur 40 nm et d'écart type 5 nm et une gaussienne centrée sur 20 nm et d'écart type 5 nm.

Sur la figure 5.2, les rugosités sont assez faibles pour que, pour la réalisation étudiée, la pression spinodale du segment le plus étroit (de diamètre D^-) soit supérieure à la pression d'équilibre du segment le plus large (de diamètre D^+) : $P_{spi}(D^-) > P_{eq}(D^+)$. Ce n'est pas le cas pour la réalisation étudiée dans le pore étroit de la figure 5.3. On observe à la condensation la présence de plusieurs germes de liquide, indiquant que $P_{spi}(D^-) < P_{eq}(D^+)$.

Dans le pore ouvert large (fig. 5.2a), la condensation a alors lieu en une étape vers $91.5\%P_{sat}$ (fig. 5.4), à la pression spinodale $P_{spi}(D^-)$. À cette pression, tous les autres segments sont au-dessus de leur

4. Surtout pour les pores coniques que nous discuterons aux chapitre 7 et chapitre 8.

5. L'effet de la dépendance en rayon sera cependant pris en compte à partir du §5.7.

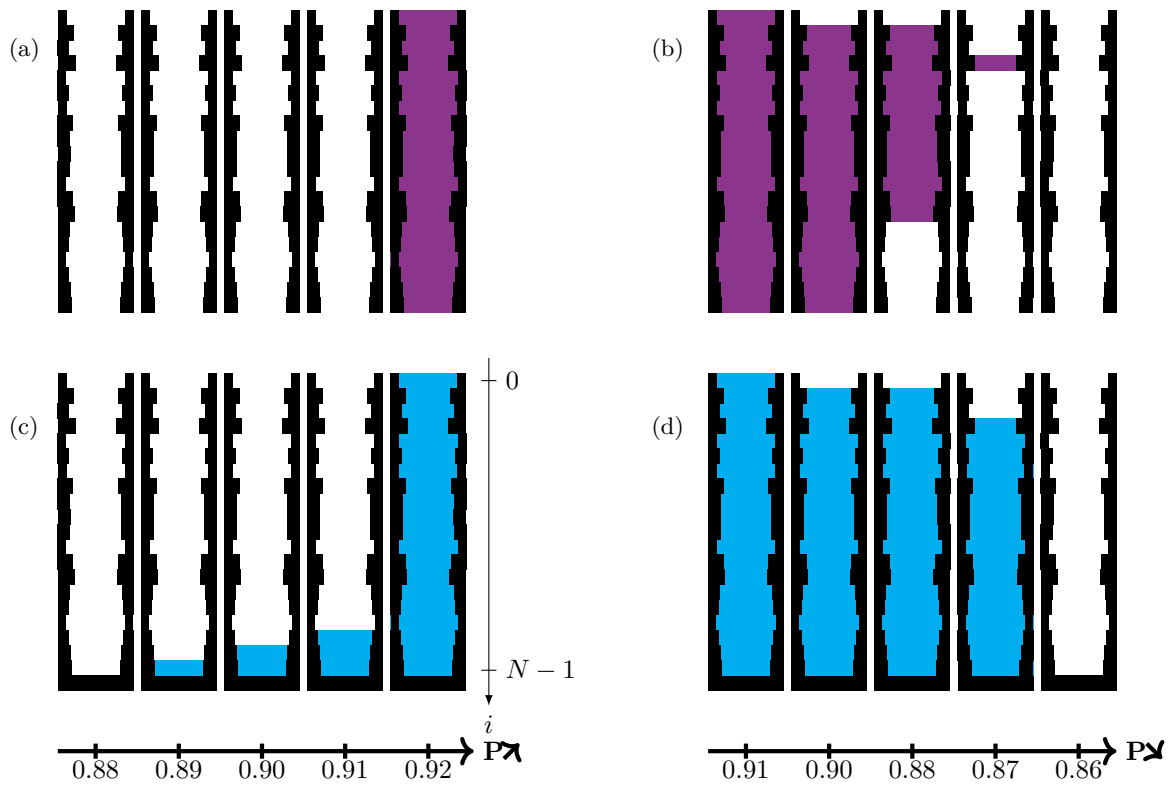


FIGURE 5.2 – Répartition du liquide dans un pore large divisé en 20 segments lors d'une isotherme, à la condensation (a,c) et à l'évaporation (b,d). Le diamètre de chaque segment est tiré selon une loi normale centrée sur 40 nm et d'écart type 5 nm. Les résultats sont présentés pour deux géométries de pores : pore ouvert (●) ou fermé en bas (●). Le changement d'état de chaque segment est déterminé par les règles de transition de l'automate, avec l'équation de Saam & Cole pour de l'hexane à 19 °C.

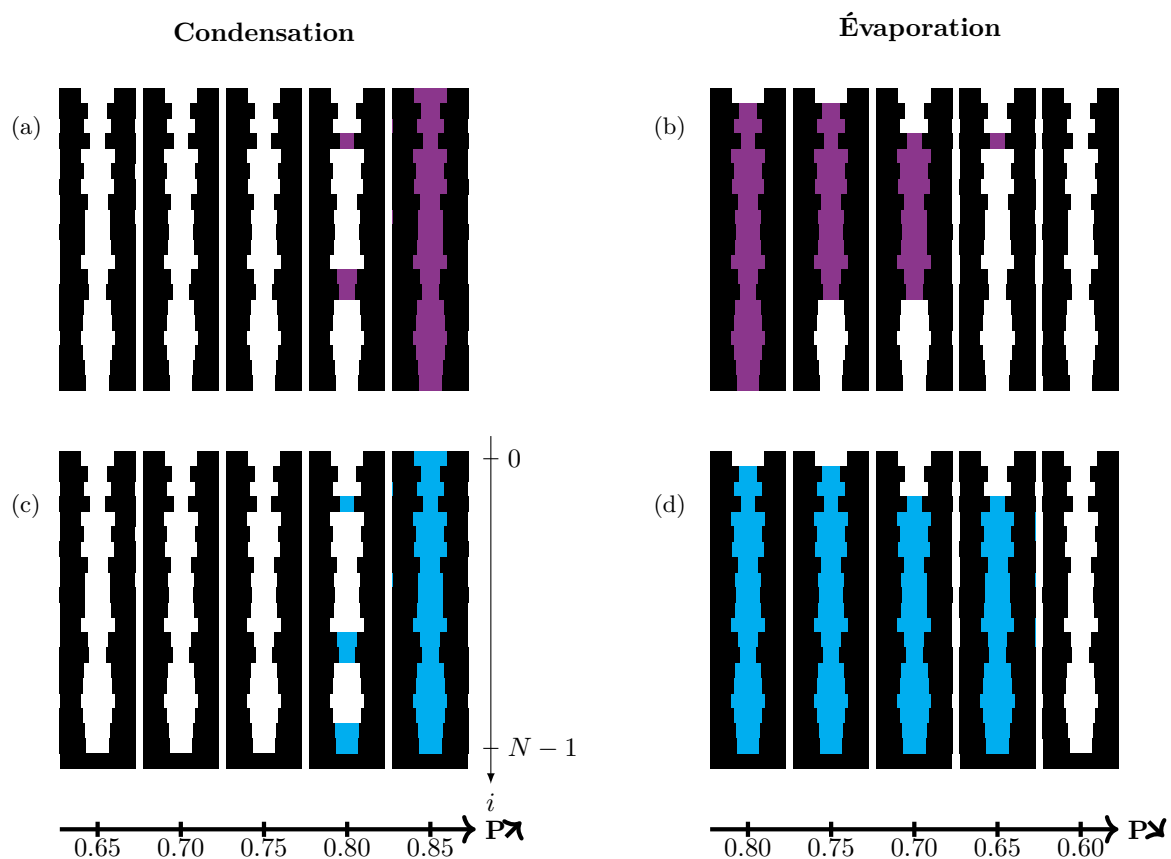


FIGURE 5.3 – Répartition du liquide dans un pore étroit divisé en 20 segments lors d’une isotherme, à la condensation (a,c) et à l’évaporation (b,d). Le diamètre de chaque segment est tiré selon une loi normale centrée sur 20 nm et d’écart type 5 nm. Les résultats sont présentés pour deux géométries de pores : pore ouvert (●) ou fermé en bas (●). Le changement d’état de chaque segment est déterminé par les règles de transition de l’automate, avec l’équation de Saam & Cole pour de l’hexane à 19 °C.

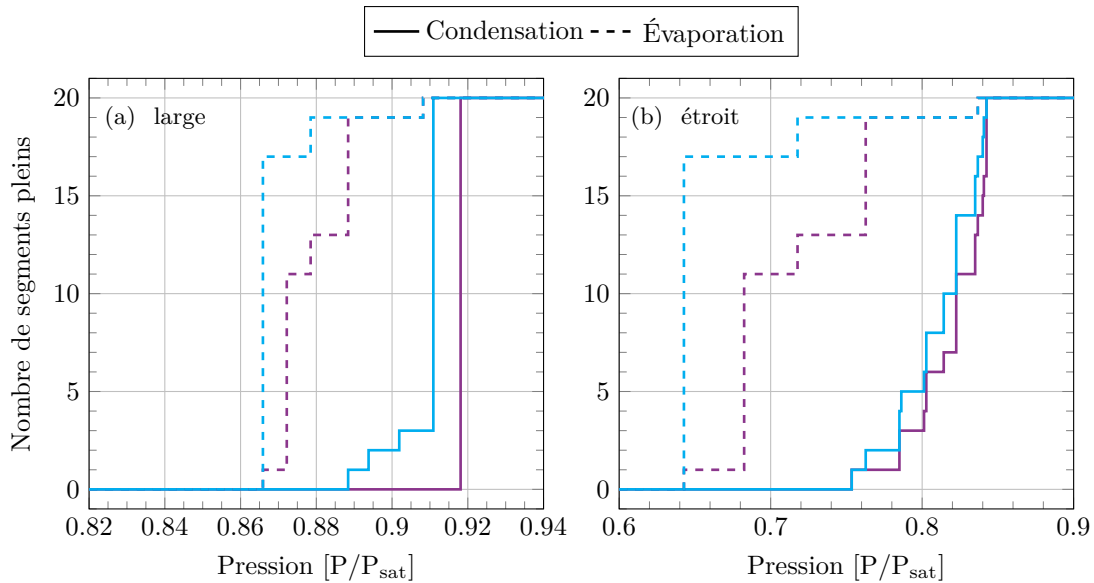


FIGURE 5.4 – Isothermes simulées avec l’automate pour les pores large (a) et étroits (b) divisés en 20 segments des figures 5.2 et 5.3. Les diamètres sont respectivement tirés selon une loi normale centrée sur 40 nm d’écart type 5 nm et une loi normale centrée sur 20 nm d’écart type 5 nm. Les résultats sont présentés pour deux géométries de pores : pore ouvert (●) ou fermé en bas (●). Le changement d’état de chaque segment est déterminé par les règles de transition de l’automate, avec l’équation de Saam & Cole pour de l’hexane à 19 °C.

pression d’équilibre, si bien que la condensation dans le segment le plus étroit déclenche une avalanche qui remplit tout le pore. Dans le pore fermé d’un côté (fig. 5.2c), la condensation débute à une pression plus basse, égale à la pression de condensation à l’équilibre du segment fermé. Contrairement au cas du pore ouvert, la condensation a lieu sur une plage de pressions en plusieurs étapes. À chaque étape, il faut attendre d’atteindre la pression d’équilibre du premier segment non rempli pour condenser ce dernier, puis tous les pores voisins de diamètre inférieur. Dans ce processus, on n’a pas des gouttes de liquide déconnectées le long du pore (comme c’est le cas pour le pore étroit de la figure 5.3), mais une interface unique entre liquide et vapeur, qui se propage par à-coups. Pour un segment donné, la condensation est avancée par rapport à la spinodale, mais bloquée par rapport à l’équilibre, puisqu’il faut que le segment inférieur soit déjà rempli pour avoir condensation. La condensation se termine vers 91 % P_{sat} , une fois que tous les segments sont au-dessus de leur pression d’équilibre.

À l’évaporation, le même phénomène de blocage fait que le pore se vide à partir de ses extrémités. L’évaporation est alors plus rapide pour le pore ouvert des deux côtés (fig. 5.2b) que pour celui ouvert à une seule extrémité (fig. 5.2d). Dans les deux cas, l’évaporation se termine à environ 86 % P_{sat} , une fois que tous les segments sont en dessous de leur pression d’équilibre.

Les isothermes de la figure 5.4 décrivent l’influence des rugosités pour une seule réalisation du tirage du diamètre des 20 segments. Dans la pratique, nos échantillons comprennent plusieurs milliards de pores et il est nécessaire de moyenner les résultats numériques sur un très grand nombre de tirages pour pouvoir les comparer aux expériences. La figure 5.5 montre que 10 000 moyennes suffisent à lisser

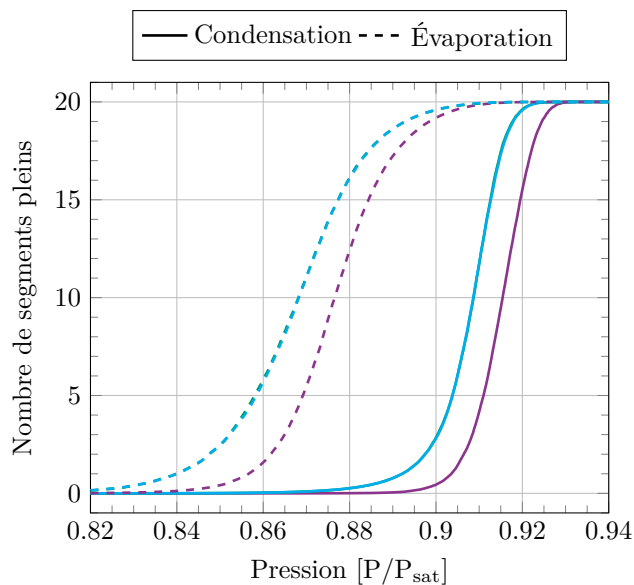


FIGURE 5.5 – Isothermes moyennées après 10 000 tirages d’un pore large divisé en 20 segments dont les diamètres sont tirés selon une loi normale centrée sur 40 nm et d’écart type 5 nm. Les résultats sont présentés pour deux géométries de pores : pore ouvert des deux côtés (●) ou fermé en bas (●). Le changement d’état de chaque segment est déterminé par les règles de transition de l’automate, avec l’équation de Saam & Cole pour de l’hexane à 19 °C.

complètement les marches de l’isotherme 5.4a, et à obtenir des isothermes statistiquement significatives pour une distribution gaussienne. Pour le pore ouvert des deux côtés (●), la boucle d’hystérésis est décalée vers les hautes pressions par rapport au pore fermé d’un côté (●). À la condensation, ceci reflète que la majorité des pores se remplit entièrement à leur spinodale. À l’évaporation, c’est la conséquence de l’accès par les deux extrémités du pore. Au-delà de ce décalage en pression, l’ouverture du cycle d’hystérésis est similaire pour le pore ouvert aux deux extrémités et le pore fermé à un bout. Cette situation, qui contraste fortement avec le cas de pores lisses (non hystérétiques lorsqu’ils sont fermés à une seule extrémité) montre l’importance des rugosités.

5.4 Distributions de diamètres

Pour quantifier l’effet des rugosités, il est utile de convertir les isothermes en distribution apparente de diamètres en se plaçant dans l’hypothèse d’une évaporation à l’équilibre, ou d’une condensation, soit à la spinodale, soit à l’équilibre. On part de $\Phi(P)$, la fraction de segments pleins, et on convertit l’échelle de pression P en diamètre D selon les lois inverses de celles utilisées pour simuler l’isotherme (ici données par l’équation de Saam & Cole pour de l’hexane à 19 °C). Soient $D_{spi}(P)$ la fonction inverse de $P_{spi}(D)$, et $D_{eq}(P)$ celle de $P_{eq}(D)$. Dans le premier cas, on obtient $\Phi(D) = \Phi(D_{spi})$, et dans le second $\Phi(D) = \Phi(D_{eq})$. Par dérivation, on obtient alors la distribution de diamètres $d\Phi(D)/dD$. Cette quantité mesure la fraction de liquide (en nombre de segments) occupée par les pores de diamètre entre D et $D + dD$. Dans la suite, j’appellerai respectivement distribution de diamètre de Saam & Cole à la

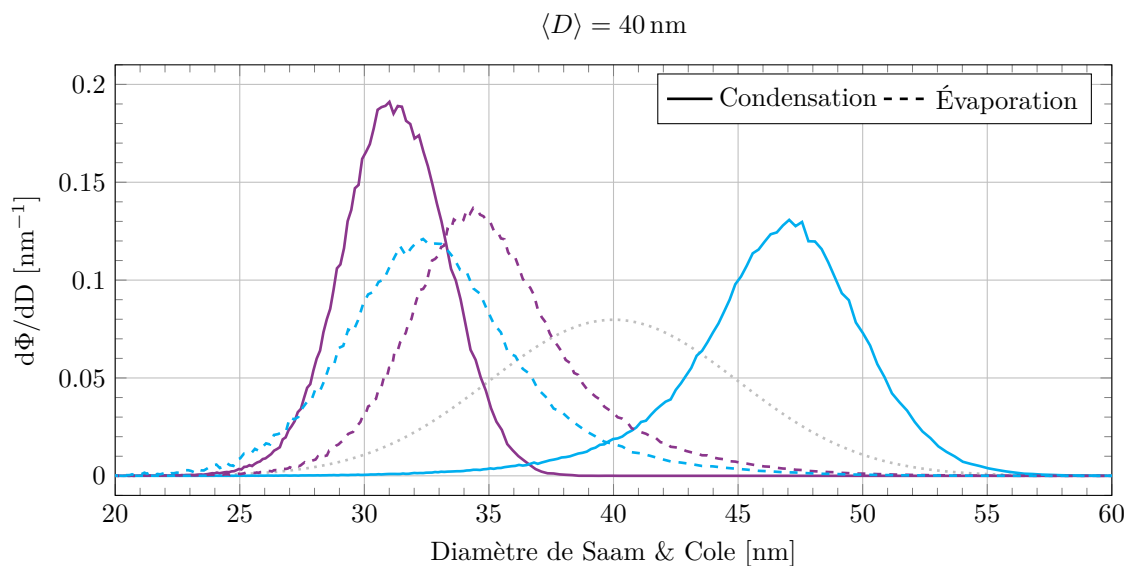


FIGURE 5.6 – Distributions de diamètres déduites des isothermes de la figure 5.5. La condensation dans les pores ouverts (—) est analysée à la spinodale tandis que la condensation dans les pores fermés (—) et les évaporations (- - -, - - -) sont analysées à l'équilibre. (· · · ·) est la gaussienne centrée sur 40 nm d'écart type 5 nm utilisée pour tirer le diamètre des 20 segments du pore.

spinodale celle déduite dans le premier cas et distribution de diamètre de Saam & Cole à l'équilibre celle déduite dans le second. Pour la branche d'évaporation, on déduit ainsi une distribution de diamètres d'équilibre, tandis que pour celle de condensation, on déduit une distribution soit à l'équilibre, soit à la spinodale.

La figure 5.6 présente les distributions de diamètres ainsi calculées à partir des isothermes de la figure 5.5. J'ai analysé la condensation et l'évaporation selon les mécanismes attendus en l'absence de rugosités. Pour les pores ouverts, la condensation est ainsi analysée à la spinodale et l'évaporation à l'équilibre, tandis que, pour les pores fermés, condensation comme évaporation sont analysées à l'équilibre. Aucune des distributions déduites des branches de l'isotherme ne se superpose avec la distribution des diamètres des segments en traits à points gris. Cela démontre les effets de couplage dans la répartition du liquide entre segments voisins dus aux rugosités.

Dans le pore fermé, les diamètres à la condensation sont surestimés à cause de l'effet de blocage de pores discuté dans la section précédente. Pour la même raison, les diamètres à l'évaporation sont sous-estimés. On remarque que ces branches de condensation et d'évaporation ont une forme quasi-symétrique par rapport au diamètre moyen des constriction. Nous reviendrons sur ce point dans la section suivante.

Dans le pore ouvert aux deux extrémités, les diamètres à l'évaporation sont moins sous-estimés que pour le pore fermé. L'effet de blocage de pore est en effet moins important dans le premier cas, puisqu'on a alors deux chemins possibles pour vider le pore au lieu d'un seul. À la condensation, on sous-estime les diamètres car le remplissage est principalement contrôlé par la spinodale dans le segment le plus étroit.

En résumé, nous pouvons tirer plusieurs conclusions de la figure 5.6. Tout d'abord, l'effet du couplage

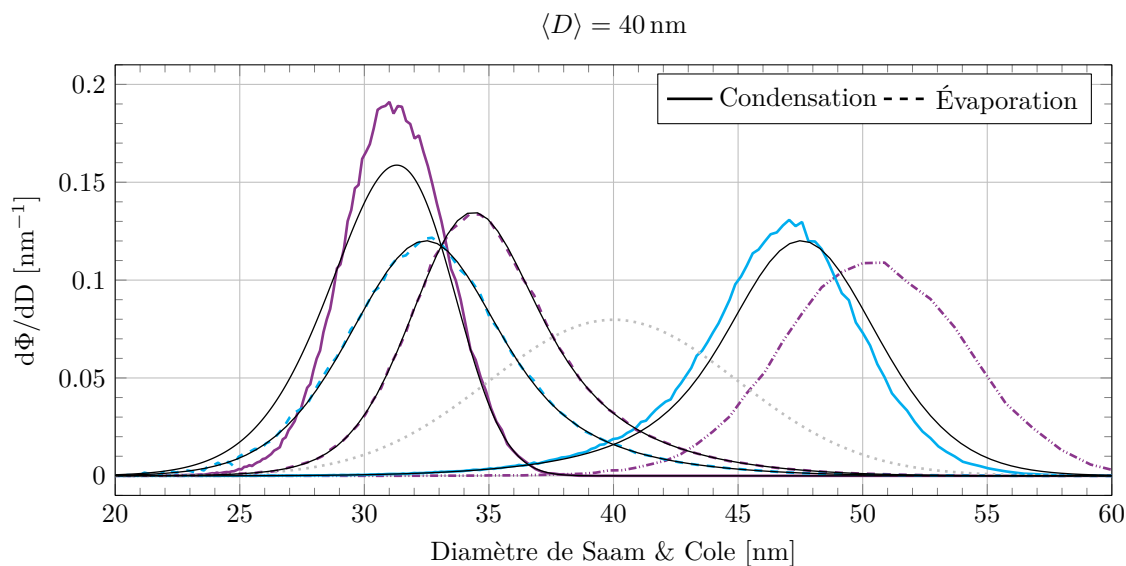


FIGURE 5.7 – Comparaison entre les distributions de diamètres de la figure 5.6, pour un pore ouvert (●) ou fermé (●), et les distributions calculées analytiquement (—). La condensation dans les pores ouverts est analysée à la spinodale (—) et à l'équilibre (- - -). L'évaporation est uniquement analysée à l'équilibre (- - -), de même que la condensation et l'évaporation dans les pores fermés (—, - - -). (.....) est la gaussienne centrée sur 40 nm d'écart type 5 nm utilisée pour tirer le diamètre des 20 segments du pore.

conduit à surestimer ou sous-estimer le diamètre moyen des pores. Pour le pore ouvert aux deux extrémités, l'analyse de la condensation comme de l'évaporation conduisent à une sous-estimation. Pour le pore fermé, la condensation surestime le diamètre tandis que l'évaporation le sous-estime. La moyenne entre les deux cas donne, par contre, une valeur proche du diamètre moyen. D'autre part, pour ce tirage gaussien des rugosités, la largeur des distributions est toujours plus étroite que pour des segments indépendants. L'effet du couplage conduit à sous-estimer la largeur intrinsèque des distributions. C'est particulièrement le cas pour la distribution extraite de l'analyse de la condensation pour les pores ouverts.

Comme nous allons maintenant le discuter, les résultats pour l'évaporation peuvent être retrouvés par un modèle analytique.

5.5 Comparaison au calcul analytique

Le décalage des branches d'évaporation peut être calculé analytiquement. Soit p la probabilité qu'un segment du pore soit au-dessus de sa pression d'équilibre⁶. Cette probabilité dépend de la pression de vapeur P , et est donnée par la fonction de répartition de la distribution des diamètres des segments entre un diamètre nul et le diamètre à l'équilibre $D_{eq}(P)$ pour une pression P . Pour la distribution utilisée

⁶. Le segment ne pouvant être que dans deux états, on a donc une probabilité $1 - p$ qu'il soit en-dessous de sa pression d'équilibre

probabilité p	1 %	5 %	50 %
$N = 1$	0.01	0.05	0.50
$N = 20$	0.10	0.39	0.95
$N = 100$	0.37	0.81	0.99

TABLE 5.1 – Fraction de liquide condensé à l'évaporation dans le pore fermé rugueux, d'après (5.4), en fonction du nombre de segments et de la probabilité qu'ils soient au-dessus de leur pression d'équilibre.

dans la section précédente (loi normale centrée en $\langle D \rangle = 40$ nm et d'écart type $\sigma = 5$ nm), on a

$$p(P) = \frac{1}{2} \left(1 + \operatorname{erf} \left(\frac{D_{eq}(P) - \langle D \rangle}{\sigma\sqrt{2}} \right) \right) \quad (5.1)$$

où erf est la fonction d'erreur. Ainsi, à basse pression (i.e. $D_{eq}(P) \ll \langle D \rangle$), il est peu probable qu'un segment soit au-dessus de sa pression d'équilibre ($p \sim 0$) tandis qu'à une pression élevée (i.e. $D_{eq}(P) \gg \langle D \rangle$), le même évènement est au contraire très probable ($p \sim 1$). Nous allons maintenant calculer la fraction de liquide moyenne à l'évaporation en fonction de la probabilité p .

5.5.1 Évaporation dans le pore fermé

Considérons un pore fermé d'un côté, en $i = N$, et ouvert de l'autre, en $i = -1$. La probabilité X_i que le pore soit rempli de liquide du segment N jusqu'au segment i est égale à la probabilité que tous les segments entre 0 et $i - 1$ soient vides et que le segment i soit plein. Les segments entre $i + 1$ et $N - 1$ ne contribuent pas au calcul de X_i car, comme illustré sur la figure 5.2d, ils n'ont pas d'accès au réservoir de vapeur et sont donc pleins qu'ils soient au-dessus ou non de leur pression d'équilibre. Les segments ayant tous été tirés selon la même loi de distribution, on a donc

$$X_i = p(1 - p)^i \quad (5.2)$$

pour $0 \leq i \leq N - 1$ et ⁷ $X_N = (1 - p)^N$. La probabilité X_i correspondant à $N - i$ segments remplis de liquide, la fraction moyenne de liquide dans le pore vaut donc

$$\Phi(p, N) = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^N (N - i) X_i. \quad (5.3)$$

Cette expression se simplifie en

$$\Phi(p, N) = 1 - \frac{1 - p}{Np} + \frac{(1 - p)^{N+1}}{Np} \quad (5.4)$$

et, par dérivation, on obtient la distribution de diamètres $d\Phi(p, N)/dD_{eq}(P)$ à l'équilibre.

Celle-ci est tracée sur la figure 5.7 pour $N = 20$. Comme attendu, elle se superpose exactement à

7. On a $\sum_{i=0}^N X_i = 1$, la distribution est bien normalisée.

la distribution à l'équilibre de la branche d'évaporation dans les pores fermés (---). L'équation (5.4) permet donc bien de reproduire la branche d'évaporation à partir de la donnée de la distribution des rugosités. On retrouve bien $\Phi = p$ pour $N = 1$, confirmant qu'un pore n'ayant qu'un seul segment se vide à sa pression d'équilibre. Par contre, pour $N > 1$, on a $\Phi < p$. À cause du blocage de pore, les segments ne se vident pas tous à leur pression d'équilibre. Comme le montre la table 5.1, pour un pore composé de 20 segments, si 50 % des segments sont au-dessous de leur pression d'équilibre, en moyenne $\Phi = 95$ % des segments seront encore pleins. Cet effet est d'autant plus marqué que le nombre de segments est élevé. Ainsi, pour 100 segments, la fraction de liquide à la même pression monte à $\Phi = 99$ %. Dans les deux cas, si un seul segment du pore est encore au-dessus de sa pression d'équilibre (i.e. $p = 0.05$ et $p = 0.01$ respectivement pour $N = 20$ et $N = 100$), alors environ 40 % des segments seront encore pleins en moyenne. En fait, (5.4) se comporte comme

$$\Phi(p, N) \sim 1 - \frac{1-p}{Np} \quad (5.5)$$

pour $N \gg 1$ et $p > 0$. Asymptotiquement, $d\Phi(p, N)/dD_{eq}(P)$ tend alors vers $\delta(p)$. Un pore très long ne se vide que si tous ses segments se vident. En effet, un seul segment plein bloque l'évaporation à son niveau. C'est la conséquence du caractère unidimensionnel du pore. Dans le langage de la percolation, ceci correspond à la valeur unité du seuil de percolation à 1D (qui correspond à $p = 0$ dans notre cas, puisque la probabilité d'être vide, le paramètre d'ordre de l'évaporation, est $1 - p$)

En résumé, l'évaporation dans les pores fermés est contrôlée par la distribution des segments les plus étroits du pore. Cet effet explique le décalage entre la distribution des rugosités et celle mesurée à partir de la branche d'évaporation de l'isotherme. Précisons que ce comportement reste qualitativement valable pour une distribution non gaussienne des rugosités. En effet, l'équation (5.4) ne dépend pas de la forme de la distribution mais uniquement de la probabilité p qu'un segment soit au-dessus de sa pression d'équilibre. Nous discuterons plus loin l'influence quantitative de la nature de la distribution.

5.5.2 Évaporation dans le pore ouvert

Dans les pores ouverts, on peut aussi calculer analytiquement la forme de la distribution de diamètres à l'évaporation, en tenant compte du fait que le pore peut se vider par les deux côtés, comme illustré sur la figure 5.2b. Si i_1 et i_2 sont les nombres de segments vides des deux côtés, la probabilité de la configuration (i_1, i_2) est $p^2(1-p)^{i_1+i_2}$ si les parties vides sont séparées par au moins deux sites pleins, $p(1-p)^{i_1+i_2}$ par un seul, et $(1-p)^N$ si le pore est entièrement vide. En sommant sur toutes les valeurs

probabilité p	1 %	5 %	50 %
$N = 20$	0.02	0.14	0.90
$N = 100$	0.11	0.63	0.98

TABLE 5.2 – Fraction de liquide condensé à l'évaporation dans le pore ouvert rugueux, d'après (5.6), en fonction du nombre de segments et de la probabilité qu'ils soient au-dessus de leur pression d'équilibre.

possibles de (i_1, i_2) on obtient⁸, la fraction de liquide moyenne dans le pore ouvert des deux côtés :

$$\Phi(p, N) = 1 - \frac{2(1-p)}{Np} - (1-p)^N \frac{p(N-2) - 2}{Np}. \quad (5.6)$$

La distribution de diamètres correspondante est tracée sur la figure 5.7 pour $N = 20$. Ici encore, le calcul analytique se superpose à la branche d'évaporation simulée avec l'automate (---), ce qui est un test du bon fonctionnement de ce dernier. Comme le montre la table 5.2, le blocage de pore reste important même dans ce cas où le pore peut se vider des deux côtés. En effet, (5.6) tend asymptotiquement vers

$$\Phi(p, N) \sim 1 - \frac{2(1-p)}{Np} \quad (5.7)$$

pour $N \gg 1$ et $p > 0$. Là encore, un pore très long ne se videra entièrement que si tous ses pores sont vident. Pour un pore de longueur élevée, mais finie, la fraction de segments à l'état vapeur est double de celle dans le cas du pore ouvert à une seule extrémité. Les deux extrémités se comportent en effet de façon indépendante et leur contribution à la fraction de vapeur dans le pore s'additionnent.

5.5.3 Condensation dans les pores fermés et dans les pores ouverts

On peut également calculer la forme de la branche de condensation dans les pores fermés si l'on suppose que la condensation spinodale n'est pas possible. Le problème est alors symétrique à celui du pore non ouvert, la probabilité p qu'un pore soit plein et la fraction de liquide Φ devenant respectivement la probabilité $1-p$ qu'un pore soit vide et la fraction de gaz $1-\Phi$. Par substitution dans (5.4), on obtient immédiatement

$$\Phi(p) = \frac{p(1-p^N)}{N(1-p)}. \quad (5.8)$$

La distribution de diamètres correspondante est tracée en noir sur la figure 5.7 pour $N = 20$. Par construction, elle est symétrique, par rapport au diamètre moyen des rugosités en $\langle D \rangle = 40$ nm, de celle calculée à l'évaporation dans les pores fermés. La distribution obtenue par simulation directe (—), est proche de celle calculée analytiquement, mais est légèrement décalée vers les faibles diamètres, ce qui correspond à une condensation un peu plus favorable que dans le calcul. Cette différence résulte du fait que, pour la distribution gaussienne considérée, certains segments se remplissent à leur pression spinodale

8. Avec par exemple Maple, mais une dérivation complètement analytique est possible.

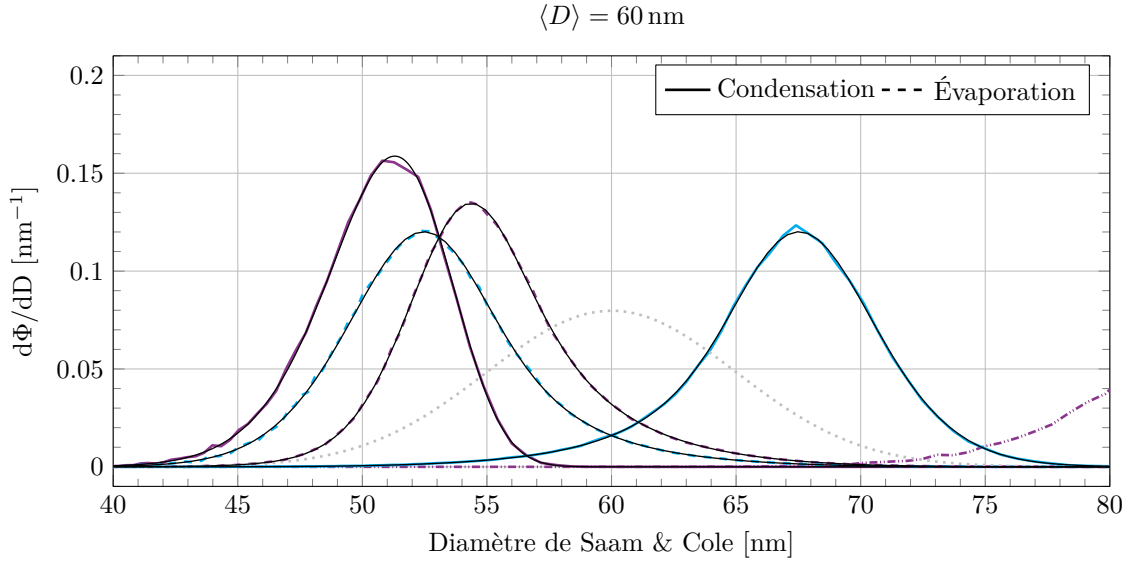


FIGURE 5.8 – Comparaison entre les distributions de diamètres mesurées par simulation et celles calculées analytiquement (—) pour un pore peu rugueux, ouvert (●) ou fermé (●). La condensation dans les pores ouverts est analysée à la spinodale (—) et à l'équilibre (---). L'évaporation est uniquement analysée à l'équilibre (---), de même que la condensation et l'évaporation dans les pores fermés (—, ---). (.....) est la gaussienne centrée sur 60 nm d'écart type 5 nm utilisée pour tirer le diamètre des 20 segments du pore.

avant que le germe à l'équilibre provenant de l'extrémité fermée du pore n'arrive à leur niveau. Ceci montre que, pour certaines réalisations de la distribution choisie, on a des configurations où $P_{eq}(D^+) > P_{spi}(D^-)$.

Cette propriété explique également que la distribution de diamètres spinodaux déduite de l'étude de la branche de condensation dans les pores ouverts (—), ne coïncide pas avec la distribution du diamètre le plus étroit pour un tirage de 20 segments (courbe continue noire). Si le pore se remplissait en une étape à la pression spinodale de la plus étroite des constriction, les deux distributions seraient superposées. Comme ce n'est pas le cas, c'est qu'il existe des situations où la spinodale dans les constriction les plus étroites ne permet pas le remplissage complet du pore. Ceci impose que $P_{eq}(D^+) > P_{spi}(D^-)$, ce qui est bien en accord avec la conclusion tirée de la condensation dans les pores fermés.

Pour conforter cette analyse, j'ai simulé, pour des rugosités identiques, les cas de pores respectivement plus large et plus étroit. Pour un pore de 60 nm de diamètre, la figure 5.8 montre que les distributions déduites de l'automate sont en parfait accord avec le modèle analytique pour l'évaporation dans les pores ouvert et fermé et la condensation dans le pore fermé. La distribution de diamètre spinodal pour la condensation dans le pore ouvert coïncide également avec la distribution du diamètre de la plus petite constriction pour 20 tirages. Cet accord montre que pour ce degré de rugosité relatif au diamètre, on n'a jamais $P_{eq}(D^+) > P_{spi}(D^-)$. La condensation dans le pore fermé a lieu uniquement par déplacement du ménisque, sans contribution de l'instabilité spinodale, tandis que celle dans le pore ouvert se fait entièrement à la pression spinodale du segment le plus étroit.

À l'inverse, pour un pore de 20 nm de diamètre (fig. 5.3), la figure 5.9 montre que les distributions

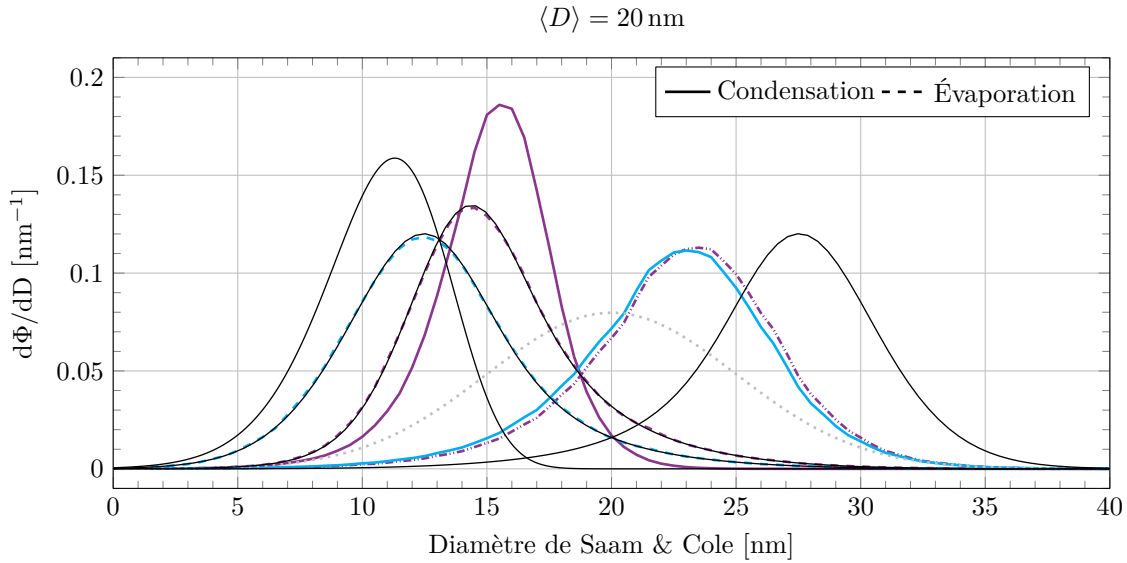


FIGURE 5.9 – Comparaison entre les distributions de diamètres mesurées par simulation et celles calculées analytiquement (—) pour un pore très rugueux, ouvert (●) ou fermé (●). La condensation dans les pores ouverts est analysée à la spinodale (—) et à l'équilibre (---). L'évaporation est uniquement analysée à l'équilibre (---), de même que condensation et l'évaporation dans les pores fermés (—, ---). (.....) est la gaussienne centrée sur 20 nm d'écart type 5 nm utilisée pour tirer le diamètre des 20 segments du pore.

déduites de l'automate ne coïncident avec celles du modèle analytique que pour l'évaporation (dans les pores ouvert ou fermé). La distribution de diamètres spinodaux pour la condensation du pore ouvert est décalée vers les grands diamètres par rapport à la distribution de diamètres de la plus petite constriction pour 20 tirages, ce qui indique que la condensation y est moins favorable (il existe des segments trop larges pour être remplis à la pression spinodale du segment le plus étroit). Symétriquement, la distribution de diamètres à l'équilibre pour le pore fermé est décalée vers les faibles diamètres. Le mécanisme de condensation spinodale permet de remplir plus vite le pore considéré qu'en son absence. En fait, la distribution de diamètre d'équilibre pour la condensation dans le pore ouvert comme fermé est identique. L'isotherme de condensation ne dépend donc pas de l'état ouvert ou fermé du pore lorsque les rugosités relatives au diamètre sont assez importantes. Pour un écart type sur l'amplitude des rugosités de 5 nm, c'est le cas pour le pore de diamètre moyen 20 nm, mais pas pour celui de 40 nm. Dans ce dernier cas, la distribution d'équilibre (donc l'isotherme) pour la condensation dans le pore ouvert reste décalée vers les forts diamètres par rapport au cas du pore fermé (figure 5.7).

L'effet des rugosités permet d'expliquer l'ensemble des résultats exposés au chapitre 2 sur les diamètres déduits des isothermes de Bruschi et coll. Spécifiquement :

- les diamètres déduits de l'isotherme de condensation dans les pores ouverts sont inférieurs au diamètre moyen des pores, mesuré en surface par MEB (fig. 2.7c) ;
- les diamètres déduits de l'isotherme d'évaporation dans les pores ouverts sont inférieurs au diamètre moyen des pores (fig. 2.7d) ;

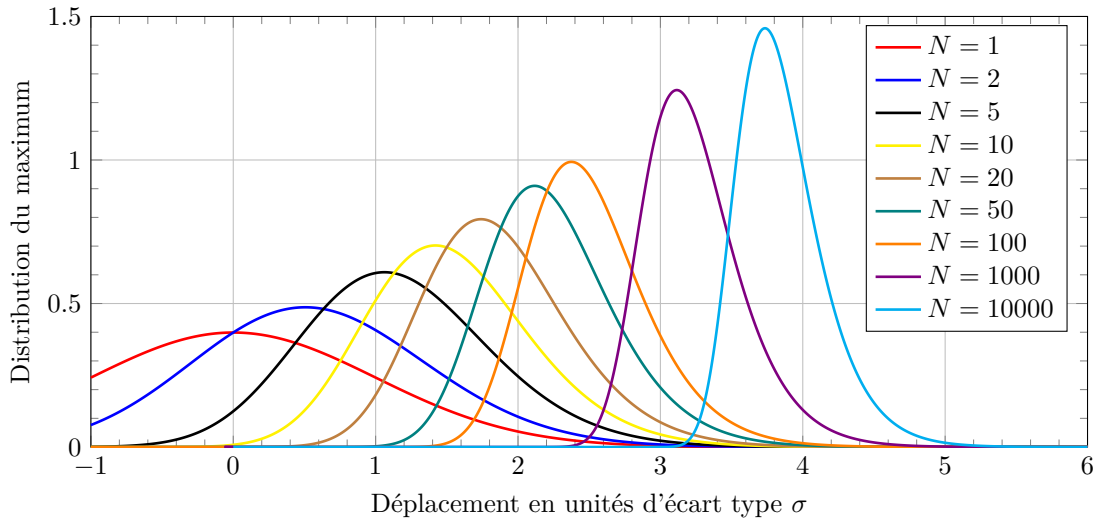


FIGURE 5.10 – Distribution du maximum parmi N tirages selon une loi normale centrée réduite. Les courbes correspondent à la loi de distribution du maximum (ou de l'opposé du minimum) pour différentes valeurs de N . Le cas $N = 1$, qui correspond à la distribution d'un tirage unique, est donnée par la loi normale centrée réduite. Quand le nombre de tirages augmente, le maximum le plus probable augmente lentement, et sa loi de distribution se rétrécit.

- les diamètres déduits de l'isotherme de condensation dans les pores fermés sont supérieurs au diamètre moyen des pores (fig. 2.12) ;
- les diamètres déduits de l'isotherme d'évaporation dans les pores fermés sont inférieurs au diamètre moyen des pores (fig. 2.12).

Ces comportements correspondent à ceux observés par simulation sur les figures 5.7 et 5.8. L'automate permet également d'interpréter l'identité observée par Bruschi des isothermes de condensation pour les pores ouvert et fermé de diamètre 20 nm en termes de condensation dans des pores fortement rugueux. Une distribution gaussienne d'écart type 5 nm (figure 5.9) reproduit en effet ce comportement⁹. La condensation dans les parties les plus étroites a alors lieu par mécanisme spinodal, et, à partir de ces germes, se poursuit par condensation à l'équilibre. La capacité à prendre en compte ce mécanisme mixte est un des avantages de l'approche numérique de l'automate par rapport au calcul analytique¹⁰.

5.6 Influence du nombre de segments

Jusqu'à présent, je me suis limité au cas de pores constitués de 20 segments seulement. Or, pour l'évaporation, le calcul analytique montre que l'isotherme dépend du nombre N de segments (voir par exemple l'équation 5.4 pour le cas des pores fermés). C'est également le cas pour la condensation dans les pores ouverts faiblement rugueux. En effet, comme nous l'avons vu, cette condensation se produit à la pression spinodale du segment le plus étroit. La distribution inférée est donc la distribution du minimum

⁹. Par contre, une telle distribution surestime d'environ un facteur 2 l'écart mesuré entre les distributions à la condensation et l'évaporation dans le pore fermé par rapport aux mesures de Bruschi et coll. Nous reviendrons sur ce point après avoir discuté l'influence sur l'isotherme du nombre de segments.

¹⁰. Un autre avantage, que nous exploiterons au chapitre 7, est la possibilité de discuter le cas des pores rugueux coniques.

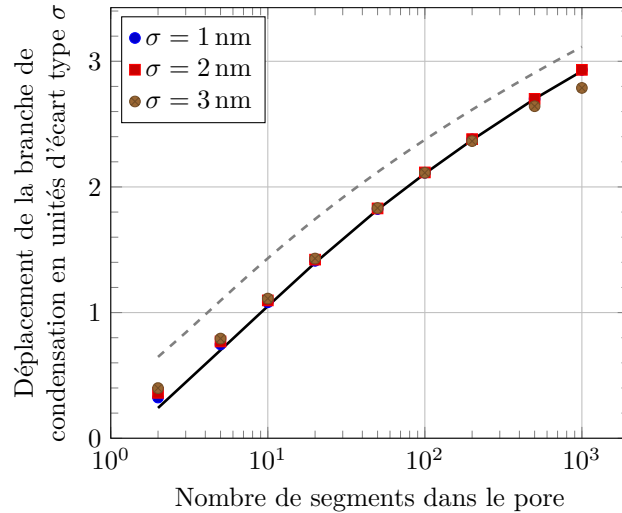


FIGURE 5.11 – Déplacement de la branche de condensation dans un pore rugueux et fermé en fonction du nombre de segments dans le pore. Les diamètres sont tirés selon une gaussienne centrée sur 40 nm et d'écart type σ . Le déplacement de la branche de condensation, en unités d'écart type σ , correspond à la distance entre le diamètre moyen des segments (40 nm) et la moyenne de la distribution de diamètres déduite de la branche de condensation analysée à l'équilibre. Les moyennes sont calculées pour des pores composés de 2 à 1000 segments et pour $\sigma = 1, 2$ et 3. (—) correspond au déplacement de la branche d'évaporation pour $\sigma = 1$. (- - -) correspond à $W_0(N^2/(2\pi))$, la distribution du maximum parmi N tirages selon une loi normale centrée réduite (fig. 5.10).

d'une série de N tirages gaussiens. La distribution du maximum (symétrique au minimum) parmi N tirages selon une loi normale centrée réduite est représentée sur la figure 5.10 pour différentes valeurs de N . Lorsque le nombre de segments augmente, le pic de la distribution se décale vers des valeurs plus élevée.¹¹

Comme pour l'évaporation, le décalage est proportionnel à l'écart type de la distribution originale. La figure 5.11 montre cependant qu'il est plus important que celui du pic de la distribution inféré à l'évaporation (ou à la condensation) pour un pore fermé, lui-même supérieur à celui du pic inféré à l'évaporation du pore ouvert aux deux extrémités. Cette différence est logique puisque l'évaporation du pore ouvert (et encore plus du pore ouvert) débute avant celle de son segment le plus étroit.

Dans tous les cas, le déplacement varie approximativement selon " $\ln N$ ". Cette propriété fait que la forme de l'isotherme ne varie que lentement avec le nombre de segments. Dans la suite, nous ferons l'hypothèse que $N = 100$. Le déplacement du pic de la distribution pour l'évaporation est alors de 2σ . Par ailleurs, il semble raisonnable de supposer que la longueur des segments est supérieure à leur diamètre. Pour une membrane épaisse de 60 microns, N ne peut excéder l'ordre du millier, ce qui, d'après la figure 5.11 correspond à un déplacement de 3σ . On peut donc raisonnablement estimer la rugosité à un facteur mieux que 2 près en mesurant la distance entre les pics de la distribution de diamètre obtenus en analysant la condensation et l'évaporation dans le pore fermé.

11. La probabilité du maximum croît selon $W_0(N^2/(2\pi))$, où W_0 est la fonction W de Lambert [61]

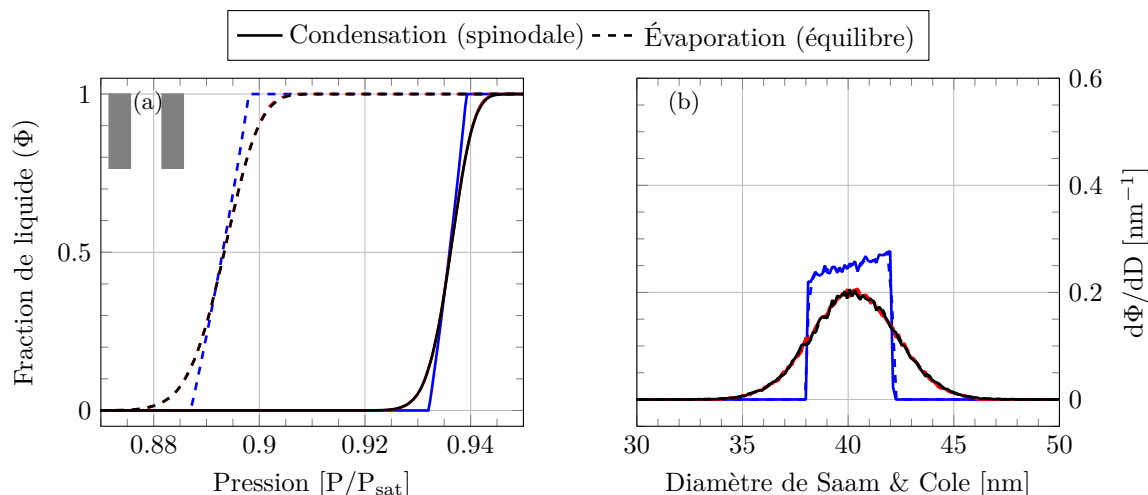


FIGURE 5.12 – (a) Isothermes selon le type de tirage du diamètre des segments, pour des pores ouverts cylindriques. Le diamètre de chaque pore est tiré selon une distribution centrée sur 40 nm, respectivement une fonction créneau de 2 nm de large (•), une gaussienne d'écart type 2 nm et tronquée à 6 nm (•) et une gaussienne d'écart type 2 nm (•). Les distributions de diamètres (b) déduites de l'analyse à la spinodale de la branche de condensation et à l'équilibre de la branche d'évaporation sont identiques. Elle correspondent, à l'effet du volume près, aux distributions utilisées pour tirer le diamètre des pores.

5.7 Influence de la distribution

Que ce soit à la condensation ou à l'évaporation, le déplacement du pic de la distribution diverge avec le nombre N de tirages. Ceci reflète le fait que, pour la distribution gaussienne, il est toujours possible de tirer des valeurs très loin de la valeur moyenne, en répétant un tirage un nombre suffisant de fois. Dans la réalité, la distribution de diamètre des segments est cependant nécessairement tronquée. On doit alors se demander si cette troncature modifie les conclusions obtenues. Pour le tester, j'ai fixé à $N = 100$ le nombre de segments et comparé trois distributions, toutes centrées sur un diamètre moyen de 40 nm.

- une gaussienne d'écart type 2 nm ;
- une fonction créneau de largeur 2 nm (d'écart type ~ 0.667 nm)
- une gaussienne d'écart type 2 nm et tronquée à 6 nm.

Dans un premier temps, je présente dans la figure 5.12a les isothermes calculées pour des pores parfaitement cylindriques et pour les trois distributions présentées. Pour ce calcul, j'ai tenu compte de la dépendance en rayon du volume des pores. La figure 5.12b montre les distributions de diamètres déduites de l'analyse à la spinodale de la branche de condensation et de l'analyse à l'équilibre de la branche d'évaporation. Comme attendu, ces distributions sont identiques à la condensation et à l'évaporation. Pour le créneau, les diamètres supérieurs au diamètre moyen sont favorisés par rapport à ceux inférieurs, car leur volume des segments correspondants est supérieur. Le même effet, bien que moins visible, existe aussi pour les distributions gaussiennes. On notera qu'à l'échelle de la figure, on ne distingue pas la gaussienne tronquée de la gaussienne. En effet, pour une coupure à ± 6 nm, on a seulement une probabilité de $\sim 0.3\%$ de faire un tirage qui se situe dans les queues tronquées.

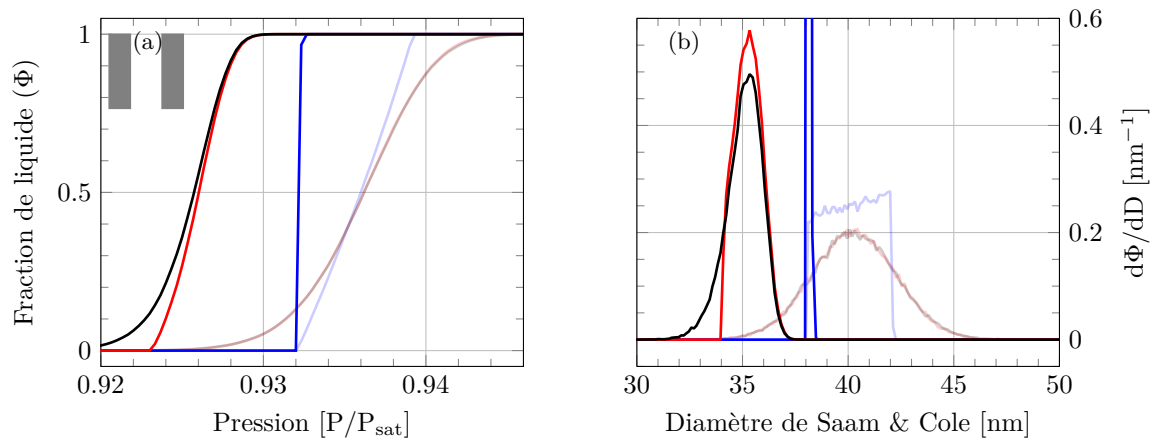


FIGURE 5.13 – Comparaison de la forme de la branche de condensation des isothermes mesurées dans un pore ouvert et rugueux composé de 100 segments. Le diamètre des segments est tiré selon une distribution centrée sur 40 nm, respectivement une fonction créneau de 2 nm de large (●), une gaussienne d'écart type 2 nm et tronquée à 6 nm (●) et une gaussienne d'écart type 2 nm (●). Les courbes en transparence correspondent à la condensation spinodale attendue en l'absence de couplage entre les segments (fig. 5.12). (a) : branches de condensation des isothermes. (b) : distributions de diamètres correspondantes, déduites d'une analyse à la spinodale.

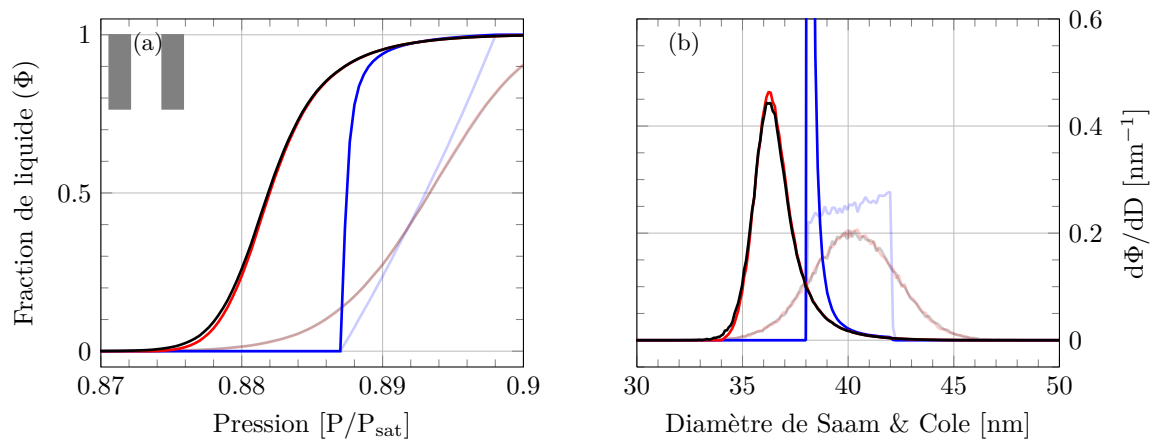


FIGURE 5.14 – Comparaison de la forme de la branche d'évaporation des isothermes mesurées dans un pore ouvert et rugueux composé de 100 segments. Le diamètre des segments est tiré selon une distribution centrée sur 40 nm, respectivement une fonction créneau de 2 nm de large (●), une gaussienne d'écart type 2 nm et tronquée à 6 nm (●) et une gaussienne d'écart type 2 nm (●). Les courbes en transparence correspondent à l'évaporation à l'équilibre attendue en l'absence de couplage entre les segments (fig. 5.12). (a) : branches d'évaporation des isothermes. (b) : distributions de diamètres correspondantes, déduites d'une analyse à l'équilibre.

Type de tirage	Condensation (spinodale)	Évaporation (équilibre)
Créneau	38.134±0.004 nm	38.4±0.2 nm
Gaussienne tronquée	35.3±0.4 nm	36.7±1.5 nm
Gaussienne	35.1±0.7 nm	36.6±1.6 nm

TABLE 5.3 – Valeurs moyennes et écarts types extraits des distributions de diamètres des isothermes simulées avec l’automate dans des pores ouverts et rugueux (fig. 5.13 et 5.14).

Type de tirage	Condensation (équilibre)	Évaporation (équilibre)
Créneau	41.9±0.1 nm	38.2±0.1 nm
Gaussienne tronquée	44.2±1.4 nm	36.0±1.5 nm
Gaussienne	44.3±1.8 nm	35.8±1.8 nm

TABLE 5.4 – Valeurs moyennes et écarts types extraits des distributions de diamètres des isothermes simulées avec l’automate dans des pores fermés et rugueux (fig. 5.15 et 5.16).

Dans un second temps, nous considérons des pores rugueux, composés de 100 segments dont les diamètres sont tirés avec les mêmes lois que ci-dessus. Les figures 5.13 et 5.14 correspondent à la condensation et l’évaporation dans le pore ouvert tandis que les figures 5.15 et 5.16 correspondent à la condensation et l’évaporation dans le pore fermé. Les tables 5.3 et 5.4, respectivement pour le pore ouvert et le pore fermé, donnent les valeurs moyennes et les écarts types des distributions issues de l’analyse des branches des isothermes.

Pour le pore ouvert, à la condensation comme à l’évaporation (fig. 5.13), les isothermes sont décalées vers les basses pressions quel que soit le type de tirage. Elles ont également toutes une pente plus raide que les isothermes distribuées. On retrouve là l’effet du couplage des pores : la condensation et l’évaporation sont contrôlées par les segments les plus étroits. Pour le créneau, la distribution inférée est alors un pic delta centré sur le bas de la distribution d’origine puisqu’on ne peut tirer de diamètre plus étroit. Pour la gaussienne, on retrouve une distribution décalée comme pour le cas discuté ci-dessus de 20 segments. Pour le degré choisi de rugosité, et $N=100$, le décalage est cependant assez faible pour que tronquer la distribution initiale à 34 nm ne change pratiquement pas la distribution inférée. Pour l’évaporation dans le pore ouvert, le décalage est encore moindre, et l’effet de la troncature d’autant moins marqué.

Les conclusions pour le pore fermé (fig. 5.15 et 5.16 et table 5.4) sont essentiellement identiques. L’analyse à l’équilibre de la distribution de condensation surestime maintenant le diamètre puisqu’elle est contrôlée par les segments les plus larges. Pour le créneau, le tirage répété sélectionne le diamètre maximal possible, tandis que pour les gaussiennes tronquées et non tronquées, on obtient une distribution inférée de largeur finie. Pour le degré choisi de rugosité, la troncature n’affecte la distribution inférée qu’au delà de 46 nm. À l’évaporation, la distribution pour le créneau démarre à la coupure inférieure de la distribution originale. La largeur est un peu plus élevée que pour un pore ouvert à un seul bout, puisqu’on peut le vider par les deux extrémités. Pour la gaussienne, le déplacement moins marqué implique une moins grande sensibilité à la troncature que pour le pore ouvert à un seul bout.

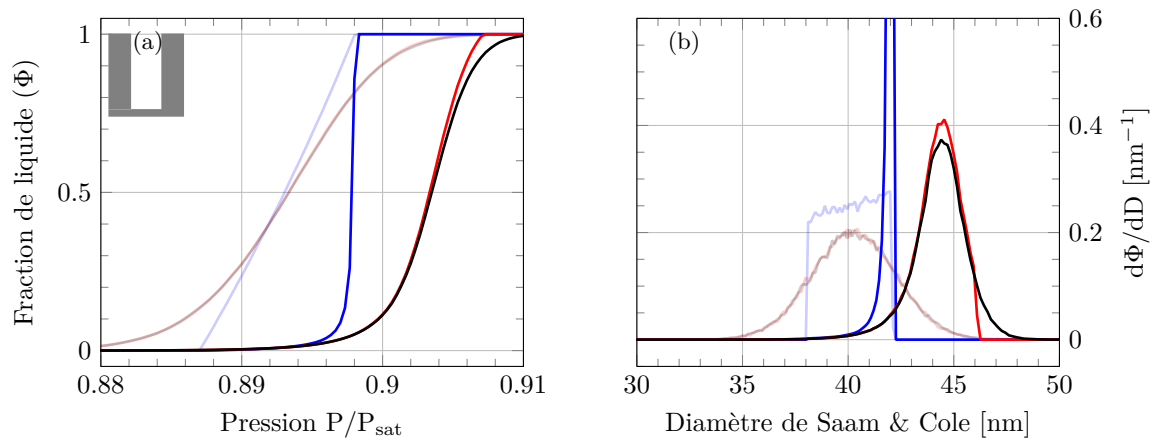


FIGURE 5.15 – Comparaison de la forme de la branche de condensation des isothermes mesurées dans un pore fermé et rugueux composé de 100 segments. Le diamètre des segments est tiré selon une distribution centrée sur 40 nm, respectivement une fonction créneau de 2 nm de large (●), une gaussienne d'écart type 2 nm et tronquée à 6 nm (●) et une gaussienne d'écart type 2 nm (●). Les courbes en transparence correspondent à la condensation à l'équilibre attendue en l'absence de couplage entre les segments (fig. 5.12). (a) : branches de condensation des isothermes. (b) : distributions de diamètres correspondantes, déduites d'une analyse à l'équilibre.

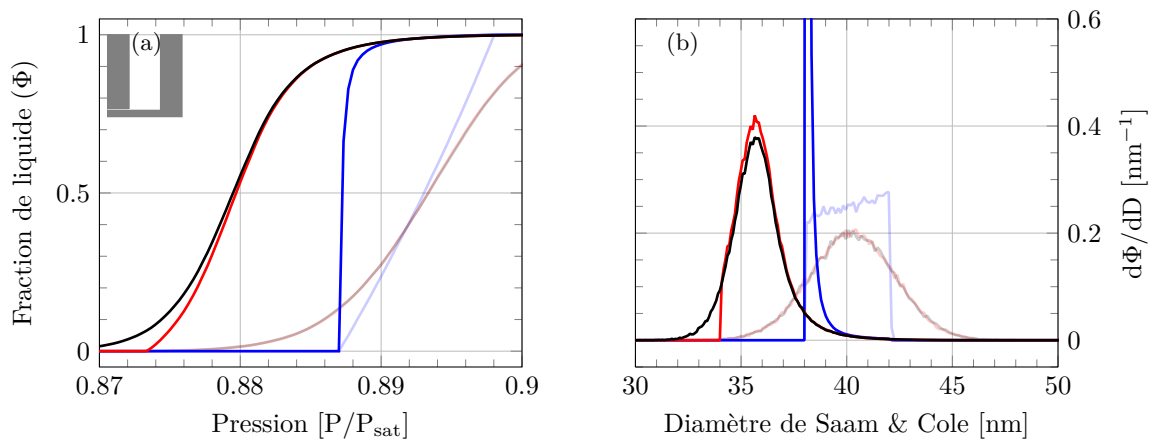


FIGURE 5.16 – Comparaison de la forme de la branche d'évaporation des isothermes mesurées dans un pore fermé et rugueux composé de 100 segments. Le diamètre des segments est tiré selon une distribution centrée sur 40 nm, respectivement une fonction créneau de 2 nm de large (●), une gaussienne d'écart type 2 nm et tronquée à 6 nm (●) et une gaussienne d'écart type 2 nm (●). Les courbes en transparence correspondent à l'évaporation à l'équilibre attendue en l'absence de couplage entre les segments (fig. 5.12). (a) : branches d'évaporation des isothermes. (b) : distributions de diamètres correspondantes, déduites d'une analyse à l'équilibre.

Cette comparaison des trois types de tirage nous conduit à utiliser pour la suite de ce travail un tirage gaussien. En effet, le tirage créneau donne des branches de condensation nettement trop raides par rapport à l'expérience. Par ailleurs, si on suppose que le diamètre des pores fluctue aléatoirement lors de la synthèse, par exemple à cause de fluctuations du potentiel d'anodisation, on s'attend à ce que le théorème de la limite centrale conduise effectivement à une distribution gaussienne, au moins dans une certaine gamme autour du diamètre moyen. Même si tronquer cette gaussienne pourrait être plus fidèle à la réalité physique, nous avons vu que, pour des rugosités raisonnables, l'effet sur la distribution inférée était limité. Nous avons donc choisi de ne pas rajouter une telle troncature.

5.8 Conclusions de l'étude de l'automate

À ce stade, il est utile de résumer les conclusions de notre étude de l'influence des rugosités gaussiennes. Pour des pores pas trop rugueux, la condensation dans un pore ouvert des deux côtés a lieu de façon brutale à la pression spinodale du segment le plus étroit. La distribution extraite de l'analyse en diamètre spinodal de l'isotherme est plus étroite que la distribution originale. La condensation et l'évaporation dans un pore fermé sont des processus symétriques qui se déroulent sur une plage de pression par sauts successifs de l'interface unique séparant liquide et vapeur. Pour un grand nombre de segments, la pression de condensation est largement contrôlée par les segments les plus larges, et celle d'évaporation par les segments les plus étroits. L'analyse en diamètre à l'équilibre surestime alors le diamètre moyen pour la condensation, et le sous-estime pour l'évaporation. Le modèle analytique montre que l'erreur sur le diamètre est directement proportionnelle à l'écart-type σ sur l'amplitude des rugosités¹², le préfacteur dépendant du nombre de segments N . D'après la figure 5.11, cette erreur est de $\pm 1.5\sigma$ pour $N = 20$ et $\pm 2\sigma$ pour $N = 100$. À la condensation, cette erreur est moindre que pour le pore ouvert, pour lequel le processus est uniquement contrôlé par le segment le plus étroit. Dans tous les cas, la largeur de la distribution inférée est plus faible que celle de la distribution réelle. En d'autres termes, la raideur des isothermes sous-estime la rugosité des pores. Celle-ci doit plutôt être estimée à partir de l'ouverture du cycle d'hystérésis dans les pores fermés, qui est proportionnelle à σ .

Pour des pores suffisamment rugueux (tels que $P_{eq}(D^+) > P_{spi}(D^-)$), les résultats ci-dessus ne sont pas affectés pour l'évaporation. Par contre, les mécanismes de condensation spinodale et de condensation à l'équilibre rentrent en compétition, pour les pores ouverts comme fermés. Dans ce cas, les pores peuvent se remplir de façon discontinue, avec plusieurs zones liquides séparées par des zones de vapeur. Ces zones sont remplies par condensation à l'équilibre à partir de germes créés par condensation spinodale. Pour des pores très rugueux, la densité de germes est élevée et la condensation a lieu de façon statistiquement identique que les pores soient ouverts ou fermés.

12. L'isotherme ne dépend que du nombre N de segments et de p , lui-même fonction de $(D - \langle D \rangle)/\sigma$.

Chapitre 6

Étude optique de la condensation capillaire

Dans ce chapitre, je présente une étude complète des manifestations optiques de la condensation et de l'évaporation dans une membrane d'alumine. La première partie de ce chapitre décrit la mesure de la fraction de liquide condensé par une méthode interférométrique. Les mesures réalisées ont révélé une chute importante de la transmission optique de la membrane lors de la condensation et de l'évaporation. À ma connaissance, cet effet n'a jamais été reporté antérieurement à cette thèse. Pour comprendre son origine, j'ai réalisé diverses expériences que je décris dans la seconde partie.

6.1 Mesure interférométrique de la fraction de liquide

Nous avons utilisé le montage interférométrique décrit au § 4.5.4 pour mesurer une isotherme dans la membrane **292d**. Ce dispositif permet d'accéder à la variation de densité à travers le déplacement du jeu de franges interférométriques au cours de la condensation et de l'évaporation. La figure 6.1 présente ainsi des images successives de la membrane et du système de franges au cours de la condensation. Comme expliqué au § 4.5.4, les franges qui nous intéressent sont celles fines et verticales sur la figure 6.1b. Ce sont les seules à se déplacer, les grandes franges en diagonale sont fixes car elles viennent de la vitre de saphir (fig. 4.17a).

6.1.1 Défilement du jeu de franges

Pour mesurer le déplacement des franges, j'ai tout d'abord mesuré l'intensité dans un pixel unique, dont l'emplacement dans la figure 6.1b est symbolisé par un point rouge (au centre du carré vert). Ce pixel mesure $10 \times 10 \mu\text{m}$, soit une taille plus petite que l'interfrange, qui est ici de $\sim 50 \mu\text{m}$. On peut donc observer le défilement des franges à travers ce pixel. La figure 6.2a montre l'évolution de l'intensité du

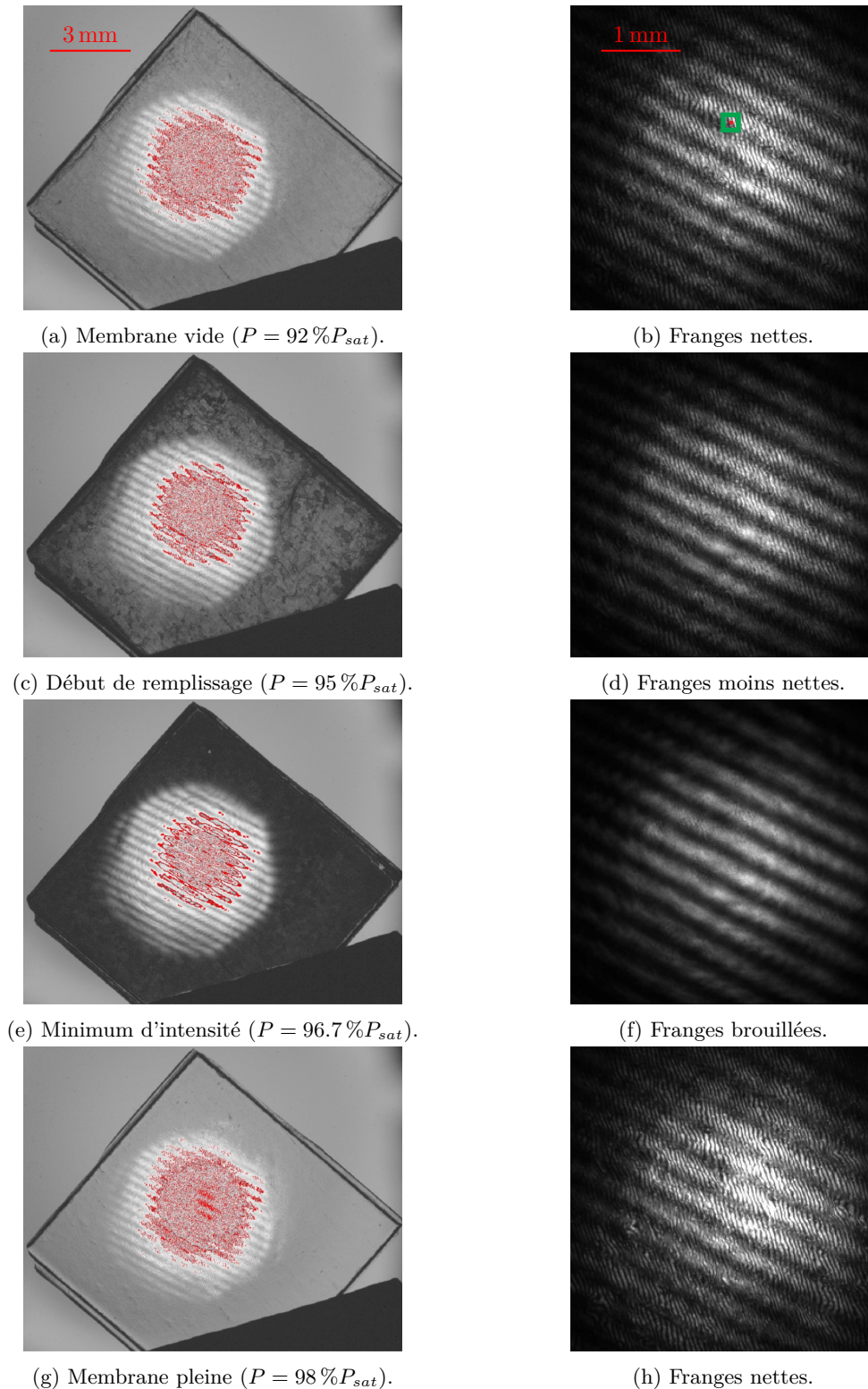


FIGURE 6.1 – Imagerie combinée en transmission et en réflexion lors d'une condensation dans la membrane **292d**. Les images sont obtenues grâce au montage interférométrique de la figure 4.15. Le centre de la membrane est éclairé en réflexion par un faisceau laser élargi, tandis que la membrane complète est éclairée en transmission par un faisceau parallèle incohérent étendu, de moindre intensité. Les figures (a,c,e,g) correspondent à quatre pressions croissantes. Les figures (b,d,f,h) sont des zooms au centre de la membrane à ces mêmes pressions, et montrent les franges créées par l'interférence entre les réflexions du laser sur les différentes faces des fenêtres de la cellule. Lorsqu'elle est vide, la membrane est transparente (a) et les franges sont nettes (b). Lors de la condensation, elle s'opacifie progressivement (c,e) et dans le même temps, les franges se brouillent (d,f). Une fois pleine, elle est de nouveau transparente (g) et les franges visibles (h).

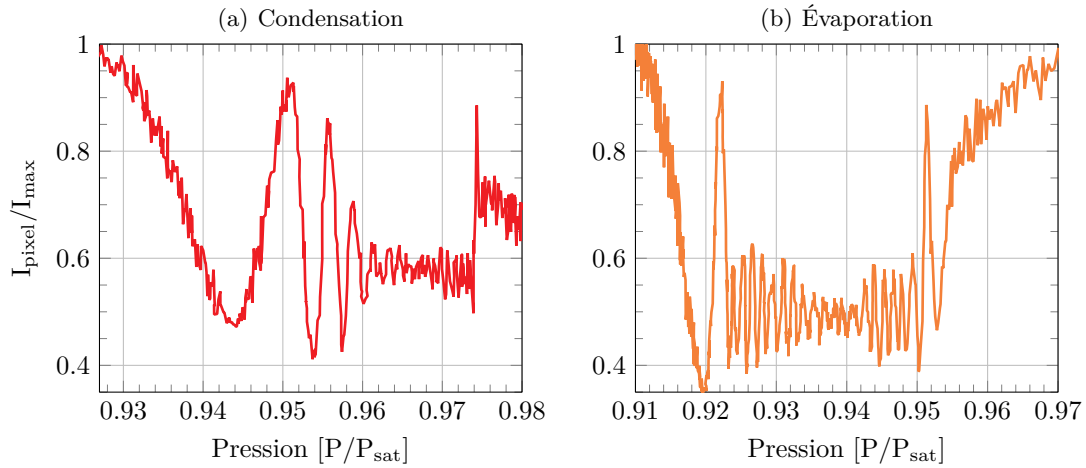


FIGURE 6.2 – Intensité mesurée dans le pixel rouge de la figure 6.1b à la condensation (a) et à l'évaporation (b). Ce pixel est plus petit que l'interfrange, les oscillations de l'intensité correspondent au passage des franges dans le pixel. À la condensation, à partir de $P = 96\%P_{\text{sat}}$ les franges sont brouillées et on ne voit plus leur défilement. Une fois la condensation dans la membrane terminée, la réapparition des franges se marque par le pic à $0.9 I_{\text{max}}$. Les franges se déplacent très lentement quand la membrane est pleine, d'où la faible chute de l'intensité transmise à partir de $97.5\%P_{\text{sat}}$. À l'évaporation, la chute du contraste est moins marquée.

pixel pendant une condensation. Au début de la condensation, l'intensité oscille, marquant le passage des franges à travers le pixel. Simultanément, on observe une chute rapide du contraste des franges. À partir de $P = 96\%P_{\text{sat}}$ il n'est alors plus possible d'observer leur défilement, et l'intensité mesurée reste stable à $0.6 I_{\text{max}}$. Comme le montrent les figures 6.1c et 6.1e, cette chute du contraste des franges (fig. 6.1d et 6.1f) s'accompagne d'une opacification de la membrane. Ceci montre que la disparition des franges résulte de l'atténuation du faisceau ayant traversé deux fois la membrane par rapport à celui qui ne l'a pas traversée. Une fois la condensation terminée, la membrane pleine transmet à nouveau la lumière (fig. 6.1g) et les franges sont de nouveau visibles (fig. 6.1h). Dans la suite, nous verrons que cette évolution du contraste et de la transmission sont parfaitement corrélées à la condensation du liquide dans les pores.

6.1.2 Chute de la transmission

Pour quantifier la chute de transmission, j'ai mesuré l'atténuation d'un faisceau laser traversant la membrane comme décrit dans la figure 4.10. Les résultats sont présentés sur la figure 6.3. À la condensation, la transmission chute jusqu'à $\sim 0.1\%$. Dès qu'elle passe au-dessous de 1% , on ne voit plus le défilement des franges sur la figure 6.2a. Ceci n'est pas surprenant puisque le contraste en réflexion est donné par le rapport des champs entre les deux composantes, lui aussi de l'ordre du 1% (la composante traversant la membrane est atténuée à l'aller et au retour). À l'évaporation, la chute est moins marquée qu'à la condensation. La transmission ne chute que jusqu'à quelques pour cents. Comme le montre la figure 6.2b, il est alors plus facile de suivre les franges.

En résumé, pour la condensation, la chute de la transmission optique de la membrane empêche de

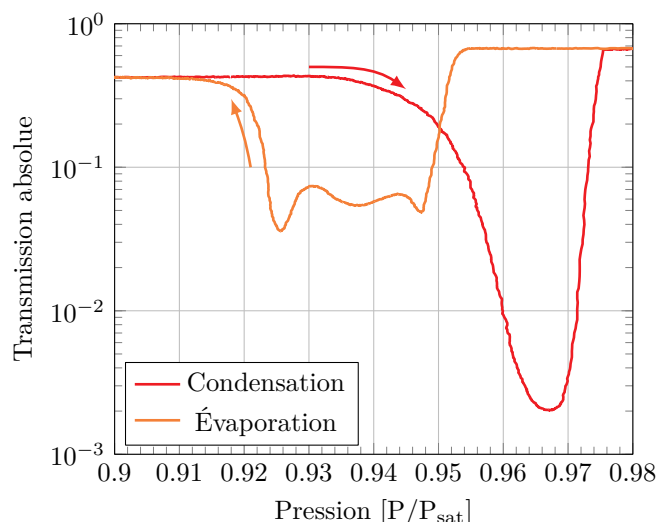


FIGURE 6.3 – Transmission absolue de la membrane **292d** à la condensation et à l'évaporation, mesurée avec le montage de la figure 4.10. Elle chute jusqu'à $\sim 0.1\%$ à la condensation et $\sim 1\%$ à l'évaporation. Les réflexions du faisceau laser sur les vitres de saphir de la cellule sont soustraites par une mesure de la transmission de la membrane seule, hors de la cellule (et donc vide).

suivre le défilement des franges. Le signal est trop bruité pour extraire une isotherme complète en analysant l'intensité mesurée dans un pixel unique.

6.1.3 Analyse par corrélation d'images

Pour gagner en signal sur bruit, j'ai étendu mon analyse au carré de 10×10 pixels en vert sur la figure 6.1b. Cependant, la région d'intérêt (ou ROI, "*region of interest*") a alors une taille supérieure à celle de l'interfrange. On gommerait donc les franges en additionnant directement l'intensité de tous les pixels. Afin de sommer la contribution de tous les pixels sans lisser les franges, j'ai utilisé une technique de corrélation d'images [5].

La corrélation C_{AB} entre deux images $A = [a_i]$ et $B = [b_i]$, où a_i est l'intensité du pixel i dans l'image A et respectivement pour B , est définie par :

$$C_{AB} = \frac{\sum_i a_i b_i - \frac{1}{N} \sum_i a_i \sum_i b_i}{\sqrt{\left(\sum_i a_i^2 - \frac{1}{N} (\sum_i a_i)^2\right) \left(\sum_i b_i^2 - \frac{1}{N} (\sum_i b_i)^2\right)}}, \quad (6.1)$$

où N est le nombre total de pixels. C_{AB} est compris entre "-1" et "1" : $C_{AB} = 1$ si les deux images sont identiques, $C_{AB} = -1$ si l'une est le négatif de l'autre. Dans notre cas, on étudie la corrélation entre deux images prise dans la région d'intérêt de 10×10 pixels au niveau du carré vert de la figure 6.1b. On s'attend alors à trouver une corrélation maximale quand les jeux de franges des deux images sont superposés, et minimale quand ils sont décalés d'une demi-frange.

La figure 6.4 présente la corrélation des images acquises pendant la condensation ou l'évaporation

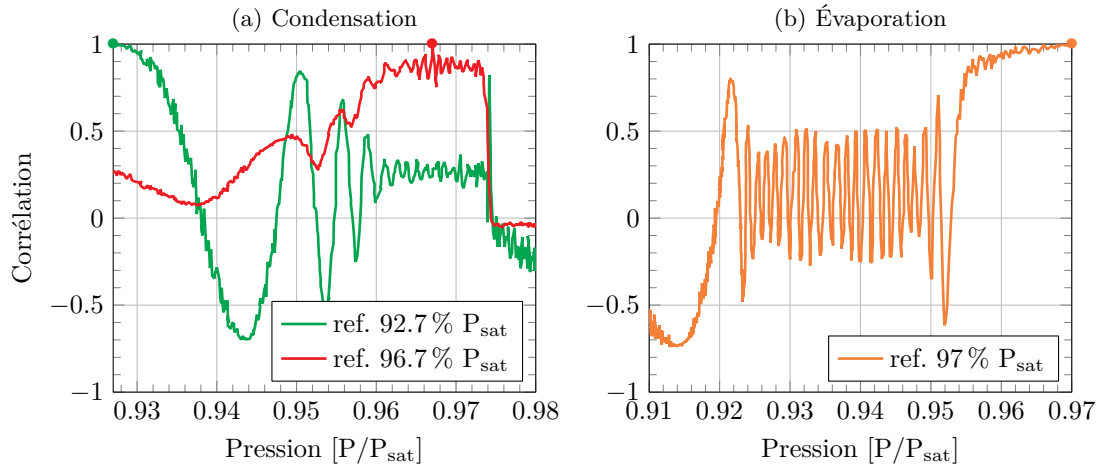


FIGURE 6.4 – Analyse en corrélation d’images pour une région d’intérêt de 10×10 pixels au niveau du rectangle vert sur la figure 6.1b à la condensation (a) et à l’évaporation (b). À la condensation, la corrélation est tracée pour deux images de référence. La première est prise au début de la condensation à $92.7\%P_{sat}$ et l’autre quand la transmission de la membrane atteint son minimum à $96.7\%P_{sat}$. À l’évaporation la corrélation est tracée avec une seule image de référence, prise à $97\%P_{sat}$. Par rapport à la mesure directe de l’intensité dans un pixel (fig. 6.2) les franges restent plus nettes, même au minimum de la transmission (fig. 6.3).

par rapport à une image de référence. Sur les 3 courbes, l’image de référence est la seule pour laquelle la corrélation est égale à "1". De même que pour la figure 6.2, le signal oscille entre des valeurs hautes et basses correspondant au passage des franges. Cependant, le signal est nettement plus contrasté que pour l’analyse sur un pixel unique. Avec cette analyse en corrélation d’images, on moyenne en effet la contribution des 100 pixels de la région d’intérêt. Pour l’évaporation il est alors possible de suivre le défilement des franges du début à la fin, comme le montre la figure 6.4b, pour laquelle l’image référence est prise au début (●) à $P = 97\%P_{sat}$.

À la condensation (fig. 6.4a), la courbe verte présente la corrélation d’une image de référence prise en début de condensation (●) avec toutes les images suivantes. Tout comme pour l’évaporation, le signal est moins bruité que lorsque l’analyse était faite sur un pixel unique (fig. 6.2a). Alors que l’étude sur un pixel était impossible après $96\%P_{sat}$, la technique de corrélation permet de suivre les oscillations jusqu’à $96.5\%P_{sat}$. À cette valeur, on peut continuer à suivre les franges en changeant d’image de référence dans le calcul de la corrélation. Par exemple, la courbe en rouge de la figure 6.4 correspond à une référence prise au niveau du minimum de transmission (●). On y reconnaît les maxima voisins, et il est donc possible, même au plus fort de la condensation, de reconstruire localement le déphasage entre les images.

6.1.4 Matrice de corrélation d’images

La matrice de la figure 6.5 généralise cette approche. Elle intègre toutes les images acquises à la condensation, chaque point représentant la corrélation entre deux images¹. Ainsi la figure 6.4 correspond

1. Seule la moitié des éléments est représentée car la matrice est symétrique par rapport à sa diagonale principale.

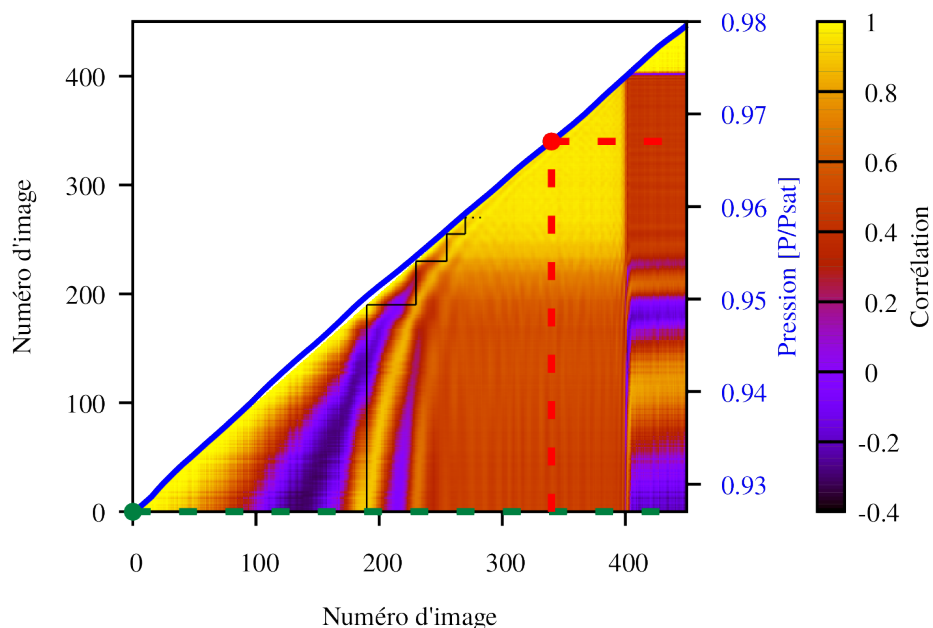


FIGURE 6.5 – Matrice d’autocorrélation, paire à paire, de toutes les images acquises à la condensation, dans la région d’intérêt de 10×10 pixels au niveau du rectangle vert sur la figure 6.1b. Les zones jaunes correspondent aux maxima de corrélation, quand les jeux de franges sont superposés dans les paires d’images sélectionnées. À l’inverse, les zones violettes correspondent aux minima de la corrélation, quand les jeux de franges sont déphasé d’une demi-frange. La matrice étant symétrique par rapport à sa diagonale principale, seule la moitié de ses éléments sont représentés. Les coupes en pointillés correspondent aux courbes de la figure 6.4a. La courbe en trait plein bleu correspond à la valeur de la pression réduite, selon le numéro d’image. Un zoom entre les images 300 et 400, quand le contraste entre les franges atteint son minimum, est présenté sur la figure 6.6.

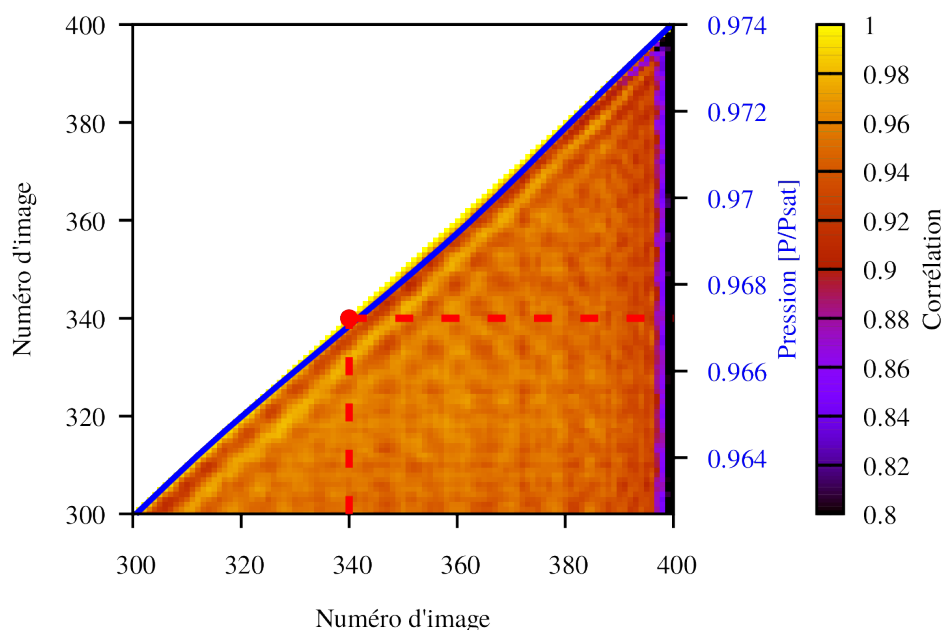


FIGURE 6.6 – Zoom dans la matrice de corrélation d’images à la condensation de la figure 6.5, entre les images 300 et 400, quand le contraste des franges atteint son minimum. La présence d’une diagonale secondaire jusqu’à la fin de la condensation montre que l’on peut mesurer leur déplacement.

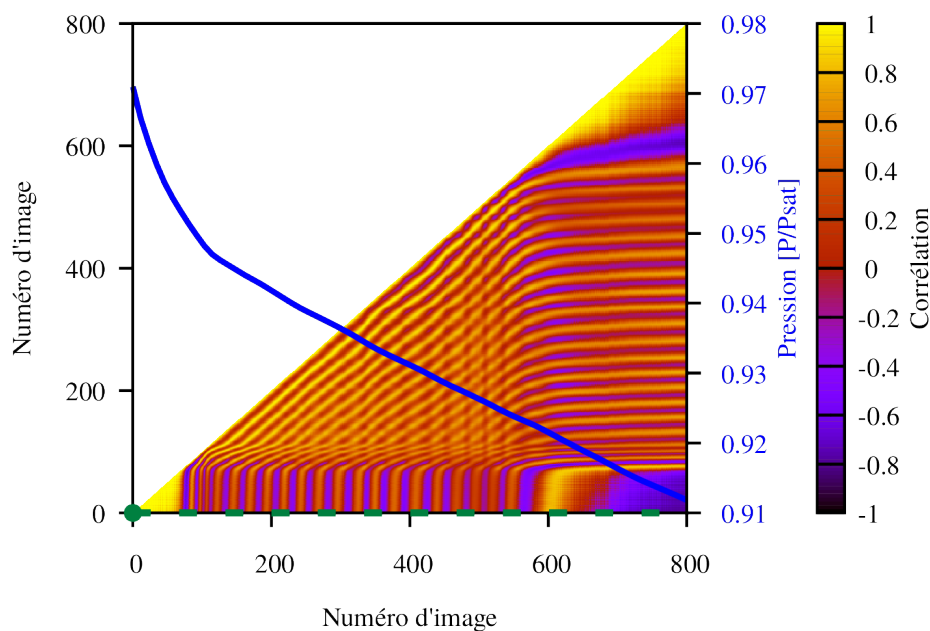


FIGURE 6.7 – Matrice d'autocorrélation, paire à paire, de toutes les images acquises à l'évaporation pour la même région d'intérêt qu'à la condensation (fig. 6.5). La perte de contraste est moins marquée qu'à la condensation. Il est possible de suivre le défilement de toutes les franges uniquement avec l'image de référence prise en début d'évaporation.

simplement à deux coupes à deux hauteurs différentes dans cette matrice. Dans cette représentation, chaque élément de la diagonale principale correspond à la corrélation d'une image par rapport à elle-même, on a donc $C=1$ le long de celle-ci. On remarque aussi la présence de diagonales d'ordres supérieurs parallèles à la diagonale principale. Elles correspondent aux maxima de corrélation du signal quand les jeux de franges des deux images sont décalés d'un nombre entier de franges. Le contraste de ces diagonales baisse pendant la montée en pression à cause de la chute de la transmission. Sur un zoom (fig. 6.6) où le contraste est minimal dans la matrice de corrélation, on remarque tout de même que la diagonale secondaire reste nette jusqu'à $97.3\%P_{sat}$. Ceci montre que l'on peut ici reconstruire pas à pas le déphasage jusqu'à la toute fin de la condensation en suivant la courbe, noire, en escalier de la figure 6.5 :

- On commence avec l'image "0" en référence au début de la condensation, l'image "190" est alors déphasée d'une frange par rapport à "0".
- On prend l'image "190" en référence, "230" est décalée d'une frange par rapport à "190" et de deux franges par rapport à "0".
- On continue jusqu'à la fin de la condensation et on obtient le nombre de franges séparant la dernière image de référence contrastée et l'image "0".

Cette méthode reste fastidieuse car il faut changer d'image de référence à chaque frange. Dans mon analyse j'ai uniquement changé ma référence quand le contraste devenait trop faible, on aboutit au même résultat. Cependant, dans les deux cas, étant donné que l'on perd le signal en fin de condensation, il se

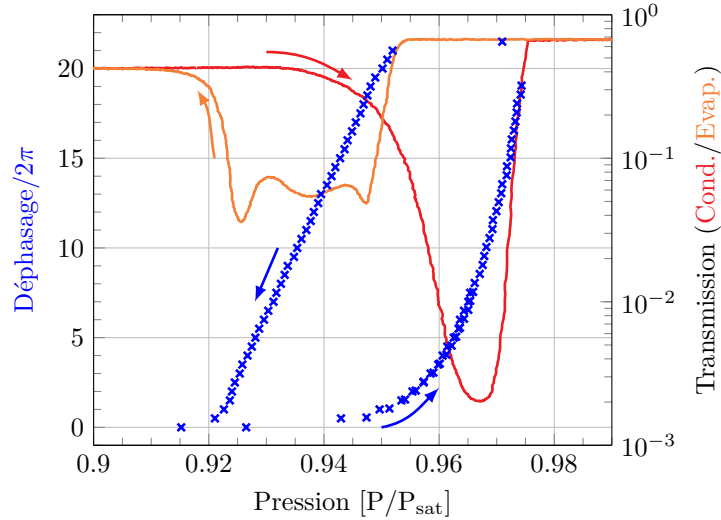


FIGURE 6.8 – Isotherme mesurée dans la membrane **292d** avec le montage interférométrique à partir des matrices d'autocorrélation des figures 6.5 et 6.7. On mesure un défilement de 22 franges entre la membrane dans l'état plein et dans l'état vide. Les mesures de transmission de la figure 6.3 sont superposées à l'isotherme. La transmission chute uniquement à la condensation et à l'évaporation du liquide dans la membrane.

peut que l'on manque des franges à ce moment et que le déphasage total entre la membrane pleine et vide soit sous-estimé.

Ce problème n'est pas présent à l'évaporation car les franges restent nettes du début à la fin et l'on ne perd pas le signal (fig. 6.4b). La matrice de corrélation d'images à l'évaporation est présentée sur la figure 6.7. Toutes les diagonales secondaires restent bien visibles du début à la fin. On peut ainsi reconstruire le déphasage complet, entre la membrane pleine et vide, à partir d'une unique image de référence.

6.1.5 Isotherme interférométrique

L'isotherme de la figure 6.8 est ainsi obtenue à partir des deux matrices de corrélation d'images. La branche d'évaporation est ajustée à celle de condensation pour que, membrane vide, le déphasage soit nul. On mesure un déplacement de 22 franges à l'évaporation et de 19 à la condensation. On manque donc 3 franges en fin de condensation, lorsque l'on perd le signal. Par ailleurs, j'ai également tracé les mesures de transmission de la figure 6.3. Comme on le voit, la chute de transmission, à l'évaporation comme à la condensation, se produit sur les mêmes intervalles de pression que la variation de fraction liquide.

La figure 6.9 présente l'isotherme exprimée en volume de liquide et comparée à celle mesurée par volumétrie (figure 4.9) pour la même membrane **292d**. Cette comparaison nécessite de convertir la variation du déphasage en volume de liquide. Le déphasage (en unités de 2π) est donné par $2n_{eff}L/\lambda_0$, où n_{eff} est l'indice effectif du milieu. Dans l'approximation de l'indice moyen, où l'indice effectif est la moyenne pondérée par le volume entre les indices des différentes phases, le déphasage entre l'état sans hexane et un état avec hexane est $2(n_{Hex} - 1)V_{Hex}/(S\lambda_0)$, où $n_{Hex} = 1.3758$ est l'indice de l'hexane, $S \sim 1 \text{ cm}^2$ la

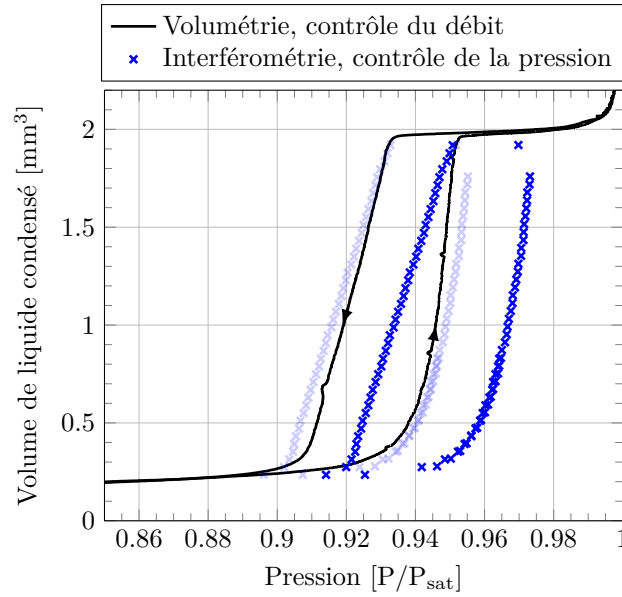


FIGURE 6.9 – Comparaison entre les isothermes mesurées dans la membrane **292d** par volumétrie (4.9) et par interférométrie (6.8). Pour la mesure interférométrique, la quantité de liquide à $0.91P_{sat}$ est forcée égale à celle mesurée par volumétrie. L’isotherme interférométrique est décalée vers les hautes pressions. Pour comparer sa forme à celle de l’isotherme volumétrique, je l’ai retracée (\ast) décalée de $-1.8\%P_{sat}$. Les deux isothermes ont une forme voisine et donnent une quantité de liquide condensé en fin de condensation proche, environ 1.9 mm^3 .

surface de la membrane et V_{Hex} le volume condensé dans la membrane. Dans cette approximation, les 22 franges observées à la condensation correspondent à un volume $V_{Hex} = 11\lambda_0 S / (n_{Hex} - 1) = 1.85\text{ mm}^3$. Pour avoir le volume total condensable, il convient d’ajouter à ce chiffre le volume condensé entre 0% et $91\%P_{sat}$. Faute d’avoir mesuré le déplacement correspondant des franges sur l’isotherme de la figure 6.8, j’ai estimé ce volume à $\sim 0.25\text{ mm}^3$ à partir de la mesure volumétrique. Le volume total condensé est alors de 2.1 mm^3 . Le calcul effectué en utilisant l’approximation de Bruggeman (4.7) conduit à un volume de 1.9 mm^3 . En utilisant la valeur $L = 64\text{ }\mu\text{m}$ déterminée à partir d’une image MEB en tranche d’un fragment du même wafer **292**, ce dernier chiffre correspond à une porosité de 30%. Cette valeur est plus importante que celle qu’on peut déduire des vues MEB (distance entre pores de 100 nm, diamètre des pores côté solution de 48 nm, qui conduit une porosité de 20%). Comme nous le verrons, le diamètre obtenu à partir des isothermes est d’environ 58 nm. Cette valeur donne une porosité de 30%, compatible avec nos mesures interférométriques. Je pense donc que c’est la mesure MEB qui est inexacte.

Les deux isothermes sont cependant décalées entre elles de $1.8\%P_{sat}$. Ce décalage provient sans doute de l’utilisation de deux dispositifs différents pour les réaliser. L’isotherme volumétrique a été réalisée par contrôle du débit (§ 4.4), tandis que l’isotherme interférométrique l’a été en contrôlant la pression (§ 4.3). Dans ce cas, comme expliqué dans le chapitre 4, il est délicat de mesurer la pression de vapeur saturante. Je l’ai donc prise égale à 224.5 mbar pour la courbe \ast , la pression de vapeur saturante (fig. 4.1) pour la température mesurée de ma cellule ($27.5\text{ }^\circ\text{C}$ dans cette expérience, la salle étant alors réglée à $30\text{ }^\circ\text{C}$). L’écart résultant de 1.8% (4 mb) avec la mesure volumétrique pourrait découler des imperfections de

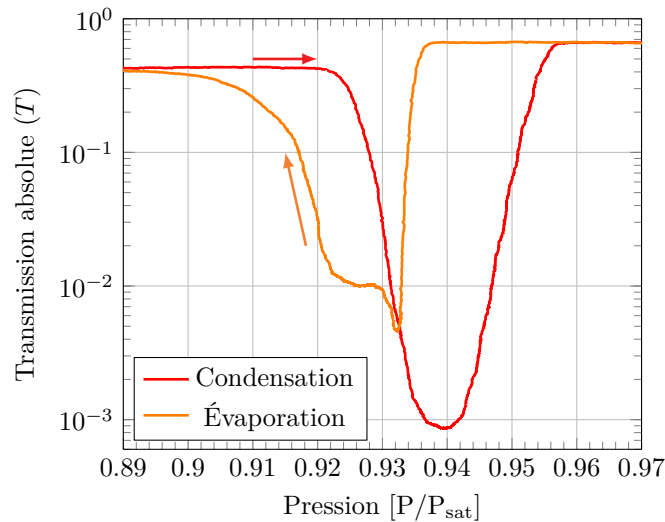


FIGURE 6.10 – Transmission absolue de la membrane **294a** à la condensation et à l'évaporation, mesurée avec le montage de la figure 4.10.

notre dispositif initial. Une erreur de $0.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ sur la température de la cellule, ou une pollution des circuits par une faible quantité d'air (de pression partielle égale à 4 mbar) suffiraient à expliquer l'écart observé. Il pourrait être utile de comparer les mesures interférométriques et volumétriques en utilisant le même dispositif de contrôle du débit.

En l'état, j'ai montré qu'il était possible d'extraire une isotherme par mesure interférométrique en lumière monochromatique (MNI). L'inconvénient par rapport à l'interférométrie en lumière blanche (WLI) utilisée par Casanova et coll. [23, 22, 25, 24] est qu'on ne mesure pas l'épaisseur optique absolue, mais seulement ses variations. On est donc potentiellement sensible à la perte de franges, comme c'est le cas en fin de condensation. Comme la méthode d'analyse est longue, et que j'ai montré par ailleurs que la méthode volumétrique fonctionnait bien (§ 4.4.3), j'ai utilisé cette dernière dans la suite des expériences reportées dans cette thèse.

6.2 Mécanismes à l'origine de la chute de transmission

L'analyse précédente m'a conduit à m'intéresser plus en détail aux propriétés optiques des membranes. Nous avons remarqué dans la figure 6.8 que la chute de transmission optique coïncidait avec les phases de condensation et d'évaporation dans la membrane. Pour comprendre l'origine de ce phénomène, j'ai effectué des mesures de transmission et de diffusion angulaire sur une membrane ouverte (**294a**), nominale-ment identique à **292d**. Même si les vues MEB du wafer **294** (fig. 3.11) ont révélé que l'opération d'ouverture des pores avait été imparfaite dans cette membrane, la figure 6.10 montre que son comportement optique en transmission est similaire² à celui de la **292d** (fig 6.3), avec des transmissions identiques dans les états

2. Nous verrons au chapitre 7 que la condensation de l'hexane dans les membranes **294a** et **292d** se fait selon le même mécanisme, bien que le wafer **294** présente des pores mal ouverts en bas.

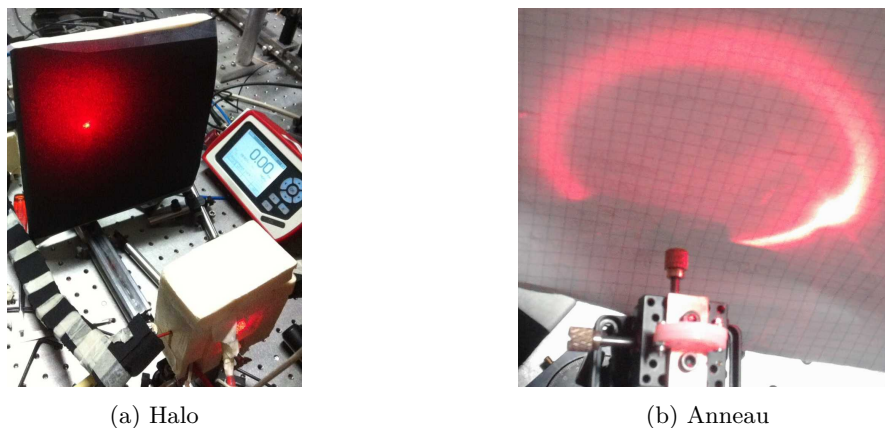


FIGURE 6.11 – (a) : Halo de diffusion vers l'avant de la membrane éclairée par un faisceau laser. La membrane est dans la cellule recouverte de polystyrène en bas à droite. Elle est éclairée en incidence normale par le faisceau laser. La lumière diffusée est imagée par l'écran, ici une feuille noire placée à 20 cm de la membrane. (b) : Anneau de diffusion de la membrane éclairée par un faisceau laser avec un angle d'incidence $\delta \sim 30^\circ$. La membrane est montée sur un goniomètre en bas de l'image. L'anneau de diffusion est invariant par rotation selon l'axe de la membrane, il forme un cône dont le demi-angle correspond à l'angle d'incidence δ . Le pic d'intensité à droite de l'anneau correspond au faisceau transmis par la membrane.

plein et vide et des chutes de transmission du même ordre, aussi bien à la condensation ($T \sim 0.1\%$) qu'à l'évaporation ($T \sim 1\%$).

Dans la suite, je m'intéresse d'abord aux propriétés optiques de la membrane vide ou pleine. Puis j'étudierai comment ces propriétés sont modifiées au cours de la condensation et de l'évaporation.

6.2.1 Transmission de la lumière par une membrane vide ou pleine

La membrane d'alumine vide a une transmission bien inférieure à l'unité, de l'ordre de $T \sim 50\%$ (fig. 6.10). Cette valeur est nettement inférieure à celle attendue si la membrane était parfaitement transparente ou si la transmission n'était limitée que par les réflexions sur les interfaces gaz-alumine et alumine-gaz. En fait, la membrane diffuse fortement la lumière comme on peut le constater en plaçant un écran derrière la membrane (fig. 6.11a). L'observation d'un halo lumineux montre qu'elle diffuse surtout vers l'avant. A priori, cette diffusion peut venir des surfaces, si elles sont rugueuses, ou du volume de la membrane. Or, la transmission augmente à $T \sim 70\%$ lorsque la membrane est pleine. Comme l'indice effectif de la membrane est augmenté, la réflexion spéculaire ou la diffusion sur les surfaces le sont également, ce qui devrait diminuer la transmission si celle-ci était contrôlée par les surfaces. Ceci montre que la diffusion vient du volume de la membrane, et suggère que la lumière est diffusée par les hétérogénéités que sont les pores. Dans ce cas, on explique l'augmentation de la transmission par un effet d'adaptation d'indice. L'indice optique d'un pore plein ($n_1 = n_{Hex} = 1.3758$) étant plus proche de l'indice de l'alumine ($n_2 \sim n_{Al} = 1.7659$ pour de l'alumine massive) que ne l'est celui d'un pore vide ($n_1 = 1$), on s'attend bien à ce que remplir les pores diminue l'intensité diffusée, et donc augmente la transmission.

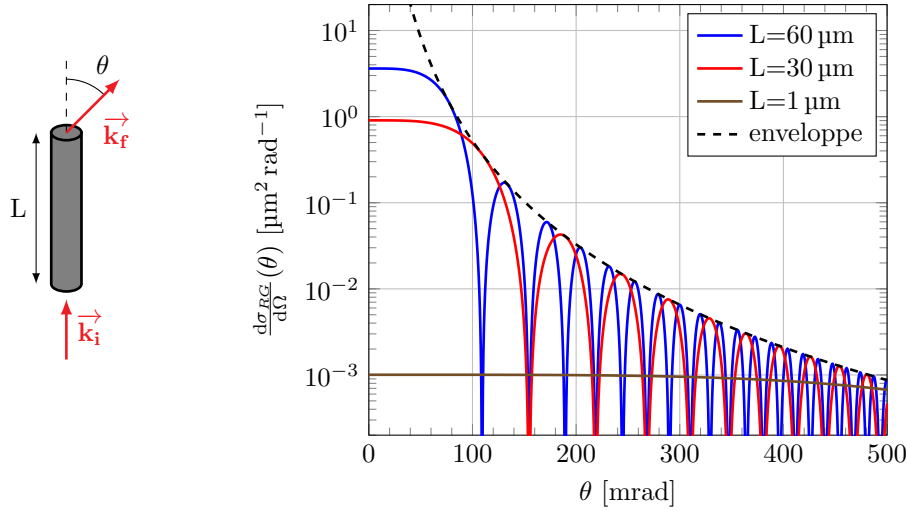


FIGURE 6.12 – Profil angulaire normalisé de la diffusion Rayleigh-Gans d'un cylindre de vide dans l'alumine ($m = n_{al}$, $k = 2\pi n_{al}/\lambda$) de longueur L variable et de 40 nm de diamètre. D'après (6.2).

Pour estimer si la diffusion par les pores rend quantitativement compte de la transmission mesurée, il faut connaître, d'une part, la section efficace de diffusion par un pore individuel, d'autre part, le facteur de structure lié à l'agencement des pores dans la membrane.

Section efficace de diffusion d'un cylindre

La section efficace d'un très long cylindre (par rapport à la longueur d'onde dans le vide $\lambda_0 = 632$ nm pour notre laser He-Ne), éclairé parallèlement à son axe, a été calculée par Schieffer et Thielheim en 1979 [95]. Ces auteurs ont utilisé l'approximation de Rayleigh-Gans, qui consiste à sommer au premier ordre les champs diffusés par les différents points du cylindre, en tenant compte du déphasage entre ces champs. Pour un cylindre d'indice n_1 plongé dans un milieu d'indice n_2 , cette approximation est valable pour des très longs cylindres de longueur $L \gg \lambda_0/|n_2 - n_1|$, à condition que leur diamètre d vérifie $d \ll \lambda_0/|n_2 - n_1|$. Les calculs détaillés dans l'annexe A montrent alors que la section efficace différentielle est donnée par

$$\frac{d\sigma_{RG}}{d\Omega}(\theta) = \frac{3\sigma_R}{8\pi} \text{sinc}^2\left(\frac{q_z L}{2}\right), \quad (6.2)$$

où $q_z \equiv \frac{2\pi n_2}{\lambda_0}(1 - \cos\theta)$ avec θ l'angle entre le vecteur d'onde diffusé et l'axe du cylindre, et σ_R est donnée par

$$\sigma_R = \frac{2\pi^5}{3} \left(\frac{n_2 d}{\lambda_0}\right)^4 L^2 M^2 \quad (6.3)$$

où $M \equiv \frac{m^2 - 1}{m^2 + 1}$, avec $m \equiv n_2/n_1$, est le contraste d'indice entre le pore et son environnement. En particulier, si $n_1 = n_2$, le contraste est nul (tout comme la section efficace de diffusion) et le pore ne diffuse pas la lumière.

La figure 6.12 représente la dépendance angulaire de cette section efficace différentielle pour différentes

longueurs L de cylindre. On remarque que la diffusion est importante dans un lobe central dont la largeur angulaire diminue lorsque la longueur augmente. Au-delà de ce lobe, l'intensité oscille et s'annule aux angles tels que $\text{sinc}\left(\frac{q_z L}{2}\right) = 0$. Lorsque L est assez grand, l'angle correspondant au premier zéro tend vers 0 et on peut remplacer $\cos(\theta)$ par $1 - \theta^2/2$, d'où une largeur angulaire du lobe de diffusion en $1/\sqrt{L}$. L'origine de ce comportement atypique est expliquée dans l'annexe A.

L'observation d'une forte diffusion vers l'avant par la membrane vide (fig. 6.11a) est qualitativement en accord avec la figure 6.12. Par ailleurs, lorsqu'on incline la membrane (donc l'axe des pores) par rapport au faisceau incident, ce lobe se transforme en un anneau centré autour de la direction des pores (fig. 6.11b). Comme je le montre dans l'annexe, ce comportement est également en accord avec l'approximation de Rayleigh-Gans. Ces observations valident donc l'usage de cette approximation.

On obtient alors la section efficace totale de diffusion en intégrant l'équation (6.2) dans toutes les directions de l'espace. Pour un cylindre suffisamment long (tel que $2\pi n_2 L \gg \lambda_0$), on trouve

$$\sigma_{RG}^\infty = \beta_0 L M^2 \quad (6.4)$$

où

$$\beta_0 \equiv \frac{\pi^5}{4} \frac{d^4}{\lambda_0^3} n_2^3. \quad (6.5)$$

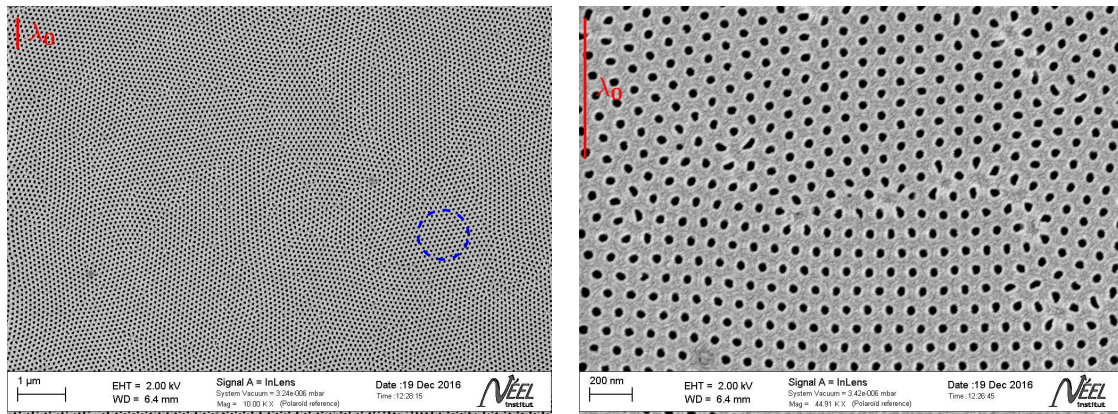
Dans ce régime, la section efficace dépend linéairement de la longueur L du cylindre. L'origine de ce comportement est discutée dans l'annexe.

Diffusion par une distribution aléatoire de cylindres

Je considère maintenant le cas d'un ensemble de cylindres, tous parallèles les uns aux autres comme c'est le cas pour les pores de nos membranes. L'annexe A montre que la transmission calculée dans l'hypothèse d'une distribution aléatoire des positions des pores est très inférieure à celles mesurées pour la membrane vide ou pleine. J'attribue cette différence à la structure régulière du réseau de pores. Si les pores étaient disposés selon un réseau hexagonal parfait de pas $D_{int} = 100$ nm, le premier pic de Bragg de l'espace réciproque serait en $D_{int}^* = \frac{4\pi}{\sqrt{3}D_{int}} = 0.07 \text{ nm}^{-1}$ alors que la sphère d'Ewald a un rayon $|\mathbf{k}| \sim \frac{2\pi n_{air}}{\lambda_0} = 0.02 \text{ nm}^{-1}$. Dans le domaine visible, cette sphère ne coupe pas le réseau réciproque et on ne devrait pas observer de diffusion³. L'observation d'une transmission inférieure à l'unité pour la membrane pleine ou vide (fig. 6.10) implique donc que le réseau des pores n'est pas parfait.

De fait, les vues MEB de la figure 6.13 montrent que le réseau des pores est polycristallin à l'échelle micrométrique. On observe en effet une juxtaposition de régions d'orientations différentes de quelques micromètres carrés (fig. 6.13a). La structure reste cependant assez régulière pour que le nombre de

3. Pour que ce soit le cas, il faudrait éclairer la membrane avec un faisceau de longueur d'onde $\lambda_0 \lesssim 200$ nm.



(a) Structure polycristalline

(b) Zoom sur les pores entre deux grains

FIGURE 6.13 – Vues MEB d'un morceau du wafer **292** (dont les pores ont été ouvert deux fois, fig. 3.9). La figure (a) montre la structure polycristalline de l'alumine poreuse. Les cristallites sont des grains de taille micronique, d'orientation variable, dans lesquelles les pores sont agencés les uns au autres selon un réseau hexagonal de pas $D_{int} = 100$ nm. La figure (b) est un zoom au niveau d'une jonction (au milieu) séparant deux grains (en haut et en bas) n'ayant pas la même orientation. Dans les grains les pores ont une forme quasi circulaire alors qu'au niveau de la jonction ils sont nettement plus déformés. La longueur d'onde λ_0 est de 632 nm. et le cercle sur la figure (a) a un diamètre de 1 μ m.

pores par unité de surface, à l'échelle de la longueur d'onde, varie nettement moins que si les pores étaient distribués aléatoirement. C'est probablement ce qui explique la relativement bonne transmission pour la membrane vide ou pleine. Au delà de cet argument qualitatif, il apparaît difficile de confronter quantitativement transmission mesurée et calculée, faute de pouvoir évaluer l'impact des défauts et de la dispersion de diamètre de pore à pore sur le facteur de structure. On peut cependant comparer les facteurs de forme calculé et mesuré.

6.2.2 Diffusion de la lumière par une membrane vide ou pleine

Pour tester si le profil angulaire de diffusion correspond bien à celui attendu dans la théorie de Rayleigh-Gans (fig. 6.12), j'ai mis en place le montage présenté sur la figure 4.13.

La figure 6.14a est une image⁴ de diffusion obtenue avec ce montage pour la membrane vide. La lumière est diffusée vers l'avant, dans un cône d'ouverture typique 100 mrad. Une fois la membrane pleine (fig. 6.14b), la diffusion reste dirigée vers l'avant, mais est nettement plus faible. Cette différence d'intensité diffusée explique la différence de transmission entre les états vide et plein de la membrane.

La figure 6.14c montre les profils angulaires correspondant à ces deux images. Cette figure met en évidence la chute très rapide de l'intensité diffusée avec l'angle, sur près de 4 ordres de grandeur entre 0 et 400 mrad. La dépendance angulaire de l'intensité diffusée est similaire pour la membrane vide ou pleine, mais l'intensité diffusée est environ cinq fois plus élevée dans le premier cas. La figure 6.14c montre

4. Les images sont visualisées sur 8 bit, mais ont une résolution de 16 bit. Les zones en bleu, qui correspondent aux pixels dont le niveau de gris est inférieur au seuil d'intensité (ici 2^8), sont donc bien prises en compte dans l'évaluation du facteur de forme.

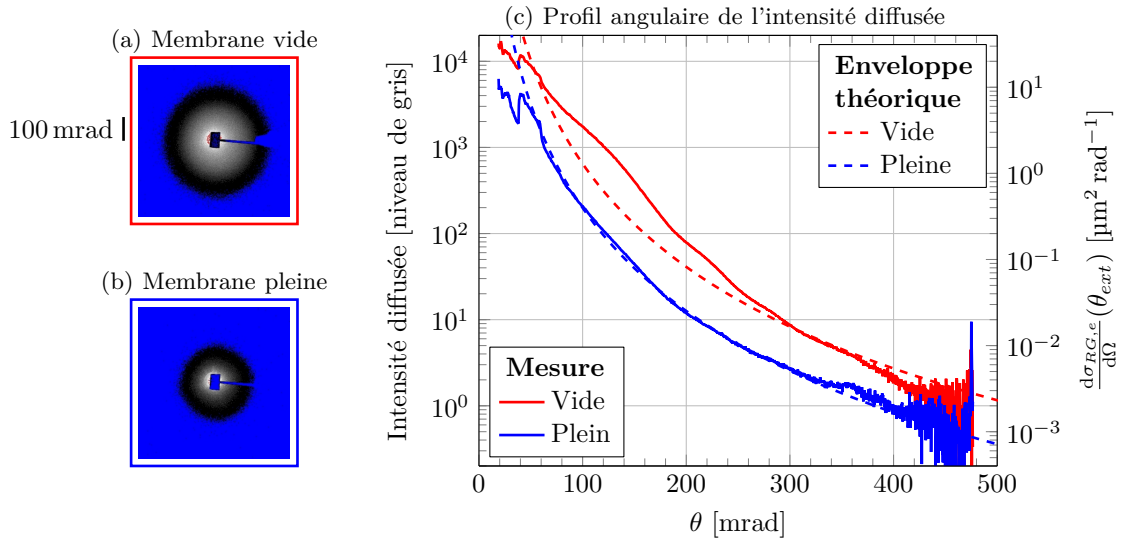


FIGURE 6.14 – Imagerie de la figure de diffusion vers l’avant de la membrane **294a** vide (a) et pleine (b) avec le montage 4.13. Les profils angulaires correspondants sont tracés sur la figure (c). Le pic d’intensité diffusé à ~ 50 mrad est un artefact à cause du cache coupant le faisceau transmis (il est visible sur (a) et (b)). Le bruit aux grands angles à partir de 400 mrad correspond à la limite en niveaux de gris de la caméra (16 bits pour la Zyla). La diffusion de la lumière par la membrane est piquée vers l’avant. Il garde un profil quasi exponentiel similaire, que la membrane soit pleine ou vide.

également l’enveloppe de l’approximation de Rayleigh-Gans (fig. 6.12 et eq. (6.2)), calculée en supprimant le terme en sinus dans cette dernière équation :

$$\frac{d\sigma_{RG,e}}{d\Omega}(\theta) = \frac{\pi^2}{4} \frac{n_2^2 d^4}{\lambda_0^2} M^2 \left(\frac{1}{1 - \cos\theta} \right)^2. \quad (6.6)$$

Dans cette équation, l’angle θ entre le vecteur d’onde diffusé et la direction des pores est à évaluer dans la membrane d’alumine. Pour comparer l’équation (6.6) aux observations, réalisées en dehors de la membrane, il faut tenir compte de la réfraction à l’interface de sortie alumine-gaz. Soit θ_{ext} , l’angle formé entre l’axe des cylindres (i.e. la normale à la membrane) et le faisceau à l’extérieur de la membrane. Pour $n_{gaz} = 1$, on a $\sin(\theta_{ext}) = n_2 \sin(\theta)$ et l’angle θ_{ext} hors de la membrane est alors $\sim n_2$ fois celui dans la membrane. Cette conversion est effectuée dans la figure 6.14c. Dans cette comparaison, nous avons également tenu compte de l’effet moyen des pores sur l’indice effectif n_2 de la membrane. Sa valeur (ainsi que celle du contraste M) est ainsi évaluée pour une porosité de 30 % en utilisant l’approximation de Bruggeman. (cf. table A.1 de l’annexe A).

La théorie de Rayleigh-Gans rend ainsi bien compte de la chute rapide de l’intensité avec l’angle observée expérimentalement. Par contre, les mesures ne montrent pas les oscillations prédites par la théorie. Je montre dans l’annexe que ces oscillations peuvent être lissées si l’atténuation est assez forte. Mais ce n’est pas le cas pour les membranes vide ou pleine, pour lesquelles la transmission dépasse 50%. Nous n’avons à ce stade pas d’explication pour ce comportement.

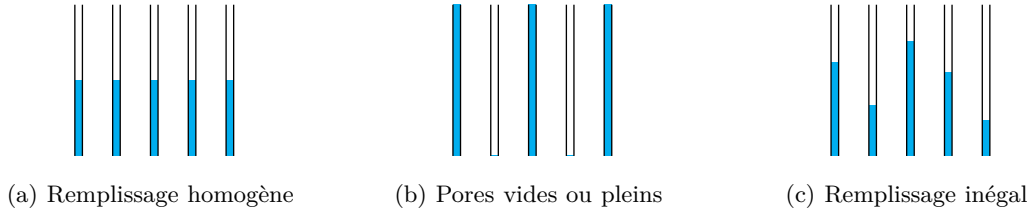


FIGURE 6.15 – Situations que l’on veut distinguer optiquement. Dans les trois cas, la fraction de liquide moyenne Φ est identique mais la distribution de cette fraction dans les pores (Φ_i) n’est pas la même. $\Phi_i = \Phi$ pour (a), $\Phi_i = 0$ ou 1 pour (b) et (c) est un cas intermédiaire entre (a) et (b).

Par contre, la théorie de Rayleigh-Gans rend bien compte du contraste d’intensité de diffusion entre les cas plein et vide. D’après (6.6), le rapport d’intensité pour les deux enveloppes, en tenant compte de la réfraction, est donné par

$$\kappa = \frac{[d\sigma_{RG,e}/d\Omega]^V}{[d\sigma_{RG,e}/d\Omega]^P} \sim \left(\frac{M_V}{M_P}\right)^2 \left(\frac{n_2^V}{n_2^P}\right)^7. \quad (6.7)$$

où n_2^V et n_2^P sont les indices pour la membrane vide ou pleine, et M_V et M_P les contrastes correspondants (pore plein dans une membrane pleine et pore vide dans une membrane vide). La table A.2 de l’annexe A montre que ce rapport vaut 3 pour une porosité de 30 % et avec l’approximation de Bruggeman, proche du rapport ~ 5 mesuré sur la figure 6.14c.

6.2.3 Propriétés optiques d’une membrane partiellement remplie

Comme nous l’avons vu dans la figure 6.10, la transmission chute fortement lorsque le liquide condense dans la membrane ($T \sim 10^{-3}$) et lorsqu’il s’en évapore ($T \sim 10^{-2}$). Dans cette section, nous allons montrer que ceci implique que la répartition du liquide n’est pas uniforme de pore à pore, trois principaux scénarios sont envisageables, comme schématisé dans la figure 6.15 :

- une condensation ou une évaporation progressives et identique dans tous les pores (fig. 6.15a).
- une condensation ou une évaporation des pores un à un, un pore donné est alors soit vide, soit plein (fig. 6.15b). Comme discuté au chapitre 5, cette situation correspond par exemple à la condensation spinodale dans des pores ouverts faiblement rugueux.
- une condensation ou une évaporation progressive dans les pores, le niveau de liquide est variable de pore à pore (fig. 6.15c). Cette situation correspond par exemple à la condensation ou à l’évaporation dans des pores fermés et faiblement rugueux (ou à l’évaporation dans des pores ouverts).

Remplissage homogène Considérons tout d’abord la situation homogène telle que représentée sur la figure 6.15a, pour laquelle chaque pore est rempli au même niveau de liquide. Pour des pores grands devant la longueur d’onde ($2\pi n_2 L \gg \lambda$), la section efficace de diffusion de chaque pore est proportionnelle à la fraction de liquide condensé (cf. annexe A). Pour une structure donnée du réseau de pores, la transmission

de la membrane sera donc intermédiaire entre celles de la membrane vide et de la membrane pleine. Nos mesures (fig. 6.10), qui montrent des fortes chutes de la transmission à la condensation et à l'évaporation, excluent donc que la condensation et l'évaporation soient uniformes de pore à pore.

Remplissage hétérogène Considérons maintenant le cas d'une distribution hétérogène du liquide entre pores. Soit Φ_i la fraction de liquide dans un pore et $\Phi \equiv \sum_i \Phi_i/N$, où N est le nombre de pores, la fraction de liquide moyenne dans les pores. De façon générale, le degré d'hétérogénéité peut être caractérisé par la distribution de la fraction liquide de pore à pore. Ainsi, la figure 6.15b correspond à une distribution discrète, constituée de deux pics delta car $\Phi_i = 0$ ou $\Phi_i = 1$, tandis que la figure 6.15c correspond à une distribution continue entre ces deux valeurs.

Dans l'annexe A, nous utilisons l'approximation de Rayleigh-Gans pour évaluer l'intensité diffusée à partir de l'écart type σ_Φ sur la répartition du liquide condensé dans les pores. Pour une distribution uniforme ou gaussienne de celle-ci, nous trouvons que l'intensité totale diffusée est approximativement donnée par

$$I_{tot} \sim \frac{\beta_0}{\sqrt{3}} (M_P - M_V)^2 L \sigma_\Phi \quad (6.8)$$

où M_P et M_V sont les contrastes d'indice pour le pore vide et le pore plein, et β_0 est défini dans l'équation (6.5). Par contre, dans le cas de pores pleins ou vides⁵, l'intensité totale s'écrit :

$$I_{tot} \sim \beta_0 (M_P - M_V)^2 L \Phi(1 - \Phi). \quad (6.9)$$

Dans le premier cas, $\sigma_\Phi \leq 1/\sqrt{12}$ (correspondant à une distribution du liquide uniforme sur toute la longueur des pores) et l'intensité diffusée vaut au plus deux tiers de celle calculée dans le second cas (pour $\Phi = 0.5$). On s'attend donc à une chute de la transmission plus marquée lorsque les pores se remplissent un à un, que s'ils se remplissent continûment. C'est bien ce que nous observons sur la figure 6.10 avec une chute de la transmission à $T \sim 10^{-3}$ à la condensation et à $T \sim 10^{-2}$ à l'évaporation. En effet, comme discuté au chapitre 5, les pores faiblement rugueux se remplissent l'un après l'autre en une étape à la spinodale de la plus étroite de leur constriction, tandis qu'ils se vident tous progressivement en même temps.

On peut également évaluer la distribution angulaire de l'intensité. Dans le cas d'une distribution uniforme ou gaussienne, la largeur angulaire du lobe central est d'ordre $1/(\sigma_\Phi \sqrt{L})$. Pour le cas de pores pleins ou vides, on retrouve la largeur en $1/\sqrt{L}$ du pore unique. Ainsi, pour une distribution étroite de la fraction de liquide dans les pores, l'intensité diffusée doit être moins piquée vers l'avant que pour la distribution constituée de deux pics delta. C'est ce qu'illustre la figure 6.16 .

Nous concluons de cette analyse que, dans le cadre d'une approximation de diffusion simple, l'intensité

5. La distribution est constituée de deux pics delta en 0 et 1 et on a $\sigma_\Phi^2 = \Phi(1 - \Phi)$.

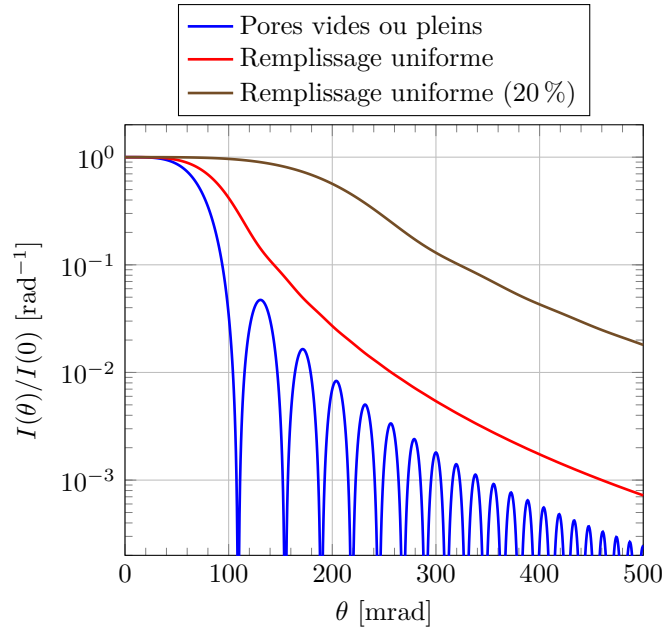


FIGURE 6.16 – Profil angulaire de l’intensité diffusée selon la distribution du liquide dans les pores pour $\Phi = 0.5$. Les pores sont cylindriques ($L = 60 \mu\text{m}$, $d = 40 \text{nm}$), ils sont remplis partiellement d’hexane liquide dans un environnement d’alumine ($n_2 = n_{Al}$). (•, A.29) : pores vides ou pleins. (•, A.33) : distribution uniforme du remplissage sur la longueur des pores. (•, A.36) : distribution uniforme du remplissage sur 20 % de la longueur des pores.

diffusée est essentiellement proportionnelle à l’écart type sur la fraction condensée de pore à pore. Pour une géométrie donnée de pores, l’automate introduit au chapitre 5 permet de calculer cet écart type et donc de fournir une estimation de l’intensité diffusée. On peut ainsi, pour un modèle donné de condensation et d’évaporation (par exemple celui de Saam et Cole), confronter les mesures optiques à la théorie.

Nous comparons maintenant ces résultats obtenus aux mesures de l’évolution de la dépendance angulaire de l’intensité diffusée lors de la condensation et de l’évaporation dans la membrane **294a**.

6.2.4 Diffusion de la lumière lors de la condensation et de l’évaporation

Nous nous sommes précédemment intéressés à la dépendance angulaire de l’intensité diffusée par la membrane **294a** vide ou pleine (fig. 6.14c). Nous allons maintenant étudier comment cette dépendance évolue au cours de la condensation et de l’évaporation, et discuter les résultats à la lumière des calculs précédents.

Condensation La figure 6.17 montre le profil angulaire de l’intensité au cours de la condensation pour différentes pressions. Son insert représente l’évolution de la transmission du faisceau laser, les points colorés correspondant aux pressions auxquelles le profil angulaire est mesuré. Les courbes bleue et rouge, pour la membrane vide (•) et la membrane pleine (•) sont celles déjà présentées sur la figure 6.14. Au début de la condensation (•), on observe une redistribution de l’intensité des petits angles vers les grands angles (supérieurs à 150 mrad). Cette redistribution est maximale au minimum de transmission

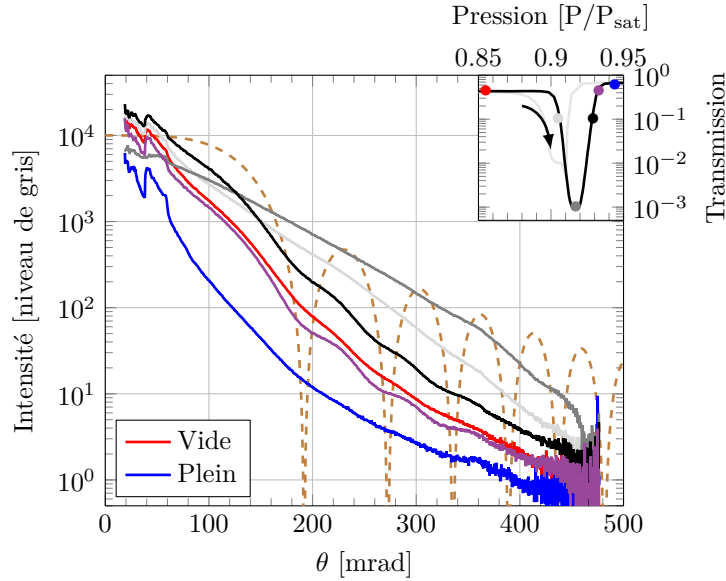


FIGURE 6.17 – Évolution du profil angulaire de l'intensité diffusée pendant la condensation. Les profils pour la membrane vide et pleine correspondent à ceux mesurés sur la figure 6.14c. (—), (—), (—) et (—) donnent, comme indiqué sur l'encart en haut à droite, les profils pour quatre pressions croissante. Ils correspondent respectivement à des transmissions T de 10 %, T_{min} , 10 % et T_{vide} . (---) correspond à la section efficace différentielle (normalisée en 0 à 10^4) calculée, d'après (6.2), pour un pore de $L = 57 \mu\text{m}$ de long vide ($n_1 = 1$) entouré de pore pleins dans une matrice d'alumine, et en prenant en compte la réfraction à la surface de la membrane. L'indice effectif de la membrane ($n_2 = 1.646$) est calculé dans l'approximation de Bruggeman pour une porosité de 30 %.

(●). Le faisceau est alors très fortement atténué ($T \sim 0.1\%$). Pour autant, malgré la diffusion multiple nécessairement importante, le profil angulaire reste fortement piqué vers l'avant. Nous pensons que cette propriété s'explique, comme discuté au §A.3, par le fait que la section efficace de diffusion d'un long pore cylindrique a une symétrie de révolution autour de son axe, plutôt qu'autour de la direction incidente pour un diffuseur sphérique.

Au delà du minimum, l'intensité diffusée diminue jusqu'au remplissage complet de la membrane et la transmission ré-augmente (● → ● → ●). Lorsqu'elle est égale ou supérieure à 10% (● et ●), le profil angulaire de l'intensité est très proche, à un coefficient multiplicatif près, de celui de la membrane pleine (●). Pour (●) et plus particulièrement pour (●), on observe des oscillations dans le profil angulaire de l'intensité diffusée, avec des minima pour $\theta \sim 180, 260$ et 320 mrad.

Ce comportement et plus généralement l'évolution du profil angulaire en fin de condensation suggère fortement que ce sont des pores entièrement vides qui diffusent la lumière dans la membrane en majorité pleine, sans que le signal ne soit perturbé par la présence de pores partiellement pleins. En effet, comme discuté au § A.4.2, l'équation (A.29) et la figure 6.16) montrent que l'on n'attend pas de changement dans le profil angulaire de l'intensité diffusée si tous les pores sont soit pleins soit vides (fig. 6.15b) quelle que soit la fraction de liquide condensée. Par contre, l'équation (6.9) indique que l'intensité totale diffusée croît selon le nombre de pores vides, comme on l'observe sur la figure 6.17 en fin de condensation. Sur cette

même figure, j'ai comparé la position des oscillations mesurées à celle des angles d'extinction prédits selon la théorie de Rayleigh-Gans (6.2). J'ai considéré un cylindre de $57 \mu\text{m}$ de long (correspondant à l'épaisseur du wafer **294**, mesuré par microscopie sur la figure 3.10e) vide (i.e. $n_1 = 1$) et entouré de pores pleins dans une matrice d'alumine ($n_2 = 1.646$, d'après l'approximation de Bruggeman et pour une porosité de 30 %, cf. table A.1). En tenant compte de la réfraction à la surface de la membrane, on obtient la section efficace différentielle tracée sur la figure 6.17 (---). On remarque le très bon accord sur la position des minima des oscillations mesurées et des angles d'extinctions calculés, en $\theta \sim 190, 270$ et 340 mrad . Ceci prouve que le profil angulaire mesuré en fin de condensation correspond à la diffusion des cylindres vides (éclairés en incidence normale) sur toute leur longueur. Ce résultat est remarquable puisque l'on observe l'interférence de lumière sur un objet ~ 100 fois plus long que la longueur d'onde.

Précisons que l'on observe ce comportement uniquement en fin de condensation. En effet, comme nous l'avons vu au chapitre 5, seuls les pores les plus larges (et donc présentant le moins de défauts) se remplissent en une étape à la pression spinodale de la plus étroite de leurs constriction car tous leurs segments sont, à cette pression, déjà au-dessus de leur pression d'équilibre. On n'observe pas de comportement similaire au début de la condensation car, comme nous le verrons en détail au chapitre suivant, le bas des pores de la membrane **294a** est mal ouvert (fig. 3.11f), permettant aux plus étroits d'entre eux de se remplir partiellement à l'équilibre⁶. Cette ouverture est distribuée en diamètre, suffisamment pour que les pores les plus mal ouverts se remplissent en deux étapes : partiellement à la spinodale de l'ouverture puis à l'équilibre à partir du germe liquide ainsi créé. Ce comportement est cohérent avec l'absence d'oscillations et le profil bombé observés en début de condensation sur la figure 6.17 (•). En effet, puisque les pores se remplissent à l'équilibre et sont rugueux, le niveau de liquide est variable de pore à pore (fig. 6.15c) et une distribution continue de ce niveau de liquide aplanit le profil angulaire et gomme les oscillations (comme illustré pour une distribution uniforme sur la figure 6.16).

Évaporation Intéressons nous maintenant à l'évaporation. La figure 6.18 présente le profil angulaire de la lumière diffusée mesuré lors de la même isotherme. Dès le début de l'évaporation, le profil angulaire s'aplanit par rapport à la membrane pleine ou vide. Ce comportement contraste fortement avec celui observé à la condensation pour une même fraction liquide, puisque l'on n'observe plus les oscillations indiquant la présence de pores entièrement vides. La répartition du liquide est donc différente dans les deux cas. Ceci indique que les pores de la membrane se vident continûment (fig. 6.15c). Le profil angulaire reste plat tout au long de l'évaporation. En fin d'évaporation (—), il est très proche de celui observé en début de condensation (---, fig. 6.18), indiquant que le désordre de remplissage des pores est similaire dans les deux cas. Ceci prouve que le début de la condensation (dans les pores mal ouverts) se fait à l'équilibre, comme l'évaporation. Comme nous le discuterons dans le prochain chapitre, cette

6. On peut néanmoins douter que, même dans des membranes bien ouvertes en bas, les pores se remplissent tous en une étape. En effet les membranes présentent, systématiquement, une fraction conséquente de pores ayant des défauts important au niveau des joints de grains (fig. 6.13b) pouvant perturber la condensation à la pression spinodale.

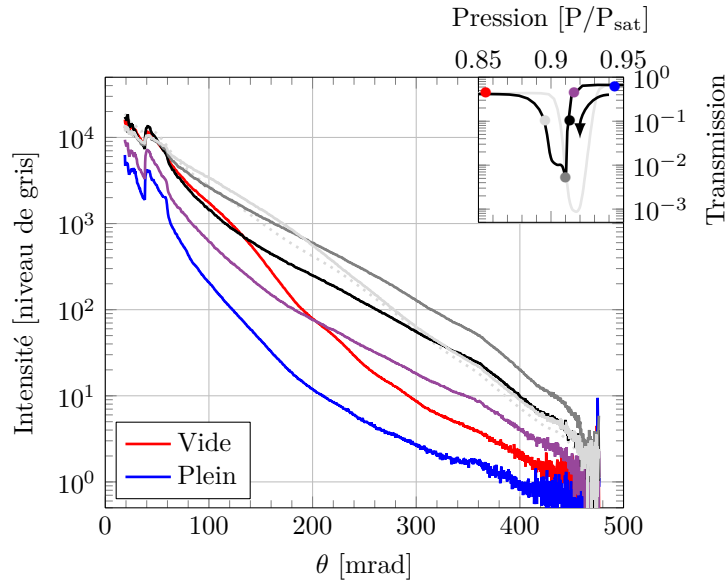


FIGURE 6.18 – Évolution du profil angulaire de l'intensité diffusée au cours de l'évaporation. Les profils pour la membrane vide et pleine correspondent à ceux mesurés sur la figure 6.14c. (—), (—), (—) et (—) donnent, comme indiqué sur l'encart en haut à droite, les profils pour quatre pressions décroissante. Ils correspondent respectivement à des transmissions T de T_{vide} , 10%, T_{min} et 10%. (·*·) correspond au profil angulaire mesuré en début de condensation ($T \sim 10\%$) sur la figure 6.17.

vidange continue des pores à l'évaporation est accentuée par leur forme conique, favorisant une répartition homogène du liquide dans les pores (fig. 6.15a) et faisant que celle-ci fluctue autour d'une hauteur δL petite devant la longueur L des pores. Comme illustré sur la figure 6.16 pour une distribution homogène du liquide sur 20% de la longueur des pores, ceci accentue l'aspect bombé du profil angulaire de l'intensité diffusée, tel qu'on l'observe à l'évaporation (fig. 6.18) et en début de condensation (fig. 6.17).

En résumé de cette partie, nos expériences de diffusion de la lumière révèlent de claires différences entre condensation et évaporation. Nous pouvons rendre compte de l'évolution qualitative de la transmission et de l'intensité diffusée en combinant un modèle de diffusion de Rayleigh-Gans par des pores cylindriques avec les idées développées au chapitre 5 sur la condensation et l'évaporation dans des pores rugueux. L'intensité totale diffusée et donc l'amplitude des chutes de la transmission croît selon l'écart type sur la fraction de liquide condensé dans les pores. À la condensation, l'écart type et les chutes de transmission atteignent des valeurs élevées car les pores se remplissent tous en une seule étape, à la spinodale de la plus étroite de leurs constriction. À l'évaporation, ces effets sont moins marqués car les pores se vident simultanément. L'évolution du profil angulaire appuie ces interprétations avec respectivement pour la condensation et l'évaporation, un profil piqué avec des oscillations marquant la présence de pores vides entourés de pores pleins, et un profil plat et lisse soulignant une distribution continue du remplissage des pores. Dans le futur, il serait intéressant de reprendre des études similaires sur des membranes bien ouvertes pour confirmer nos interprétations, et, si possible, arriver à une description quantitative.

Chapitre 7

Résultats dans les pores droits et coniques

Dans ce chapitre, j'analyse les isothermes que j'ai mesurées dans différentes membranes avec des pores droits. Pour cela, je compare la forme et la position des branches de condensation et d'évaporation de ces isothermes aux prédictions du modèle numérique présenté au chapitre 5, basées sur la géométrie des pores et les distributions de diamètres extraites des vues de microscopie électronique. Combinée à l'analyse de la transmission optique, cette comparaison met en évidence le rôle de différents facteurs, comme la conicité des pores ou leur rugosité, dans l'hystérésis. Cette approche permet également de contrôler les étapes clés de la fabrication des bouteilles d'encre, comme l'étape de bouchage par dépôt d'ITO ou la réduction de diamètre par ALD.

7.1 Étude des pores natifs

7.1.1 Forme de l'isotherme dans des pores ouverts

Intéressons nous dans un premier temps aux isothermes mesurées dans le wafer **292** dont les pores sont droits et ouverts aux deux extrémités. La figure 7.1a reproduit l'isotherme de la figure 6.9 mesurée par volumétrie dans la membrane **292d**. Comme celles publiées par Bruschi et coll. [17] présentées au §2.2.1, cette isotherme présente une hystérésis de type H1 (cf. §1.1). Ses branches de condensation et d'évaporation sont cependant notablement moins raides que celles mesurées par Bruschi et coll.

Cette inclinaison n'est pas spécifique à la membrane **292d**. Comme le montre la figure 7.2a, l'isotherme mesurée sur la membrane **292c** (issue du même wafer) présente le même comportement. Les pressions de condensation et d'évaporation pour cette membrane sont identiques¹. L'inclinaison des branches de

1. Le volume poreux est plus faible d'environ $\sim 25\%$ pour la membrane **292c** que pour la membrane **292d**. Une partie de cette différence est imputable à un diamètre légèrement plus faible des pores, le reste résultant probablement d'une

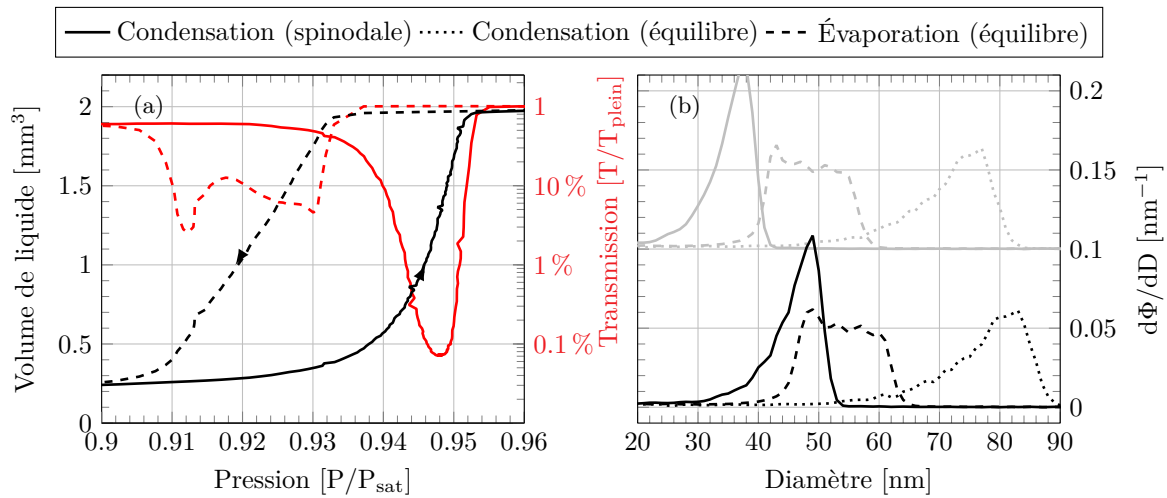


FIGURE 7.1 – (a) : Isotherme volumétrique mesurée dans la membrane **292d**. Les courbes en rouge donnent les chutes de la transmission (normalisée à sa valeur membrane pleine) à la condensation et à l'évaporation. Les sauts de la pression, qui n'affectent que localement la forme de l'isotherme, sont dus à des défauts de la régulation en température de la cellule. (b) : Distributions de diamètres déduites de l'isotherme. Les courbes grises (respectivement noires) correspondent à une analyse avec l'équation de Kelvin (respectivement Saam & Cole). L'analyse avec l'équation de Kelvin est déplacée verticalement de 0.1 nm^{-1} . Pour la condensation, l'analyse est faite à l'équilibre et à la spinodale. Pour l'évaporation, l'analyse est uniquement réalisée à l'équilibre.

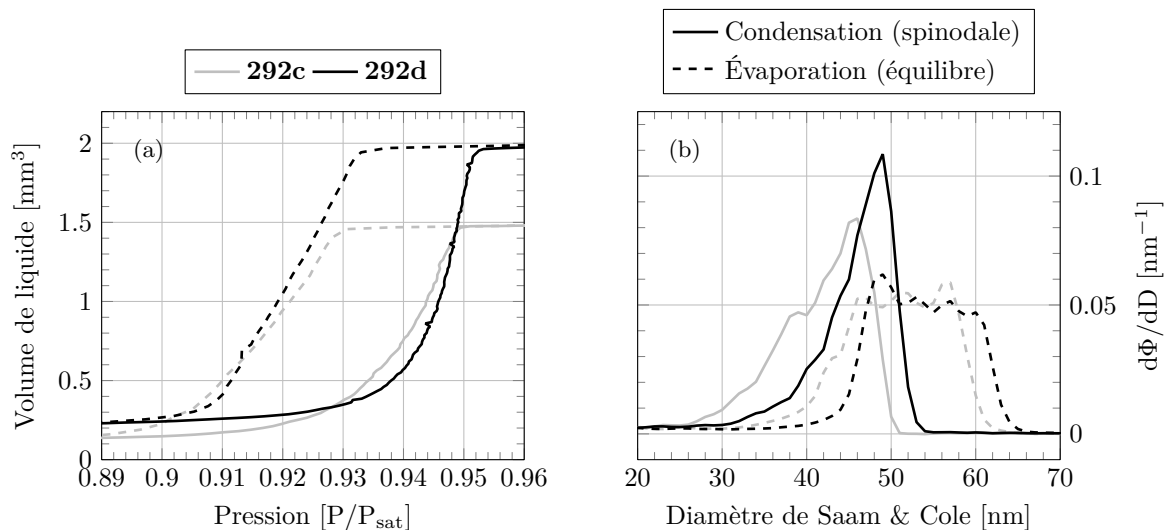


FIGURE 7.2 – Comparaison entre les isothermes mesurées dans les membranes **292d** et **292c**. Les deux membranes présentent des branches de condensation et d'évaporation inclinées. Dans les deux cas, cette inclinaison est plus marquée pour la branche d'évaporation.

	Condensation spinodale	Évaporation à l'équilibre	Condensation à l'équilibre
Kelvin	34.9±4.1 nm	48.0±5.1 nm	70.8±7.2 nm
S.&C.	45.6±4.5 nm	53.2±5.2 nm	76.8±7.5 nm

TABLE 7.1 – Moyennes déduites des distributions de diamètres de la figure 7.1b. Les incertitudes correspondent aux écarts types sur les distributions de diamètres.

condensation et d'évaporation est également identique. Ceci suggère que la dispersion de diamètres est plus importante pour nos membranes que pour celles étudiées par Bruschi et coll.

7.1.2 Distribution de diamètres

Pour confirmer cette hypothèse, j'ai analysé les distributions de diamètre correspondant aux branches de l'isotherme 7.1a. Soit $V(P)$ le volume d'hexane liquide condensé dans la membrane en fonction de la pression, à la condensation ou à l'évaporation. Soit V_M le volume poreux de la membrane, déduit de la hauteur du plateau en fin de condensation, environ 2.0 mm^3 à $95.5\%P_{sat}$. La fraction de liquide condensée dans la membrane est donc

$$\Phi(P) \equiv \frac{V(P)}{V_M} \quad (7.1)$$

Je convertis ensuite la pression P en diamètre D en considérant deux lois, celle de Kelvin et celle de Saam & Cole. Les diamètres obtenus seront respectivement appelés diamètres de Kelvin et de Saam & Cole. On obtient $\Phi(D)$, la fraction de liquide en fonction du diamètre et, par dérivation, la quantité $d\Phi(D)/dD$. En l'absence de film, cette dérivée mesure la fraction volumique occupée par les pores de diamètre compris entre D et $D+dD$. Dans le cas contraire, la variation d'épaisseur de film des pores vides entre D et $D+dD$ contribue également à $d\Phi(D)/dD$. On peut alors remonter à la distribution de volume en appliquant la méthode proposée par Barrett, Joyner et Halenda [7]. Celle-ci consiste à analyser la branche de condensation ou d'évaporation en partant de l'état plein, et à déterminer de façon récursive la distribution de tailles de pores en partant des plus gros. Pour un intervalle donné de pression $[P - dP, P]$ correspondant à des rayons de pore $[R - dR, R]$, on obtient la fraction volumique des pores entre $R - dR$ et R en soustrayant de la variation de fraction la contribution due à la variation de l'épaisseur de film des pores déjà vidés. Le modèle de Saam & Cole montre que la seconde contribution est plus importante à la condensation qu'à l'évaporation, car les pressions sont plus élevées, et le film plus épais. L'erreur faite reste cependant modérée à l'échelle des phénomènes qui nous intéressent dans ce travail et, par simplicité, nous n'avons pas tenu compte de cette seconde contribution dans nos analyses. De ce fait, le poids des petits pores est surestimé dans les distributions que nous extrayons.

La figure 7.1b donne les distributions de diamètres déduites de l'isotherme 7.1a en utilisant pour la conversion pression-diamètre :

différence de surface totale, liée à l'imprécision du processus de pré-découpe du wafer au scalpel décrit au chapitre 3.

- l'équation de Kelvin (\bullet , déplacé verticalement) ;
- l'équation de Saam & Cole (\bullet).

La conversion en diamètres utilise les propriétés de l'hexane à 19 °C présentées sur la table 4.1, et, pour les diamètres de Saam & Cole, la constante de Hamaker entre l'alumine et l'hexane, $H_{Al,Hex} = 7.6 \times 10^{-20}$ J (c.f. figure 5.1). Pour chaque équation, on calcule trois distributions. La première est obtenue à partir de la branche d'évaporation en supposant que les pores se vident à l'équilibre. Les deux autres sont obtenues à partir de la branche de condensation, en supposant un remplissage soit à la pression spinodale, soit à la pression d'équilibre. Cela donne au total six distributions dont les caractéristiques sont résumées sur la table 7.1.

On remarque en premier lieu que les diamètres de Saam & Cole à l'équilibre sont plus élevés d'environ 5 nm que ceux de Kelvin. Cet écart provient de la contribution du film et de sa courbure, prises en compte avec l'équation de Saam & Cole mais pas dans l'équation de Kelvin. Pour les diamètres spinodaux, cet écart est encore plus marqué (~ 10 nm) puisque le film calculé avec Saam & Cole est notablement plus épais à la pression spinodale qu'à la pression d'équilibre. Dans un cas comme dans l'autre, l'hypothèse d'une condensation à l'équilibre donne des diamètres nettement plus élevés que ceux déduits des vues MEB (fig. 3.9), présentés sur la table 3.4 et sur la figure 7.3. Les diamètres spinodaux sont par contre plus proches des vues MEB. Ceci montre que nos pores condensent à la pression spinodale, ce qui est bien ce que l'on attend pour des pores ouverts.

En second lieu, on note que cette distribution de diamètres déduite d'une analyse spinodale de la branche de condensation diffère fortement de celle déduite à l'équilibre de la branche d'évaporation. Cette dernière est en effet plus large et s'étend à des diamètres plus élevés. Comme nous le discutons ci-dessous, cette différence s'explique par la forme conique des pores.

7.1.3 Rôle de la conicité des pores

La figure 7.3 montre que le diamètre en haut des pores du wafer **292** est supérieur d'environ 9 nm à celui en bas. Ceci ne modifie pas fondamentalement le mécanisme de condensation. Pour une conicité modérée, le pore conique se remplit toujours en une étape à la pression spinodale de son diamètre le plus étroit (ici D_{min} en bas). Par contre, l'évaporation est fortement affectée, le pore se vidant progressivement de la pression d'équilibre de son diamètre le plus large (ici D_{max} en haut) à celle de son diamètre le plus étroit.

Cette différence entre un mécanisme brutal à la condensation et un mécanisme progressif à l'évaporation est cohérente avec les mesures de transmission présentées sur la figure 7.1a. Celles-ci montrent en effet que la transmission chute plus fortement à la condensation ($T \sim 0.1\%T_{plein}$) qu'à l'évaporation ($T \sim 1\%T_{plein}$). Or, nous avons vu au chapitre précédent que la chute de transmission reflète le désordre

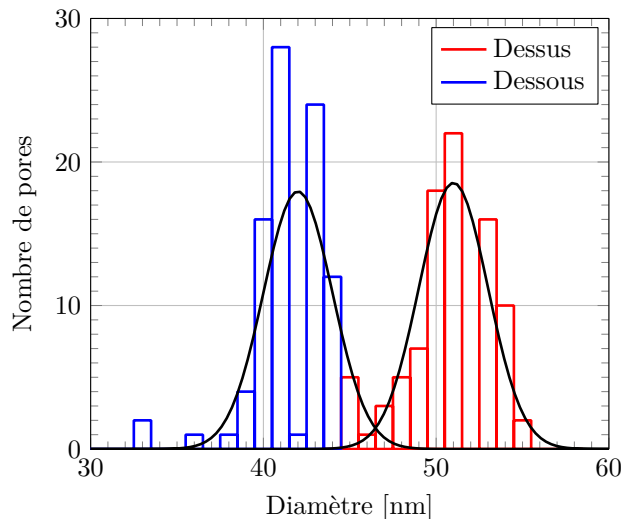


FIGURE 7.3 – Distributions de diamètres extraites des vues de microscopie électronique du dessus (fig. 3.9e, 93 pores) et du dessous (fig. 3.9f, 90 pores) du wafer **292**. Les distributions sont déplacées de 4 nm par rapport aux vues MEB, correspondant à l'épaisseur d'or déposée. Les gaussiennes en noir, ajustées par rapport aux valeurs de la table 3.4, sont centrées respectivement en $D_{min} = 42$ nm et en $D_{max} = 51$ nm et ont un écart type $\sigma = 2$ nm.

de remplissage entre les pores. Ce dernier est bien maximal si les pores se remplissent brutalement, et plus faible si les pores se vident progressivement. Notons que, comme expliqué au §6.2.3, si les pores étaient identiques, le niveau de liquide dans chaque pore serait identique à toute pression et la transmission ne serait que peu affectée². La chute de transmission observée sur la figure 7.1a implique donc que les diamètres sont distribués de pore à pore. C'est bien ce qu'on observe sur les vues MEB de la surface du wafer **292** (fig. 7.3).

Pour de tels pores coniques, on s'attend à ce que l'isotherme de condensation mesure la distribution des diamètres de l'ouverture du bas, et celle d'évaporation la distribution globale de diamètres sur toute la hauteur des pores. Ceci rend qualitativement compte du comportement expérimental. On peut aller plus loin en utilisant l'automate présenté au chapitre 5 pour simuler des pores coniques et distribués en diamètre. On considère ainsi un pore composé de N segments, indexés par $0 \leq i < N$, et de diamètre

$$d_i = D_{max} - (i - 1) \times \frac{D_{max} - D_{min}}{N - 1} + \epsilon \quad (7.2)$$

où (ϵ) est une variable aléatoire centrée caractérisant la distribution du diamètre inter-pores. Tous les pores ont alors le même angle de cône, mais une ouverture en bas distribuée selon $D_{min} + \epsilon$. Précisons que, pour un tel pore lisse, le nombre de segments n'influe pas sur les mécanismes de condensation et d'évaporation, mais uniquement sur la régularité des isothermes, $N = 100$ segments suffisant amplement pour obtenir des isothermes lisses.

². D'après (A.22), la transmission serait alors intermédiaire entre celle de la membrane pleine et celle de la membrane vide.

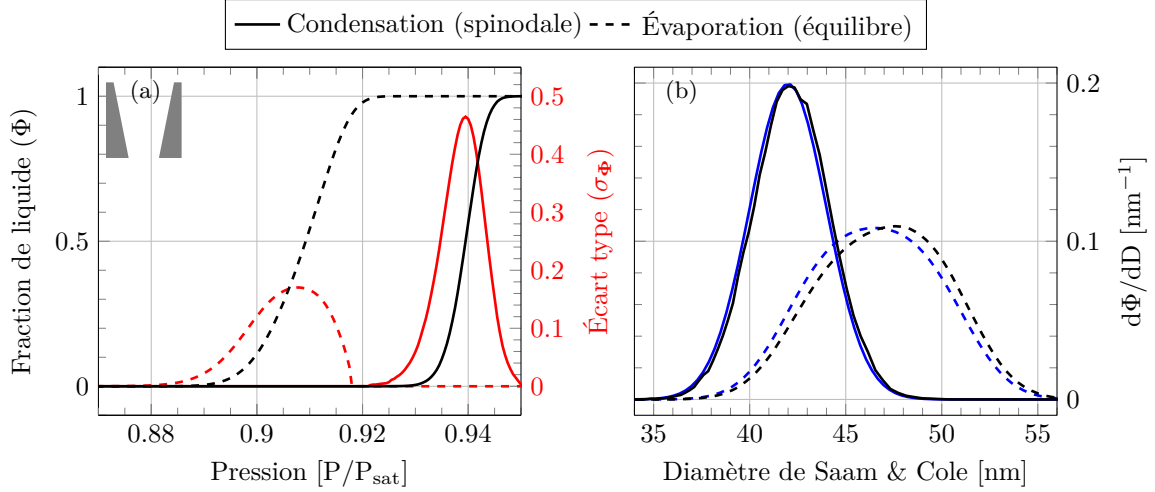


FIGURE 7.4 – (a) : Isotherme numérique simulée avec l’automate pore un pore conique, distribué et ouvert des deux côtés. Le pore est divisé en 100 segments dont le diamètre est tiré suivant l’équation (7.2) pour $D_{min} = 42$ nm, $D_{max} = 51$ nm distribués selon une gaussienne d’écart type $\sigma = 2$ nm. Le changement d’état de chaque segment est déterminé par les règles de transition de l’automate, avec l’équation de Saam & Cole et pour de l’hexane à 19°C. Les courbes rouges donnent l’écart type de la fraction de liquide entre pores. (b) : Distributions de diamètres, analysées à la spinodale et à l’équilibre, correspondant à la position des branches de condensation et d’évaporation. (—) correspond à la distribution du diamètre du segment le plus étroit, la loi normale centrée sur $D_{min} = 42$ nm et d’écart type $\sigma = 2$ nm. (- - -) correspond à la distribution globale des diamètres selon (7.5).

La figure 7.4a présente l’isotherme ainsi calculée pour un pore tiré selon l’équation (7.2) avec $D_{min} = 42$ nm, $D_{max} = 51$ nm et où (ϵ) est tiré selon une loi normale centrée d’écart type $\sigma = 2$ nm. Ces paramètres correspondent aux deux gaussiennes de la figure 7.3, ajustées par rapport aux vues MEB de la figure 3.9 (table 3.4). Comme le montre la comparaison de la figure 7.4a à la figure 7.1a, l’automate permet alors de reproduire l’isotherme expérimentale avec des branches de condensation et d’évaporation inclinées.

L’automate permet également de rendre compte des observations optiques. Comme discuté au chapitre 6, l’amplitude de la chute de transmission croît comme l’écart type σ_Φ sur la fraction de liquide condensée dans les pores de la membrane, quantité que l’on peut évaluer avec l’automate. Pour M pores tirés avec celui-ci, la fraction de liquide moyenne est

$$\Phi(P) \equiv \frac{1}{V_{tot}} \sum_m V_m \Phi_m(P) \quad (7.3)$$

où $\Phi_m(P)$ est la fraction de liquide condensé dans le m -ième pore tiré, V_m le volume qu’il occupe, et $V_{tot} \equiv \sum_m V_m$ est le volume total occupé par les M pores. L’écart type σ_Φ , à une pression P , sur la fraction de liquide est calculé comme

$$\sigma_\Phi^2(P) \equiv \frac{1}{V_{tot}} \sum_m V_m \Phi_m^2(P) - \left(\frac{1}{V_{tot}} \sum_m V_m \Phi_m(P) \right)^2. \quad (7.4)$$

Pour la même géométrie que précédemment, la figure 7.4a donne l'évolution de l'écart type σ_Φ en fonction de la pression. À mi-remplissage, $\sigma_\Phi \sim 0.46$, ce qui indique que la moitié des pores sont pleins et l'autre moitié vide, et donc qu'ils se remplissent bien en une étape³. À l'évaporation, on atteint seulement $\sigma_\Phi \sim 0.2$, ce qui reflète que les pores se vident progressivement à l'équilibre, avec un niveau de liquide condensé variable de pore à pore, du fait de la distribution de diamètres inter-pores. Ce comportement de σ_Φ est ainsi cohérent avec les chutes de transmission observées sur l'isotherme 7.1a.

Les distributions de diamètres déduites de l'isotherme simulée sont présentées sur la figure 7.4b. Comme pour les règles de changement d'état de l'automate (cf. §5.2), j'ai utilisé l'équation de Saam & Cole pour analyser l'isotherme simulée. Ces distributions sont comparées à celles attendues analytiquement (fig. 7.4b, ●) si l'on néglige la dépendance en rayon du volume des pores, et si on suppose que chaque pore se remplit à la pression spinodale de son ouverture basse, et se vide à l'équilibre. Pour la condensation, la distribution attendue est alors celle du diamètre en bas du pore, c'est à dire la gaussienne centrée sur $D_{min} = 42$ nm et d'écart type $\sigma = 2$ nm. Pour l'évaporation, ce sera la convolution de la distribution de diamètres intra-pore (la fonction porte entre D_{min} et D_{max}) et de la distribution inter-pores (la loi normale centrée d'écart type $\sigma = 2$ nm), qui s'écrit

$$\frac{1}{2(D_{max} - D_{min})} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{x - D_{min}}{\sigma\sqrt{2}} \right) - \operatorname{erf} \left(\frac{x - D_{max}}{\sigma\sqrt{2}} \right) \right] \quad (7.5)$$

où erf est la fonction d'erreur. Ces distributions attendues sont effectivement très proches de celles déduites de l'automate. Elles sont légèrement décalées vers les petits diamètres, ce qui reflète le fait que l'automate tient compte du volume des pores, plus élevé pour les pores de grande ouverture.

Si on les compare maintenant aux résultats expérimentaux, les distributions de la figure 7.4b sont similaires à celles obtenues pour la membrane **292d** (fig. 7.1b). En faisant l'analyse avec l'équation de Saam & Cole (fig. 7.1b, ●), on retrouve bien le recouvrement entre les distributions déduites de la condensation et de l'évaporation prédit par la figure 7.4b. Ce n'est pas le cas lorsqu'on fait l'analyse avec l'équation de Kelvin (fig. 7.1b, ●). Ceci plaide en faveur de l'équation de Saam & Cole.

Cependant, cette dernière donne des diamètres sensiblement plus élevés, d'environ 5–10 nm que ceux des vues MEB (fig. 7.3). Cette erreur peut s'expliquer par une erreur sur la mesure de la pression de vapeur saturante, qui décalerait l'isotherme, ou par une sous-estimation du diamètre sur les vues MEB. Nous pensons que la seconde explication est la bonne.

En effet, si les vues MEB étaient justes (i.e. $D_{min} = 42$ nm et $D_{max} = 51$ nm), alors le wafer **292** aurait selon (3.3) une porosité $P = 19.7\%$. Ce wafer fait 64 μm d'épaisseur (fig. 3.8e) et les membranes

3. Contrairement à ce que l'on attendrait pour un remplissage de tous les pores en une étape, on n'atteint pas exactement $\sigma_\Phi = 0.5$ car, ici, on tient compte de la dépendance en rayon du volume des pores. Si l'on calculait la fraction de liquide (7.3) en se basant sur le nombre de segments pleins, et non sur le volume de liquide condensé, on aurait $\sigma_\Phi = \sqrt{\Phi(1-\Phi)}$ et donc $\sigma_\Phi = 0.5$ pour $\Phi = 0.5$.

découpées ont une surface nominale de 1 cm^2 , ce qui donne un volume poreux théorique de 1.26 mm^3 . Cette quantité est inférieure aux $\sim 2.0 \text{ mm}^3$ mesurés par volumétrie et interférométrie sur la membrane **292d** (figures 7.1a et 6.9). En gardant le même écart entre D_{max} et D_{min} que pour les vues MEB (fig. 7.3), il faudrait que les pores aient un diamètre de 54 nm en bas et de 63 nm en haut pour que l'on retrouve le volume poreux mesuré. Ces valeurs sont cohérentes avec les distributions de la figure 7.1b déduites des branches de condensation et d'évaporation.

La différence entre les vues MEB et la position des branches de l'hystérésis pourrait a priori provenir d'une hétérogénéité du diamètre des pores du wafer. En effet, le fragment du wafer utilisé pour les vues MEB n'est pas la membrane **292d**. Si l'élargissement des pores par attaque chimique lors de la synthèse (par exemple à l'ouverture de la couche barrière) était inhomogène, les différents morceaux du wafer pourraient ne pas avoir le même diamètre moyen de pores. Cependant les mesures d'isothermes sur deux morceaux différents du même wafer (**292c** et **292d**) donnent des distributions de diamètres très proches (fig. 7.2b). Il faut donc sans doute trouver une autre explication. À l'heure actuelle, la seule explication que nous voyons serait que la valeur de 2 nm estimée pour l'épaisseur du dépôt d'or soit sous-évaluée. De nouvelles expériences seront nécessaires pour confirmer ou infirmer cette hypothèse.

7.1.4 Effet de la rugosité

Dans l'analyse précédente, nous avons supposé les pores lisses et distribués en diamètre de pore à pore. Une autre possibilité est que les pores soient statistiquement identiques, mais rugueux dans leur longueur. Les deux possibilités donnent la même dispersion de diamètres sur les faces de la membrane, et ne peuvent donc être distinguées par l'observation MEB de ces faces. On peut donc se demander si nos mesures permettraient de discriminer les deux hypothèses. Pour le tester, j'ai utilisé l'automate présenté au chapitre 5 pour simuler une isotherme dans un pore conique et rugueux. Le pore est composé de $N = 100$ segments, indexés par $0 \leq i < N$, et de diamètre

$$d_i = D_{max} - (i - 1) \times \frac{D_{max} - D_{min}}{N - 1} + \epsilon_i \quad (7.6)$$

où D_{min} est le diamètre moyen en haut du pore, D_{max} est le diamètre moyen en bas du pore et (ϵ_i) est une variable aléatoire centrée caractérisant l'amplitude des rugosités. Contrairement à l'équation (7.2), on tire ici la variable aléatoire (ϵ_i) pour chaque segment du pore (i.e. N fois par pore au lieu d'une seule fois). Comme dans le cas des pores lisses, nous utilisons les vues MEB pour fixer la géométrie. Nous prenons ainsi $D_{min} = 42 \text{ nm}$, $D_{max} = 51 \text{ nm}$, et (ϵ_i) distribué selon une gaussienne d'écart type 2 nm .

Les figures 7.5a et 7.5b présentent l'isotherme simulée pour le pore ouvert des deux côtés, et les distributions de diamètres correspondantes. La comparaison à la figure 7.4 montre que la branche de condensation est plus raide tandis que celle d'évaporation est de raideur comparable. Par ailleurs, les

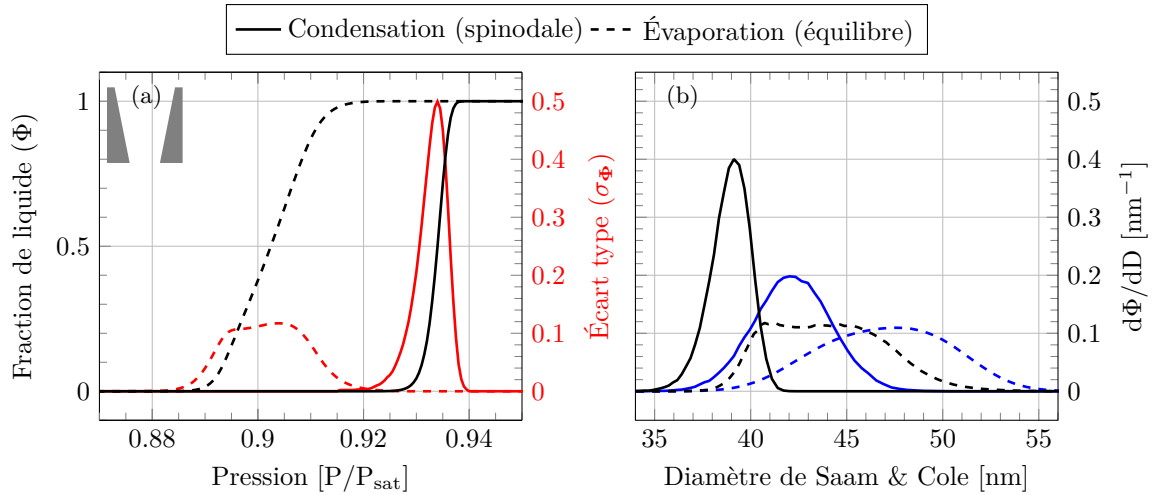


FIGURE 7.5 – (a) : Isotherme numérique simulée avec l’automate pore un pore conique, rugueux et ouvert des deux côtés. Le pore est divisé en 100 segments dont le diamètre est tiré selon (7.6) pour $D_{min} = 42$ nm, $D_{max} = 51$ nm et des rugosités (ϵ_i) distribuées selon une gaussienne d’écart type $\sigma = 2$ nm. Le changement d’état de chaque segment est déterminé par les règles de transition de l’automate, avec l’équation de Saam & Cole et pour de l’hexane à 19 °C. (b) : Distributions de diamètres, analysées à la spinodale et à l’équilibre, correspondant à la position des branches de condensation et d’évaporation. (—) et (---) correspondent aux distributions de diamètres de la figure 7.4b, déduites de la simulation dans le pore distribué ouvert.

deux branches sont déplacées vers les basses pressions. En termes de distribution de tailles de pores (fig. 7.5b), ceci se traduit par un déplacement vers les faibles diamètres (de 3 nm à 4 nm), et, pour la condensation, par un resserrement de la distribution. Ces effets s’interprètent comme discuté au chapitre 5. La condensation ayant lieu à la pression spinodale de la plus étroite des constriction, la distribution de diamètres à la condensation est donc fixée par celle du segment le plus étroit. Sa valeur moyenne et sa largeur sont alors plus faibles que celles de la gaussienne utilisée pour tirer les segments. De même, à cause du phénomène de blocage de pore, l’évaporation est contrôlée par les segments les plus étroits, ce qui explique le décalage de la distribution vers les faibles diamètres.

Si on s’intéresse maintenant à l’écart type de la fraction condensée, celui-ci atteint au maximum $\sigma_\Phi = 0.5$ à la condensation, une valeur élevée (comme pour le pore distribué, fig. 7.4a) puisque la condensation dans chaque pore s’effectue également en une étape⁴. À l’évaporation, l’écart type atteint au plus $\sigma_\Phi \sim 0.1$. Il est plus faible qu’à la condensation, mais aussi qu’à l’évaporation dans le pore lisse distribué (où $\sigma_\Phi \sim 0.2$). Ainsi, pour la même fraction moyenne, la fluctuation de pore à pore est plus faible pour le pore rugueux que pour le pore distribué. On s’attend donc à une meilleure transmission optique dans le cas du pore rugueux.

Cette comparaison des simulations entre pore distribué et pore rugueux révèle ainsi des différences entre les deux cas : un décalage des distributions vers le bas et une distribution plus piquée à la condensation pour le pore rugueux, et une atténuation à l’évaporation plus élevée pour le pore lisse. Ces dif-

⁴. Par opposition au pore distribué (fig. 7.4a), on atteint ici $\sigma_\Phi = 0.5$ car l’écart en volume entre les pores est négligeable dans le calcul de l’écart type (eq. 7.4).

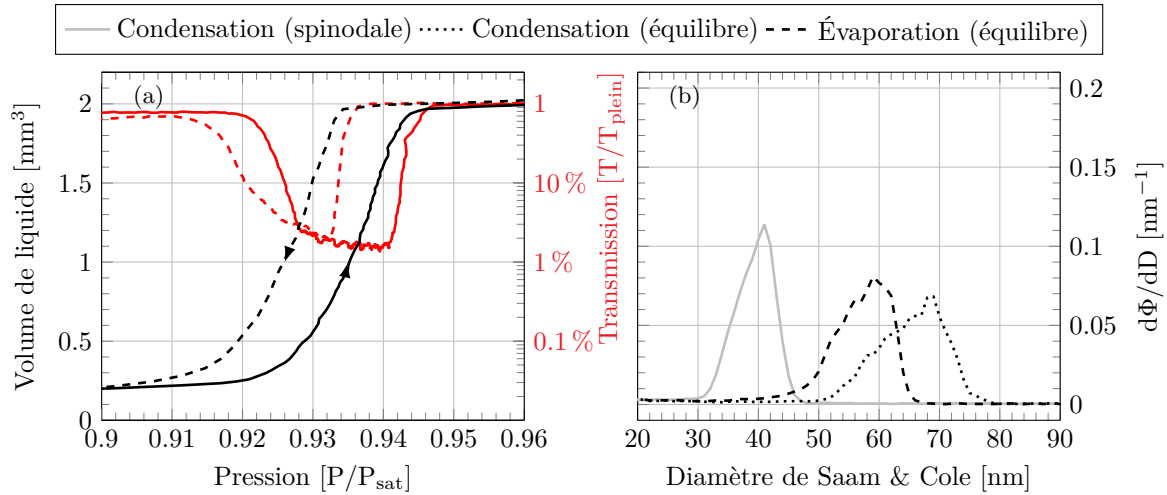


FIGURE 7.6 – (a) : Isotherme mesurée dans la membrane **294b**, dont les pores sont fermés en bas. Les courbes en rouge donnent la chute de la transmission (normalisée à sa valeur membrane pleine) à la condensation et à l'évaporation. (b) : Distributions de diamètres déduites de l'analyse de la position des branches de condensation et d'évaporation avec l'équation de Saam & Cole pour de l'hexane à 19 °C, à l'équilibre et à la spinodale.

férences ne sont cependant que quantitatives, et, s'il est clair qu'on distingue bien condensation brutale et évaporation progressive, il semble plus difficile de pouvoir discriminer l'un des deux régimes progressifs d'évaporation. Comme nous allons maintenant le voir, on peut cependant détecter l'existence des rugosités en étudiant le cas des pores fermés.

7.1.5 Pore fermé en bas

La figure 7.6a présente l'isotherme mesurée dans la membrane **294b**, issue de la moitié du wafer **294** n'ayant pas subi d'attaque acide de sa couche barrière. Des vues de microscopie électronique de ce wafer sont présentées sur la figure 3.10. Elle montrent que le haut des pores de ce wafer **294** a un diamètre proche de celui mesuré sur le wafer **292** (tables 3.4 et 3.5). Ces pores étant fermés, on ne peut pas mesurer par MEB leur diamètre en bas, mais on s'attend à ce que la conicité soit comparable à celle mesurée sur les membranes ouvertes du wafer **292**, synthétisées dans les mêmes conditions. Nous utiliserons donc les distributions de diamètres de la figure 7.3 pour analyser la membrane **294b**.

Bien que les pores de la membrane **294b** soient fermés, l'isotherme 7.6a présente une hystérésis. Le raisonnement de Cohan pour des pores cylindriques lisses et fermés s'appliquant également à des pores coniques, on s'attendrait à un comportement réversible si les pores de la membrane étaient lisses. Comme discuté au chapitre 5 pour des pores droits (non coniques), seule la présence de rugosités peut expliquer l'hystérésis, les segments du pore les plus larges bloquant le remplissage et les plus étroits la vidange.

Pour évaluer l'amplitude des rugosités, j'ai simulé comme au chapitre 5 la condensation dans un pore rugueux et fermé, en tenant cette fois compte de la conicité supposée identique à celle du wafer **292**. L'isotherme simulée pour une rugosité gaussienne d'écart type $\sigma = 2$ nm est présentée sur la figure 7.7.

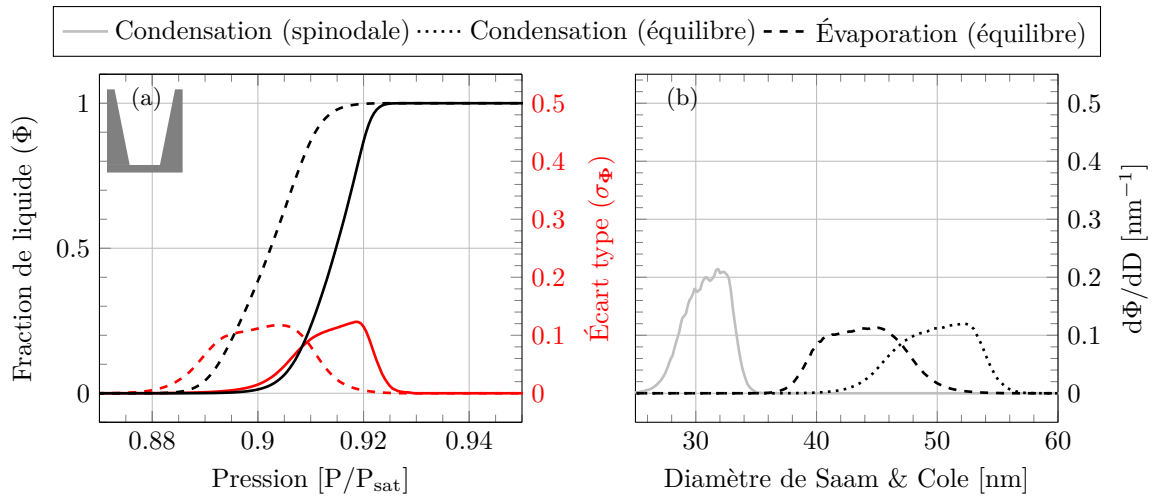


FIGURE 7.7 – (a) : Isotherme numérique simulée avec l’automate pour un pore conique, rugueux et fermé en bas. Le pore est divisé en 100 segments dont le diamètre est tiré selon (7.6) pour $D_{min} = 42$ nm, $D_{max} = 51$ nm et des rugosités (ϵ_i) distribuées selon une gaussienne d’écart type $\sigma = 2$ nm. Le changement d’état de chaque segment est déterminé par les règles de transition de l’automate, avec l’équation de Saam & Cole et pour de l’hexane à 19 °C. (b) : Distributions de diamètres, analysées à l’équilibre et à la spinodale, correspondant à la position des branches de condensation et d’évaporation.

Elle est remarquablement similaire à celle observée expérimentalement. La branche d’évaporation est quasiment identique à celle observée pour le pore ouvert rugueux (fig. 7.5a). Mais, contrairement au cas du pore droit (cf. chapitre 5), l’ouverture ou non du bas des pores ne modifie que marginalement le processus d’évaporation. En effet, à cause de la conicité, les pores se vident dans les deux cas à partir de leur ouverture supérieure.

La branche de condensation a une forme quasiment identique à la branche d’évaporation, mais est décalée d’environ $1\%P_{sat}$ vers les hautes pressions. En termes de distributions de diamètres à l’équilibre (fig. 7.7b), les pics à la condensation et à l’évaporation sont décalés d’environ 7 nm. Ce décalage est plus faible, mais du même ordre que les 10 nm mesurés expérimentalement à partir de l’isotherme 7.6a. Par ailleurs, le modèle numérique prédit des valeurs similaires de l’écart type à la condensation et à l’évaporation (au plus $\sigma_\Phi \sim 0.1$, à comparer à $\sigma_\Phi \sim 0.5$ pour la condensation dans les pores ouverts). Il rend ainsi bien compte de l’observation expérimentale d’une transmission identique pour la condensation et l’évaporation dans les pores fermés, et plus élevée que pour la condensation dans les pores ouverts.

En conclusion, la comparaison entre mesures et simulations dans un pore fermé, aussi bien pour les isothermes que pour la transmission optique, démontre directement l’existence de rugosités. Cette comparaison permet également de chiffrer leur amplitude à $\sigma = 2 - 3$ nm, soit environ 5% du diamètre moyen d’une cinquantaine de nanomètres. Il serait tentant de chercher à les mettre directement en évidence en observant par microscopie électronique une coupe des membranes, ce qui permettrait en outre d’évaluer leur extension axiale, donc de vérifier la pertinence de notre choix arbitraire de $N = 100$ segments. Malheureusement, un tel objectif semble au-delà de la résolution du MEB.

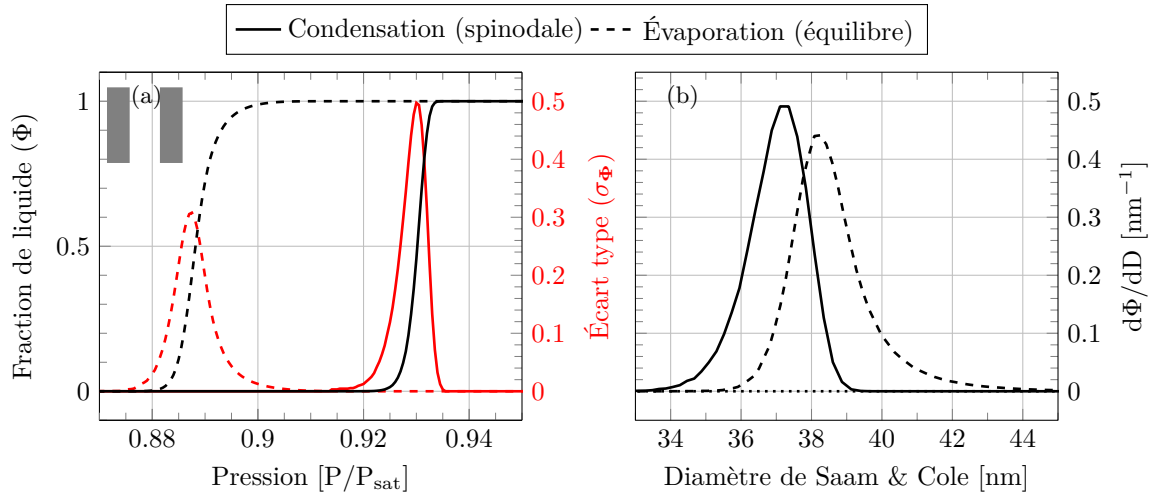


FIGURE 7.8 – (a) : Isotherme numérique simulée avec l’automate pour un pore droit, rugueux et ouvert des deux côtés. Le pore est divisé en 100 segments dont le diamètre est tiré selon une loi normale centrée sur $D_{min} = 42$ nm et d’écart type $\sigma = 2$ nm. Le changement d’état de chaque segment est déterminé par les règles de transition de l’automate, avec l’équation de Saam & Cole et pour de l’hexane à 19 °C. (b) : Distributions de diamètres, analysées à l’équilibre et à la spinodale, correspondant à la position des branches de condensation et d’évaporation.

7.1.6 Comment distinguer pores droits et pores coniques ?

La conicité et la rugosité de nos pores sont des inconvénients pour étudier quantitativement l’effet du confinement sur la condensation et l’évaporation. Il va donc nous falloir améliorer le processus de synthèse pour, au minimum, réduire leur conicité. Dans cet esprit, il est intéressant de comparer les prédictions de l’automate pour des pores rugueux droits ou coniques, afin de voir comment tester les modifications du processus de synthèse. La figure 7.8a présente ainsi l’isotherme simulée pour un pore droit ouvert et rugueux composé de 100 segments tirés selon une loi normale centrée sur $D_{min} = 42$ nm et d’écart type $\sigma = 2$ nm. L’analyse des distributions de diamètres sur la figure 7.8b montre que la branche d’évaporation est alors d’une raideur comparable à celle de condensation. Par ailleurs, l’écart type sur la fraction de liquide à l’évaporation $\sigma_{\Phi} \sim 0.3$ est plus élevé que pour le pore conique correspondant ($\sigma_{\Phi} \sim 0.1$) et proche de celui prédit à la condensation ($\sigma_{\Phi} \sim 0.5$). On peut tirer deux enseignements de cette comparaison. D’une part, pour des pores ouverts, le fait que les mécanismes de condensation et d’évaporation soient différents (le premier à la spinodale, le second à l’équilibre) n’a pas une signature aussi claire pour des pores droits que pour des pores coniques. D’autre part, la similitude, entre la condensation et l’évaporation, des largeurs des distributions de diamètres et des transmissions optiques est un bon test d’une conicité réduite.

Cette conclusion permet d’éclairer la comparaison de nos résultats à ceux de Bruschi et coll. [17] dans des pores droits et ouverts de différents diamètres. La figure 7.9 compare les distributions de diamètres déduites de l’analyse des isothermes de Bruschi et coll. (présentées sur la figure 2.8) à celles mesurées pour notre membrane **292d** (fig. 7.1b). À la condensation, les distributions obtenues ont un profil similaire.

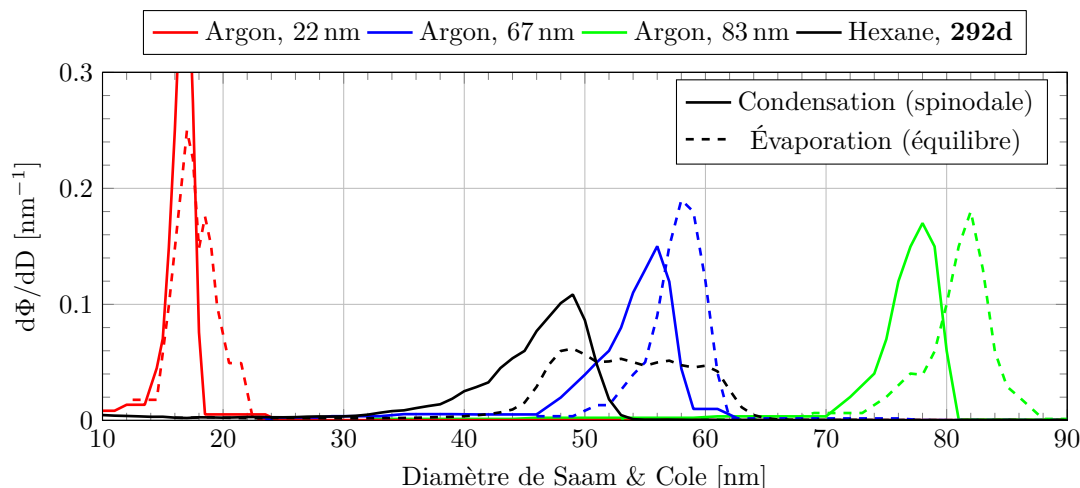


FIGURE 7.9 – Comparaison entre distributions de diamètres déduites des isothermes mesurées par Bruschi et coll. [17] dans des pores droits ouverts (fig. 2.8) et celle mesurée dans la membrane **292d**, dont les pores sont coniques (fig. 7.1b). J’ai analysé la position des branches de condensation et d’évaporation des isothermes de Bruschi et coll. avec l’équation de Saam & Cole pour de l’argon à 84 K, respectivement à la spinodale et à l’équilibre.

Par contre, à l’évaporation, les distributions pour les isothermes de Bruschi et coll. sont nettement plus piquées que pour nous. Dans leur cas, l’évaporation est aussi brutale que la condensation⁵, comme pour les pores droits simulés (fig. 7.8b). Ceci montre que les membranes de Bruschi et coll. ont des pores nettement moins coniques que les nôtres. J’attribue cette différence à l’utilisation dans notre cas d’un acide oxalique à 0.5 mol l^{-1} lors de l’anodisation du wafer d’aluminium (cf. chapitre 3 sur la synthèse des membranes). Bruschi et coll. utilisent eux une concentration de 0.3 mol l^{-1} qui donne une attaque de la paroi des pores plus lente. Un de nos objectifs futurs est donc de synthétiser de nouvelles membranes avec cette concentration, et de tester avec nos méthodes volumétriques et optiques si la conicité est effectivement réduite.

Dans la suite, je discute les étapes de réduction en diamètre et de fermeture des pores que j’ai employées pour obtenir les enciers utilisés pour l’étude de la cavitation.

7.2 Vers un contrôle de la géométrie des pores

Afin de sonder l’influence du confinement sur la condensation capillaire dans les pores droits, il est nécessaire de réduire leur diamètre par dépôt de couche mince atomique (ALD) d’alumine. Par ailleurs, la méthode de fabrication des pores enciers pour l’étude de la cavitation comprend une étape de bouchage des pores par pulvérisation cathodique d’ITO. Ces deux étapes sont décrites au chapitre 3. Dans cette section, je teste leur efficacité par comparaison de la forme des isothermes avant et après.

5. La distribution des diamètres à l’évaporation est même plus piquée que la distribution des diamètres à la condensation. Cette situation, apparemment incompatible avec un mécanisme de condensation spinodale et d’évaporation à l’équilibre, s’explique par le fait que j’ai négligé le film dans l’analyse. En tenant compte de l’épaississement rapide du film à la condensation, les distributions spinodales à la condensation seraient en fait plus piquées que sur la figure 7.9.

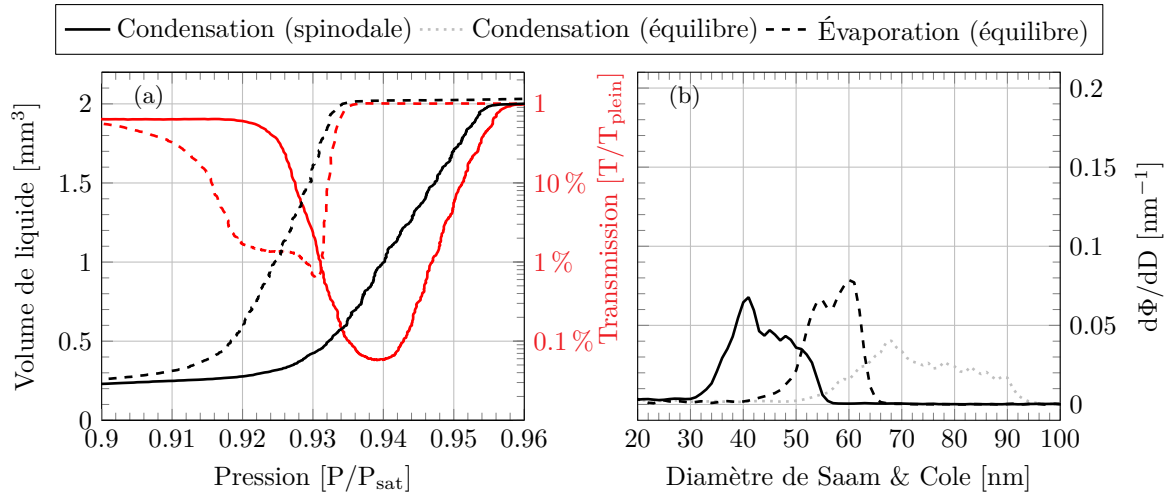


FIGURE 7.10 – (a) : Isotherme mesurée dans la membrane **294a**, dont les pores sont partiellement ouverts en bas. Les courbes en rouge donnent les chutes de la transmission (normalisée à sa valeur membrane pleine) à la condensation et à l'évaporation. (b) : Distributions de diamètres déduites de l'analyse de la position des branches de condensation et d'évaporation, avec l'équation de Saam & Cole pour de l'hexane à 19 °C, à l'équilibre et à la spinodale.

Dans les deux cas, j'ai utilisé des membranes ouvertes issues du wafer **294**. Comme nous l'avons vu à la section précédente, les pores de ce wafer sont coniques, ce dont il faudra tenir compte. Par ailleurs, les vues MEB montrent que l'attaque de la couche barrière est incomplète (fig. 3.11). Le bas des pores n'a pas une forme circulaire, leur ouverture est étroite et fortement distribuée. Leur diamètre moyen est de l'ordre de 34 ± 4 nm (table 3.6, après correction des 4 nm d'or déposés) contre 42 ± 2 nm pour le wafer **292** (table 3.4 et fig. 7.3).

L'isotherme 7.10a, mesurée dans la membrane **294a**, présente une branche de condensation notablement plus inclinée que la branche d'évaporation. Pour vérifier que ce comportement, non observé sur les isothermes **292c** et **292d** (fig. 7.2a et 7.1a), est bien lié à la mauvaise ouverture du bas, j'ai utilisé l'automate pour simuler un pore rugueux en modifiant la distribution du diamètre du segment du bas. En me basant sur les vues de microscopie décrites ci-dessus, je l'ai tiré selon une loi normale centrée sur 34 nm et de 4 nm d'écart type (au lieu de 42 ± 2 nm sur l'isotherme simulée 7.5a). Je n'ai pas modifié la distribution du diamètre des 99 autres segments, toujours tirés selon (7.6) pour $D_{min} = 42$ nm, $D_{max} = 51$ nm et (ϵ_i) une loi normale centrée d'écart type $\sigma = 2$ nm.

L'isotherme simulée est présentée sur la figure 7.11, Elle possède bien une branche de condensation bien plus étalée que dans le cas d'une bonne ouverture du bas des pores (\bullet). L'évaporation n'est par contre pas affectée du fait de la conicité, le pore se vide à l'équilibre de haut en bas. L'écart type atteint une valeur élevée de $\sigma_\Phi = 0.5$ pour $\Phi = 0.5$, en accord avec la chute marquée de la transmission à environ $T \sim 0.1\%T_{plein}$ sur l'isotherme mesurée 7.10a. Ceci indique que l'ouverture basse de la majorité des pores est suffisamment large pour qu'ils se remplissent quand même en une étape, à la spinodale du segment du bas, et non en deux étapes (i.e. partiellement à la spinodale de la constriction la plus étroite et ensuite

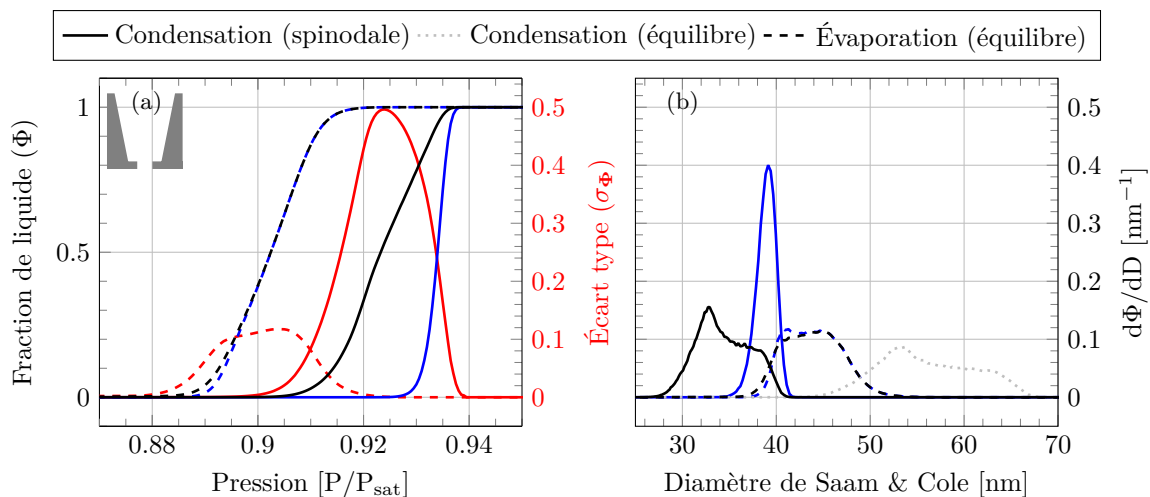


FIGURE 7.11 – (a) : Isotherme numérique simulée avec l'automate pour un pore conique, rugueux et mal ouvert en bas. Le pore est divisé en 100 segments, le diamètre des 99 segments du haut ($0 \leq i < N - 1$) est tiré selon (7.6) pour $D_{min} = 42$ nm, $D_{max} = 51$ nm et des rugosités (ϵ_i) distribuées selon une gaussienne centrée d'écart type $\sigma = 2$ nm. La mauvaise ouverture du bas du pore est simulée en tirant le diamètre du segment du bas ($i = N - 1$) selon une gaussienne centrée sur 34 nm et d'écart type 4 nm. (b) : Distributions de diamètres, analysées à l'équilibre et à la spinodale, correspondant à la position des branches de condensation et d'évaporation. (—) et (---) correspondent aux branches de condensation et d'évaporation de l'isotherme 7.5, simulée dans le pore rugueux et bien ouvert.

à l'équilibre).

En conclusion, les pores des membranes issues du wafer **294** sont coniques et mal ouverts en bas. Ces deux types de défauts modifient l'inclinaison des branches de condensation et d'évaporation et seront donc à prendre en compte lorsque l'on modifiera la géométrie des pores.

7.2.1 Fermeture du dessus des pores par dépôt d'ITO

La fermeture du dessus des pores est une étape importante de la synthèse des enciers. C'est cette dernière qui nous permet d'isoler la cavité du réservoir de vapeur, et ainsi de pouvoir y sonder la cavitation. Il faut donc s'assurer que l'ITO ferme bien les pores, et empêche le remplissage et la vidange des pores par le haut.

Pour cela, j'ai bouché le dessus des pores de la membrane **294d** avec une épaisseur de 300 nm d'ITO avant de mesurer l'isotherme présentée sur la figure 7.12a. Son hystérésis est bien plus large que celle de l'isotherme 7.10a mesurée sur la membrane **294a**, de même géométrie à l'exception du dépôt d'ITO. La condensation, très brutale, a lieu vers $94\%P_{sat}$ tandis que l'évaporation est fortement étalée, débutant à $\sim 91\%P_{sat}$ et descendant sous $80\%P_{sat}$. Dans les deux cas, la transmission chute à $\sim 0.1\%T_{vide}$ indiquant que la majorité des pores se remplissent et se vident brutalement. Le dépôt d'ITO a donc modifié la forme des deux branches de l'isotherme.

Pour tester la bonne fermeture par l'ITO, j'ai comparé l'isotherme 7.12a avec celle simulée numériquement dans un pore conique rugueux, mal ouvert en bas et fermé en haut, dont le nombre de segments

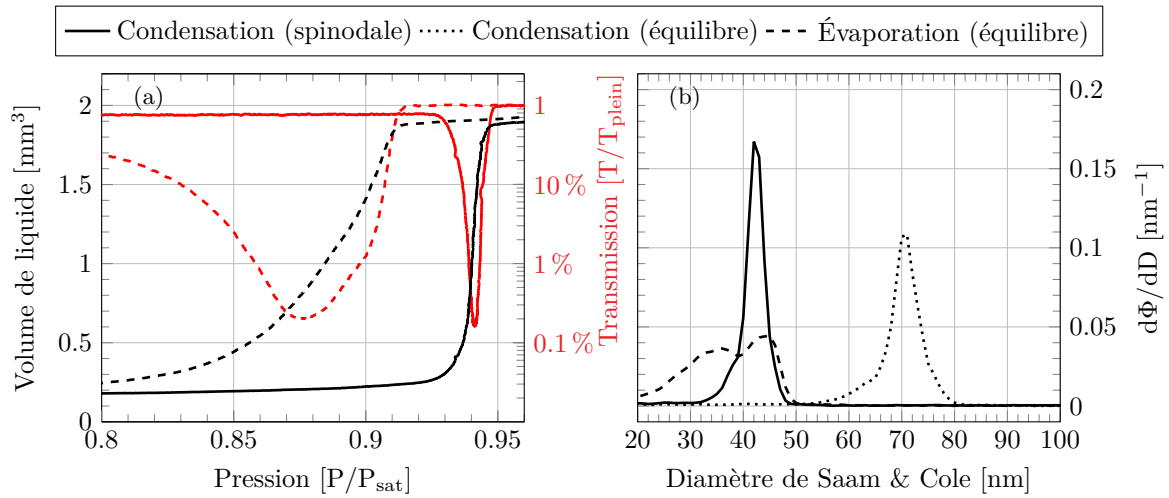


FIGURE 7.12 – (a) : Isotherme mesurée dans la membrane **294d**, dont les pores sont partiellement ouverts en bas et après un dépôt de 300 nm d'ITO sur le dessus des pores afin d'empêcher leur remplissage et leur vidange par le haut. Les courbes en rouge donnent les chutes de la transmission (normalisée à sa valeur membrane pleine) à la condensation et à l'évaporation. (b) : Distributions de diamètres déduites de l'analyse de la position des branches de condensation et d'évaporation, avec l'équation de Saam & Cole pour de l'hexane à 19 °C, à l'équilibre et à la spinodale.

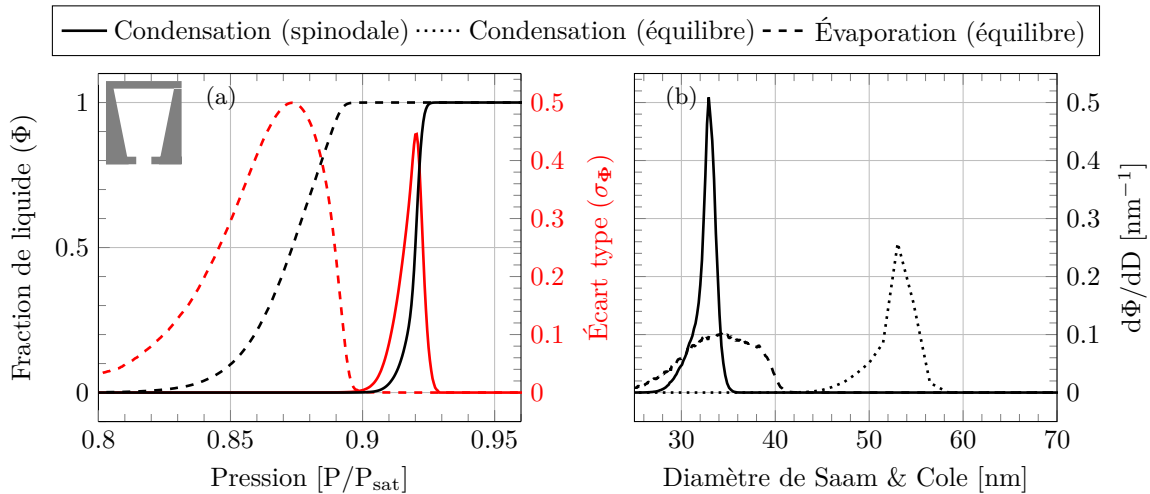


FIGURE 7.13 – (a) : Isotherme numérique simulée avec l'automate pour un pore conique, rugueux, mal ouvert en bas et fermé en haut. Le pore est divisé en 100 segments, le diamètre des 99 segments du haut ($0 \leq i < N - 1$) est tiré selon (7.6) pour $D_{min} = 42$ nm, $D_{max} = 51$ nm et des rugosités (ϵ_i) distribuées selon une gaussienne centrée d'écart type $\sigma = 2$ nm. Le diamètre du segment du bas ($i = N - 1$) est tiré selon une gaussienne centrée sur 34 nm et d'écart type 4 nm. On simule ainsi une mauvaise ouverture du bas du pore. Le changement d'état de chaque segment est déterminé par les règles de transition de l'automate, avec l'équation de Saam & Cole et pour de l'hexane à 19 °C. (b) : Distributions de diamètres, analysées à l'équilibre et à la spinodale, correspondant à la position des branches de condensation et d'évaporation.

et leur distribution sont identiques à ceux de l'isotherme simulée 7.11a. La figure 7.13a présente cette isotherme simulée dans le pore fermé en haut. Elle a bien les mêmes propriétés que l'isotherme expérimentale :

- une condensation brutale ;
- une évaporation étalée en pression ;
- un écart type qui monte jusqu'à $\sigma_\Phi \sim 0.5$ dans les deux cas, indiquant une chute marquée de la transmission.

Cette similitude confirme que l'ITO bouche bien les pores. Au-delà de cet accord expérimental et numérique, le comportement observé s'explique de la façon suivante. Contrairement au cas du pore ouvert en haut, l'évaporation démarre uniquement à partir du bas du pore. Du fait de sa forme conique, le pore se vide alors intégralement en une étape à cause du blocage de pore (cf. §1.5.1). La branche d'évaporation est néanmoins étalée en pression car l'ouverture du bas est fortement distribuée en diamètre. Les pores étant soit vides, soit pleins, la transmission est comparable à celle observée lors de la condensation dans les pores ouverts (fig. 7.11a où $\sigma_\Phi \sim 0.5$). On comprend ainsi la forte chute de transmission mesurée à l'évaporation sur la figure 7.12a. La modification de la branche de condensation par rapport au cas du pore ouvert en haut implique que, pour la majorité des pores, la condensation part du haut du pore. La pression d'équilibre à ce niveau est donc inférieure à la pression spinodale du bas du pore, ce qui impose une limite minimale à l'ouverture basse de ces pores (i.e. $P_{spi}(D_{min}) > P_{eq}(D_{max})$). Symétriquement par rapport à l'évaporation, la conicité est à l'origine de la condensation avancée (cf. §1.5.3), la condensation en haut du pore déclenche le remplissage du pore sur toute sa longueur en une étape. On explique ainsi la chute de transmission de même amplitude qu'à l'évaporation. Enfin, la branche de condensation plus raide que celle d'évaporation s'explique naturellement par une distribution du diamètre en haut des pores moins large que celle en bas des pores (mal ouverts).

Ce scénario rend donc bien compte de l'allure générale de l'isotherme. En poussant l'analyse, la comparaison détaillée des isothermes mesurées dans le pore fermé en bas (i.e. avant ouverture, fig. 7.6a), ouvert en bas (après ouverture, fig. 7.10a), et fermé en haut (après ITO, fig. 7.12a) révèle des écarts à ce scénario. Ce point est discuté dans l'annexe B où je montre la présence de pores suffisamment étroits à leur extrémité basse pour que la condensation y démarre à la spinodale avant que l'on atteigne l'équilibre en haut.

Au delà de ces détails, nous retiendrons que le comportement observé est compatible avec une fermeture des pores par l'ITO. Pourtant, la vue de microscopie en tranche du dépôt sur la figure 3.16, montre que le dépôt n'est pas homogène à la surface des pores et suggère qu'il pourrait exister des canaux nanométriques perméables à l'hexane. Nos mesures d'isothermes montrent que si de telles ouvertures existent, elles ont un diamètre suffisamment faible pour se remplir (et se vider) à très basse pression, dans une

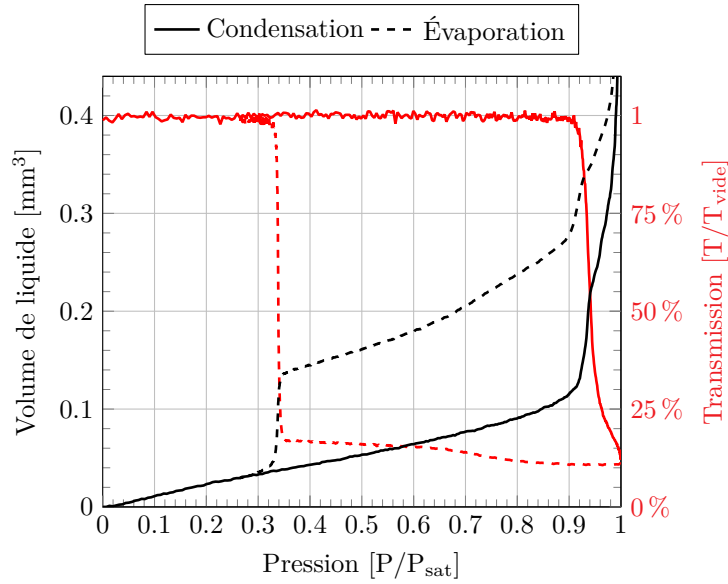


FIGURE 7.14 – Mise en évidence de fuites dans le dépôt d’ITO lors d’une isotherme dans la membrane **294c** dont les pores, fermés en bas, sont bouchés en haut par 300 nm d’ITO. Les courbes en rouge donnent les chutes de la transmission (normalisée à sa valeur membrane vide) à la condensation et à l’évaporation.

gamme non explorée par les isothermes.

Pour tester l’étanchéité de l’ITO, j’ai mesuré une isotherme dans la membrane **294c**, fermée en bas par la couche barrière d’alumine native et en haut par les 300 nm d’ITO. Si l’ITO bouchait parfaitement les pores, une telle membrane ne devrait pas se remplir. Or, la figure 7.14 montre que ce n’est pas le cas. Lors de la condensation, la transmission de la membrane reste stable à sa valeur à vide jusqu’à $\sim 92\%P_{sat}$, puis chute brutalement entre 92% et $94\%P_{sat}$. Cette chute de transmission a lieu sur la même gamme de pression que celle du remplissage des pores fermés en bas dans la membrane **294b** (fig. 7.6a), et correspond donc, ici, à une condensation à l’équilibre dans les pores. La transmission reste ensuite stable à une valeur basse ($T \sim 10\%T_{vide}$). Une telle valeur, supérieure au minimum observé pour des pores fermés ($T \sim 1\%T_{vide}$), indique que moins de 50% des pores se sont remplis. La mesure de la quantité de liquide condensé permet de préciser la fraction de pores ayant pu se remplir. On condense environ 0.1 mm^3 à $\sim 93\%P_{sat}$, soit environ 5% du volume poreux total, de l’ordre de 2 mm^3 (estimé à partir des isothermes 7.6a, 7.10a et 7.12a mesurées dans des membranes issues du même wafer **294**). À l’évaporation, la fraction baisse d’abord continûment, puis présente un saut brutal à $\sim 33\%P_{sat}$. La transmission mesurée dans la partie centrale de la membrane, elle, reste stable à $10\%T_{vide}$ jusqu’à $\sim 90\%P_{sat}$, puis remonte doucement à $15\%T_{vide}$ jusqu’à $\sim 33\%P_{sat}$. À cette pression, elle rejoint brutalement sa valeur à vide, indiquant l’évaporation de la totalité du liquide condensé dans la zone sondée optiquement. Au-dessus de $\sim 90\%P_{sat}$, la différence de comportement entre l’isotherme volumétrique et la mesure de transmission peut s’expliquer par le fait que, lors du dépôt d’ITO, la membrane est maintenue sur le porte-échantillon par du scotch kapton collé sur ses angles. Une partie de la membrane est donc non bouchée par l’ITO, et c’est cette partie qui se vide initialement lors de l’isotherme.

La pression de $\sim 33\%P_{sat}$ correspond à un diamètre à l'équilibre calculé avec l'équation de Saam & Cole pour de l'hexane à 19 °C de seulement ~ 5.8 nm. Nous montrerons au chapitre 8 que cette évaporation correspond en fait à de la cavitation, si bien que les canaux connectant les pores à l'extérieur ont un diamètre inférieur à ces ~ 5.8 nm. À la condensation, ces canaux se remplissent à leur pression spinodale, inférieure à $P_{spi}(5.8 \text{ nm})$, sans signature volumétrique ou optique du fait de leur faible volume. Les pores connectés à ces canaux se remplissent ensuite lorsque la pression dépasse leur pression d'équilibre, ce qui explique le comportement de l'isotherme.

Pour vérifier si ces canaux proviennent du dépôt d'ITO ou de la couche barrière, nous avons déposé de l'ITO sur la couche barrière. Celui-ci n'a pas eu d'effet, ni sur la quantité de liquide condensé, ni sur la transmission. Nous en déduisons que la couche barrière est bien imperméable à l'hexane et que c'est le dépôt d'ITO qui fuit, mais seulement pour une faible fraction des pores. Ces fuites ne posent pas de problème dans l'étude de la condensation capillaire. Elles ont en effet un diamètre très faible et se remplissent et se vident à très basse pression, dans une gamme de pression non explorée dans les isothermes avec des pores de plusieurs dizaines de nanomètres. Comme nous le verrons au chapitre 8, nous envisageons même d'en tirer parti pour fabriquer simplement des pores en forme d'encrier.

7.2.2 Réduction du diamètre par ALD

Pour tester si la technique de dépôt d'alumine sur la surface des pores par ALD, décrite au chapitre 3, permet bien de diminuer leur diamètre de façon conforme, nous avons effectué un dépôt de 150 cycles sur la membrane **294f**. La réduction nominale de diamètre est alors de 33 nm [85]. En supposant les pores initialement coniques avec, comme au §7.1.3, des diamètres 54 nm en bas et 63 nm en haut, on s'attendrait donc à obtenir des pores coniques entre 21 nm et 30 nm. Par rapport à l'isotherme 7.10a, mesurée sur le même wafer, mais sans ALD, on s'attend alors à :

- un décalage des branches de condensation et d'évaporation vers les basses pressions ;
- un volume poreux plus faible ;
- une réduction de la section efficace de diffusion des pores (d'après (6.4)) et donc une chute de la transmission moins marquée à la condensation et à l'évaporation.

Comme le montre les figures 7.15a et 7.15b, tous ces points sont en accord qualitatif avec l'expérience. Si on s'intéresse d'abord à l'évaporation, la distribution de diamètres moyens à l'équilibre est centrée autour de 20 nm, ce qui est bien de l'ordre de grandeur attendu.

Pour aller plus loin, je compare, sur la figure 7.16b, la distribution déduite de l'analyse de la branche d'évaporation de **294f** (pores ouverts réduits, fig. 7.15a) aux distributions équivalentes mesurées dans les membranes **294b** (pores natifs non ouverts, fig. 7.6a) et **294a** (pores natifs ouverts, fig. 7.10a), après décalage de 37 nm vers les faibles diamètres. Les trois distributions sont remarquablement proches, ce qui

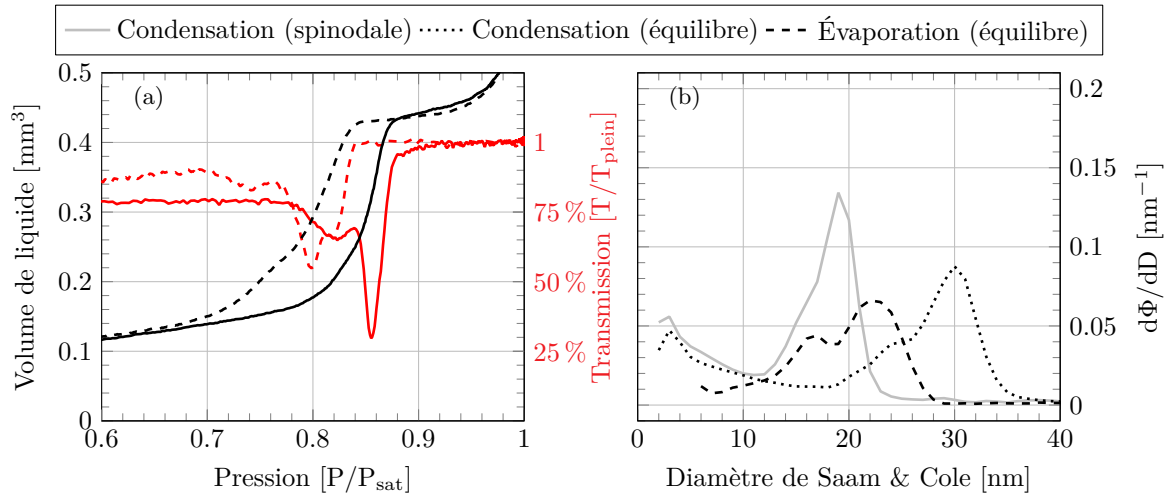


FIGURE 7.15 – (a) : Isotherme mesurée dans la membrane **294f**, dont les pores partiellement ouverts en bas ont été réduits en diamètre par 150 cycles d’ALD. Les courbes en rouge donnent la chute de transmission (normalisée à sa valeur membrane pleine) à la condensation et à l’évaporation. (b) : Distributions de diamètres déduites de l’analyse de la position des branches de condensation et d’évaporation, avec l’équation de Saam & Cole à l’équilibre et à la spinodale, pour de l’hexane à 19 °C.

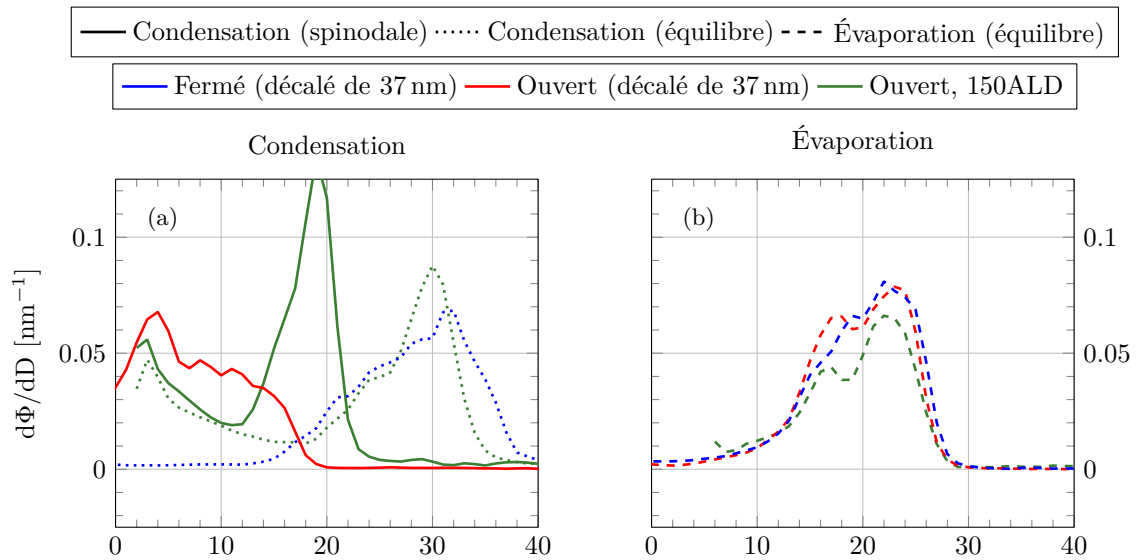


FIGURE 7.16 – Mise en évidence de la réduction du diamètre des pores par ALD par comparaison des distributions de diamètres analysées à partir des isothermes mesurées dans les membranes **294b** (●, fig. 7.6), **294a** (●, fig. 7.10) et **294f** (●, fig. 7.15) ayant respectivement des pores fermés, des pores mal ouverts en bas et des pores mal ouverts en bas et réduits en diamètre par 150 cycles d’ALD. Les distributions correspondant aux pores non réduits en diamètres (●, ●) sont décalées de 37 nm pour être comparées avec la distribution des pores réduits en diamètre (●). (a) : distributions de diamètres à la condensation en fonction du diamètre de Saam & Cole pour de l’hexane à 19 °C. (b) : distributions de diamètres à l’évaporation.

confirme que le dépôt d'ALD conserve la distribution de diamètres de pores, à une translation globale près. Cette translation est légèrement supérieure aux 33 nm nominaux.

Pour interpréter la distribution à la condensation, il faut se rappeler que nos pores avant ALD sont initialement mal ouverts. D'après les vues de microscopie (table 3.6), ils sont terminés en bas par des constriction de diamètre $\sim 34 \pm 4$ nm au lieu des $\sim 42 \pm 2$ nm observés pour des pores bien ouverts (fig. 7.3 et table 3.4). Même si, comme discuté ci-dessus, le MEB sous-estime les diamètres des pores, nous pouvons nous attendre à ce que la différence entre le diamètre des constriction et celui de l'extrémité inférieure nominale soit de 8 nm, estimés à partir des mesures MEB. Pour un diamètre nominal de 54 nm en bas et 63 nm en haut avant ALD, et une réduction par ALD de 37 nm, on aboutit alors pour les pores réduits à un diamètre nominal de 26 nm en haut, 17 nm en bas, et une constriction de diamètre environ 9 nm. On peut comparer ces chiffres à ceux déduits des vues MEB. Celles de la face supérieure (fig. 3.13) confirment que l'on a bien réduit le diamètre haut des pores d'une trentaine de nanomètres (table 3.7). Celles de la face inférieure n'ont par contre pas une résolution suffisante pour imager les constriction (fig. 3.13d).

Comme une constriction de 9 nm se remplit à $P_{spi}(9 \text{ nm}) \leq P_{eq}(13 \text{ nm})$, on s'attend à ce que les pores réduits en diamètre se remplissent comme des pores fermés à leur extrémité basse. C'est ce que confirme la figure 7.16a, qui montre qu'à la condensation, la distribution de diamètres à l'équilibre pour la membrane réduite avec ALD est similaire à celle pour la membrane native fermée, décalée des mêmes 37 nm que ci-dessus.

En se basant sur un diamètre moyen de 54 nm en bas et 63 nm en haut, et pour une réduction de 37 nm, on calcule un volume poreux de 0.27 mm^3 . Ce chiffre est nettement plus proche des $\sim 0.4 \text{ mm}^3$ mesurés sur l'isotherme 7.15a, que les 0.10 mm^3 qu'on obtiendrait en utilisant les diamètres MEB du wafer **292** ($D_{min} = 42$ nm et $D_{max} = 51$ nm, fig. 7.3) et une réduction nominale de 33 nm. Ce point confirme que les vues MEB sous-estiment le diamètre des pores.

On peut finalement comparer les distributions de diamètres à l'équilibre entre les pores natifs fermés (fig. 7.15b) et ceux réduits par ALD (fig. 7.6b). Dans les deux cas, l'écart entre les distributions pour la condensation et pour l'évaporation, qui mesure la rugosité des pores, est de l'ordre de 10 nm. Cette conservation de l'amplitude des rugosités indique que le dépôt d'ALD est essentiellement conforme.

Ces premières mesures montrent donc que l'ALD permet de réduire de façon contrôlée le diamètre des pores dans les membranes d'alumine, sans modifier leur géométrie. Il s'agit ainsi d'une méthode prometteuse pour étudier l'influence du confinement sur les mécanismes de condensation capillaire.

Chapitre 8

Étude de la cavitation dans les pores en forme d'encrier

Dans ce chapitre, je présente mon étude de la cavitation de l'hexane dans les membranes d'alumine poreuse. J'utilise des pores en formes d'encrier issus du wafer **293**, dont la synthèse est détaillée au chapitre 3, avec une cavité communiquant avec le réservoir de vapeur à travers une constriction. Nous avons fabriqué deux types d'encriers, avec des constriction larges (sans ALD) et étroites (avec ALD, comme illustré sur la figure 8.1). On veut ainsi observer dans le premier cas une situation de blocage de pore où les cavités se vident en même temps que les constriction, et dans le second cas une vidange des cavités par cavitation.

Dans une première partie, je présenterai les mesures d'isotherme réalisées pour contrôler les différentes étapes de la fabrication des membranes. Ensuite, je décrirai les mesures d'isothermes sur les bouteilles d'encre proprement dites, larges et étroites. Puis je mettrai en évidence la cavitation. Je comparerai les mesures à la théorie classique de la nucléation (TCN) et je discuterai des effets du confinement. Enfin, je

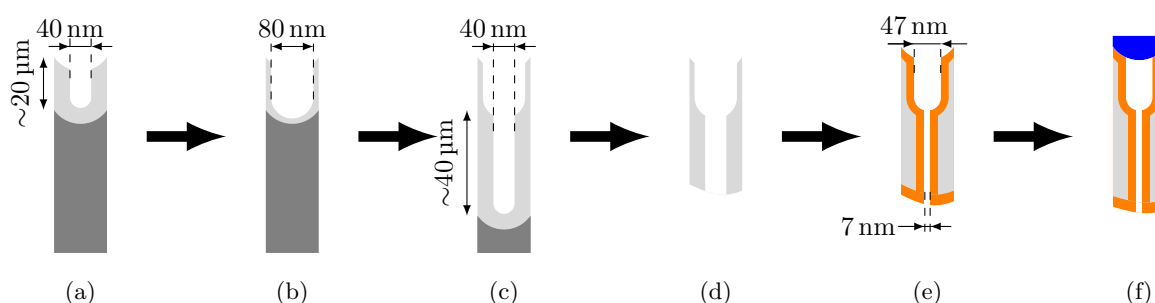


FIGURE 8.1 – Étapes de la synthèse des pores en formes d'encrier du wafer **293**. L'aluminium est en gris, l'alumine obtenue par anodisation est en gris clair tandis que celle déposée par ALD (150 cycles ici) pour réduire le diamètre des pores est en orange. L'ITO utilisé pour boucher le haut des pores est en bleu. Les valeurs de diamètre sont celles visées lors de la synthèse et diffèrent des valeurs effectivement obtenues et discutées dans le texte. D'après 3.14.

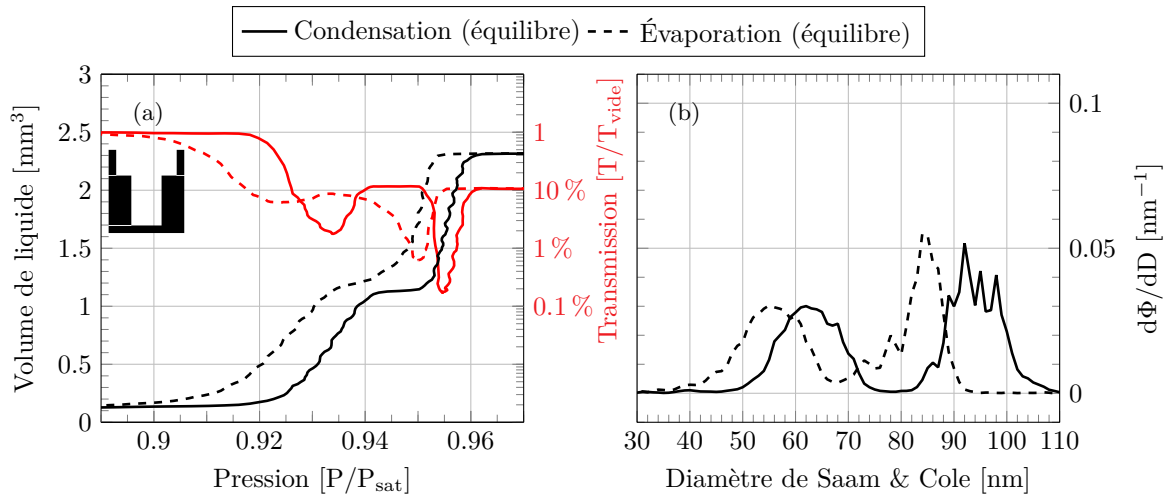


FIGURE 8.2 – (a) : Isotherme mesurée dans la membrane **293a** dont les pores ont deux diamètres et sont fermés en bas (fig. 8.1c). La courbe en rouge donne la chute de transmission (normalisée à sa valeur membrane vide) à la condensation et à l'évaporation. (b) : Distributions de diamètres déduites de l'isotherme. Les deux courbes correspondent à une analyse avec l'équation de Saam & Cole à l'équilibre et pour de l'hexane à 19°C. Les oscillations de la pression correspondent aux oscillations en température de la salle.

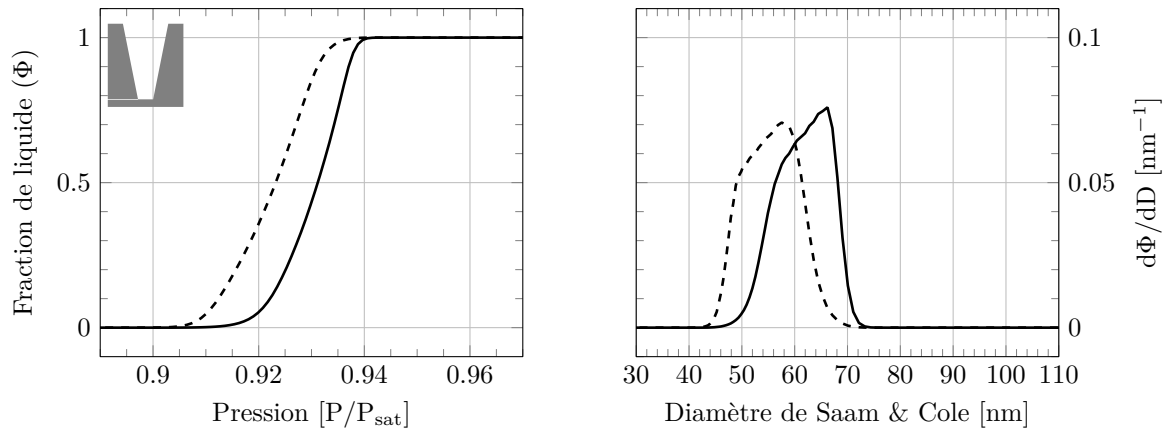


FIGURE 8.3 – Isotherme numérique pour un pore conique, rugueux, et fermé en bas composé de 66 segments dont le diamètre va de 50 nm en bas à 65 nm en haut et dont les rugosités sont tirées selon une loi gaussienne d'écart type 2.5 nm. Chaque tirage de pore est répété 100 000 fois.

donnerai les limites de notre approche et avancerai des perspectives d'amélioration.

8.1 Suivi des étapes de la synthèse

8.1.1 Formation de la couche duplex

La figure 8.2a présente l'isotherme réalisée sur la membrane **293a**, au stade de la figure 8.1c après dissolution du substrat d'aluminium. Les pores ont alors deux diamètres avec une partie étroite fermée en bas et une partie haute ouverte sur le réservoir. Dans la suite, nous appellerons constriction la première et cavité la seconde, que la cavité soit ou non fermée. Les pores étant fermés à leur extrémité inférieure, on s'attend à ce que la condensation et l'évaporation aient lieu à l'équilibre. On analyse donc l'isotherme

sous cette hypothèse sur la figure 8.2b.

Comme attendu, le remplissage et la vidange se déroulent en deux étapes. À la condensation, les constriction (plus étroites) puis les cavités se remplissent, et inversement à l'évaporation. Les branches de condensation et d'évaporation sont décalées l'une de l'autre d'environ $1\%P_{sat}$ mais ont, au décalage près, une forme quasiment identique. On retrouve le comportement observé au chapitre précédent pour la membrane **294b** avec des pores droits fermés (fig. 7.6). Par contre, ici, la distribution de diamètres de pores présente deux pics, respectivement associés aux constriction et aux cavités. Pour chaque population de pores (les constriction et les cavités), on a un écart d'environ 10 nm entre les distributions déduites des branches de condensation et d'évaporation, comparable à celui observé pour les pores droits fermés, et attribué aux rugosités.

Les distributions de diamètres des constriction sont très proches de celles mesurées sur la membrane **294b**. Ce résultat n'est pas étonnant puisque les constriction de la membrane **293a** et les pores de la membrane **294b** ont été synthétisés dans les mêmes conditions et ont des longueurs proches (respectivement de 40 μm et 60 μm). Par rapport aux constriction, le diamètre des cavités est décalé vers le haut d'environ 30 nm. Ce décalage est cohérent avec les vues de microscopie du wafer **293** présentées au § 3.2.4. Cette valeur de 30 nm est inférieure à l'élargissement visé de 40 nm, ce qui indique que la vitesse d'attaque supposée de 1 nm min^{-1} est sur-évaluée de $\sim 25\%$.

J'ai simulé la condensation et l'évaporation dans les constriction avec l'automate. Comme le montre la figure 8.3, on reproduit approximativement la distribution de diamètres de la figure 8.2b pour un pore conique fermé en bas composé de 66 segments dont le diamètre va de 50 nm en bas à 66 nm en haut et avec des rugosités tirées selon une gaussienne d'écart type 2.5 nm.

La mesure du volume de liquide condensé dans la membrane **293a** est cohérente avec les valeurs obtenues. Si les constriction font un diamètre moyen de 60 nm de diamètre et 40 μm de long et les cavités 90 nm de diamètre et 20 μm de long, alors, pour une densité de pores (équation 3.1) avec $D_{int} = 100 \text{ nm}$ et une surface de 1 cm^2 , on peut condenser le même volume dans les cavités et les constriction (respectivement 1.3 mm^3 et 1.5 mm^3). Par contre, pour des constriction de 40 nm de diamètre et des cavités de 80 nm de diamètre, on condenserait respectivement 0.6 mm^3 et 1.2 mm^3 , soit deux fois plus de liquide dans les cavités que les constriction. L'isotherme 8.2a favorise clairement le premier cas. Le volume total, de 2.8 mm^3 , est également du bon ordre par rapport aux 2.3 mm^3 mesurés.

Les mesures de transmission (fig. 8.2a) montrent cependant l'existence de défauts. Si on observe bien les chutes de transmission à chaque étape de la condensation ou de l'évaporation, la transmission pour la membrane pleine est égale à celle pour les constriction pleines uniquement et est inférieure à la transmission dans l'état vide. D'après notre discussion sur les propriétés optiques des membranes

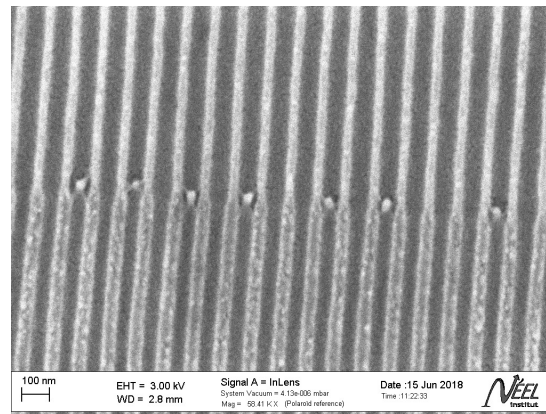


FIGURE 8.4 – Vue MEB en tranche de la membrane **293a** après l'isotherme de la figure 8.2. 7 pores sur les 20 présentent des défauts au niveau de la jonction entre les cavités et les constrictionnements.

(chapitre 6), ce résultat implique que certaines constrictionnements sont bouchées et ne se remplissent jamais¹. Pour comprendre cette observation, nous avons réalisé des vues MEB de la membrane **293a** après avoir réalisé les isothermes. Ces vues sont présentées sur la figure 8.4. On remarque que des défauts bouchent une fraction des pores au niveau de la jonction entre les constrictionnements et les cavités. Ces défauts n'existent pas sur la vue 3.15b, effectuée sur un morceau du wafer **293** n'ayant pas été utilisé pour des isothermes. La présence de ces défauts pourrait donc résulter du remplissage des pores. Une interprétation serait que l'hexane transporte des fragments de matière dans les pores, qui se retrouvent bloqués au niveau du rétrécissement entre les cavités et les constrictionnements, scellant l'entrée de ces dernières et assurant leur étanchéité à l'hexane. Sur l'isotherme 8.2a, la transmission de la membrane remonte en fin de condensation dans les constrictionnements. Ceci implique qu'au moins 50 % d'entre elles se remplissent. Dans le cas contraire, la transmission ne ferait que chuter. La vue 8.4 semble cohérente avec cette hypothèse puisque seulement 7 pores sur 20 y apparaissent bouchés. Il faut toutefois rester prudent car les vues MEB ne représentent qu'une fraction infime des pores de la membrane.

En résumé, l'isotherme 8.2a mesurée dans la membrane **293a** montre que la condensation et l'évaporation se déroulent en deux étapes. La position des branches de l'isotherme (fig. 8.2b) indique un remplissage et une vidange séparés des cavités et des constrictionnements. Les chutes de transmission (fig. 8.2a) signalent optiquement chaque phase de condensation et d'évaporation. La présence de défauts au niveau de la jonction entre les cavités et les constrictionnements (fig. 8.4) bloque le remplissage de certaines constrictionnements.

8.1.2 Ouverture de la couche barrière

La figure 8.5a montre l'isotherme obtenue après ouverture de la couche barrière. A priori, on s'attendrait à ce que cette ouverture ne modifie pas l'évaporation et n'affecte la condensation que dans les constrictionnements, celle-ci se déroulant désormais à la pression spinodale de leur extrémité basse. Pour les cavités, si l'on compare les figure 8.2b et 8.5b, on observe bien le comportement attendu. La distribu-

1. Nous avons déjà observé un tel comportement sur la membrane **294c** au chapitre 7 (fig. 7.14).

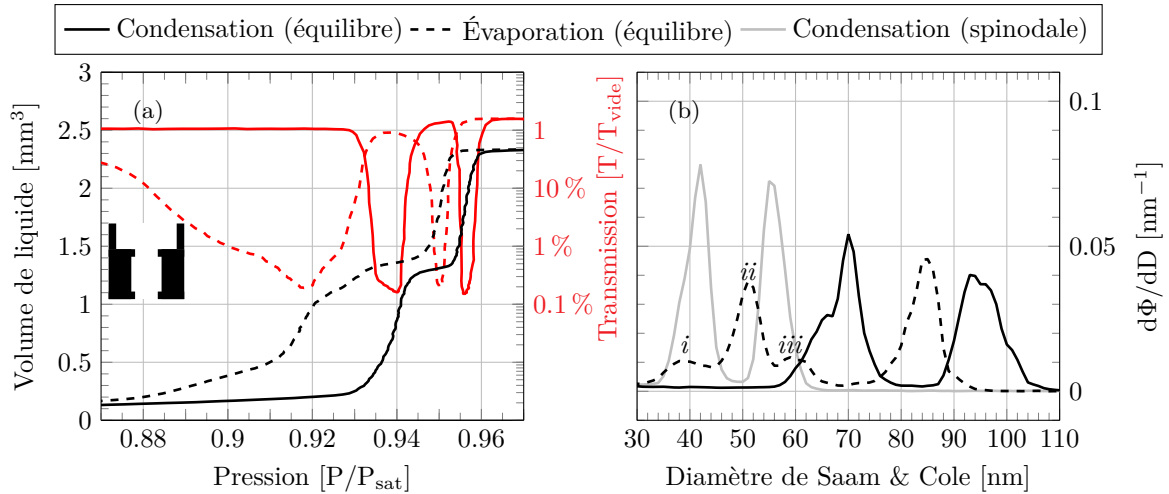


FIGURE 8.5 – (a) : Isotherme mesurée dans la membrane **293c** dont les pores ont deux diamètres et sont ouverts (fig. 8.1d). La courbe en rouge donne la chute de transmission (normalisée à sa valeur membrane vide) à la condensation et à l'évaporation. (b) : Distributions de diamètres déduites de l'isotherme. Les deux courbes noires correspondent à une analyse avec l'équation de Saam & Cole à l'équilibre et pour de l'hexane à 19°C . La courbe grise correspond à une analyse de la condensation à la pression spinodale.

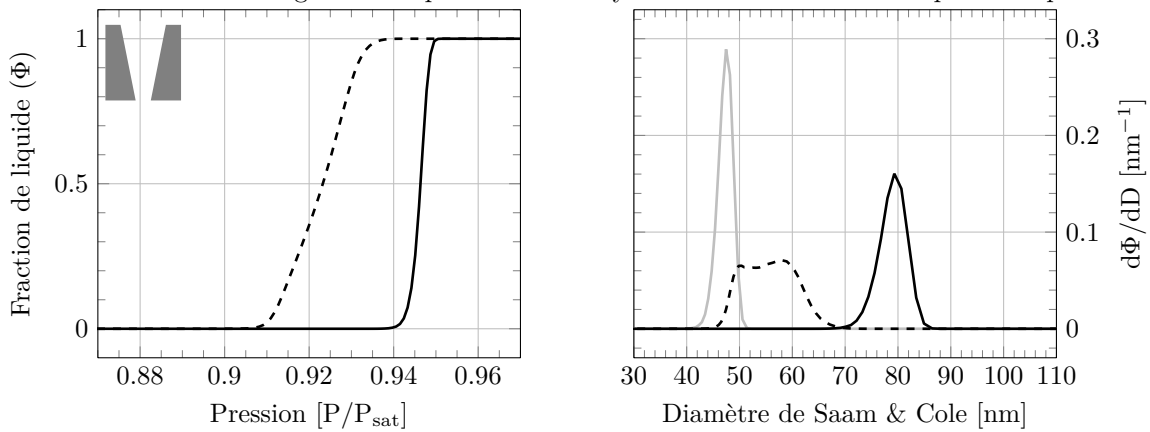


FIGURE 8.6 – Isotherme numérique pour un pore conique, rugueux, et ouvert des deux côtés composé de 66 segments dont le diamètre va de 50 nm en bas à 65 nm en haut et dont les rugosités sont tirées selon une loi gaussienne d'écart type 2.5 nm. Chaque tirage de pore est répété 100 000 fois.

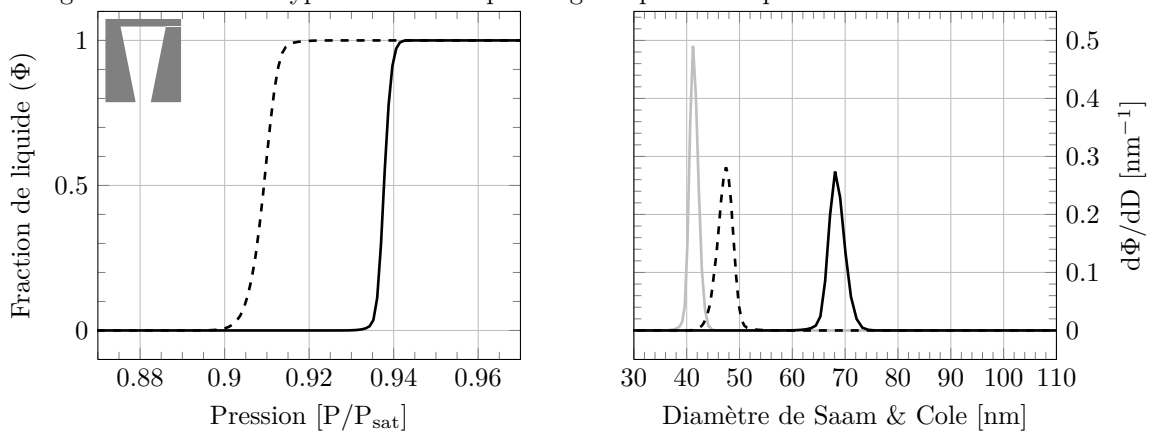
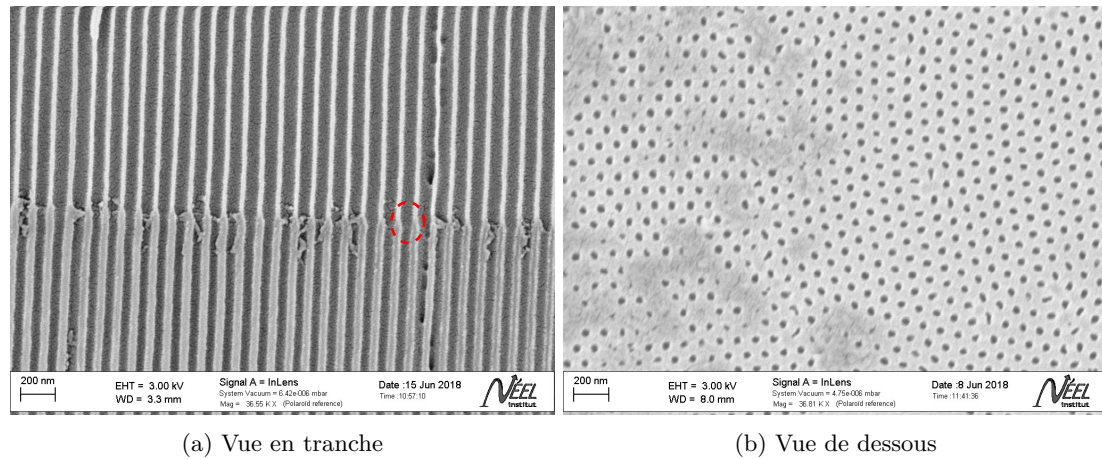


FIGURE 8.7 – Isotherme numérique pour un pore conique, rugueux, et fermé en haut composé de 66 segments dont le diamètre va de 50 nm en bas à 65 nm en haut et dont les rugosités sont tirées selon une loi gaussienne d'écart type 2.5 nm. Chaque tirage de pore est répété 100 000 fois.



(a) Vue en tranche

(b) Vue de dessous

FIGURE 8.8 – Vues MEB en tranche (a) et du dessous (b) d'un morceau du wafer **293** après ouverture de la couche barrière par attaque acide. La jonction entre les cavités et les constriction de la majorité des pores présente un désordre marqué sur une centaine de nanomètres. Quelques pores présentent une jonction sans défauts, par exemple au niveau du cercle rouge. Au-dessous de la membrane, une fraction des pores sont mal ouverts par l'attaque acide.

tion de diamètres obtenue pour la condensation comme pour l'évaporation n'est pas modifiée. Pour les constriction, si on constate comme attendu une augmentation de la pression de condensation, on observe également une baisse de la pression d'évaporation. L'analyse à l'équilibre de la distribution de diamètres donne 3 pics (*i*, *ii*, *iii* sur la figure 8.5b), au lieu d'un seul sur la membrane fermée (fig. 8.2b). Cette modification implique que l'ouverture de la membrane a eu un effet sur la structure des pores.

Nous pensons que le comportement observé est lié à la présence de défauts à la jonction entre constriction et cavités sur une distance de ~ 100 nm. Ces défauts sont apparents sur les vues MEB de morceaux du wafer **293** (fig. 8.8a) après ouverture de la membrane, mais avant toute exposition à l'hexane. Comme aucun défaut similaire n'est visible avant ouverture de la membrane (fig. 3.15b), une hypothèse serait qu'il s'agit de fragments issus de l'étape d'ouverture drainés par la remontée de l'acide le long des constriction et déposés à la jonction cavité-constriction où la vitesse d'écoulement de l'acide diminue. D'autres expériences seraient nécessaires pour confirmer ce scénario. En tout état de cause, la présence de ces défauts permet d'expliquer la figure 8.5a.

Ces défauts se comportent en effet comme des méta-constriction très étroites où l'hexane condense à basse pression, par instabilité spinodale, sans remplir le reste de la constriction encore au-dessus de sa pression d'équilibre. La condensation dans les constriction comprenant de tels défauts peut alors s'effectuer à l'équilibre à partir de ces germes plutôt qu'à la spinodale du bas des pores, comme dans le cas de constriction exemptes de défauts. L'automate permet d'évaluer l'impact de ce mécanisme, en comparant les isothermes prédites pour la constriction ouverte des deux côtés (fig. 8.6) et pour celle fermée en haut (fig. 8.7) avec les mêmes paramètres que sur la figure 8.3. Dans le premier cas, la condensation a lieu à des pressions plus élevées que dans le second. En termes de distribution de diamètres spinodaux (ou à l'équilibre), les deux pics correspondant à la condensation ne se recouvrent pratiquement pas.

Ainsi, la condensation dans le pore fermé est uniquement pilotée par la pression d'équilibre du haut de la constriction. Pour l'automate, cela se traduit par un pic à 70 nm dans la distribution de diamètres à l'équilibre (ou 40 nm à la spinodale), alors que pour le pore ouvert on observe un pic à 80 nm (ou 50 nm à la spinodale). L'isotherme expérimentale (fig. 8.5b) montre un pic à l'équilibre centré sur 70 nm, en bon accord avec l'automate pour le pore fermé en haut.

La comparaison de l'isotherme 8.5b aux figures 8.6 et 8.7 montre alors qu'on peut interpréter les deux pic (*ii*) et (*iii*) de la distribution de diamètres à l'équilibre comme résultant d'une superposition des distributions 8.6 et 8.7. Ceci suggère que certaines des constriction sont exemptes de défauts et se vident par le haut. De telles constriction sont effectivement observées sur les vues MEB (cercle rouge sur la figure 8.8a). Le fait de ne pas les détecter à la condensation suggère que ces constriction sont suffisamment mal ouvertes en bas pour se comporter comme des pores fermés, condensant entre 60 et 70 nm à l'équilibre (fig. 8.5b) plutôt qu'à 80 nm. De fait, on observe bien des constriction mal ouvertes sur les vues MEB du dessous des constriction (fig. 8.8b). Par contre, on ne peut pas expliquer la présence du pic (*i*), centré sur 40 nm. Ce pic montre qu'il existe des constriction mal ouvertes à leurs deux extrémités.

À ce stade de la fabrication, on peut noter que la transmission de la membrane dans l'état plein est bien supérieure à celle de l'état vide. Contrairement aux couches duplex fermées en bas (fig. 8.2a), il n'y a aucune constriction complètement fermée des deux côtés.

8.1.3 Réduction du diamètre

La figure 8.9a présente l'isotherme mesurée sur la membrane **293e** après la réduction de diamètre par ALD. Le volume poreux de la membrane, 3 fois plus faible que sur les isothermes précédentes, et les chutes de transmission moins marquées lors des phases de condensation et d'évaporation indiquent que l'on a bien diminué le diamètre des pores. La condensation a lieu en deux étapes, bien séparées, de 75 % à 85 % P_{sat} pour les constriction et de 92 % à 93 % P_{sat} pour les cavités. La première étape s'accompagne d'une baisse de la transmission à 50 % T_{vide} , sans remontée marquée à la fin. Comme pour la membrane fermée (fig. 8.2a), certaines constriction sont donc bouchées des deux côtés (ici par l'alumine déposée par ALD). La seconde étape présente une baisse de la transmission à 20 % T_{vide} puis une remontée à 70 % T_{vide} compatible avec un remplissage de toutes les cavités. À l'évaporation, les cavités se vident par le haut de 92 % à 91 % P_{sat} , et la transmission chute de nouveau à 20 % T_{vide} . Ensuite, la vidange des constriction, très progressive, s'étalant jusqu'à 33 % P_{sat} est marquée par une remontée de la transmission ² sur le même intervalle de pression qui implique une grande distribution d'ouverture des constriction.

Pour aller plus loin, j'ai comparé sur la figure 8.9b les distributions déduites de l'isotherme, en suppo-

2. De façon inattendue, la transmission passe au-dessus de sa valeur à vide à 65 % P_{sat} . Nous avons déjà observé un comportement similaire sur l'isotherme 7.15a, correspondant à la membrane **294f** ayant des pores droits réduits en diamètre par 150 cycles d'ALD. Nous pensons que ceci est la marque de corrélations à l'échelle de la longueur d'onde dans la répartition du liquide dans les pores réduits en diamètre en fin d'évaporation.

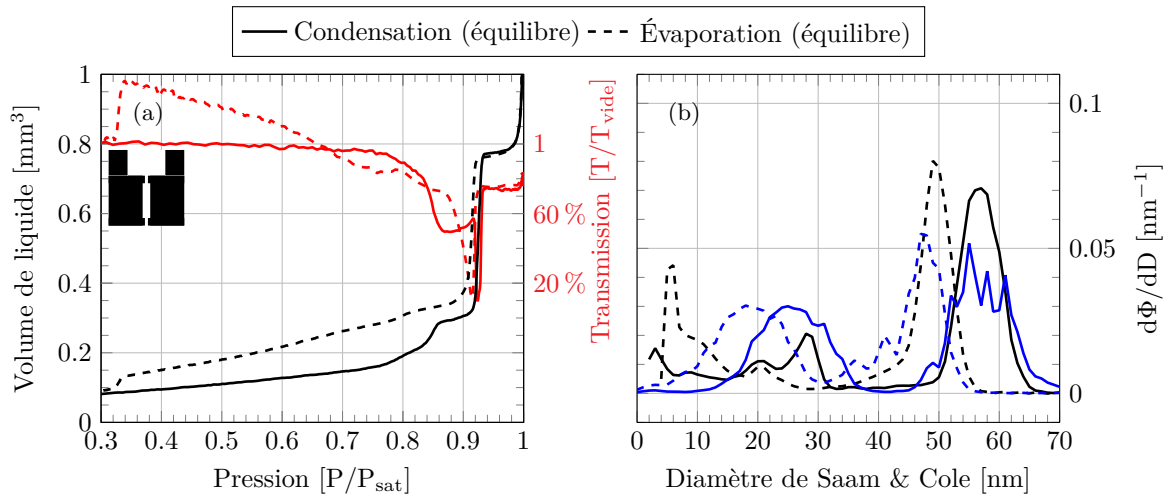


FIGURE 8.9 – (a) : Isotherme mesurée dans la membrane **293e** dont les pores ont des cavités et des constrictionnements ouverts des deux côtés et réduites en diamètre par 150 cycles d'ALD. La courbe en rouge donne la chute de transmission (normalisée à sa valeur membrane vide) à la condensation et à l'évaporation. (b) : Distributions de diamètres déduites de l'isotherme. Les deux courbes correspondent à une analyse avec l'équation de Saam & Cole à l'équilibre et pour de l'hexane à 19°C . Les courbes en bleu sur la figure (b) correspondent aux distributions de la membrane **293a** fermée (fig. 8.2b), et translatées vers le bas de 37 nm.

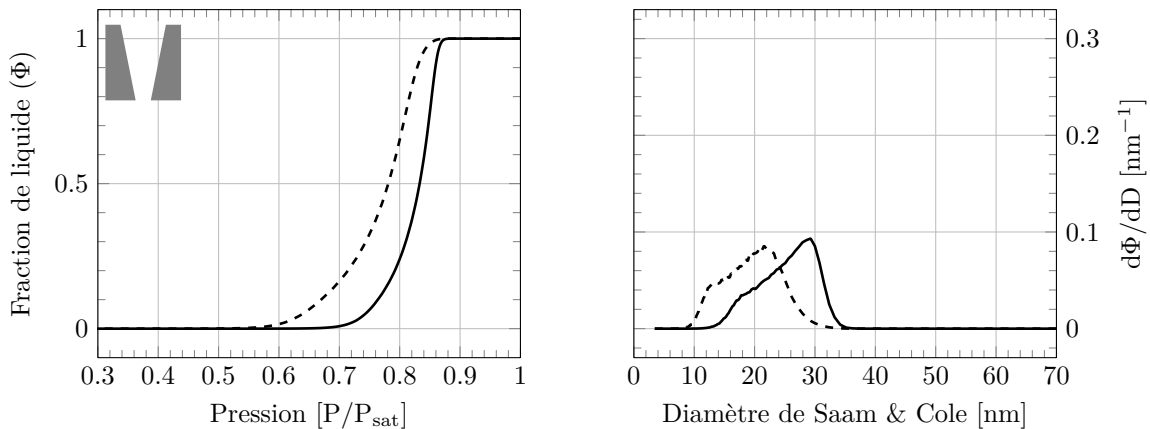


FIGURE 8.10 – Isotherme numérique pour un pore conique, rugueux, et ouvert des deux côtés composé de 66 segments dont le diamètre va de 13 nm en bas à 28 nm en haut et dont les rugosités sont tirées selon une loi gaussienne d'écart type 2.5 nm. Chaque tirage de pore est répété 100 000 fois.

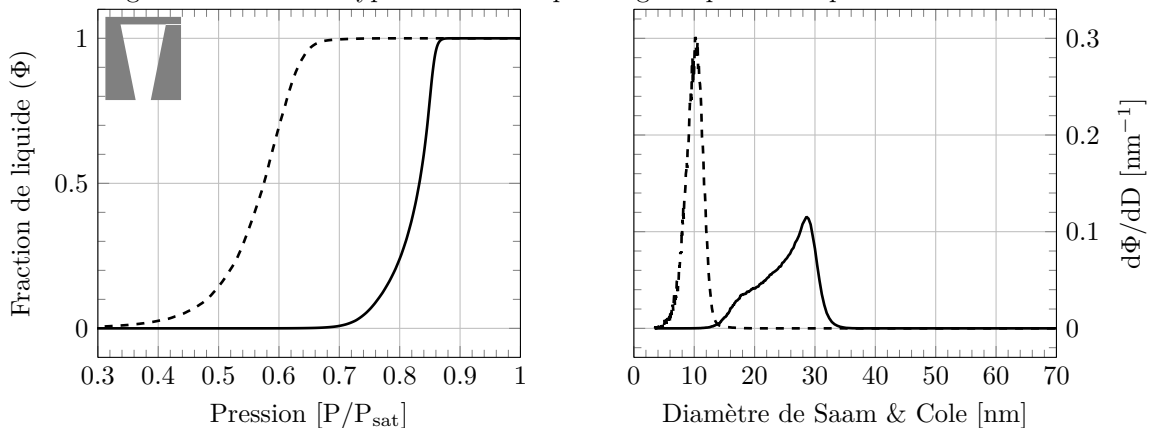


FIGURE 8.11 – Isotherme numérique pour un pore conique, rugueux, et fermé en haut composé de 66 segments dont le diamètre va de 13 nm en bas à 28 nm en haut et dont les rugosités sont tirées selon une loi gaussienne d'écart type 2.5 nm. Chaque tirage de pore est répété 100 000 fois.

sant que la condensation et l'évaporation aient lieu à l'équilibre. Pour la condensation, la distribution est proche de celle obtenue pour les pores fermés de la membrane **293a**, après translation de 37 nm vers le bas (courbes en bleu sur la figure 8.9b). Cette valeur correspond à la réduction de diamètre mesurée pour les pores droits au chapitre précédent. Pour les cavités, ce point confirme que la réduction de diamètre est analogue à celle pour les constriction. Pour les constriction, ceci implique que la condensation s'y déroule essentiellement à l'équilibre.

Ce comportement peut être qualitativement expliqué en considérant une constriction conique idéale avec un diamètre d'ouverture de 50 nm – 37 nm en bas et 65 nm – 37 nm en haut. On aurait alors une condensation spinodale en bas à $P_{spi}(13\text{ nm})$, remplissant le pore jusqu'à une hauteur correspondant à un diamètre de 19 nm (car $P_{spi}(13\text{ nm}) \sim P_{eq}(19\text{ nm})$) suivie par une condensation à l'équilibre entre 19 et 28 nm. On s'attendrait ainsi à une distribution à l'équilibre constituée d'un pic à 19 nm et d'une partie large s'étalant jusqu'à 28 nm. Lorsque l'on prend en compte, grâce à l'automate, des effets de la rugosité et de la conicité, on trouve la même distribution de diamètres que les pores soient ouverts ou fermés en haut (fig. 8.10 et 8.11). Ceci confirme que les pores se remplissent par le bas. Bien que cette distribution ne présente pas les deux pics marqués à 20 et 28 nm observés expérimentalement, elle couvre une gamme similaire (15-35 nm). Le comportement expérimental est donc globalement cohérent avec l'image de constriction se remplissant par le bas.

À l'évaporation, par contre, la distribution calculée diffère fortement de celle attendue par translation de 37 nm de l'isotherme 8.2. Pour cette dernière, on attendrait une bosse entre 10 et 30 nm, centrée sur 20 nm (pointillés bleus sur la figure 8.9b), correspondant à une évaporation à partir du haut des constriction. C'est effectivement ce que prédit l'automate sur la figure 8.10. Sur l'isotherme expérimentale, seule une petite bosse est visible à ce diamètre, ce qui indique que la fraction des constriction bien ouvertes sur les cavités est faible. La distribution remonte ensuite fortement en dessous de 10 nm, ce qui correspond à l'évaporation dans les pores entre 60 % et 40 % P_{sat} . Comme le montre l'automate sur la figure 8.11, l'existence de constriction plus bouchées en haut qu'en bas permet d'expliquer cette partie de l'isotherme. Par contre, il n'en est pas de même pour la chute brutale du volume de liquide condensé observée vers 33 % P_{sat} . La brutalité de cette chute, qui vide complètement les pores, est attestée par le retour de la transmission à sa valeur membrane vide sur un très faible intervalle de pression, correspondant à un pic large de seulement ± 0.2 nm dans la distribution de diamètres à l'équilibre. Une telle distribution semble peu vraisemblable. Par contre, nous verrons que ce comportement s'explique bien dans l'hypothèse d'une évaporation par cavitation.

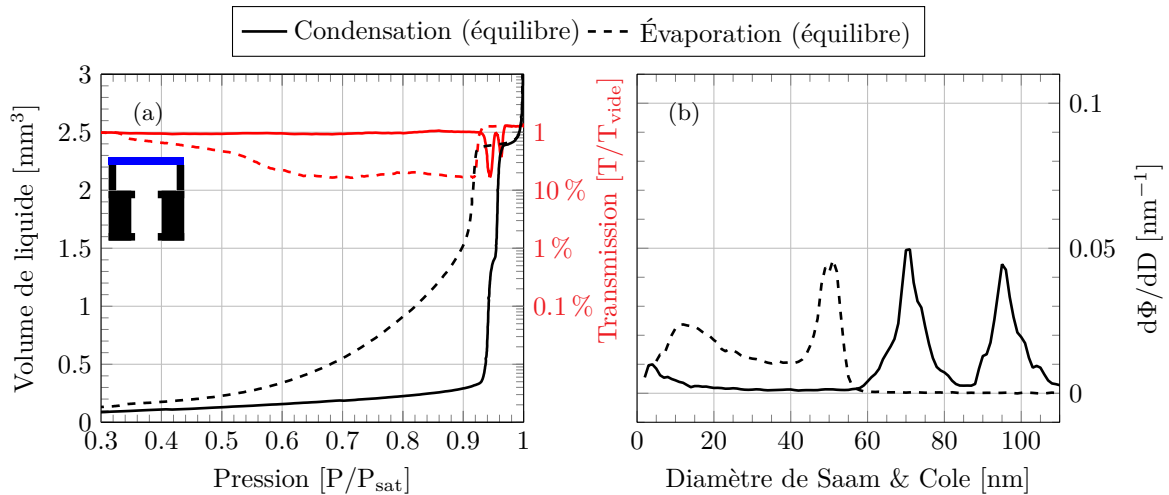


FIGURE 8.12 – (a) : Isotherme mesurée dans la membrane **293g** dont les pores ont une structure en forme d'encrier. La courbe en rouge donne la chute de transmission (normalisée à sa valeur membrane vide) à la condensation et à l'évaporation. (b) : Distributions de diamètres déduites de l'isotherme. Les deux courbes correspondent à une analyse avec l'équation de Saam & Cole à l'équilibre et pour de l'hexane à 19°C

8.2 Mesures dans les pores en forme d'encrier

8.2.1 Encriers larges

La figure 8.12a présente l'isotherme mesurée dans la membrane **293g**, ayant des pores en forme d'encrier non réduits en diamètre. La condensation se fait en deux étapes aux mêmes pressions que sur l'isotherme 8.5a (les distributions de diamètres correspondantes sont quasiment identiques). Comme attendu, le dépôt d'ITO n'a pas modifié le mécanisme de condensation, on remplit toujours les constriction en premier. Dans cette expérience, l'amplitude des chutes de transmission est sujette à caution, à cause d'une source parasite de lumière. Néanmoins, nous observons bien les deux chutes distinguant les deux étapes de condensation, et la transmission dans l'état plein supérieure à celle à vide indique que les constriction et les cavités se remplissent bien. On trouve un volume de liquide condensé d'environ 2.3 mm³ identique à celui mesuré sur l'isotherme 8.5a pour la membrane **293c** sans dépôt d'ITO. L'évaporation se fait en deux temps avec d'abord une baisse importante du volume de liquide condensé à $\sim 92\%P_{sat}$ (contre $95\%P_{sat}$ sur l'isotherme 8.5a) marquée par la chute de la transmission, puis une seconde étape très étalée en pression où la transmission remonte doucement.

Un examen superficiel de la figure 8.12a pourrait laisser penser que la première étape d'évaporation (vers $92\%P_{sat}$) correspond à la vidange des cavités, et la seconde (de 90% à $40\%P_{sat}$) à celle des constriction, ce qui indiquerait qu'on n'a pas réussi à fermer les cavités avec l'ITO. Cependant, le début de l'évaporation est décalé vers les basses pressions par rapport à la membrane sans ITO (fig. 8.5a). L'analyse en distribution de diamètres de la figure 8.12b confirme cette différence. Si on la compare à la figure 8.5b :

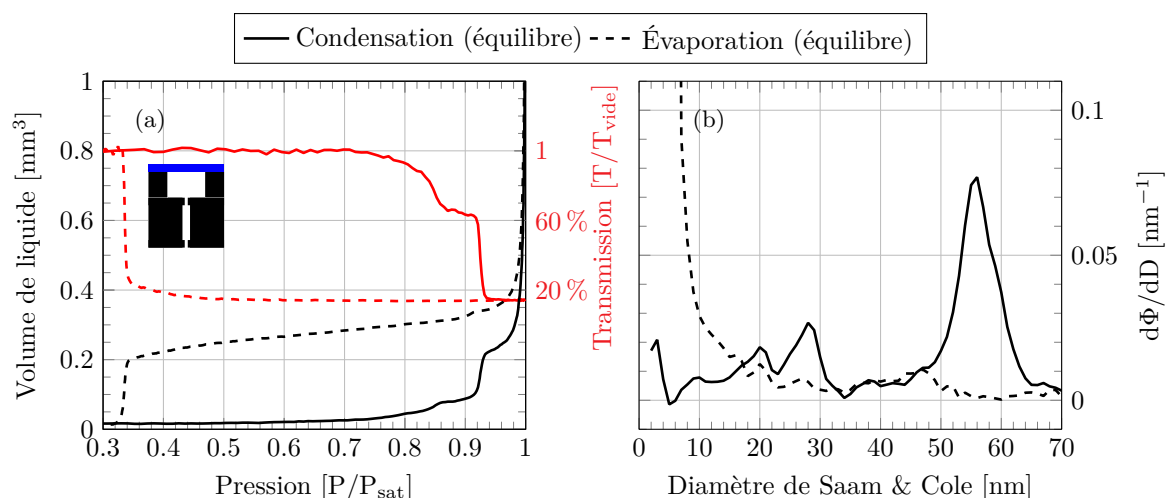


FIGURE 8.13 – (a) : Isotherme mesurée dans la membrane **293e**, après 150 cycles d'ALD et après dépôt d'ITO sur les cavités. Les pores ont une forme d'encrier réduits en diamètre. La courbe en rouge donne la chute de transmission (normalisée à sa valeur membrane vide) à la condensation et à l'évaporation. (b) : Distributions de diamètres déduites de l'isotherme. Les deux courbes correspondent à une analyse avec l'équation de Saam & Cole à l'équilibre et pour de l'hexane à 19 °C

- le pic (*iii*) à 60 nm, attribué à la vidange des constriction par le haut, a disparu ;
- le pic (*ii*) à 50 nm, attribué à la vidange des constriction par le bas, persiste ;
- le pic (*i*) à 40 nm est remplacé par une distribution large entre 10 et 40 nm.

Cette évolution est compatible avec :

- des cavités bien bouchées en haut par l'ITO et empêchant la vidange des constriction par le haut (d'où l'absence de pic à 60 nm) ;
- une fraction significative de constriction bien ouvertes se vidant par le bas (d'où le pic à 50 nm), entraînant la vidange des cavités si elles n'ont pas de défauts à la jonction ;
- une population de cavités mal ouvertes sur les constriction, avec des méta-constriction aux jonctions dont le diamètre s'étale entre 10 à 40 nm.

Ces conclusions sont cohérentes avec les résultats obtenus sur la membrane **293c** non bouchée et l'hypothèse que l'ITO bouche les cavités de 70 nm de diamètre. Malgré ses imperfections, cette membrane démontre le processus d'évaporation des cavités à travers les constriction.

8.2.2 Encriers réduits en diamètre

La figure 8.13a présente l'isotherme mesurée sur des encriers réduits en diamètre. Nous l'avons mesurée sur la membrane **293e**, précédemment utilisée pour l'isotherme 8.9a, après avoir fermé le dessus de ses cavités par dépôt d'ITO. A priori, on s'attend à ce que le remplissage reste identique. C'est effectivement le cas, l'isotherme 8.13a montre bien une condensation en deux étapes similaire à celle de la figure 8.9a, avec des distributions de diamètres correspondantes (fig. 8.13b et 8.9b) quasiment identiques.

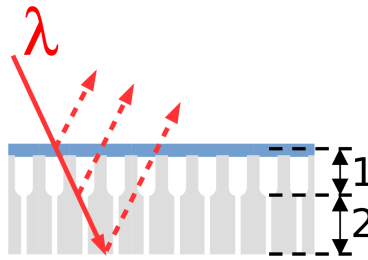


FIGURE 8.14 – Illustration de la mesure par interférométrie en lumière blanche. La membrane est éclairée par un faisceau de lumière blanche qui se réfléchit sur les faces de la membrane et l’interface entre les constriction et les cavités. Le spectre de Fourier du signal réfléchi possède trois composantes correspondant aux interférences entre ces trois interfaces.

Ces deux étapes sont visibles sur la transmission qui chute à deux reprises, sans remonter, pour se stabiliser à $\sim 20\%T_{vide}$ après le remplissage des cavités. Ce comportement montre que ni les constriction, ni les cavités, ne se remplissent toutes. Ce point est confirmé par la mesure du volume de liquide condensé dans les pores, ici, d’environ 0.2 mm^3 contre 0.8 mm^3 avant le dépôt d’ITO (fig. 8.9a). On a donc des cavités complètement bouchées, en bas par l’alumine déposée par ALD au niveau de la jonction avec les constriction, en haut par ITO.

À l’évaporation, l’isotherme indique une vidange très étalée entre 90% et $33\%P_{sat}$. Pourtant, la transmission ne bouge absolument pas avant $\sim 60\%P_{sat}$. Cela suggère un artefact dans la mesure volumétrique plutôt qu’une évaporation du liquide avant $60\%P_{sat}$. Au-dessous de cette pression, on vide par le bas les constriction ayant une ouverture inférieure à 10 nm . Comme pour l’isotherme 8.9a, la membrane se vide complètement à $33\%P_{sat}$ avec un retour brutal de la transmission à sa valeur à vide. Ici, le volume impliqué d’environ $\sim 0.2\text{ mm}^3$ est plus important car, contrairement à la membrane sans ITO, la majorité des cavités sont encore pleines quand on atteint les $33\%P_{sat}$ et se vident donc à cette pression.

Ces conclusions sont confirmées et précisées par les mesures d’interférométrie en lumière blanche (WLI : White Light Interferometry) d’Étienne Rolley sur la même membrane. Cette méthode, inspirée de Casanova et coll. [23, 22, 25, 24], présente l’avantage par rapport à la volumétrie de distinguer le remplissage des constriction et celui des cavités. Dans la suite, j’introduis succinctement le dispositif mis en place par Étienne Rolley avant de présenter les isothermes réalisées.

Interférométrie en lumière blanche

On place la membrane dans une cellule régulée en température et on la soumet à une pression de vapeur d’hexane. La membrane est éclairée en incidence normale par un faisceau polychromatique de lumière blanche et on mesure avec un spectromètre le signal réfléchi par celle-ci. Ce signal possède les contributions de la réflexion du faisceau sur les deux faces de la membrane et sur la jonction séparant les cavités des constriction (fig. 8.14). Le spectre d’intensité, en fonction de la longueur d’onde, présente des minima et des maxima correspondant aux interférences destructives et constructives entre ces 3

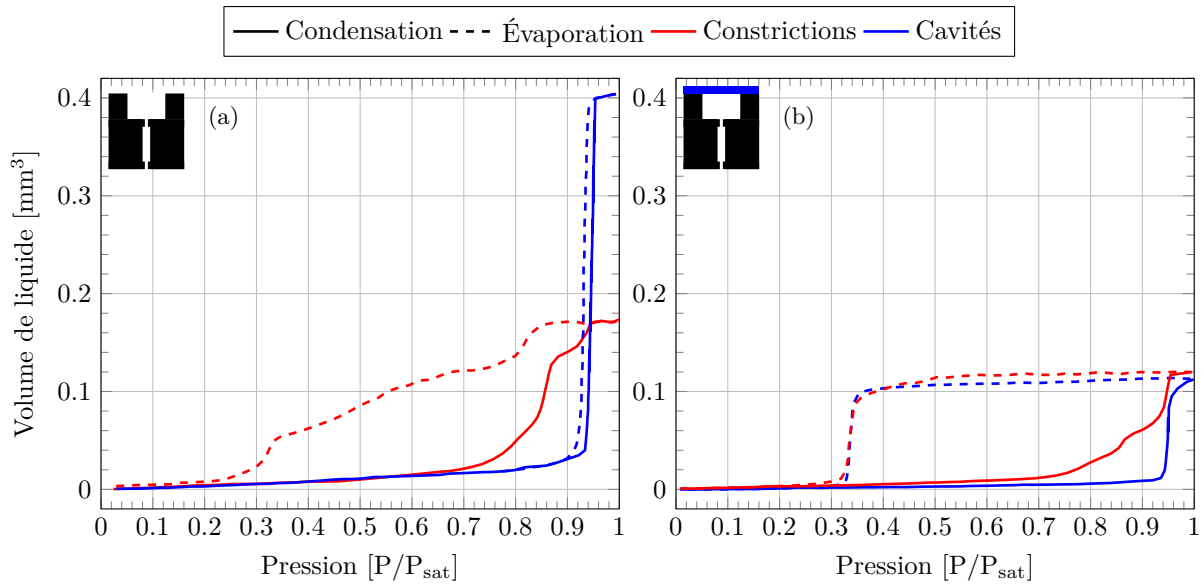


FIGURE 8.15 – Isothermes mesurées par interférométrie en lumière blanche (WLI) dans la membrane **293f** (a) dont les pores sont réduits en diamètre et ouverts des deux côtés (fig. 8.1e) et dans la membrane **293e** après ITO (b) ayant des pores en forme d'encrier réduits en diamètre (fig. 8.1f).

interfaces. Ces extrema se déplacent lors d'une isotherme puisque l'indice optique de la membrane varie selon le volume de liquide condensé. Par transformée de Fourier, on accède à l'épaisseur optique de liquide condensé :

- dans les cavités (1 sur la figure 8.14) pour l'interférence entre le signal réfléchi sur la jonction et en haut de la membrane ;
- dans les constrictions (2) pour l'interférence entre le signal réfléchi sur la jonction et en bas de la membrane.

On en déduit le volume de liquide condensé, dans les cavités ou dans les constrictions, en multipliant cette épaisseur optique par la surface de la membrane (1 cm²).

Étienne Rolley a étudié deux membranes avec cette méthode, la **293f** dont la structure est identique à la **293e** (sans ITO), et la **293e** après ITO. Les résultats sont présentés sur la figure 8.15, où le remplissage des constrictions est en rouge et celui des cavités en bleu. On retrouve bien des pressions de condensation et d'évaporation et des volumes poreux proches de ceux mesurés sur les isothermes volumétriques correspondantes (fig. 8.9a et 8.13a). L'isotherme 8.15b dans les encriers réduits en diamètre montre que l'on condense autant de liquide dans les cavités que dans les constrictions (environ 0.1 mm³). C'était aussi le cas lors des isothermes avant ALD (fig. 8.5a et 8.12a). Or, l'ALD réduit plus fortement le volume des constrictions que celui des cavités (car leur diamètre est initialement plus faible). On en déduit donc qu'à la fin de la condensation, il reste plus de cavités vides que de constrictions vides. Par ailleurs, la comparaison avec l'isotherme 8.15a montre que seulement 25 % des cavités se remplissent.

À l'évaporation, on n'observe pas de variation du volume de liquide condensé au-dessus de 60 % P_{sat} ,

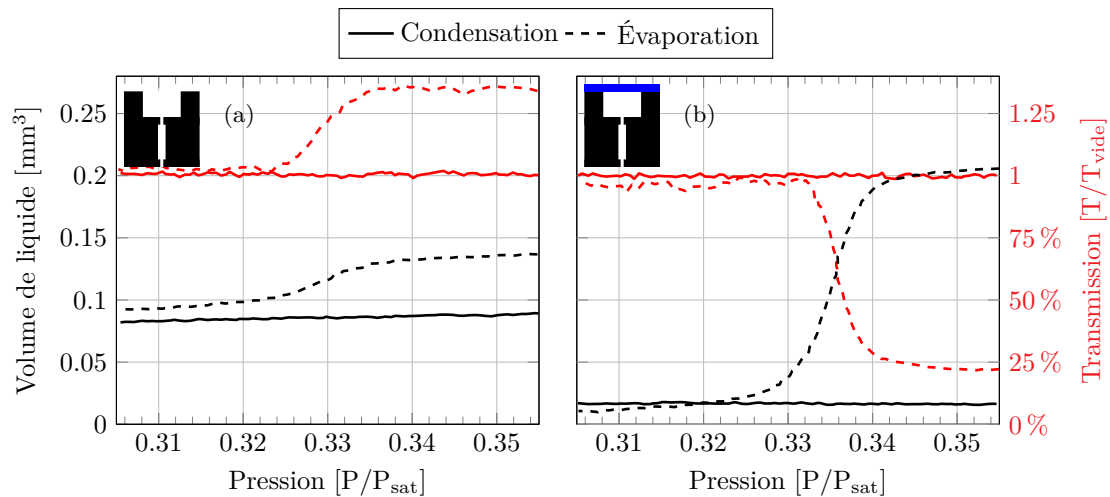


FIGURE 8.16 – Reproductibilité de l'évènement de cavitation à $0.33\%P_{sat}$ sur la membrane **293e**, avant le dépôt d'ITO ((a), fig. 8.9a) et après celui-ci ((b), fig. 8.13a).

que ce soit pour les cavités ou les constriction. On confirme ainsi que la variation observée sur l'isotherme volumétrique 8.13a est un artefact de mesure. Au-dessous de $60\%P_{sat}$, le volume de liquide dans les constriction baisse doucement tandis que celui dans les cavités reste stable. Cette observation est cohérente avec la légère augmentation de la transmission sur l'isotherme 8.13a et correspond à la vidange par le bas de constriction de moins de 10 nm. Enfin, l'évaporation se termine brutalement à $\sim 33\%P_{sat}$. On assiste à la vidange simultanée des cavités et des constriction, que ces dernières soient ouvertes ou non sur les cavités.

8.2.3 Universalité de la vidange brutale à basse pression

Cette évaporation intervient à la même pression sur l'isotherme 8.15a et sur les isothermes volumétriques correspondantes (fig. 8.9a et 8.13a). Comme nous l'avons indiqué au § 8.1.3, il semble peu vraisemblable qu'elle se produise à l'équilibre. En effet, comme le montre les transmissions de la figure 8.16, elle s'étale entre 33.5% et $32.5\%P_{sat}$ pour la membrane **293e** avant ALD (fig. 8.16a) et entre 34% et $33\%P_{sat}$ pour la membrane **293e** après ALD (fig. 8.16b), correspondant à des diamètres à l'équilibre respectivement de 5.83 ± 0.07 nm et 5.89 ± 0.07 nm. Nous avons montré, en outre, la présence de pores bouchés des deux côtés sur ces mêmes membranes. Ainsi, si l'évaporation avait bien lieu à l'équilibre, cela signifierait que les extrémités des pores ont soit 0 nm de diamètre soit ~ 5.8 nm de diamètre, sans ouvertures de diamètre intermédiaire. Une telle situation semble très peu vraisemblable.

Par contre, si l'évaporation a lieu par cavitation, le comportement observé sur les isothermes s'explique naturellement. Dans ce cas, les pores dont l'ouverture est supérieure à 5.8 nm se vident à l'équilibre, tandis que ceux dont l'ouverture est inférieure à 5.8 nm se vident par cavitation, ici à $33\%P_{sat}$.

Nous avons observé cet évènement de cavitation pour d'autres géométries. Ces cas sont résumés sur la figure 8.17. Pour expliquer l'observation de la cavitation, il faut supposer l'existence de constriction

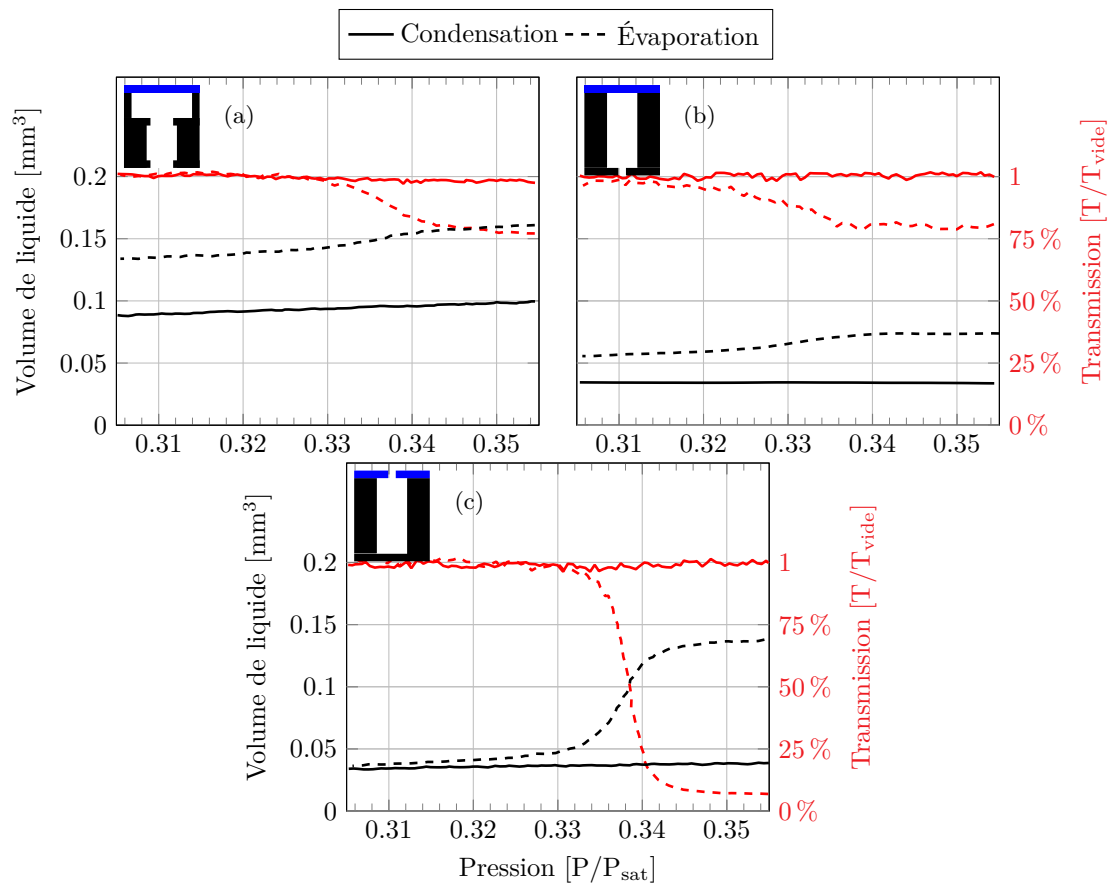


FIGURE 8.17 – Reproductibilité de l'évènement de cavitation à $0.33\%P_{sat}$ sur 3 membranes différentes présentant des constriction étroites fermant les cavités.

- (a) : **293e** avec des encriers larges (fig. 8.12a),
- (b) : **294d** avec des pores droits, mal ouverts en bas, bouchés en haut par l'ITO (fig. CHAP8),
- (c) : **294c** avec des pores droits, fermés en bas, bouchés en haut par l'ITO (fig. CHAP8).

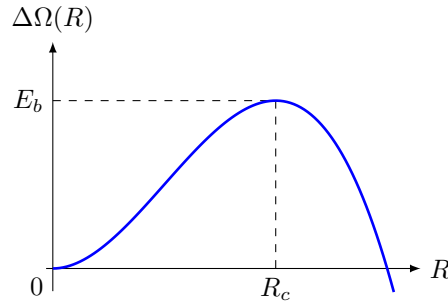


FIGURE 8.18 – Dépendance (8.1) du grand potentiel $\Delta\Omega(R)$ selon le rayon R d'une bulle sphérique de gaz dans du liquide sous tension. $\Delta\Omega(R)$ présente un maximum en $R = R_c$, correspondant à une barrière d'énergie E_B .

étroites fermant les cavités. Pour les figures 8.17a, 8.17b et 8.17c, on a respectivement :

- des défauts à la jonction entre les constriction et les cavités des encriers (fig. 8.8a) ;
- des pores mal ouverts en bas (fig. 3.11) ;
- des fuites dans l'ITO (fig. 3.16).

Cette cavitation intervenant toujours à la même pression et indépendamment de la forme des pores, il est vraisemblable qu'elle corresponde à de la cavitation homogène.

8.3 Cavitation homogène dans l'alumine poreuse

Nous allons maintenant confronter la pression de $33\%P_{sat}$ à un mécanisme de cavitation homogène, c'est à dire par nucléation d'une bulle de gaz sphérique au sein du liquide sous tension dans les pores. Pour cela, nous allons calculer, dans le cadre de la théorie classique de la nucléation (TCN), la hauteur de la barrière d'énergie à franchir à $33\%P_{sat}$ pour qu'une bulle de gaz sphérique dépasse son rayon critique d'expansion, et la comparer à la barrière que le système peut franchir par activation thermique sur l'échelle de temps des mesures.

8.3.1 Hauteur de la barrière d'énergie

La hauteur de la barrière d'énergie résulte d'une compétition entre la sous-saturation de la phase liquide et la présence d'une interface de coût surfacique non nul entre le liquide et le gaz. Pour une bulle de gaz sphérique, le premier terme, négatif, est proportionnel au volume de la bulle tandis que le second, positif, est proportionnel à la surface de cette bulle. Il existe donc un rayon critique R_c au delà duquel la bulle de gaz va croître spontanément jusqu'à occuper tout l'espace accessible. Le grand potentiel $\Omega(R)$ est la fonction d'état adaptée à l'étude de ce système [60]. On a

$$\Delta\Omega(R) = \frac{4\pi}{3} (P_L - P_G) R^3 + 4\pi\sigma R^2 \quad (8.1)$$

tel que $\Delta\Omega(R) \equiv \Omega(R) - \Omega(0)$ et où σ est la tension de surface, P_G est la pression du gaz dans la bulle ou dans le réservoir de vapeur et P_L la pression du liquide confiné. Le premier terme de l'équation (8.1) est négatif car la pression du liquide sous-saturé est inférieure à celle du gaz. Cette expression est tracée sur la figure 8.18 et présente un maximum en $R = R_c$ tel que

$$R_c \equiv \frac{2\sigma}{(P_G - P_L)}. \quad (8.2)$$

On retrouve la loi de Laplace, donnant l'équilibre mécanique entre le liquide et le gaz de part et d'autre de l'interface. Ce maximum correspond à une barrière d'énergie $E_B \equiv \Delta\Omega(R_c)$ de hauteur

$$E_b = \frac{4\pi}{3}\sigma R_c^2 = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3}{(P_L - P_G)^2}. \quad (8.3)$$

La pression P_L du liquide sous tension est reliée à P_G par l'égalité des potentiels chimiques. Pour un liquide incompressible et un gaz parfait, l'intégration de la relation de Gibbs-Duhem donne

$$P_L - P_{sat} = \frac{R_{gp}T \rho_L}{M} \ln\left(\frac{P_G}{P_{sat}}\right), \quad (8.4)$$

où ρ_L [kg m^{-3}] est la densité du liquide à saturation, R_{gp} la constante des gaz parfaits, M la masse molaire de l'hexane et T la température du système.

D'après (8.4) et pour les propriétés de l'hexane de la table 4.1, lorsque la pression du gaz est de $33\%P_{sat}$, le liquide est sous tension à -206 bar. Il y a un facteur ~ 1000 entre la pression de vapeur saturante et celle du liquide sous tension. Dans la suite, nous supposons donc $P_{sat} \ll |P_L|$ (et donc $P_G \ll |P_L|$) pour simplifier les calculs. L'équation (8.3) donne alors une barrière d'énergie de $63 k_B T$, correspondant, selon (8.2), à un rayon critique de 1.8 nm. Nous allons maintenant comparer ces valeurs à celles estimées en utilisant le modèle classique de nucléation.

8.3.2 Prédiction de la théorie classique de la nucléation

Dans le cadre de la TCN, la cavitation est un mécanisme se produisant par activation thermique. Le taux de formation de germes critiques par unité de temps et de volume Γ suit une loi d'Arrhénius [26] de la forme

$$\Gamma = \Gamma_0 \exp\left(\frac{-E_b}{k_B T}\right) \quad (8.5)$$

où k_B est la constante de Boltzmann et Γ_0 un préfacteur qui met en jeu la cinétique du processus de cavitation que nous discutons plus loin. Si l'expérience est effectuée sur un volume d'étude V et sur un temps τ , la probabilité d'observer un germe critique est $1 - \exp(-\Gamma V \tau)$ [4]. Dans ces conditions, on considère que l'on franchit la barrière d'énergie lorsque l'on a une chance sur deux d'observer un

	Barrière [$k_B T$]	R_c [nm]	P_L [bar]	P_G [% P_{sat}]
Mesure	60	1.8	-212	32
	63	1.8	-206	33
	66	1.9	-201	34
	70	1.9	-195	35
TCN	48	1.6	-236	28

TABLE 8.1 – Comparaison entre la mesure de cavitation à $P_G = 33\%P_{sat}$ dans l'hexane à 19°C et la prédiction de la TCN pour une barrière d'énergie de $48 k_B T$. Les mesures à 32, 34 et 35 % P_{sat} permettent d'estimer l'incertitude sur la pression P_L du liquide lors de la cavitation. Les propriétés de l'hexane sont tirées de la table 4.1.

évènement de cavitation [4]. On a alors

$$E_b \equiv \ln \left(\frac{\Gamma_0 V \tau}{\ln 2} \right) k_B T. \quad (8.6)$$

D'après Herbert et coll. [55], le facteur Γ_0 est le produit de la densité de sites de nucléation par une fréquence d'essai pour nucléer. Dans la suite, je réutilise leur approximation :

$$\Gamma_0 \sim \left(\frac{4}{3} \pi R_c^3 \right)^{-1} \frac{k_B T}{h} \quad (8.7)$$

où R_c est le rayon du germe critique et h la constante de Planck. Pour un rayon critique de 1.8 nm, correspondant à celui mesuré expérimentalement au paragraphe précédent, et une température de 19°C, on trouve $\Gamma_0 \sim 2.5 \times 10^{38} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Lors de nos mesures, on sonde la cavitation dans chacun des pores de la membrane, donc V est le volume d'un pore. Pour une cavité de 50 nm de diamètre et 20 μm de long, on a $V = 3.9 \times 10^{-20} \text{ m}^3$. La vidange des pores par cavitation s'étale sur quelques minutes, nous prendrons donc une durée $\tau = 60 \text{ s}$. On obtient donc $\Gamma_0 V \tau = 1.1 \times 10^{21}$ et la barrière d'énergie que l'on peut, théoriquement, franchir par activation thermique est donc

$$E_b \sim 48 k_B T \quad (8.8)$$

Soulignons que $\Gamma_0 V \tau$ n'intervient que logarithmiquement dans le calcul de la barrière d'énergie. Ainsi, une erreur de plusieurs ordres de grandeur sur ce facteur n'affectera que peu la pression de cavitation.

En reprenant le raisonnement du paragraphe précédent, on déduit de cette barrière d'énergie une pression du liquide de -236 bar , un rayon critique de 1.6 nm (proche de 1.8 nm supposé pour évaluer la facteur Γ_0 dans l'équation 8.7) et une pression du gaz de 28 % P_{sat} .

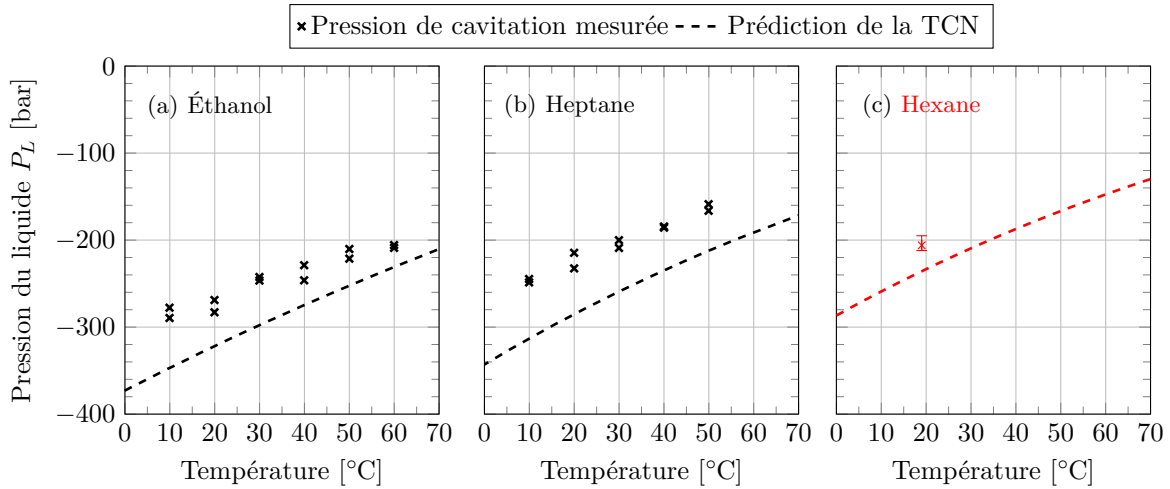


FIGURE 8.19 – Comparaison entre les mesures acoustiques de cavitation de Bruot et Caupin [13] dans l'éthanol (a) et l'heptane (b) et notre mesure dans l'hexane à 19 °C (c). Les figures (a) et (b) sont des reproductions de [13]. Les barres d'erreur verticales sur la mesure ne sont pas reproduites, elles font la taille des croix sur les figures originales. Le calcul de la TCN est fait pour $\Gamma_0 V \tau = 10^{19}$, correspondant à une barrière d'énergie de $44 k_B T$ selon (8.6). Pour ma mesure dans l'hexane (c), la croix correspond à la cavitation à $P_g = 33\% P_{sat}$ (table 8.1). Les barres d'erreur correspondent à des cavitations à 32 et 35% P_{sat} respectivement en bas et en haut. Le calcul de la TCN est fait pour une barrière d'énergie de $48 k_B T$ et une dépendance en température de la tension de surface tirée de [67].

8.3.3 Comparaison aux mesures

La table 8.1 résume les résultats des deux paragraphes précédents. On remarque que l'on cavite à une pression de liquide très proche de celle prédite par la TCN. La différence est de seulement 12%, correspondant à une cavitation légèrement plus probable que la théorie.

Il est instructif de comparer ce résultat à ceux de Caupin et coll. [3, 13], qui ont étudié la cavitation de différents fluides par une méthode acoustique. Cette méthode consiste à mettre sous tension un petit volume de liquide en focalisant une impulsion ultrasonore émise par un transducteur piézoélectrique hémisphérique. Lorsque l'amplitude de l'impulsion est suffisante, le liquide a une certaine probabilité de caviter dans le volume sondé. En détectant la cavitation par l'écho de l'onde sur l'interface liquide gaz de la bulle ainsi créée, les auteurs peuvent accéder à la probabilité de cet évènement. La pression du liquide juste en dessous du seuil de cavitation est alors mesurée avec un hydrophone à fibre optique dont le fonctionnement est décrit dans [3]. Ce type de montage permet de mesurer directement la pression de cavitation homogène, puisque la bulle est créée directement au sein du fluide massif en l'absence de paroi dans le voisinage. Bruot et Caupin [13] ont ainsi étudié, entre autres, la cavitation de l'heptane, un alcane voisin de l'hexane³, à une température allant de 10 à 50 °C et ont comparé les résultats à la TCN pour $\Gamma_0 V \tau = 10^{19}$.

Comme le montre la figure 8.19b, ils mesurent systématiquement la cavitation à des pressions environ 20% plus élevées que ce que l'on attendrait de la TCN. Par exemple, à 20 °C (table 8.2), ils l'observent

3. À ma connaissance, il n'existe pas de publication étudiant la cavitation de l'hexane selon ce protocole.

	Barrière [$k_B T$]	R_c [nm]	P_L [bar]	P_G [% P_{sat}]
Mesure	73	1.8	-223	26
TCN	44	1.4	-286	18
	48	1.5	-275	19

TABLE 8.2 – Comparaison entre la mesure de cavitation à $P_L = -223$ bar dans l’heptane à 20 °C par Bruot et Caupin [13] et la prédiction de la TCN pour $\Gamma_0 V \tau = 10^{19}$, correspondant à une barrière d’énergie de $44k_B T$ selon (8.6). La barrière d’énergie de $48k_B T$ donne la pression de cavitation que l’on attendrait avec notre dispositif. Les propriétés de l’heptane sont tirées de [4] et [67]. À 20 °C, la tension de surface et la densité du liquide sont respectivement $2.06 \times 10^{-2} \text{ J m}^{-2}$ et 683.72 kg m^{-3} .

à environ -223 bar, alors qu’on l’attendrait à -286 bar d’après la TCN. Ils observent également un écart comparable pour la cavitation de l’éthanol (fig. 8.19a). Dans les deux cas, ils interprètent cette cavitation trop probable par une tension de surface, à l’échelle de la bulle critique, plus faible qu’à l’échelle macroscopique.

Si on compare nos résultats à ceux de Bruot et Caupin (figure 8.19c), on note que l’écart à la TCN est plus faible ($\sim 12\%$) dans notre cas que dans le leur ($\sim 20\%$). Notre pression de cavitation est relativement plus négative. Ceci démontre l’absence de nucléation hétérogène sur la surface de nos pores. Au delà d’une possible erreur expérimentale sur la détermination de P_{cav} , la différence entre nos résultats et les leurs pourrait être due soit à un effet du confinement sur la cavitation homogène dans notre cas, soit à un effet de la courbure de l’interface sur la tension de surface plus marqué pour l’heptane que pour l’hexane⁴.

Nous reviendrons sur l’effet possible du confinement au paragraphe suivant. Mais, à ce stade, la comparaison à Bruot et Caupin confirme que notre dispositif permet d’étudier de façon statique la cavitation homogène. Ce résultat est remarquable car il s’agit de la première observation de la cavitation homogène dans des membranes poreuses.

En effet, comme indiqué sur la table 2.2, deux autres expériences dans des membranes d’alumine ne l’ont pas mise en évidence. La raison probable est un diamètre des constriction trop élevé. Ainsi, Casanova et coll. [23] ont étudié des encriers avec des constriction de 14 ± 3 nm de diamètre, une valeur bien plus élevée que les 5.7 nm, estimés à partir des résultats dans cette thèse, nécessaires à l’observation de la cavitation. Dans ces pores, ils observent l’évaporation de l’hexane à 25 °C dans les constriction à environ $70\%P_{sat}$, une pression bien supérieure aux $\sim 30\%P_{sat}$ où l’on attendrait la cavitation. La seconde expérience est celle de Bruschi et coll. [19], qui ont étudié l’évaporation de l’argon à 85 K dans des encriers avec des constriction de diamètre encore plus élevé, 31 nm, et observé une évaporation à l’équilibre dans les constriction à $\sim 92\%P_{sat}$. Cette valeur est bien trop haute par rapport à celle nécessaire pour observer la cavitation, $35\%P_{sat}$ d’après la TCN pour une barrière de $48 k_B T$.⁵

4. Dans notre cas, une tension de surface de $1.709 \times 10^{-2} \text{ J m}^{-2}$ au lieu de $1.861 \times 10^{-2} \text{ J m}^{-2}$ suffirait pour avoir un accord entre la pression de cavitation mesurée et celle calculée d’après (8.3). Pour la mesure de Bruot et Caupin, il faudrait qu’elle fasse $1.75 \times 10^{-2} \text{ J m}^{-2}$ au lieu de $2.06 \times 10^{-2} \text{ J m}^{-2}$. L’écart, du fait de la courbure de l’interface, à la tension de surface macroscopique serait respectivement de 8 % et 15 %.

5. Selon (8.4) et (8.3) et pour les propriétés de l’argon à 85 K tirées de [19] et [67] ($\sigma = 1.31 \times 10^{-2} \text{ J m}^{-2}$, $M = 39.948 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$ et $\rho_L = 1393 \text{ kg m}^{-3}$).

La cavitation a, par contre, été observée dans le silicium poreux, mais elle n'est pas homogène. Wallacher et coll. [104] et Grosman et Ortega [50] ont ainsi observé une vidange par cavitation de l'azote et de l'argon dans des pores en forme d'encrier (table 2.2). Dans les deux cas, les isothermes mesurées présentent une vidange en deux temps (visible, par exemple, sur la courbe en rouge de la figure 2.14) où les cavités se vident alors que les constriction sont encore pleines. Cependant, comme l'indiquent Grosman et Ortega [50], cette évaporation se déroule à une pression bien supérieure à la pression de cavitation prédite par la TCN. Dans le cas de l'azote à 77.4 K, ils calculent qu'elle a lieu à -45 bar au lieu des -154 bar attendus. Ceci correspond à une erreur d'un facteur 3 par rapport à la TCN, et Grosman et Ortega en déduisent que la cavitation est hétérogène dans le silicium poreux.

8.4 Évaluation de l'effet du confinement

Nous avons vu que notre pression de cavitation pour l'hexane est relativement trop basse par rapport à celle mesurée dans l'heptane par Bruot et Caupin par technique ultrasonore [13]. Dans ce paragraphe, nous montrons que cette différence ne peut pas refléter un effet du confinement sur la cavitation homogène.

Le confinement peut en principe influencer sur la cavitation à travers deux mécanismes. Le premier, déjà discuté au chapitre 1, est la modification de la forme et de l'énergie de la bulle critique par le potentiel attractif des parois. Le second, dénommé superstabilisation, a été considéré par différents auteurs [106, 102] dans la situation où la cavité n'est pas couplée au réservoir de gaz à l'échelle du temps de cavitation. On s'attend à ce que ce soit le cas pour une constriction suffisamment longue pour que son impédance capillaire limite l'échange de particules entre la cavité et le réservoir. Il faut alors traiter la cavitation à nombre de moles constant (situation canonique) plutôt qu'à potentiel chimique constant (situation grand canonique).

Dans le premier cas, l'effet du confinement peut être évalué en utilisant l'approche développée dans [11]. La figure 8.20 montre ainsi que la pression de cavitation ne dépend significativement du diamètre de la cavité qu'en dessous de 10 nm. Cette valeur est nettement inférieure à celles pour l'instant obtenues pour nos cavités. À cause de la conicité des pores, même nos constriction nominales ont un diamètre évalué à ~ 30 nm dans leur partie supérieure, celle où devrait se produire la cavitation (diamètre estimé à partir des distributions de condensation à l'équilibre des figures 8.9b et 8.13b). La correction attendue à P_{cav} n'étant que de l'ordre du pourcent, nous n'attendons pas d'effet pour les expériences reportées dans §8.2.3. Cette conclusion est cohérente avec les mesures de Rasmussen et coll. [87], qui montrent que, dans des silices mésoporeuses avec des pores en forme de cage (*cage-like*), le confinement ne modifie significativement la pression de cavitation de l'azote à 77.4 K que si les cavités font moins de 6 nm de diamètre.

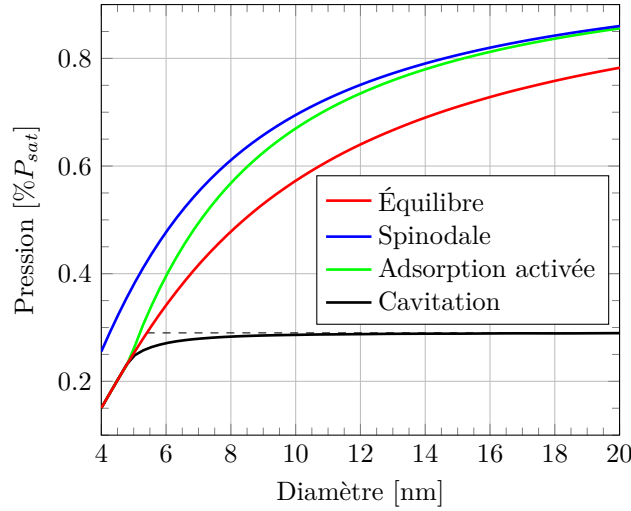


FIGURE 8.20 – Dépendance en diamètre des pressions d'équilibre, spinodale, d'adsorption activée et de cavitation pour de l'hexane à 19 °C dans un pore cylindrique d'alumine. Les pressions d'équilibre et spinodale sont calculées d'après l'équation de Saam & Cole pour une interaction de type Van der Waals avec un substrat d'alumine. Les pressions d'adsorption activée et de cavitation sont calculées d'après [11] en tenant compte de la hauteur de la barrière d'énergie que l'on peut franchir pour respectivement remplir ou vider le pore. (---) correspond à la pression de cavitation en l'absence de confinement de l'alumine sur l'hexane. La barrière d'énergie que l'on peut franchir par activation thermique est $48 k_B T$, les propriétés de l'hexane à 19 °C sont tirées de 4.1 et la constante de Hamaker entre l'alumine et l'hexane est $H_{Al,Hex} = 7.6 \times 10^{-20}$ J.

Dans le second, la superstabilisation du liquide métastable en situation canonique a été étudiée théoriquement par Vincent et Marmottant [102]. Lors d'un évènement de cavitation, la bulle de liquide créée occupe le volume précédemment occupé par le liquide sous tension, et comprime donc ce dernier. Il faut alors ajouter à l'équation (8.1), l'énergie élastique de compression. Vincent et Marmottant ont évalué cette contribution pour le cas général d'un matériau poreux déformable, et d'un fluide contenant des impuretés dissoutes. Pour un matériau poreux non compressible et un fluide pur, leur calcul donne une énergie libre

$$F(R) = \frac{4\pi}{3} (P_L - P_G) R^3 \left[1 - \frac{\gamma}{2} \left(\frac{R}{R_c} \right)^3 \right] + 4\pi\sigma R^2 \quad (8.9)$$

où

$$\gamma \equiv \frac{32\pi}{3} \frac{\sigma^3 K}{V(P_L - P_G)^4}, \quad (8.10)$$

avec V le volume de la cavité, K le module d'élasticité isotherme du liquide et P_L sa pression juste avant la cavitation. Dans cette expression, la contribution élastique correspond au terme " $\gamma/2 (R/R_c)^3$ ", évalué par Vincent et Marmottant dans le cas où la densité du gaz est négligeable devant celle du liquide. Ce terme réduit la contribution de la sous-saturation du liquide " $4\pi/3 (P_L - P_G) R^3$ " et favorise donc la présence d'un pore plein. Vincent et Marmottant ont montré que l'équation (8.9) ne possède qu'une seule solution, en $R = 0$, pour $\gamma > \gamma_s \equiv 3^3/4^4$. Comme ils le précisent, "ce résultat prédit que, pour un confinement suffisamment intense, un liquide à pression négative peut devenir absolument stable". Mais même pour un γ un peu plus faible, l'énergie de la bulle est supérieure à celle de l'état plein si

bien que la cavitation est inhibée. Cette superstabilisation se produit pour $\gamma > \gamma_t \equiv 1/16$. Ainsi, partant d'une situation où le liquide dans la cavité est à la pression de vapeur saturante (i.e. $P_L = P_G = P_{sat}$ et $\gamma \rightarrow \infty$), il faut suffisamment réduire sa pression (et donc diminuer γ) pour que l'on ait $\gamma < \gamma_t$ et pouvoir caviter. Le confinement abaissera donc la pression de cavitation si, au seuil bulk, on a $\gamma > \gamma_t$. En substituant dans (8.10) l'équation (8.3), et en fixant $\gamma = \gamma_t$, on obtient le volume de cavité critique $V = V_t$ en dessous duquel le confinement du liquide modifie la pression de cavitation,

$$V_t \equiv \frac{6 K E_b^2}{\pi \sigma^3}. \quad (8.11)$$

Pour une barrière d'énergie $E_b = 48 k_B T$ (cf. § 8.3.1) et les propriétés de l'hexane à 19 °C : $\sigma = 1.861 \times 10^{-2} \text{ J m}^{-2}$ (table 4.1) et $K = 6061 \text{ bar}$ (à 20.05 °C, d'après [41]), on a $V_t \sim 6000 \text{ nm}^3$. Un pore de 10 nm de diamètre devrait mesurer moins de 100 nm de long pour que la superstabilité influe sur la pression de cavitation de l'hexane. C'est plus de trois ordre de grandeur inférieur au volume de nos constriction nominales. Nous ne pensons donc pas que cet effet puisse influencer nos mesures.

8.5 Perspectives

Dans cette dernière section, je discute les questions ouvertes par notre mise en évidence de la cavitation homogène dans l'alumine poreuse, et les améliorations qu'il faudrait apporter à la synthèse pour pouvoir y répondre. Ces questions concernent :

- la dépendance en température de la cavitation homogène ;
- le rôle du potentiel d'interaction avec les parois ;
- l'influence de la superstabilisation ;

La perspective immédiate est l'étude de la dépendance en température de la pression de cavitation, et la comparaison de la pression mesurée à la TCN. Cette étude pourrait être effectuée avec de l'hexane et de l'heptane, avec l'intérêt de comparer directement nos mesures à celles de Bruot et Caupin (fig. 8.19c), pour tester si l'écart entre nos résultats et ceux de la cavitation acoustique sont systématiques. Il faudrait pour cela monter à 50 °C, ce qui n'est pas possible dans la situation actuelle où la cellule n'est isolée de la température ambiante que par un coffrage en polystyrène. Il faudrait donc remplacer ce coffrage par une enceinte sous vide pour éliminer l'échange convectif entre la cellule et la salle.

À court terme, ces expériences vont plutôt être effectuées avec de l'hélium à Grenoble et avec de l'azote à l'Institut des Nanosciences à Paris. Il sera alors possible de s'approcher du point critique, où la tension de surface s'annule et le rayon du germe critique diverge. On pourra ainsi tester la validité de la TCN sur une grande gamme de températures réduites. Pour l'hélium, le dispositif est opérationnel mais

une difficulté spécifique est la densité élevée de la vapeur (de l'ordre du 1/10 de celle du liquide, alors, que pour l'hexane, le rapport est 1/1000). Les corrections de volume mort deviennent alors importantes.

Un objectif immédiat est donc d'augmenter le volume accessible en simplifiant le processus de synthèse. Une idée est de partir de pores non ouverts (pour éviter le risque de boucher les jonctions cavités-constrictions lors de l'ouverture de la membrane) et de fermer la face supérieure par une couche de constrictions. Une possibilité serait de fermer la face supérieure avec de l'ITO, comme pour la **294c** (fig. 8.17c), mais en réduisant l'épaisseur du dépôt pour que plus de pores puissent communiquer avec l'extérieur à travers les défauts dans l'ITO. Cette procédure nécessite une phase d'optimisation, et son succès n'est pas non plus garanti (on pourrait obtenir des constrictions très distribuées en taille). Nous privilégions donc pour l'instant une alternative récemment développée au LPSENS (E. Rolley), qui est de fermer la membrane par une couche poreuse d'aluminium oxydée, formée en plusieurs étapes d'évaporation d'aluminium sous angle, puis d'oxydation à l'air. Cette procédure fonctionne, même si elle a l'inconvénient d'être relativement lourde, et une membrane de volume utile $\sim 1 \text{ mm}^3$ a pu être ainsi obtenue.

À moyen terme, l'étape suivante sera de réduire le diamètre des cavités pour chercher un effet de confinement sur la pression de cavitation. La figure 8.20 suggère que pour avoir un effet mesurable avec de l'hexane, il faudrait une cavité de diamètre nettement inférieur à 10 nm. C'est également vrai pour l'hélium. Pour une cavité de 8 nm de diamètre, on attend dans ce cas une décroissance de 4% de la pression de cavitation par rapport à la valeur bulk dans la gamme 3-4 K.

Une telle approche présente deux difficultés, la synthèse et la mesure. Dans cette thèse, nous avons montré qu'on pouvait utiliser l'ALD pour réduire le diamètre des constrictions jusque 15-25 nm (respectivement en bas et en haut). Utiliser la même technique pour obtenir des cavités en dessous de 10 nm nécessite alors de réduire la conicité des pores. Nous envisageons pour cela de diminuer la vitesse d'anodisation en diminuant la molarité de l'acide de 0.5 à 0.3 mol l^{-1} . Il restera alors le problème de la rugosité. Une modulation du diamètre serait tolérable puisqu'on s'attend à ce que la cavitation soit contrôlée par les grandes sections, qui seraient difficiles à mesurer. Par contre, il ne faudrait pas boucher complètement les pores. Dans l'hypothèse où on arriverait au but recherché, une seconde difficulté sera la mesure du signal. L'ALD diminue en effet fortement le volume des pores. La stratégie envisagée consiste à partir de membranes anodisées dans de l'acide sulfurique pour diminuer le diamètre natif à 20 nm environ, tout en gardant une porosité proche de celle correspondant aux pores de diamètre ~ 40 nm synthétisés dans de l'acide oxalique⁶. Partant de là, on pourrait passer à 10 nm de diamètre en réduisant le diamètre d'un facteur 2, donc le volume d'un facteur 4. On estime ainsi que le volume accessible, pour une réalisation parfaite, sera de l'ordre du volume effectivement détecté dans la membrane **293e** (fig. 8.13a). La détection de la cavitation dans ces conditions semble donc accessible. Si ce n'est pas le cas, il serait envisageable de remplacer l'alumine poreuse par les silices mésoporeuses *cage-like* SBA-16 utilisées par Rasmussen à

6. La distance interpore est plus faible lors d'une anodisation dans de l'acide sulfurique (fig. 3.2)

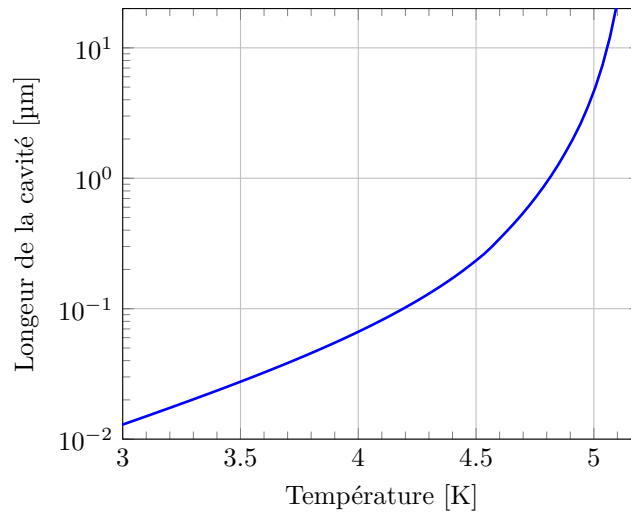


FIGURE 8.21 – Dépendance en température de la longueur maximale d’une cavité de 20 nm de diamètre dans laquelle on peut observer la superstabilisation de l’hélium.

77 K [87].

À plus long terme, on peut envisager de rechercher la superstabilisation. Comme nous l’avons vu, cela semble hors de portée avec l’hexane. Pour l’hélium, une possibilité semblerait être de se rapprocher du point critique. Bien que la compressibilité augmente (ce qui contribue à diminuer la superstabilisation), la réduction de la tension de surface et l’augmentation du diamètre du germe critique dominant et l’effet global prédit par la formule (8.9) de Vincent et Marmottant augmente. Cependant, quand on se rapproche du point critique, la densité de la vapeur devient comparable à celle du liquide. La compression en volume du liquide est alors multipliée par un facteur $1 - \frac{\rho_{vap}}{\rho_{liq}}$ par rapport à leur calcul, et le volume critique (8.11) pour la superstabilisation par le carré de ce facteur. Au total, la figure 8.21 montre qu’augmenter le température reste favorable à l’observation d’une superstabilisation, mais qu’il faut aller très près du point critique (~ 5 K) pour obtenir un volume critique raisonnable.

Conclusion

Dans cette thèse, j'ai étudié les mécanismes de condensation et d'évaporation en présence de confinement, en utilisant comme milieu poreux modèle des membranes d'alumine poreuse et comme fluide l'hexane à température ambiante. Ce travail présente plusieurs aspects originaux par rapport à des études similaires, menées en particulier par Bruschi, Mistura et leurs collègues à Padoue. D'une part, l'utilisation de la transmission optique pour sonder l'état du fluide dans les pores apporte une information plus locale que les mesures volumétriques, qui ne donnent accès qu'à la fraction moyenne de liquide dans la membrane. D'autre part, les simulations numériques, qui tiennent compte des imperfections des pores, permettent de confronter les résultats expérimentaux au modèle de Saam et Cole de la condensation et de l'évaporation dans un pore cylindrique idéal ouvert à ses deux extrémités. Dans ce modèle, la condensation a lieu par instabilité spinodale du film adsorbé sur les parois, à une pression supérieure à celle de l'évaporation à l'équilibre par déplacement d'un ménisque hémisphérique séparant le liquide de la vapeur dans le pore. Ma thèse avait pour buts de tester quantitativement sa validité en fonction du diamètre des pores, et également d'étudier l'influence de l'activation thermique, non prise en compte dans le modèle, sur la condensation et l'évaporation.

Un premier volet de mon travail a porté sur l'étude de pores nominale­ment cylindriques. Dans un premier temps, j'ai utilisé des membranes synthétisées dans de l'acide oxalique sous un potentiel de 40 V, ce qui donne un diamètre nominal de 40 nm. L'observation en microscopie électronique de ces membranes révèle cependant d'une part que les pores n'ont pas le même diamètre, d'autre part qu'ils ont une forme conique, ce que nous attribuons à l'attaque latérale des pores par l'acide utilisé pour le processus d'anodisation. La condensation et l'évaporation dans les pores provoquent une forte chute de la transmission optique des membranes. Pour la condensation, cette chute est sensible à l'ouverture des pores, fermés d'un côté ou ouverts aux deux extrémités. Lorsque les pores sont ouverts des deux côtés, la chute de transmission est nettement plus marquée à la condensation qu'à l'évaporation. Lorsqu'ils sont fermés à une extrémité, la chute de la transmission à la condensation est comparable à celle à l'évaporation. Par ailleurs, les mesures d'isothermes révèlent dans les deux cas une hystérésis entre condensation et évaporation.

En utilisant un modèle d'automate cellulaire, j'ai simulé numériquement les isothermes en supposant

que les pores sont non seulement coniques, mais également rugueux, avec une fluctuation de diamètre le long des pores d'écart type 2 à 3 nm. J'obtiens alors un accord remarquable sur la forme des isothermes mesurées et simulées. Cet accord montre qu'une description associant le modèle classique de Saam et Cole à des effets de couplage entre sections voisines de diamètres différents est pertinente pour décrire la forme des isothermes dans des pores de quelques dizaines de nanomètres de diamètre. Il implique que, dans les pores ouverts des deux côtés, la condensation dans un pore unique est brutale et se produit à la pression spinodale de la plus petite des constriction. À l'inverse, l'évaporation est graduelle, se déroulant progressivement de l'extrémité large à l'extrémité étroite du pore. Également avec l'automate, j'ai montré que la fraction liquide est plus homogène de pore à pore dans le second cas que dans le premier, ce qui permet de rendre compte de la différence observée de transmission optique entre les deux cas. Des mesures de diffusion angulaire confirment cette différence de comportement entre remplir et vider. En particulier, à la condensation, elles montrent les oscillations caractéristiques de la diffusion de long cylindres vides entourés de pores pleins, indiquant que les pores se remplissent un à un.

Mon travail sur les pores droits natifs a ainsi permis d'aboutir à une image cohérente des mécanismes de condensation et d'évaporation dans ces pores, où la conicité et la rugosité des pores ont un rôle central. En parallèle, j'ai testé l'efficacité de la méthode de dépôt par couche atomique (ALD) pour réduire le diamètre des pores. La comparaison des isothermes avant et après dépôt montre que cette méthode permet effectivement de réaliser des dépôts conformes jusqu'à des épaisseurs d'au moins une vingtaine de nanomètres. Pour autant, en l'état, nous ne sommes pas en mesure de tester quantitativement l'effet du confinement ou de l'activation thermique sur les pressions de condensation et d'évaporation puisque, du fait de leur conicité et de leur rugosité, les pores n'ont pas un diamètre bien défini. Parvenir à cet objectif nécessitera de disposer de pores plus homogènes en diamètre. Si l'on ne parvient pas à améliorer à cet effet la synthèse des membranes d'alumine poreuse, une possibilité serait de se tourner vers les MCM-41 ou les SBA-15. Ces deux matériaux présentent des pores droits ouverts des deux côtés et ont en principe l'avantage d'être notablement moins dispersés en diamètre, dans une gamme allant du nanomètre à une vingtaine de nanomètres. Par contre, il faudra alors se limiter à la mesure d'isothermes puisqu'ils existent sous forme de poudres qui ne transmettent pas la lumière.

Le second volet de ma thèse porte sur l'influence de l'activation thermique sur l'évaporation dans des pores en forme d'encrier, avec une cavité large reliée au réservoir de vapeur par une constriction étroite. Pour une telle géométrie, si les constriction sont suffisamment étroites, on s'attend à observer une vidange des cavités par cavitation, c'est à dire par nucléation thermiquement activée d'une bulle de vapeur. En combinant des techniques d'élargissement des pores par attaque chimique en cours de synthèse, de réduction de diamètre par ALD et de fermeture sélective d'un côté des pores par pulvérisation cathodique d'ITO, nous avons pu fabriquer des pores en forme d'encrier. Dans de telles membranes, j'ai systématiquement observé, à la fois volumétriquement et optiquement, une évaporation du liquide dans

les cavités vers $33\%P_{sat}$. La brutalité de cet évènement et sa reproductibilité, quelles que soient les dimensions des cavités, montre que cette vidange a lieu par cavitation. Un tel mécanisme d'évaporation n'avait jusqu'ici jamais pu être mis en évidence dans l'alumine poreuse.

La cavitation avait déjà été observée dans des membranes de silicum poreux présentant des pores encrivers, mais, se produisant à des pressions supérieures à celles attendues dans le cadre de la théorie classique de la cavitation, avait été attribuée à de la cavitation hétérogène. Dans notre cas, la valeur de $33\%P_{sat}$ est très proche de celle attendue dans le cadre de la théorie classique de la cavitation homogène pour l'hexane à 19°C . Elle est également proche de celle mesurée dans une expérience de cavitation induite par focalisation d'une onde acoustique, donc en l'absence de toute surface pouvant permettre la cavitation hétérogène. Ceci montre qu'il s'agit de cavitation homogène, observée ainsi pour la première fois dans des encrivers obtenus par voie électrochimique.

Cette observation ouvre la voie à l'étude de l'influence du confinement sur la cavitation homogène. À cause de l'interaction attractive des parois, on s'attend à ce que réduire le diamètre augmente l'énergie de nucléation et diminue la pression de cavitation. Néanmoins, comme pour l'étude de l'effet de l'activation thermique sur l'instabilité spinodale dans les pores ouverts, les rugosités et la conicité sont un problème pour obtenir des cavités de diamètre bien défini et inférieur à une vingtaine de nanomètres. Comme pour les pores droits, si nous n'arrivons pas améliorer le protocole de synthèse pour réduire la conicité de nos pores et leurs rugosités, nous envisageons de remplacer les membranes d'alumine poreuse par des SBA-16. Ces matériaux, constitués d'un réseau régulier de cavités quasi-sphériques de diamètre contrôlable séparées par des constriction de quelques nanomètres de diamètre, ont déjà permis de mettre en évidence l'effet du confinement sur l'évaporation de l'azote à 77.4K . Il serait alors possible de les tester à l'hexane, puis de les utiliser à l'hélium pour étudier l'effet de l'activation thermique sur la cavitation confinée dans une large gamme de températures.

Bibliographie

- [1] K. J. ALVINE, O. G. SHPYRKO, P. S. PERSHAN, K. SHIN et T. P. RUSSELL. “Alvine et al. Reply”. *Phys. Rev. Lett.* 98 (25 2007), p. 259602. DOI : 10.1103/PhysRevLett.98.259602.
- [2] K. J. ALVINE, O. G. SHPYRKO, P. S. PERSHAN, K. SHIN et T. P. RUSSELL. “Capillary Filling of Anodized Alumina Nanopore Arrays”. *Phys. Rev. Lett.* 97 (17 2006), p. 175503. DOI : 10.1103/PhysRevLett.97.175503.
- [3] A. ARVENGAS, K. DAVITT et F. CAUPIN. “Fiber optic probe hydrophone for the study of acoustic cavitation in water”. *Review of Scientific Instruments* 82.3 (2011), p. 034904. DOI : 10.1063/1.3557420.
- [4] A. ARVENGAS, E. HERBERT, S. CERSONY, K. DAVITT et F. CAUPIN. “Cavitation in Heavy Water and Other Liquids”. *The Journal of Physical Chemistry B* 115.48 (2011), p. 14240–14245. DOI : 10.1021/jp2050977.
- [5] G. AUBRY. “La condensation de l’hélium 4 dans les aérogels : une réalisation expérimentale du RFIM athermique”. Thèse de doctorat. 2013.
- [6] P. C. BALL et R. EVANS. “Temperature dependence of gas adsorption on a mesoporous solid : capillary criticality and hysteresis”. *Langmuir* 5.3 (1989), p. 714–723. DOI : 10.1021/1a00087a026.
- [7] E. P. BARRETT, L. G. JOYNER et P. P. HALENDA. “The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms”. *Journal of the American Chemical Society* 73.1 (1951), p. 373–380. DOI : 10.1021/ja01145a126.
- [8] C. BOHREN et D. R. HUFFMAN. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley Science Paperback Series, 1998.
- [9] F. BONNET, M. MELICH, L. PUECH et P. E. WOLF. “Light scattering study of collective effects during evaporation and condensation in a disordered porous material”. *Europhys. Lett.* 101.1 (2013), p. 16010. DOI : 10.1209/0295-5075/101/16010.
- [10] F. BONNET. “Etude de la condensation et de l’évaporation de l’hélium dans les milieux poreux : effets du confinement et du désordre”. Thèse de doctorat. 2009.

- [11] F. BONNET et P.-E. WOLF. “Thermally Activated Condensation and Evaporation in Cylindrical Pores”. *The Journal of Physical Chemistry C* 123.2 (2019), p. 1335–1347. DOI : 10.1021/acs.jpcc.8b11012.
- [12] J. BROEKHOFF et J. de BOER. “Studies on pore systems in catalysts : IX. Calculation of pore distributions from the adsorption branch of nitrogen sorption isotherms in the case of open cylindrical pores A. Fundamental equations”. *Journal of Catalysis* 9.1 (1967), p. 8–14. DOI : 10.1016/0021-9517(67)90174-1.
- [13] N. BRUOT et F. CAUPIN. “Curvature Dependence of the Liquid-Vapor Surface Tension beyond the Tolman Approximation”. *Phys. Rev. Lett.* 116 (5 2016), p. 056102. DOI : 10.1103/PhysRevLett.116.056102.
- [14] L. BRUSCHI, G. FOIS, G. MISTURA, K. SKLAREK, R. HILLEBRAND, M. STEINHART et U. GOESELE. “Adsorption hysteresis in self-ordered nanoporous alumina”. *Langmuir* 24.19 (2008), p. 10936–10941. DOI : 10.1021/la801493b.
- [15] L. BRUSCHI, G. MISTURA, L. LIU, W. LEE, U. GÖSELE et B. COASNE. “Capillary Condensation and Evaporation in Alumina Nanopores with Controlled Modulations”. *Langmuir* 26.14 (2010), p. 11894–11898. DOI : 10.1021/la1011082.
- [16] L. BRUSCHI, G. MISTURA, F. NEGRI, B. COASNE, Y. MAYAMEI et W. LEE. “Adsorption on alumina nanopores with conical shape”. *Nanoscale* 10 (38 2018), p. 18300–18305. DOI : 10.1039/C8NR06265J.
- [17] L. BRUSCHI, G. MISTURA, P. T. M. NGUYEN, D. D. DO, D. NICHOLSON, S.-J. PARK et W. LEE. “Adsorption in alumina pores open at one and at both ends”. *Nanoscale* 7.6 (2015), p. 2587–2596. DOI : 10.1039/c4nr06469k.
- [18] L. BRUSCHI, G. MISTURA, S.-J. PARK et W. LEE. “Adsorption of argon on mesoporous anodic alumina”. *Adsorption* 20.7 (2014), p. 889–897. DOI : 10.1007/s10450-014-9632-x.
- [19] L. BRUSCHI, G. MISTURA, P. PHADUNGBUT, D. D. DO, D. NICHOLSON, Y. MAYAMEI et W. LEE. “Adsorption on Ordered and Disordered Duplex Layers of Porous Anodic Alumina”. *Langmuir* 31.17 (2015), p. 4895–4905. DOI : 10.1021/acs.langmuir.5b00716.
- [20] L. BRUSCHI, G. MISTURA, L. PRASETYO, D. D. DO, M. DIPALO et F. DE ANGELIS. “Adsorption on Nanopores of Different Cross Sections Made by Electron Beam Nanolithography”. *Langmuir* 34.1 (2018), p. 106–114. DOI : 10.1021/acs.langmuir.7b03695.
- [21] C. BURGESS, D. EVERETT et S. NUTTALL. “Adsorption hysteresis in porous materials”. *Pure and Applied Chemistry* 61.11 (1989), p. 1845–1852. DOI : 10.1351/pac198961111845.

- [22] F. CASANOVA, C. E. CHIANG, C.-P. LI, I. V. ROSHCHIN, A. M. RUMINSKI, M. J. SAILOR et I. K. SCHULLER. “Effect of surface interactions on the hysteresis of capillary condensation in nanopores”. *EPL (Europhysics Letters)* 81.2 (2007), p. 26003. DOI : 10.1209/0295-5075/81/26003.
- [23] F. CASANOVA, C. E. CHIANG, C.-P. LI et I. K. SCHULLER. “Direct observation of cooperative effects in capillary condensation : The hysteretic origin”. *Applied Physics Letters* 91.24 (2007), p. 243103. DOI : 10.1063/1.2822815.
- [24] F. CASANOVA, C. E. CHIANG, A. M. RUMINSKI, M. J. SAILOR et I. K. SCHULLER. “Controlling the Role of Nanopore Morphology in Capillary Condensation”. *Langmuir* 28.17 (2012), p. 6832–6838. DOI : 10.1021/1a204933m.
- [25] F. CASANOVA, C. CHIANG, C.-P. LI, I. V. ROSHCHIN, A. RUMINSKI, M. J. SAILOR et I. SCHULLER. “Gas adsorption and capillary condensation in nanoporous alumina films”. *Nanotechnology* 19 (2008), p. 315709. DOI : 10.1088/0957-4484/19/31/315709.
- [26] F. CAUPIN. “Cavitation dans l’hélium 3 : un liquide de fermi a pression negative”. Thèse de doctorat. 2001.
- [27] F. CAUPIN. “Comment on “Capillary Filling of Anodized Alumina Nanopore Arrays””. *Phys. Rev. Lett.* 98 (25 2007), p. 259601. DOI : 10.1103/PhysRevLett.98.259601.
- [28] E. CHENG et M. W. COLE. “Retardation and many-body effects in multilayer-film adsorption”. *Phys. Rev. B* 38 (2 1988), p. 987–995. DOI : 10.1103/PhysRevB.38.987.
- [29] K. S. CHOUDHARI, P. JIDESH, P. SUDHEENDRA et S. D. KULKARNI. “Quantification and Morphology Studies of Nanoporous Alumina Membranes : A New Algorithm for Digital Image Processing”. *Microscopy and Microanalysis* 19.4 (2013), p. 1061–1072. DOI : 10.1017/S1431927613001542.
- [30] E. CHOUDHARY et V. SZALAI. “Two-step cycle for producing multiple anodic aluminum oxide (AAO) films with increasing long-range order”. *RSC Adv.* 6 (72 2016), p. 67992–67996. DOI : 10.1039/C6RA13830F.
- [31] B. COASNE, A. GROSMAN, N. DUPONT-PAVLOVSKY, C. ORTEGA et M. SIMON. “Adsorption in an ordered and non-interconnected mesoporous material : Single crystal porous silicon”. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (7 2001), p. 1196–1200. DOI : 10.1039/B009105G.
- [32] B. COASNE, A. GROSMAN, C. ORTEGA et M. SIMON. “Adsorption in Noninterconnected Pores Open at One or at Both Ends : A Reconsideration of the Origin of the Hysteresis Phenomenon”. *Phys. Rev. Lett.* 88.25 (2002), p. 256102. DOI : 10.1103/PhysRevLett.88.256102.
- [33] B. COASNE et R. J.-M. PELLENQ. “Grand canonical Monte Carlo simulation of argon adsorption at the surface of silica nanopores : Effect of pore size, pore morphology, and surface roughness”. *The Journal of Chemical Physics* 120.6 (2004), p. 2913–2922. DOI : 10.1063/1.1632897.

- [34] B. COASNE, A. GALARNEAU, R. J. M. PELLENQ et F. DI RENZO. “Adsorption, intrusion and freezing in porous silica : the view from the nanoscale”. *Chem. Soc. Rev.* 42 (9 2013), p. 4141–4171. DOI : 10.1039/C2CS35384A.
- [35] B. COASNE, K. E. GUBBINS et R. J.-M. PELLENQ. “Temperature Effect on Adsorption/Desorption Isotherms for a Simple Fluid Confined within Various Nanopores”. *Adsorption* 11.1 (2005), p. 289–294. DOI : 10.1007/s10450-005-5939-y.
- [36] B. COASNE. “Adsorption et Condensation de Fluides Simples dans le Silicium Mésoporeux : une Approche Expérimentale et par Simulation Monte Carlo”. Thèse de doctorat. 2003.
- [37] L. H. COHAN. “Sorption hysteresis and the vapor pressure of concave surfaces”. *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938), p. 433–435. DOI : 10.1021/ja01269a058.
- [38] M. W. COLE et W. F. SAAM. “Excitation Spectrum and Thermodynamic Properties of Liquid Films in Cylindrical Pores”. *Phys. Rev. Lett.* 32.18 (1974), p. 985–988. DOI : 10.1103/PhysRevLett.32.985.
- [39] B. DERJAGUIN. “A theory of capillary condensation in the pores of sorbents and of other capillary phenomena taking into account the disjoining action of polymolecular liquid films”. *Progress in Surface Science* 40.1 (1992), p. 46–61. DOI : 10.1016/0079-6816(92)90032-D.
- [40] J. W. DIGGLE, T. C. DOWNIE et C. W. GOULDING. “Anodic oxide films on aluminum”. *Chemical Reviews* 69.3 (1969), p. 365–405. DOI : 10.1021/cr60259a005.
- [41] “Dortmund Data Bank”. *www.ddbst.com* (2019).
- [42] R. EVANS. “Fluids adsorbed in narrow pores : phase equilibria and structure”. *Journal of Physics : Condensed Matter* 2.46 (1990), p. 8989–9007. DOI : 10.1088/0953-8984/2/46/001.
- [43] R. EVANS, U. M. B. MARCONI et P. TARAZONA. “Fluids in narrow pores : Adsorption, capillary condensation, and critical points”. *The Journal of Chemical Physics* 84.4 (1986), p. 2376–2399. DOI : 10.1063/1.450352.
- [44] R. EVANS, U. M. B. MARCONI et P. TARAZONA. “Capillary condensation and adsorption in cylindrical and slit-like pores”. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* 82 (10 1986), p. 1763–1787. DOI : 10.1039/F29868201763.
- [45] K. FODOR, J. H. BITTER et K. P. de JONG. “Investigation of vapor-phase silica deposition on MCM-41, using tetraalkoxysilanes”. *Microporous and Mesoporous Materials* 56.1 (2002), p. 101–109. DOI : 10.1016/S1387-1811(02)00461-4.
- [46] A. G. FOSTER. “The sorption of condensible vapours by porous solids. Part I. The applicability of the capillary theory”. *Trans. Faraday Soc.* 28 (0 1932), p. 645–657. DOI : 10.1039/TF9322800645.

- [47] L. D. GELB. “The ins and outs of capillary condensation in cylindrical pores”. *Molecular Physics* 100.13 (2002), p. 2049–2057. DOI : 10.1080/00268970210122730.
- [48] L. D. GELB, K. E. GUBBINS, R. RADHAKRISHNAN et M. SLIWINSKA-BARTKOWIAK. “Phase separation in confined systems”. *Reports on Progress in Physics* 62.12 (1999), p. 1573–1659. DOI : 10.1088/0034-4885/62/12/201.
- [49] A. GROSMAN et C. ORTEGA. “Capillary condensation in porous materials. Hysteresis and interaction mechanism without pore blocking/percolation process”. *Langmuir* 24.8 (2008), p. 3977–3986. DOI : 10.1021/1a703978v.
- [50] A. GROSMAN et C. ORTEGA. “Cavitation in Metastable Fluids Confined to Linear Mesopores”. *Langmuir* 27.6 (2011), p. 2364–2374. DOI : 10.1021/1a104777y.
- [51] A. GROSMAN et C. ORTEGA. “Influence of elastic deformation of porous materials in adsorption-desorption process : A thermodynamic approach”. *Phys. Rev. B* 78.8 (2008), p. 085433. DOI : 10.1103/PhysRevB.78.085433.
- [52] A. GROSMAN et C. ORTEGA. “Influence of Elastic Strains on the Adsorption Process in Porous Materials : An Experimental Approach”. *Langmuir* 25.14 (2009), p. 8083–8093. DOI : 10.1021/1a9005955.
- [53] H. HAN, S.-J. PARK, J. S. JANG, H. RYU, K. J. KIM, S. BAIK et W. LEE. “In Situ Determination of the Pore Opening Point during Wet-Chemical Etching of the Barrier Layer of Porous Anodic Aluminum Oxide : Nonuniform Impurity Distribution in Anodic Oxide”. *ACS Applied Materials & Interfaces* 5.8 (2013), p. 3441–3448. DOI : 10.1021/am400520d.
- [54] von HELMHOLTZ ROBERT. “Untersuchungen über Dämpfe und Nebel, besonders über solche von Lösungen”. *Annalen der Physik* 263.4 (1886), p. 508–543. DOI : 10.1002/andp.18862630403.
- [55] E. HERBERT, S. BALIBAR et F. CAUPIN. “Cavitation pressure in water”. *Phys. Rev. E* 74 (4 2006), p. 041603. DOI : 10.1103/PhysRevE.74.041603.
- [56] R. HILLEBRAND, F. MÜLLER, K. SCHWIRN, W. LEE et M. STEINHART. “Quantitative Analysis of the Grain Morphology in Self-Assembled Hexagonal Lattices”. *ACS Nano* 2.5 (2008), p. 913–920. DOI : 10.1021/nn700318v.
- [57] J. N. ISRAELACHVILI. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, 2011. DOI : 10.1016/B978-0-12-375182-9.10031-4.
- [58] G. KONTOGEORGIS et S. KIIL. *Introduction to Applied Colloid and Surface Chemistry*. Wiley, 2016. DOI : 10.1002/9781118881194.

- [59] C. T. KRESGE, M. E. LEONOWICZ, W. J. ROTH, J. C. VARTULI et J. S. BECK. “Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism”. *Nature* 359 (1992), p. 710–712. DOI : 10.1038/359710a0.
- [60] L. LANDAU et E. LIFCHITZ. “Cours de physique theorique tome V : Physique Statistique”. *Ellipses* (1995).
- [61] M. R. LEADBETTER, G. LINDGREN et H. ROOTZEN. *Extremes and Related Properties of Random Sequences and Processes*. Springer Verlag, 1983. DOI : 10.1007/978-1-4612-5449-2.
- [62] W. LEE, R. JI, U. GOSELE et K. NIELSCH. “Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization”. *Nat Mater* 5.9 (2006), p. 741–747. DOI : 10.1038/nmat1717.
- [63] W. LEE et S.-J. PARK. “Porous Anodic Aluminum Oxide : Anodization and Templated Synthesis of Functional Nanostructures”. *Chemical Reviews* 114.15 (2014), p. 7487–7556. DOI : 10.1021/cr500002z.
- [64] W. LEE, K. SCHWIRN, M. STEINHART, E. PIPPEL, R. SCHOLZ et U. GOSELE. “Structural engineering of nanoporous anodic aluminium oxide by pulse anodization of aluminium”. *Nat Nano* 3.4 (2008), p. 234–239. DOI : 10.1038/nnano.2008.54.
- [65] P. LEVITZ. “Off-lattice reconstruction of porous media : critical evaluation, geometrical confinement and molecular transport”. *Advances in Colloid and Interface Science* 76-77 (1998), p. 71–106. DOI : 10.1016/S0001-8686(98)00042-6.
- [66] B. LIBBY et P. A. MONSON. “Adsorption/Desorption Hysteresis in Inkbottle Pores : A Density Functional Theory and Monte Carlo Simulation Study”. *Langmuir* 20.10 (2004), p. 4289–4294. DOI : 10.1021/la036100a.
- [67] P. J. LINSTROM et W. G. MALLARD. “The NIST Chemistry WebBook : A Chemical Data Resource on the Internet”. *Journal of Chemical & Engineering Data* 46.5 (2001), p. 1059–1063. DOI : 10.1021/je000236i.
- [68] D. LOSIC et A. SANTOS, éds. *Nanoporous Alumina*. Springer International Publishing, 2015. DOI : 10.1007/978-3-319-20334-8.
- [69] W. D. MACHIN. “Properties of Three Capillary Fluids in the Critical Region”. *Langmuir* 15.1 (1999), p. 169–173. DOI : 10.1021/la971393r.
- [70] V. MARKEL. “Introduction to the Maxwell Garnett approximation : tutorial ”. *Journal of the Optical Society of America A* 33.7 (2016), p. 1244–1256. DOI : 10.1364/JOSAA.33.001244.
- [71] G. MASON. “Determination of the pore-size distributions and pore-space interconnectivity of Vycor porous glass from adsorption-desorption hysteresis capillary condensation isotherms”. *Proc. R. Soc. Lond.* 415 (1988), p. 453–486. DOI : 10.1098/rspa.1988.0023.

- [72] H. MASUDA et K. FUKUDA. “Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina”. *Science* 268.5216 (1995), p. 1466–1468. DOI : 10.1126/science.268.5216.1466.
- [73] G. MISTURA, L. BRUSCHI et W. LEE. “Adsorption on Highly Ordered Porous Alumina”. *Journal of Low Temperature Physics* 185.1 (2016), p. 138–160. DOI : 10.1007/s10909-016-1619-4.
- [74] G. MISTURA, A. POZZATO, G. GRENCI, L. BRUSCHI et M. TORMEN. “Continuous adsorption in highly ordered porous matrices made by nanolithography”. *Nature Communications* 4 (2013), p. 2966. DOI : 10.1038/ncomms3966.
- [75] P. MONSON. “Understanding adsorption/desorption hysteresis for fluids in mesoporous materials using simple molecular models and classical density functional theory”. *Micropor. Mesopor. Mat.* 160.0 (2012), p. 47–66. DOI : 10.1016/j.micromeso.2012.04.043.
- [76] K. MORISHIGE et N. TATEISHI. “Adsorption hysteresis in ink-bottle pore”. *J. Chem. Phys.* 119.4 (2003), p. 2301–2306. DOI : 10.1063/1.1585014.
- [77] K. MORISHIGE. “Adsorption hysteresis in ordered mesoporous silicas”. *Adsorption* 14.2-3 (2008), p. 157–163. DOI : 10.1007/s10450-007-9086-5.
- [78] K. MORISHIGE. “Hysteresis Critical Point of Nitrogen in Porous Glass : Occurrence of Sample Spanning Transition in Capillary Condensation”. *Langmuir* 25.11 (2009), p. 6221–6226. DOI : 10.1021/1a900022s.
- [79] K. MORISHIGE. “Nature of Adsorption Hysteresis in Cylindrical Pores : Effect of Pore Corrugation”. *The Journal of Physical Chemistry C* 120.39 (2016), p. 22508–22514. DOI : 10.1021/acs.jpcc.6b07764.
- [80] K. S. NAPOLSKII, I. V. ROSLYAKOV, A. A. ELISEEV, D. V. BYELOV, A. V. PETUKHOV, N. A. GRIGORYEVA, W. G. BOUWMAN, A. V. LUKASHIN, A. P. CHUMAKOV et S. V. GRIGORIEV. “The Kinetics and Mechanism of Long-Range Pore Ordering in Anodic Films on Aluminum”. *The Journal of Physical Chemistry C* 115.48 (2011), p. 23726–23731. DOI : 10.1021/jp207753v.
- [81] S. NAUMOV, A. KHOKHLOV, R. VALIULLIN, J. KÄRGER et P. A. MONSON. “Understanding capillary condensation and hysteresis in porous silicon : Network effects within independent pores”. *Phys. Rev. E* 78 (6 2008), p. 060601. DOI : 10.1103/PhysRevE.78.060601.
- [82] S. NAUMOV, R. VALIULLIN, J. KÄRGER et P. A. MONSON. “Understanding adsorption and desorption processes in mesoporous materials with independent disordered channels”. *Phys. Rev. E* 80 (3 2009), p. 031607. DOI : 10.1103/PhysRevE.80.031607.

- [83] A. V. NEIMARK, P. I. RAVIKOVITCH et A. VISHNYAKOV. “Bridging scales from molecular simulations to classical thermodynamics : density functional theory of capillary condensation in nanopores”. *Journal of Physics : Condensed Matter* 15.3 (2003), p. 347–365. DOI : 10.1088/0953-8984/15/3/303.
- [84] P. T. M. NGUYEN, D. D. DO et D. NICHOLSON. “On the Irreversibility of the Adsorption Isotherm in a Closed-End Pore”. *Langmuir* 29.9 (2013), p. 2927–2934. DOI : 10.1021/la304876m.
- [85] A. OTT, K. MCCARLEY, J. KLAUS, J. WAY et S. GEORGE. “Atomic layer controlled deposition of Al₂O₃ films using binary reaction sequence chemistry”. *Applied Surface Science* 107 (1996), p. 128–136. DOI : 10.1016/S0169-4332(96)00503-X.
- [86] F. PORCHERON, M. THOMMES, R. AHMAD et P. A. MONSON. “Mercury Porosimetry in Mesoporous Glasses : A Comparison of Experiments with Results from a Molecular Model”. *Langmuir* 23.6 (2007), p. 3372–3380. DOI : 10.1021/la063080e.
- [87] C. J. RASMUSSEN, A. VISHNYAKOV, M. THOMMES, B. M. SMARSLY, F. KLEITZ et A. V. NEIMARK. “Cavitation in Metastable Liquid Nitrogen Confined to Nanoscale Pores”. *Langmuir* 26.12 (2010), p. 10147–10157. DOI : 10.1021/la100268q.
- [88] P. I. RAVIKOVITCH, S. C. O. DOMHNAILL, A. V. NEIMARK, F. SCHUETH et K. K. UNGER. “Capillary Hysteresis in Nanopores : Theoretical and Experimental Studies of Nitrogen Adsorption on MCM-41”. *Langmuir* 11.12 (1995), p. 4765–4772. DOI : 10.1021/la00012a030.
- [89] P. RAVIKOVITCH et A. NEIMARK. “Experimental confirmation of different mechanisms of evaporation from ink-bottle type pores : Equilibrium, pore blocking, and cavitation”. *Langmuir* 18.25 (2002), p. 9830–9837. DOI : 10.1021/la026140z.
- [90] C. RIDLER. “Picture Thresholding Using an Iterative Selection Method”. *IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics* 8.8 (1978), p. 630–632. DOI : 10.1109/TSMC.1978.4310039.
- [91] F. ROUQUEROL, J. ROUQUEROL, K. S. SING, G. MAURIN et P. LLEWELLYN. *Adsorption by Powders and Porous Solids*. Academic Press, 2012. DOI : 10.1016/C2010-0-66232-8.
- [92] C. T. RUEDEN, J. SCHINDELIN, M. C. HINER, B. E. DEZONIA, A. E. WALTER, E. T. ARENA et K. W. ELICEIRI. “ImageJ2 : ImageJ for the next generation of scientific image data”. *BMC Bioinformatics* 18.1 (2017), p. 529. DOI : 10.1186/s12859-017-1934-z.
- [93] J. RUNGE. *The Metallurgy of Anodizing Aluminum*. Springer International Publishing, 2018. DOI : 10.1007/978-3-319-72177-4.
- [94] W. F. SAAM et M. W. COLE. “Excitations and thermodynamics for liquid-helium films”. *Phys. Rev. B* 11.3 (1975), p. 1086–1105. DOI : 10.1103/PhysRevB.11.1086.

- [95] R. SCHIFFER et K. O. THIELHEIM. “Light scattering by dielectric needles and disks”. *Journal of Applied Physics* 50.4 (1979), p. 2476–2483. DOI : 10.1063/1.326257.
- [96] K. S. W. SING. “Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)”. *Pure and Applied Chemistry* 57.4 (1985), p. 603–619. DOI : 10.1351/pac198557040603.
- [97] V. P. SOPRUNYUK, D. WALLACHER, P. HUBER, K. KNORR et A. V. KITYK. “Freezing and melting of Ar in mesopores studied by optical transmission”. *Phys. Rev. B* 67 (14 2003), p. 144105. DOI : 10.1103/PhysRevB.67.144105.
- [98] M. THOMMES, B. SMARSLY, M. GROENEWOLT, P. I. RAVIKOVITCH et A. V. NEIMARK. “Adsorption Hysteresis of Nitrogen and Argon in Pore Networks and Characterization of Novel Micro- and Mesoporous Silicas”. *Langmuir* 22.2 (2006), p. 756–764. DOI : 10.1021/la051686h.
- [99] S. W. THOMSON. “On the equilibrium of vapour at a curved surface of liquid”. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 42.282 (1871), p. 448–452. DOI : 10.1080/14786447108640606.
- [100] M. TULLER, D. OR et L. M. DUDLEY. “Adsorption and capillary condensation in porous media : Liquid retention and interfacial configurations in angular pores”. *Water Resources Research* 35.7 (1999), p. 1949–1964. DOI : 10.1029/1999WR900098.
- [101] H. VAN DE HULST. *Light Scattering by Small Particles*. Dover Publications Inc, 1981.
- [102] O. VINCENT et P. MARMOTTANT. “On the statics and dynamics of fully confined bubbles”. *Journal of Fluid Mechanics* 827 (2017), p. 194–224. DOI : 10.1017/jfm.2017.487.
- [103] C. VOON, M. DERMAN, U. HASHIM, K. AHMAD et K. L. FOO. “Effect of Temperature of Oxalic Acid on the Fabrication of Porous Anodic Alumina from Al-Mn Alloys”. *Journal of Nanomaterials* 2013 (2013). DOI : 10.1155/2013/167047.
- [104] D. WALLACHER, N. KUNZNER, D. KOVALEV, N. KNORR et K. KNORR. “Capillary condensation in linear mesopores of different shape”. *Phys. Rev. Lett.* 92.19 (2004), p. 195704. DOI : 10.1103/PhysRevLett.92.195704.
- [105] C.-M. WANG, D.-L. KONG, Q. CHEN et J.-M. XUE. “Surface engineering of synthetic nanopores by atomic layer deposition and their applications”. *Frontiers of Materials Science* 7.4 (2013), p. 335–349. DOI : 10.1007/s11706-013-0218-4.
- [106] Ø. WILHELMSSEN, D. BEDEAUX, S. KJELSTRUP et D. REGUERA. “Communication : Superstabilization of fluids in nanocontainers”. *The Journal of Chemical Physics* 141.7, 071103 (2014). DOI : 10.1063/1.4893701.

- [107] C. WILLINGHAM, W. TAYLOR, J. PIGNOCCO et F. ROSSINI. “Vapor pressures and boiling points of some paraffin, alkylcyclopentane, alkylcyclohexane, and alkylbenzene hydrocarbons”. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 35.3 (1945), p. 219. DOI : 10.6028/jres.035.009.
- [108] C.-U. YU, C.-C. HU, A. BAI et Y.-F. YANG. “Pore-size dependence of AAO films on surface roughness of Al-1050 sheets controlled by electropolishing coupled with fractional factorial design”. *Surface and Coatings Technology* 201.16 (2007), p. 7259–7265. DOI : 10.1016/j.surfcoat.2007.01.033.
- [109] X. ZHANG, G. WEN, Y. CHAN, R. ZHENG, X. ZHANG et N. WANG. “Fabrication and magnetic properties of ultrathin Fe nanowire arrays”. *Appl. Phys. Lett.* 83.16 (2003), p. 3341–3343. DOI : 10.1063/1.1621459.
- [110] C. G. ZOSKI. *Handbook of Electrochemistry*. Elsevier, 2007. DOI : 10.1016/B978-0-444-51958-0.X5000-9.

Annexe A

Calcul de la diffusion par des pores cylindriques

Dans cette annexe, je détaille les calculs de diffusion de la lumière par les membranes d'alumine poreuse, présentés au chapitre 6.

A.1 Section efficace de diffusion d'un cylindre

Nous nous intéressons à un très long cylindre d'indice optique n_1 , éclairé parallèlement à son axe par un faisceau de longueur d'onde dans le vide λ_0 , et dans un milieu d'indice optique n_2 . Nous allons calculer sa section efficace dans l'approximation de Rayleigh-Gans, qui consiste à sommer au premier ordre les champs diffusés par les différents points du cylindre, en tenant compte du déphasage entre ces champs. La validité du régime de Rayleigh-Gans est habituellement restreinte à des diffuseurs de dimensions plus faibles que $\lambda_0/(m-1)$ tel que $m \equiv n_2/n_1$. Cependant, Schieffer et Thielheim ont montré en 1979 [95] qu'elle est également valable pour des cylindres de longueur $L \gg \lambda_0/|n_2 - n_1|$, à condition que leur diamètre d vérifie $d \ll \lambda_0/|n_2 - n_1|$, ce qui valide notre approche. On peut proposer une image qualitative de la raison pour laquelle l'approximation de Rayleigh-Gans reste valable. Si le diamètre du cylindre est assez faible, la lumière diffusée par un point du cylindre ne rencontre pas d'autre diffuseur dans le cylindre avant de s'échapper à l'infini. Cette situation est différente du cas d'une grosse sphère, ce qui explique pourquoi l'approximation de Rayleigh-Gans est limitée dans ce cas à des diamètres petits devant $\lambda_0/|n_2 - n_1|$.

A.1.1 Diffusion Rayleigh

Considérons tout d'abord le cas d'un cylindre de longueur L et de diamètre d nettement plus petits que la longueur d'onde (figure A.1a). Dans notre situation expérimentale, le vecteur d'onde incident \vec{k}_i

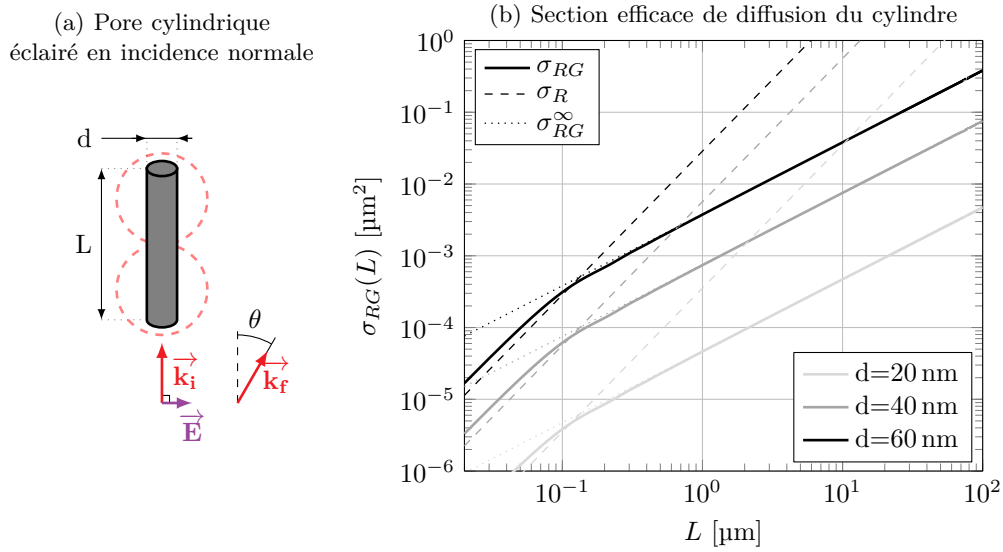


FIGURE A.1 – Section efficace de diffusion d’un cylindre de vide entouré d’alumine selon sa longueur L , calculée dans l’approximation de Rayleigh-Gans (A.7) pour des diamètres de 20 nm, 40 nm et 60 nm. Les traits en pointillés correspondent à σ_R , la section efficace en régime de Rayleigh (A.1). Ceux à points correspondent à σ_{RG}^∞ , le cas limite d’un long cylindre ($L \gg \lambda$) dans l’approximation de Rayleigh-Gans (A.8). Il y a une erreur d’un facteur $3/2$ entre Rayleigh et Rayleigh-Gans pour les petits cylindres ($L < 100$ nm) car on néglige le terme d’anisotropie de Rayleigh (présent dans (A.2) et (A.4)) dans le calcul (A.5) de la section efficace de Rayleigh-Gans. Cette erreur devient rapidement négligeable dès que les cylindres font plus de 100 nm de long.

est parallèle à son axe, et la polarisation linéaire selon le champ incident \vec{E} . La section efficace est alors donnée par l’approximation de Rayleigh [101].

$$\sigma_R = \frac{2\pi^5}{3} \left(\frac{n_2 d}{\lambda_0} \right)^4 L^2 M^2 \quad (\text{A.1})$$

où λ_0 est la longueur d’onde dans le vide (632 nm pour notre laser He-Ne) et $M \equiv \frac{m^2 - 1}{m^2 + 1}$ est le contraste d’indice. Si $n_1 = n_2$, le contraste est nul et le pore ne diffuse pas la lumière. La dépendance angulaire de la section efficace est affectée par le caractère anisotrope de la diffusion Rayleigh. En effet, le champ incident \vec{E} polarise le cylindre diffuseur, qui se comporte alors comme un dipôle oscillant. Le champ émis selon \vec{k}_f est nul si $\vec{k}_f \parallel \vec{E}$ et d’intensité maximale si $\vec{k}_f \perp \vec{E}$. Les pointillés rouge de la figure A.1a illustrent ce caractère anisotrope de la diffusion¹. Soient θ l’angle entre \vec{k}_i et \vec{k}_f et ϕ l’angle dans le plan perpendiculaire à \vec{k}_i entre \vec{E} et la projection de \vec{k}_f sur le plan (fig. A.2). La section efficace différentielle de diffusion s’écrit alors

$$\frac{d\sigma_R}{d\Omega}(\phi) = \frac{3}{2} (1 - \cos^2 \phi \sin^2 \theta) \times \frac{\sigma_R}{4\pi} \quad (\text{A.2})$$

dont l’intégrale sur les angles est bien égale à la section efficace totale donnée par l’équation (A.1).

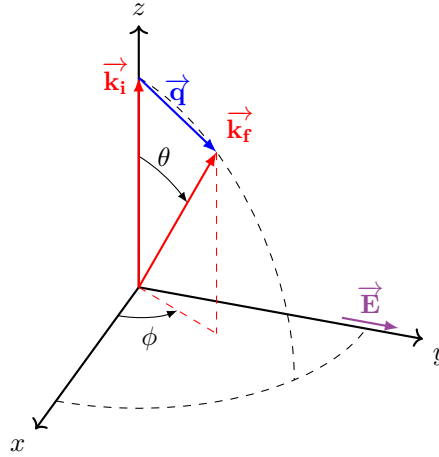


FIGURE A.2 – Système de coordonnées utilisé.

A.1.2 Diffusion Rayleigh-Gans

Lorsque la longueur du cylindre devient comparable ou plus grande que la longueur d'onde, l'approximation de Rayleigh cesse d'être valable car les différents points du cylindre n'émettent plus en phase. L'approximation de Rayleigh-Gans additionne les champs émis en tenant compte de leur déphasage. Dans l'équation (A.2), il faut remplacer L^2 par

$$\left| \int_0^L e^{iq_z z} dz \right|^2 = L^2 \operatorname{sinc}^2 \left(\frac{q_z L}{2} \right) \quad (\text{A.3})$$

où $q_z = 2\pi n_2(1 - \cos \theta)/\lambda_0$ est la composante parallèle à l'axe du cylindre du vecteur de diffusion ($\vec{q} \equiv \vec{k}_f - \vec{k}_i$, fig. A.2). La section efficace différentielle en régime de Rayleigh-Gans s'écrit donc

$$\frac{d\sigma_{RG}}{d\Omega}(\theta, \phi) = \frac{3\sigma_R}{8\pi} (1 - \cos^2 \phi \sin^2 \theta) \operatorname{sinc}^2 \left(\pi \frac{n_2 L}{\lambda} (1 - \cos \theta) \right). \quad (\text{A.4})$$

Pour $\theta \sim 0$ (diffusion aux petits angles), la section efficace est isotrope en ϕ . Sa dépendance en θ est présentée pour différentes longueurs de cylindre dans la figure A.3. On remarque que la diffusion est importante dans un lobe central dont la largeur angulaire diminue lorsque la longueur augmente. Au-delà du lobe central, l'intensité oscille et s'annule aux angles correspondant à $\operatorname{sinc}(q_z L/2) = 0$. Lorsque L est grand, l'angle correspondant au premier zéro tend vers 0 et on peut remplacer $\cos \theta$ par $1 - \theta^2/2$, d'où une largeur angulaire du lobe de diffusion en $1/\sqrt{L}$. Ce comportement atypique est dû au fait que, pour notre cylindre très fin, la composante transverse du vecteur de diffusion (linéaire en θ) n'intervient pas.

L'observation d'une forte diffusion vers l'avant par la membrane vide (fig. 6.11a) est qualitativement en accord avec la figure A.3. Nous discuterons plus loin l'aspect quantitatif, et nous intéressons maintenant à la section efficace totale.

1. Sur la figure, \vec{E} est dans le plan. La section efficace de diffusion est invariante par rotation selon \vec{E} .

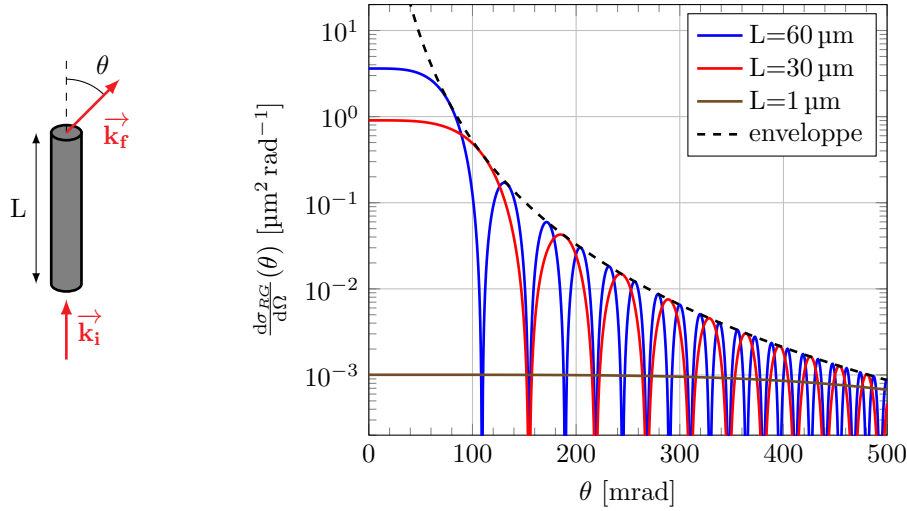


FIGURE A.3 – Profil angulaire normalisé de la diffusion Rayleigh-Gans d'un cylindre de vide dans l'alumine ($m = n_{al}$, $k = 2\pi n_{al}/\lambda$) de longueur L variable et de 40 nm de diamètre, obtenu avec l'équation (A.4) pour $\phi = 0$.

La section efficace totale de diffusion Rayleigh-Gans s'obtient par intégration de (A.4) dans toutes les directions de l'espace :

$$\sigma_{RG} = \int_{\Omega} \frac{d\sigma_{RG}}{d\Omega}(\theta, \phi) d\Omega. \quad (\text{A.5})$$

Pour un cylindre assez long, nous allons voir que l'essentiel de la section efficace est dominée par les petits angles. On peut alors ignorer l'anisotropie de la diffusion Rayleigh², et l'équation (A.5) se simplifie en

$$\sigma_{RG} = \frac{3\sigma_R}{4} \int_{\theta=0}^{\pi} \text{sinc}^2\left(\pi \frac{n_2 L}{\lambda_0} (1 - \cos \theta)\right) \sin \theta d\theta \quad (\text{A.6})$$

Après un changement de variable, on aboutit à

$$\sigma_{RG} = \frac{3\lambda_0 \sigma_R}{4\pi n_2 L} \int_{u=0}^{2\pi n_2 L/\lambda_0} \text{sinc}^2 u du. \quad (\text{A.7})$$

Cette expression est tracée sur la figure A.1b. Pour un cylindre de petite longueur ($\lesssim 100$ nm), on retrouve le comportement quadratique en L du régime de Rayleigh (A.1). Au-delà, la section efficace de diffusion croît moins rapidement. Pour le cas de cylindres de plusieurs micromètres de long, $2\pi n_2 L \gg \lambda_0$ et l'intégrale de (A.7) se réduit à $\pi/2$. De l'équation (A.1), on déduit :

$$\sigma_{RG}^{\infty} = \frac{\pi^5 d^4 L}{4 \lambda_0^3} n_2^3 M^2 = \beta_0 L M^2 = \gamma_0 L \quad (\text{A.8})$$

avec

$$\beta_0 \equiv \frac{\pi^5 d^4}{4 \lambda_0^3} n_2^3 \quad (\text{A.9})$$

2. Ce qui revient à ignorer " $\cos^2(\phi) \sin^2(\theta)$ " dans (A.4).

et $\gamma_0 \equiv \beta_0 M^2$.

Dans ce régime, la section efficace d'un cylindre dépend linéairement de sa longueur. Ce comportement pourrait se comprendre physiquement comme résultant de l'addition incohérente des sections efficaces de petits éléments de cylindre. En fait, le raisonnement à faire est plus subtil. Dans le lobe central, les champs s'additionnent de façon cohérente et la section efficace différentielle croît selon L^2 . La section efficace intégrée est alors de l'ordre de l'ordre de cette section vers l'avant, multipliée par l'angle solide du lobe central ($\propto 1/L$), ce qui est bien linéaire en L . Ainsi, le comportement linéaire en L provient d'une compensation entre des interférences constructives vers l'avant et destructives en dehors du lobe central.

La même approche permet de calculer la section efficace de diffusion lorsque le faisceau incident fait un petit angle δ avec le cylindre. Dans ce cas le terme en " $1 - \cos \theta$ " dans l'équation (A.6) doit être remplacé par " $\cos \delta - \cos \theta$ ". La diffusion est alors maximale pour $\theta = \delta$, soit sur un cône d'axe parallèle au cylindre et d'angle δ . Sur un écran perpendiculaire au cylindre, ceci correspond à un anneau intense centré sur l'axe du cylindre, d'épaisseur égale au diamètre du halo observé pour $\delta = 0$. La section efficace totale est obtenue en remplaçant dans l'intégrale (A.7) la borne inférieure $u = 0$ par $u = \pi n_2 L (\cos \delta - 1) / \lambda_0 < 0$. Si δ est supérieur à la largeur angulaire du lobe central pour $\delta = 0$, l'intégrale (A.7) est doublée par rapport à sa valeur à $\delta = 0$. Il en est donc de même pour la section efficace, ce qui est en accord avec l'application des formules de Schieffer et Thielheim [95] à nos conditions.

A.2 Diffusion par une distribution aléatoire de cylindres

Intéressons nous maintenant au cas d'un ensemble de cylindres, tous parallèles les uns aux autres comme c'est le cas pour les pores de notre membrane. Nous nous plaçons tout d'abord dans l'hypothèse d'une distribution aléatoire des positions des pores, telle que les intensités diffusées s'ajoutent. L'intensité diffusée par unité de surface de la membrane est alors $I_0 n_s \sigma_{RG}$ où I_0 est l'intensité du faisceau incident, n_s la densité de cylindres par unité de surface. On en déduit la transmission de la membrane $T \equiv 1 - n_s \sigma_{RG}$. Cette expression n'est valable que pour des transmissions proches de l'unité. Pour des pores assez longs ou assez denses, il faut tenir compte du fait que l'onde incidente est progressivement atténuée par son interaction avec les diffuseurs. Pour prendre en compte cet effet, on découpe la membrane en N tranches perpendiculaires à l'axe des pores, et d'épaisseur L/N suffisamment grande pour que la section efficace d'un pore soit encore proportionnelle à sa longueur, et assez petite pour que la transmission par cette tranche soit proche de l'unité, $T = 1 - n_s \gamma_0 L/N \sim \exp(-n_s \gamma_0 L/N)$. En tenant compte du fait que la diffusion par chaque tranche se fait vers l'avant, la transmission totale T est le produit des transmissions de chaque tranche, soit

$$T = \exp(-n_s \gamma_0 L) \tag{A.10}$$

En introduisant le libre parcours moyen $l = 1/(n_s \gamma_0)$, cette équation devient :

$$T = \exp\left(-\frac{L}{l}\right) \quad (\text{A.11})$$

Ce n'est rien d'autre que la loi de Beer Lambert. On aurait abouti au même résultat en utilisant l'expression habituelle du libre parcours moyen l pour des cylindres de section efficace $\sigma_{RG}^\infty = \gamma_0 L$, et de densité volumique ρ_V :

$$\frac{1}{l} = \gamma_0 L \rho_V, \quad (\text{A.12})$$

En effet, comme $\rho_V = n_S/L$, les deux expressions coïncident bien. La première formulation offre l'avantage d'être plus convaincante dans notre cas où la longueur des diffuseurs n'est pas petite devant l'épaisseur du milieu, et où il n'est pas évident qu'on puisse définir un libre parcours moyen local. Cependant, elle repose implicitement sur l'idée que les différentes tranches sont incohérentes entre elles. Cette approche est incompatible avec notre calcul du facteur de forme d'un cylindre unique, dans lequel on traite de façon cohérente la diffusion sur toute la longueur des pores. Cette formulation n'est donc au mieux qu'une approximation.

Si on applique directement la formule (A.11) au réseau hexagonal de pores de pas D_{int} , on a

$$n_S = \frac{2}{\sqrt{3} D_{int}^2}, \quad (\text{A.13})$$

d'où

$$\frac{1}{l} = \frac{\pi^5}{2\sqrt{3}} \frac{d^4}{\lambda_0^3 D_{int}^2} n_2^3 M^2 = \frac{2\beta_0}{\sqrt{3} D_{int}^2} M^2 \quad (\text{A.14})$$

La table A.1 donne alors le libre parcours moyen l (A.14) et la transmission T (A.11) d'une membrane de 64 μm d'épaisseur, calculés pour deux diamètres de pores, 47.0 nm déduit des vues MEB du wafer **292**, et 57.5 nm déduit des mesures interférométriques et volumétriques sur la membrane **292d**. Les porosités équivalentes, déduites (A.13) pour une distance entre pores de $D_{int} = 100$ nm, sont respectivement de 20% et de 30%. Pour calculer le libre parcours moyen dans la membrane pleine l_{plein} , on considère un pore plein ($n_1 = n_{Hex}$) dans une matrice soit d'alumine massive ($n_2 = n_{Al}$) soit d'alumine avec des pores. Le second cas consiste à prendre en compte la modification de l'indice par les pores voisins (vides ou pleins). n_2 se calcule alors par une théorie de champ effectif à partir de la porosité de la membrane et de la densité moyenne dans les pores.

La table A.1 montre que le libre parcours moyen dépend peu de l'approximation utilisée pour calculer l'indice effectif. On trouve en effet des libres parcours moyens très proches lorsqu'on utilise une moyenne pondérée sur l'indice ou l'approximation de Bruggeman. Le libre parcours moyen dépend par contre de façon conséquente de la porosité de la membrane. Par exemple, si la porosité est de 30% et que les pores

AAO	Porosité = 20 %					Porosité = 30 %				
	n_{Al}	Moyen		Bruggeman		n_{Al}	Moyen		Bruggeman	
Indice effectif		vide	pleine	vide	pleine		vide	pleine	vide	pleine
$1/m_{vide} = n_2$	1.7659	1.613	1.688	1.608	1.686	1.766	1.536	1.649	1.528	1.646
$1/m_{plein} = n_2/n_{Hex}$	1.284	1.172	1.227	1.169	1.225	1.284	1.117	1.198	1.110	1.196
M_{vide}^2	0.265	0.198	0.231	0.196	0.230	0.265	0.164	0.214	0.160	0.212
M_{plein}^2	0.060	0.025	0.041	0.024	0.040	0.060	0.012	0.032	0.011	0.031
l_{vide} [μm]	4.0	7.1		7.2		1.8	4.4		4.6	
l_{plein} [μm]	17.8		30.1		30.5	7.9		18.2		18.6
Transmission	10^{-4} 17 %	10^{-4}	12 %	10^{-4}	12 %	10^{-16} 10^{-4}	10^{-6}	2.9 %	10^{-6}	3.2 %

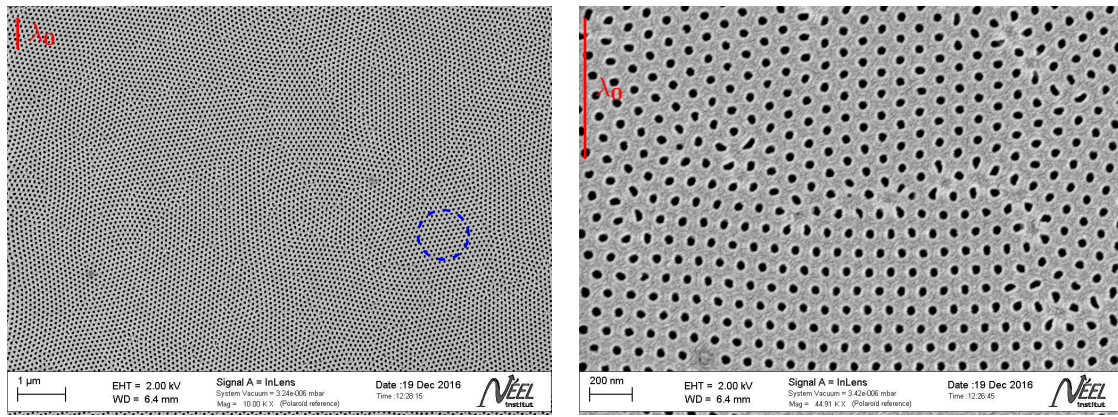
TABLE A.1 – Contrastes utilisés pour calculer le libre parcours moyen de la membrane pleine ou vide. Les deux premières lignes donnent le rapport m entre l'indice d'un pore vide ($n_1 = 1$) ou plein ($n_1 = n_{Hex} = 1.3758$) et l'indice extérieur n_2 . Ce dernier est calculé pour deux porosités de la membrane : 20 % correspondant à des pores de 47.0 nm de diamètre, et 30 % correspondant à des pores de 57.5 nm de diamètre. Pour chaque porosité, n_2 est calculé pour la membrane pleine ou vide, en utilisant soit une moyenne pondérée sur l'indice, soit l'approximation de Bruggeman. Les deux lignes suivantes donnent le paramètre de contraste M^2 pour un pore vide (respectivement plein) dans une matrice vide ou pleine. Le libre parcours moyen l est calculé avec l'équation (A.14) pour une membrane dont les pores, arrangés selon un réseau hexagonal, sont distants de 100 nm. Celui pour la membrane vide s'obtient en considérant la diffusion d'un pore vide dans une matrice vide, et respectivement pour la membrane pleine. On en déduit la transmission en utilisant l'équation (A.11) pour $L = 64$ μm.

sont tous pleins, l'indice effectif de la membrane est $n_2 = 1.646$ avec l'approximation de Bruggeman, et le libre parcours moyen l_{plein} est de 18.6 μm, contre 30.5 μm pour une porosité de 20 %. Cette valeur supérieure, alors que le contraste est augmenté ($M_{vide}^2 = 0.231$ contre 0.212) s'explique par le plus faible diamètre des pores, combiné à la forte sensibilité (en d^4 , eq. (A.8)) de la section efficace de diffusion à ce diamètre. Cependant, que ce soit pour une porosité de 20 ou 30 %, les transmissions calculées (12 % et 3 %) sont trop faibles par rapport à celle mesurée ($T_{plein} \sim 70$ %).

Le désaccord est encore plus marqué pour la membrane vide. Dans ce cas, le libre parcours moyen l_{vide} se calcule comme précédemment en prenant un pore vide ($n_1 = 1$). Le contraste d'indice (M_{vide}^2) entre le pore et son environnement étant 5 fois plus grand, le libre parcours moyen passe sous les 10 μm. Les transmissions calculées sont respectivement de 10^{-4} et 10^{-6} pour une porosité de 20 % et 30 %, plusieurs ordres de grandeur au-dessous de celle mesurée dans la membrane vide ($T_{vide} \sim 50$ %).

J'attribue cette différence à la structure régulière du réseau de pores. Si les pores étaient disposés selon un réseau hexagonal parfait, le premier pic de Bragg de l'espace réciproque serait en $D_{int}^* = \frac{4\pi}{\sqrt{3}D_{int}} = 0.07 \text{ nm}^{-1}$ alors que la sphère d'Ewald a un rayon $|\mathbf{k}| \sim \frac{2\pi n_{al}}{\lambda_0} = 0.02 \text{ nm}^{-1}$. Cette sphère ne coupe pas le réseau réciproque, donc, dans le domaine visible, le facteur de structure est nul, et on ne devrait même pas observer de diffusion³. L'observation d'une transmission inférieure à l'unité implique alors que le réseau des pores n'est pas parfait. De fait, les vues MEB de la figure A.4 montrent que le réseau des pores est polycristallin à l'échelle micrométrique. On observe en effet une juxtaposition de régions d'orientations

3. Pour que ce soit le cas, il faudrait éclairer la membrane avec un faisceau de longueur d'onde $\lambda_0 \lesssim 200$ nm.



(a) Structure polycristalline

(b) Zoom sur les pores entre deux grains

FIGURE A.4 – Vues MEB d'un morceau du wafer **292** (dont les pores ont été ouvert deux fois, fig. 3.9). La figure (a) montre la structure polycristalline de l'alumine poreuse. Les cristallites sont des grains de taille micrométrique, d'orientation variable, dans lesquelles les pores sont agencés les uns au autres selon un réseau hexagonal de pas 100 nm. La figure (b) est un zoom au niveau d'une jonction (au milieu) séparant deux grains (en haut et en bas) n'ayant pas la même orientation. Dans les grains les pores ont une forme quasi circulaire alors qu'au niveau de la jonction ils sont nettement plus déformés. La longueur d'onde λ_0 fait 632 nm et le cercle de la figure (a) fait 1 µm de diamètre.

différentes de quelques micromètres carrés (fig. A.4a). La structure reste cependant assez régulière pour que le nombre de pores par unité de surface, à l'échelle de la longueur d'onde, varie nettement moins que si les pores étaient distribués aléatoirement. C'est probablement ce qui explique la relativement bonne transmission pour la membrane vide ou pleine. Au delà de cet argument qualitatif, il apparaît difficile de confronter quantitativement transmission mesurée et calculée, faute de pouvoir évaluer l'impact des défauts sur le facteur de structure, ou la dispersion de diamètre de pore à pore. Un test de la prédiction de Rayleigh-Gans est alors de comparer les facteurs de forme calculé et mesuré.

A.3 Diffusion de la lumière par une membrane vide ou pleine

Pour tester si le profil angulaire de diffusion correspond bien à celui attendu dans la théorie de Rayleigh-Gans (fig. A.3), j'ai mis en place le montage présenté sur la figure 4.13.

La figure A.5a est une image⁴ de diffusion obtenue avec ce montage pour la membrane vide. La lumière est diffusée vers l'avant, dans un cône d'ouverture typique 100 mrad. Une fois la membrane pleine (fig. A.5b), la diffusion reste dirigée vers l'avant, mais est nettement plus faible. Cette différence d'intensité diffusée explique la différence de transmission entre les états vide et plein de la membrane.

La figure A.5c montre les profils angulaires correspondant à ces deux images. Cette figure met en évidence la chute très rapide de l'intensité diffusée avec l'angle, sur près de 4 ordres de grandeur entre

4. Les images sont visualisées sur 8 bit, mais ont une résolution de 16 bit. Les zones en bleu, qui correspondent aux pixels dont le niveau de gris est inférieur au seuil d'intensité (ici 2^8), sont donc bien prises en compte dans l'évaluation du facteur de forme.

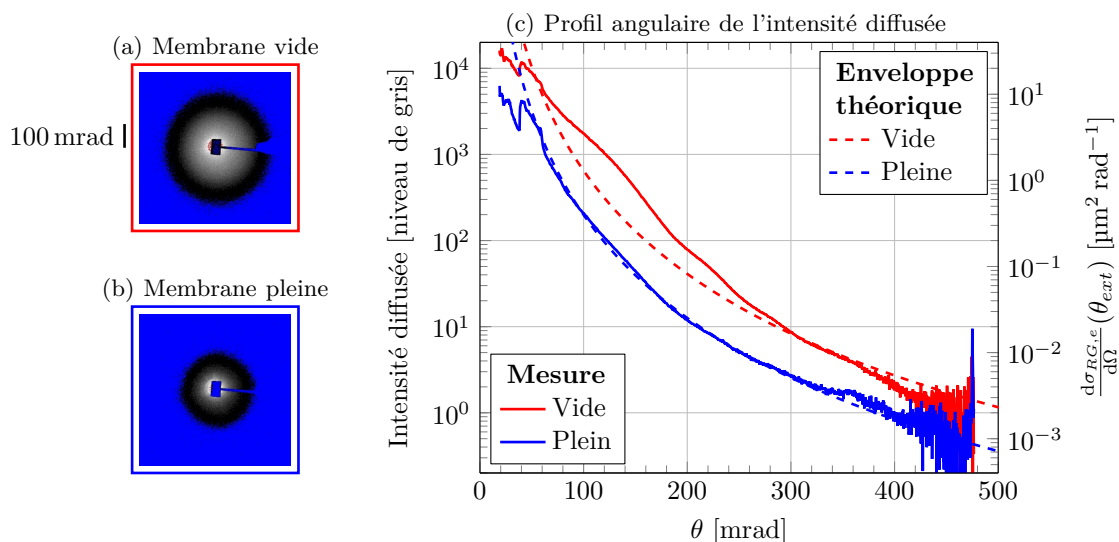


FIGURE A.5 – Imagerie de la figure de diffusion vers l’avant de la membrane **294a** vide (a) et pleine (b) avec le montage 4.13. Les profils angulaires correspondants sont tracés sur la figure (c). Le pic d’intensité diffusé à ~ 50 mrad est un artefact à cause du cache coupant le faisceau transmis (il est visible sur (a) et (b)). Le bruit aux grands angles à partir de 400 mrad correspond à la limite en niveaux de gris de la caméra (16 bits pour la Zyla). La diffusion de la lumière par la membrane est piquée vers l’avant. Il garde un profil quasi exponentiel similaire, qu’elle soit pleine ou vide.

0 et 400 mrad. La dépendance angulaire de l’intensité diffusée est similaire pour la membrane vide ou pleine, mais l’intensité diffusée est environ cinq fois plus élevée dans le premier cas.

La chute rapide de l’intensité avec l’angle est similaire à celle de l’enveloppe de l’approximation de Rayleigh-Gans (fig. A.3 et eq. (A.4)), calculée en supprimant le terme en sinus dans cette dernière équation :

$$\frac{d\sigma_{RG,e}}{d\Omega}(\theta) = \frac{\pi^2 n_2^2 d^4}{4 \lambda_0^2} M^2 \left(\frac{1}{1 - \cos \theta} \right)^2. \quad (\text{A.15})$$

Cependant, les mesures ne montrent pas les oscillations liées à ce terme en sinus. Nous nous sommes demandés si cette différence pouvait être due à la présence de diffusion multiple dans la membrane : l’onde diffusée par un élément d’un premier pore peut en effet être rediffusée par un second pore, et ainsi de suite... Il nous paraît très complexe de prendre exactement en compte ce phénomène, mais nous pouvons développer une approche qualitative. Dans un premier temps, nous allons au-delà de la diffusion simple en prenant en compte l’atténuation des ondes incidente et diffusée (fig. A.6a). Après une première diffusion à un angle θ , le faisceau est inclinée d’un angle $\delta = \theta$ par rapport aux cylindres dans la membrane. Comme nous l’avons mentionné plus haut, la section efficace de diffusion dépend de δ . Elle est égale à celle en incidence parallèle (A.8) lorsque δ est inférieur à l’angle du premier pic d’extinction et deux fois plus élevée lorsque δ est supérieur à celui-ci [95]. Le libre parcours moyen est alors deux fois plus faible. Pour des angles assez grands pour satisfaire cette condition, mais suffisamment petits pour que $\cos \theta \sim 1$, la

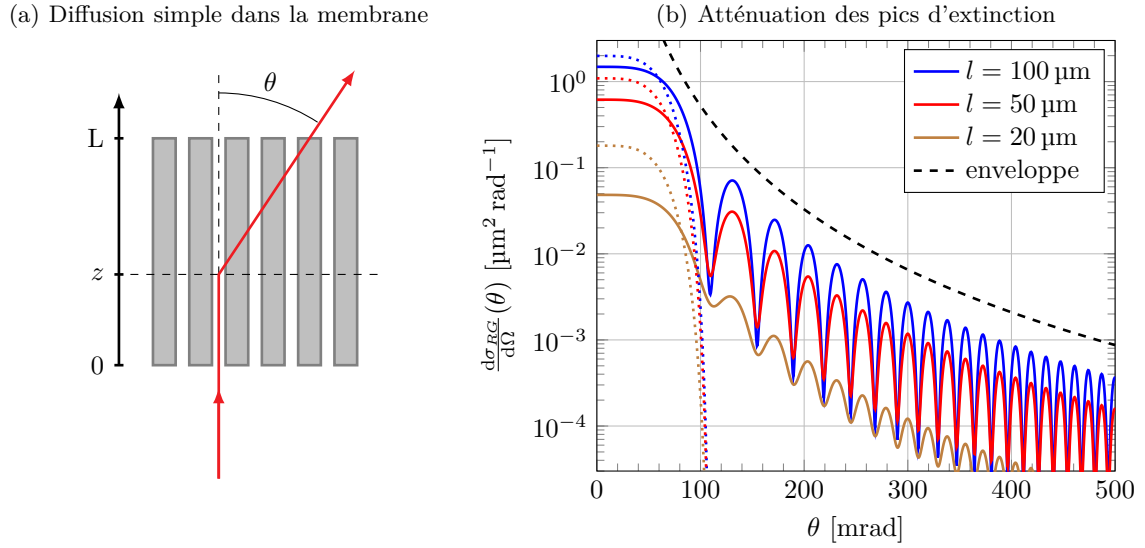


FIGURE A.6 – Profil angulaire (A.17) de diffusion Rayleigh-Gans d'un cylindre de vide dans l'alumine ($m = n_{al}$, $L = 60 \mu\text{m}$, $d = 40 \text{nm}$) pour 3 libres parcours moyen l de la lumière dans la membrane. Les courbes à points, tracées jusqu'au premier minimum de θ (pour $\sim 110 \text{mrad}$), correspondent à (A.18). L'enveloppe en pointillés est calculée pour un libre parcours moyen de la lumière infini (fig. A.3).

dépendance angulaire (A.3) du signal diffusé se réécrit

$$\left| \int_0^L e^{-z/2l} e^{-2(L-z)/2l} e^{iq_z z} dz \right|^2 \quad (\text{A.16})$$

où la première exponentielle donne l'atténuation du champ incident entre 0 et z (fig. A.6a) et la seconde l'atténuation du champ diffusé entre z et L . La section efficace de diffusion angulaire est donc

$$\frac{d\sigma_{RG}}{d\Omega}(\theta) = \frac{3\sigma_R}{8\pi} \frac{16l^2 e^{-3L/2l}}{L^2(1 + 4q_z^2 l^2)} \left[\sin^2\left(\frac{q_z L}{2}\right) + \sinh^2\left(\frac{L}{4l}\right) \right] \quad (\text{A.17})$$

Lorsque l'angle de première diffusion est inférieur à l'angle du premier pic d'extinction, le libre parcours moyen est celui correspondant à l'incidence parallèle, et le terme $2(L - z)$ dans l'équation (A.16) est remplacé par $(L - z)$. Dans cette gamme d'angles, l'intensité diffusée est proportionnelle à sa valeur sans atténuation (A.4). On a alors

$$\frac{d\sigma_{RG}}{d\Omega}(\theta) = \frac{3\sigma_R}{8\pi} e^{-L/l} \text{sinc}^2\left(\frac{q_z L}{2}\right). \quad (\text{A.18})$$

Les deux limites sont tracées sur la figure A.6b pour trois libres parcours moyens. On constate bien que la prise en compte de l'atténuation lisse d'autant plus les oscillations que le libre parcours moyen est faible. Par contre, l'enveloppe du signal est préservée et la diffusion reste piquée vers l'avant comme pour le signal non atténué (fig. A.3).

Ce calcul néglige cependant la contribution des ordres supérieurs (deux, trois, ... diffusions dans la

AAO Indice effectif	Porosité = 20 %			Porosité = 30 %		
	n_{Al}	Moyen	Bruggeman	n_{Al}	Moyen	Bruggeman
κ	4.42	3.53	3.49	4.42	3.11	3.01

TABLE A.2 – Rapport κ des intensités diffusées par une membrane vide et une membrane pleine, calculé d’après A.19 et les indices effectifs de la table A.1. Par exemple pour un indice effectif calculé avec l’approximation de Bruggeman et une porosité de 30 % on a $n_2^V = 1.528$, $n_2^P = 1.646$, $M_V^2 = 0.160$, $M_P^2 = 0.031$. D’où $\kappa \sim 3.01$, il s’agit du rapport entre les deux enveloppes théoriques tracées sur la figure A.5c.

membrane) pour l’intensité diffusée selon l’angle θ . Pour des diffuseurs sphériques, leur prise en compte tendrait à aplatir la dépendance angulaire de l’intensité diffusée. Mais cet effet est ici réduit par la dépendance du facteur de forme du cylindre par rapport à l’angle d’incidence. Comme nous l’avons discuté, pour un vecteur d’onde incident incliné par rapport à l’axe d’un cylindre, la diffusion est concentrée sur un cône de même axe. Cette propriété limite l’étalement de la distribution angulaire de l’intensité diffusée, ce qui implique que le profil angulaire de l’intensité diffusée devrait être peu sensible aux effets de diffusion multiple. Nous reviendrons sur ce point lorsque nous discuterons la diffusion par des membranes partiellement remplies.

Intéressons nous maintenant à l’intensité absolue diffusée selon que la membrane soit pleine ou vide. Seuls l’indice du milieu n_2 et le contraste M diffèrent entre ces deux cas. Soient n_2^V et n_2^P l’indice pour la membrane vide ou pleine, et M_V et M_P les contrastes correspondants (pore plein dans une membrane pleine et pore vide dans une membrane vide). Il faut de plus tenir compte de la réfraction à l’interface de sortie alumine-air. Soit θ_{ext} , l’angle formé entre l’axe des cylindres (i.e. la normale à la membrane) et le faisceau dans l’air. Pour $n_{air} = 1$, on a $\sin \theta_{ext} = n_2 \sin \theta$ et l’angle θ_{ext} dans l’air est alors $\sim n_2$ fois celui dans l’alumine. En tenant compte de cette correction, d’après (A.15), le rapport d’intensité des deux enveloppes est donné par

$$\kappa = \frac{[d\sigma_{RG,\epsilon}/d\Omega]^V}{[d\sigma_{RG,\epsilon}/d\Omega]^P} = \left(\frac{M_V}{M_P}\right)^2 \left(\frac{n_2^V}{n_2^P}\right)^7. \quad (\text{A.19})$$

Comme indiqué sur la table A.2, ce rapport vaut 3.01 si on le calcul avec l’approximation de Bruggeman pour une porosité de 30 %. Cette valeur est proche du rapport ~ 5 mesuré sur la figure A.5c. J’ai également représenté dans cette figure l’enveloppe théorique pour la membrane pleine déduite de (A.15) avec une porosité de 30 % et l’approximation de Bruggeman. On remarque le très bon accord, pour la membrane pleine, entre la dépendance angulaire mesurée et l’enveloppe théorique.

Pour conclure cette discussion, l’approximation de Rayleigh-Gans rend raisonnablement compte de la diffusion très piquée vers l’avant des membranes pleines ou vides, et du rapport des intensités diffusées dans les deux situations. L’accord n’est cependant pas parfait. D’une part, même pour un libre parcours moyen $l = 20 \mu\text{m}$ (plus faible que celui déduit des mesures de transmission pour la membrane pleine ou

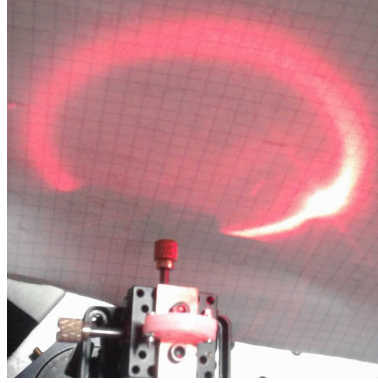


FIGURE A.7 – Anneau de diffusion de la membrane éclairée par un faisceau laser avec un angle d'incidence $\delta \sim 30^\circ$. La membrane est montée sur un goniomètre en bas de l'image. L'anneau de diffusion est invariant par rotation selon l'axe de la membrane, il forme un cône dont le demi-angle correspond à l'angle d'incidence δ . Le pic d'intensité à droite de l'anneau correspond au faisceau transmis par la membrane.

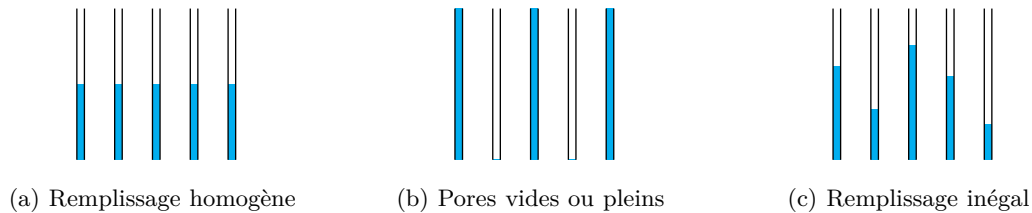


FIGURE A.8 – Situations que l'on veut distinguer optiquement. Dans les trois cas, la fraction de liquide moyenne Φ est identique mais la distribution de cette fraction dans les pores (Φ_i) n'est pas la même. $\Phi_i = \Phi$ pour (a), $\Phi_i = 0$ ou 1 pour (b) et (c) est un cas intermédiaire entre (a) et (b).

vide), les oscillations restent bien discernables. D'autre part, la dépendance angulaire à petit angle est plus marquée dans l'expérience que dans la théorie (ce dernier effet pourrait résulter de la diffusion du faisceau laser par les rugosités des surfaces de la membrane). Pour autant, si nous inclinons la membrane par rapport au faisceau incident, nous observons parfaitement l'anneau prédit par la théorie de Rayleigh-Gans (fig. A.7). Nous pensons donc pertinent d'analyser nos résultats en se basant sur cette approximation. En particulier, nous allons maintenant l'utiliser pour discuter l'évolution de la transmission et du profil angulaire de diffusion lors de la condensation et de l'évaporation du liquide dans la membrane.

A.4 Propriétés optiques d'une membrane partiellement remplie

Comme nous l'avons vu dans la figure 6.10, la transmission chute fortement lorsque le liquide condense dans la membrane ($T \sim 10^{-3}$) et lorsqu'il s'en évapore ($T \sim 10^{-2}$). Dans cette section, nous allons montrer que ceci implique que la répartition du liquide n'est pas uniforme de pore à pore, trois principaux scénarios sont envisageables, comme schématisé dans la figure A.8 :

- une condensation ou une évaporation progressives et identique dans tous les pores (fig. A.8a).
- une condensation ou une évaporation des pores un à un, un pore donné est alors soit vide, soit plein (fig. A.8b). Comme discuté au chapitre 5, cette situation correspond par exemple à la condensation

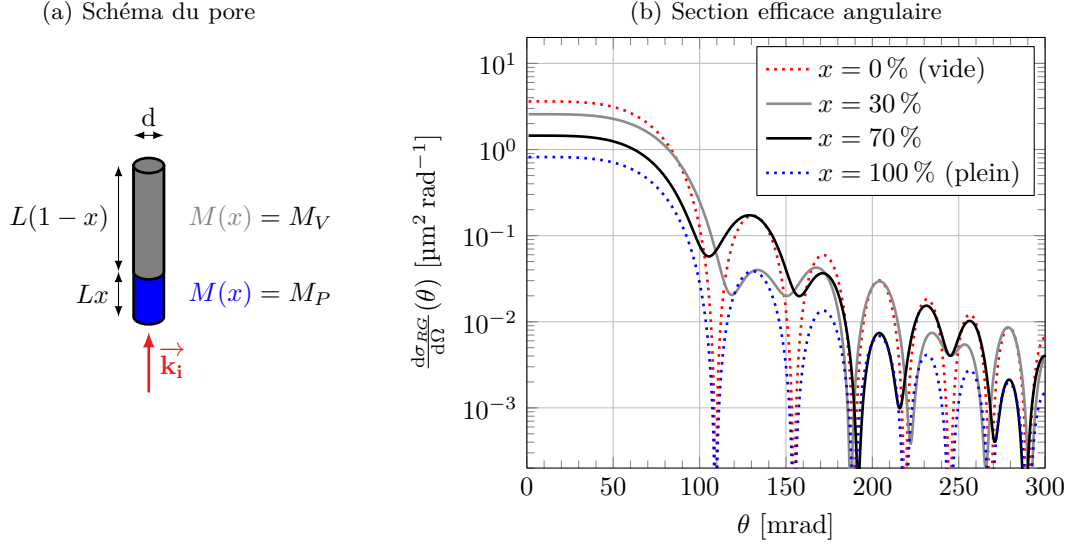


FIGURE A.9 – Section efficace de diffusion angulaire calculée avec (A.21) pour un cylindre ($L = 60 \mu\text{m}$, $d = 40 \text{ nm}$) rempli partiellement d'hexane liquide à hauteur x dans un environnement d'alumine ($n_2 = n_{Al}$).

spinodale dans des pores ouverts faiblement rugueux.

- une condensation ou une évaporation progressive dans les pores, le niveau de liquide est variable de pore à pore (fig. A.8c). Cette situation correspond par exemple à la condensation ou à l'évaporation dans des pores fermés et faiblement rugueux (ou à l'évaporation dans des pores ouverts).

A.4.1 Remplissage homogène

Dans un premier temps, nous considérons une situation homogène telle que représentée sur la figure A.8a, pour laquelle chaque pore est rempli au même niveau de liquide. Dans l'approximation de Rayleigh-Gans, la section efficace individuelle d'un tel pore de longueur L et de diamètre d se calcule comme :

$$\frac{d\sigma_{RG}}{d\Omega}(\theta, x) = \frac{2\pi^5}{3} \left(\frac{n_2 d}{\lambda_0} \right)^4 \left| \int_0^L M^2(x) e^{iq_z z} dz \right|^2 \quad (\text{A.20})$$

où x est la fraction de liquide dans le pore (fig. A.9a), n_2 l'indice de l'environnement et $M(x)$ le contraste (évalué par rapport à n_2 , l'indice effectif de la membrane) qui vaut M_P ou M_V , respectivement évalués pour des cylindres remplis d'hexane ($n_1 = n_{hex}$) ou de vide ($n_1 = 1$), selon que l'on soit au-dessus ou au-dessous de l'interface.

Cette expression généralise l'équation (A.3) au cas d'un objet hétérogène [8]. On obtient ainsi :

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma_{RG}}{d\Omega}(\theta, x) &= \frac{\pi^4}{4} \left(\frac{n_2 d}{\lambda_0} \right)^4 L^2 \left[M_P(M_P - M_V) x^2 \text{sinc}^2 \left(\frac{q_z L}{2} x \right) \right. \\ &+ M_V(M_V - M_P) (1-x)^2 \text{sinc}^2 \left(\frac{q_z L}{2} (1-x) \right) \\ &+ \left. M_V M_P \text{sinc}^2 \left(\frac{q_z L}{2} \right) \right]. \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

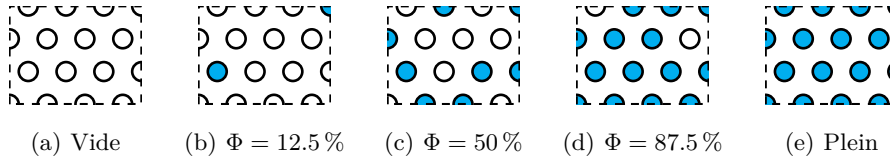


FIGURE A.10 – Désordre lors du remplissage des pores agencés sur un réseau périodique. Si la membrane est vide (a) ou pleine (e), l'ordre à courte distance limite la diffusion de la membrane. Si la membrane est partiellement pleine (b,c,d), le désordre de remplissage brise cet ordre à courte distance.

La dépendance angulaire correspondante est représentée sur la figure A.9 pour différentes valeurs de x . On constate que, pour le pore isolé, la largeur du lobe central est essentiellement contrôlée par la longueur du pore. Par intégration dans toutes les directions de l'espace, on en déduit la section efficace totale

$$\begin{aligned} \sigma_{RG}(x) &= \frac{\pi^4}{2} \frac{d^4 L}{\lambda_0^3} n_2^3 \left[M_P (M_P - M_V) x \int_0^{2\pi n_2 L x / \lambda} \text{sinc}^2(u) du \right. \\ &+ M_V (M_V - M_P) (1-x) \int_0^{2\pi n_2 L (1-x) / \lambda} \text{sinc}^2(u) du \\ &+ \left. M_V M_P \int_0^{2\pi n_2 L / \lambda} \text{sinc}^2(u) du \right]. \end{aligned}$$

Pour des cylindres grands devant la longueur d'onde ($2\pi n_2 L \gg \lambda$), cette expression se simplifie en

$$\begin{aligned} \sigma_{RG}^\infty(x) &= \frac{\pi^5}{4} \frac{d^4 L}{\lambda_0^3} n_2^3 [M_P^2 x + M_V^2 (1-x)] \\ &= x \sigma_{RG,plein}^\infty + (1-x) \sigma_{RG,vide}^\infty \end{aligned} \quad (\text{A.22})$$

où $\sigma_{RG,plein}^\infty$ est la section efficace (A.8) du pore plein ($n_1 = n_{Hex}$) et $\sigma_{RG,vide}^\infty$ du pore vide ($n_1 = 1$).

Ainsi, la section efficace de diffusion d'un pore partiellement rempli est proportionnelle à la fraction de liquide condensé, et varie entre celle du pore vide et du pore plein. Pour une structure donnée du réseau de pores, si tous les pores ont le même niveau de remplissage, la transmission de la membrane sera donc intermédiaire entre celles des états vide et plein. Nos mesures, qui montrent des fortes chutes de la transmission à la condensation et à l'évaporation, excluent donc que le remplissage et la vidange soient homogènes à l'échelle de la membrane.

A.4.2 Remplissage hétérogène

Considérons maintenant le cas d'une distribution hétérogène du liquide de pore à pore. Il est possible de déduire les propriétés optiques de la membrane à partir de la distribution de Φ_i sous la double hypothèse d'un réseau parfait de pores et d'un régime de simple diffusion. Même si la seconde hypothèse n'est pas vérifiée pour les transmissions bien inférieures à l'unité que nous observons, on peut espérer que les conclusions qualitatives de cette approche restent malgré tout valables.

L'hypothèse du régime de simple diffusion permet d'écrire le champ diffusé dans la direction indiquée

par le vecteur de diffusion \mathbf{q} comme

$$E(q) = \sum_i a_i(q_z) e^{iq_{\parallel} r_i} \quad (\text{A.23})$$

où l'indexation i porte sur les N pores du réseau et $a_i(q_z)$ est l'amplitude complexe de diffusion associée au pore i . Si on prend comme état de référence la membrane vide (qui ne diffuse pas dans notre hypothèse de réseau parfait), cette amplitude est proportionnelle à

$$a_i(q_z) \propto (M_P - M_V) \int_0^L f_i(z) e^{iq_z z} dz \quad (\text{A.24})$$

où $f_i(z)$ caractérise le remplissage du pore i ($f_i(z) = 1$ s'il y a du liquide à hauteur z , $f_i(z) = 0$ s'il y du gaz) et M_P et M_V sont le contraste d'indice respectivement évalués pour de l'hexane ou du vide dans la matrice moyenne. Introduisant $\delta_i \equiv a_i - \langle a_i \rangle$, où $\langle a_i \rangle \equiv \sum_i a_i / N$ est la valeur moyenne sur le réseau de pores, le champ est la somme d'une fonction delta de Dirac et de

$$E(q) = \sum_i \delta_i(q_z) e^{iq_{\parallel} r_i} \quad (\text{A.25})$$

Pour une configuration donnée, on a un phénomène de speckle, où l'intensité fluctue rapidement en fonction de l'angle d'observation. Ce phénomène provient des interférences aléatoires entre les champs $a_i(q_z)$, qui donnent des taches de speckle dont l'échelle angulaire est de l'ordre du rapport de la longueur d'onde à la largeur de la zone éclairée sur la membrane. Si on suppose qu'un pixel de détection contient un assez grand nombre de telles taches, on peut moyenner ces interférences, ce qui revient à moyenner le produit $\delta_i \delta_j$ lors du calcul de l'intensité diffusée. Pour un remplissage non corrélé de pore à pore, cette moyenne n'est non nulle uniquement si $i = j$. L'intensité diffusée $I(q_z)$ est alors la somme des intensités diffusées par chaque pore. On a

$$\frac{1}{I_0} \frac{dI(q_z)}{d\Omega} = \sum_i |\delta_i(q_z)|^2 \equiv N \langle |\delta_i(q_z)|^2 \rangle. \quad (\text{A.26})$$

L'intensité diffusée s'obtient donc à partir de $\langle |\delta_i|^2 \rangle = \langle \delta_i \delta_i^* \rangle = \langle a_i a_i^* \rangle - \langle a_i \rangle \langle a_i^* \rangle$. Dans la suite, nous calculons cette moyenne pour les cas respectifs des figures A.8b et A.8c.

Dans le premier cas, le champ diffusé par un pore vide ($f(z) = 0$) est nul et celui diffusé par un pore plein ($f(z) = 1$) est

$$a_i(q_z) \propto (M_P - M_V) \int_0^L e^{iq_z z} dz. \quad (\text{A.27})$$

On peut donc exprimer le champ diffusé par un pore quelconque comme

$$a_i(q_z) \propto \Phi_i(M_P - M_V)L e^{iq_z L/2} \operatorname{sinc}\left(\frac{q_z L}{2}\right). \quad (\text{A.28})$$

avec $\Phi_i = 0$ ou 1 selon que le pore est vide ou plein. $\langle a_i \cdot a_i^* \rangle - \langle a_i \rangle \cdot \langle a_i^* \rangle$ fait intervenir la quantité $\langle \Phi_i^2 \rangle - \langle \Phi_i \rangle^2$. Φ_i valant 0 ou 1, $\Phi_i^2 = \Phi_i$ et $\langle \Phi_i^2 \rangle - \langle \Phi_i \rangle^2$ s'exprime à partir de la fraction moyenne $\Phi \equiv \langle \Phi_i \rangle$ comme $\Phi(1 - \Phi)$. D'après (A.26), l'intensité diffusée par les pores est

$$\frac{1}{I_0} \frac{dI(q_z)}{d\Omega} \propto \Phi(1 - \Phi)(M_P - M_V)^2 L^2 \operatorname{sinc}^2\left(\frac{q_z L}{2}\right). \quad (\text{A.29})$$

Dans le second cas, tous les pores sont statistiquement identiques⁵ et la moyenne est réalisée sur la hauteur de liquide dans le pore entre $z = 0$ et L . On a donc

$$a_i(q_z) \propto \int_0^z e^{iq_z z} dz = (M_P - M_V) \frac{e^{iq_z z} - 1}{iq_z} \quad (\text{A.30})$$

et

$$\langle a_i \rangle = \frac{1}{L} \int_0^L a_i(q_z) dz \propto \frac{1}{iq_z} \left[e^{iq_z L/2} \operatorname{sinc}\left(\frac{q_z L}{2}\right) - 1 \right] \quad (\text{A.31})$$

d'où

$$\langle a_i \rangle \langle a_i^* \rangle \propto \frac{1}{q_z^2} \left[\operatorname{sinc}^2\left(\frac{q_z L}{2}\right) - 2 \operatorname{sinc}(q_z L) + 1 \right].$$

D'autre part

$$a_i a_i^* \propto \frac{4}{q_z^2} \sin^2\left(\frac{q_z z}{2}\right) \quad (\text{A.32})$$

et

$$\langle a_i a_i^* \rangle \propto \frac{2}{q_z^2} [1 - \operatorname{sinc}(q_z L)]$$

d'où

$$\langle a_i \cdot a_i^* \rangle - \langle a_i \rangle \cdot \langle a_i^* \rangle \propto \frac{1}{q_z^2} \left[1 - \operatorname{sinc}^2\left(\frac{q_z L}{2}\right) \right]$$

On trouve finalement, avec le même préfacteur que pour l'équation (A.29)

$$\frac{1}{I_0} \frac{dI(q_z)}{d\Omega} \propto \frac{(M_P - M_V)^2}{q_z^2} \left[1 - \operatorname{sinc}^2\left(\frac{q_z L}{2}\right) \right] \quad (\text{A.33})$$

On en déduit la section efficace de diffusion totale par intégration sur toutes les directions de l'espace. $\sin(\theta)d\theta$ étant proportionnel⁶ à dq_z , pour $u \equiv q_z L/2$, la section efficace totale fait intervenir l'intégrale de zéro à l'infini de " $\operatorname{sinc}^2(u)$ " dans le premier cas (eq. A.29), et celle de " $(1 - \operatorname{sinc}^2(u))/u^2$ " dans le second

5. $\langle f_i(z) \rangle$ est uniformément distribué entre 0 et L , d'où $\Phi = 50\%$.

6. On rappelle que $q_z = \frac{2\pi n_2}{\lambda} (1 - \cos \theta)$ (cf. fig. A.2).

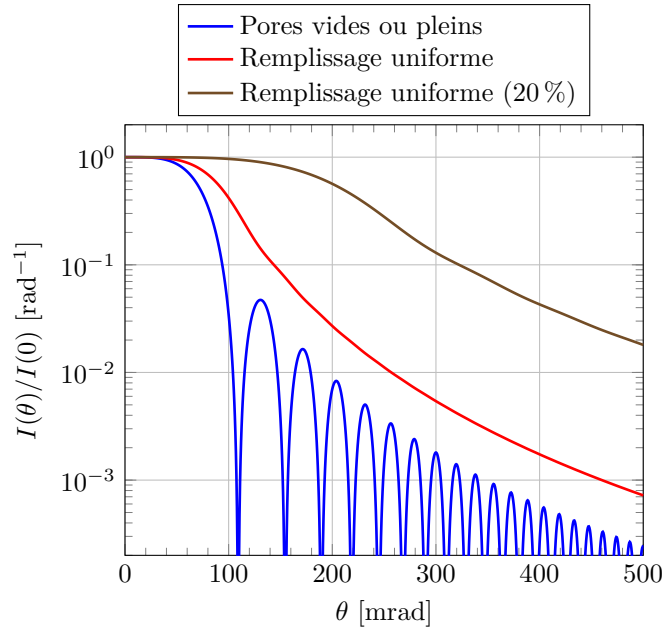


FIGURE A.11 – Profil angulaire de l'intensité diffusée selon la distribution du liquide dans les pores pour $\Phi = 0.5$. Les pores sont cylindriques ($L = 60 \mu\text{m}$, $d = 40 \text{ nm}$), ils sont rempli partiellement d'hexane liquide dans un environnement d'alumine ($n_2 = n_{Al}$). (•, A.29) : pores vides ou pleins. (•, A.33) : distribution uniforme du remplissage sur la longueur des pores. (•, A.36) : distribution uniforme du remplissage sur 20 % de la longueur des pores.

cas (eq. A.33), qui valent respectivement $\pi/2$ et $\pi/3$. En rétablissant les préfacteurs, l'intensité totale diffusée dans le premier cas est alors

$$I_{tot} = \beta_0 (M_P - M_V)^2 L \Phi (1 - \Phi) \quad (\text{A.34})$$

et, dans le second cas,

$$I_{tot} = \frac{\beta_0}{6} (M_P - M_V)^2 L \quad (\text{A.35})$$

où le coefficient β_0 est donné par (A.9). Contrairement à (A.14), qui fait intervenir M_P^2 ou M_V^2 , (A.34) et (A.35) font intervenir le carré de la différence des contrastes, $(M_P - M_V)^2$. Cette différence tient au fait que, dans le premier cas, on considère la diffusion par une distribution aléatoire et diluée de pores pleins (ou vides) dans une matrice moyenne, alors que, dans le second, on s'intéresse à l'écart à un réseau ordonné de pores vides.

Pour $\Phi = 50\%$ dans (A.34), tel que la fraction moyenne soit la même dans les deux cas, l'intensité diffusée dans le premier cas est $3/2$ fois plus élevée que celle dans le second cas. La figure A.11 compare la dépendance angulaire pour les deux situations. Comme attendu, la moyenne sur la hauteur de liquide supprime les oscillations et élargit le pic, mais la diffusion reste marquée vers l'avant, puisque la hauteur de liquide est uniformément distribuée sur toute la longueur du pore. Le même calcul permet d'évaluer la diffusion lorsque la hauteur de liquide est uniformément répartie autour d'une moyenne L_0 , sur une

largeur δL (i.e. entre $L_0 - \delta L/2$ et $L_0 + \delta L/2$). Il suffit de remplacer L par δL dans les équations (A.33) et (A.35). On trouve alors :

$$\frac{1}{I_0} \frac{dI(q_z)}{d\Omega} \propto \frac{(M_P - M_V)^2}{q_z^2} \left[1 - \text{sinc}^2 \left(\frac{q_z \delta L}{2} \right) \right] \quad (\text{A.36})$$

et

$$I_{tot} = \frac{\beta_0}{6} (M_P - M_V)^2 \delta L \quad (\text{A.37})$$

La figure A.11 montre ainsi que la dépendance angulaire attendue dans le cas où δL vaut 20% de l'épaisseur de la membrane. Celle-ci est nettement plus plate que lorsque la hauteur de liquide varie sur toute la longueur du pore. L'intensité totale diffusée est également plus faible, dans le rapport de δL à l'épaisseur de la membrane, et ceci indépendamment du niveau moyen de remplissage (i.e. de L_0). Des mesures optiques permettent donc en principe de distinguer, pour des pores qui se remplissent et se vident continûment, un mécanisme relativement uniforme d'un mécanisme très distribué.

Ces différents cas se généralisent pour n'importe quelle distribution du remplissage des pores. Les pores sont remplis jusqu'à une altitude moyenne \bar{z} , avec une fluctuation δz caractérisée par son moment d'ordre 2, $\langle (\delta z)^2 \rangle$. Pour des petits angles tels que $q_z \sqrt{\langle (\delta z)^2 \rangle} \ll 1$, l'équation (A.31) devient

$$\langle a_i \rangle \propto \frac{1}{i q_z} \left[e^{i q_z \bar{z}} \left(1 - \frac{q_z^2 \langle (\delta z)^2 \rangle}{2} \right) - 1 \right] \quad (\text{A.38})$$

tandis que l'équation (A.32) devient

$$a_i a_i^* \propto \frac{4}{q_z^2} \sin^2 \left(\frac{q_z \bar{z}}{2} \right) + \cos(q_z \bar{z}) \langle (\delta z)^2 \rangle \quad (\text{A.39})$$

On obtient alors au premier ordre en $q_z^2 \langle (\delta z)^2 \rangle$

$$\frac{1}{I_0} \frac{dI(q_z)}{d\Omega} \propto (M_P - M_V)^2 \langle (\delta z)^2 \rangle \quad (\text{A.40})$$

Si δz est réparti uniformément entre $-\delta L/2$ et $\delta L/2$, $\langle (\delta z)^2 \rangle$ vaut $(\delta L)^2/12$, et l'équation (A.40) coïncide bien avec la limite de l'équation (A.36) pour $q_z \delta L \ll 1$.

Dans l'approximation $q_z^2 \langle (\delta z)^2 \rangle \ll 1$, l'intensité diffusée ne dépend pas de q_z . Pour des angles supérieurs, l'intensité diffusée chute rapidement si bien qu'en intégrant sur q_z , on multiplie $I(q_z)$ par un facteur $1/\sqrt{\langle (\delta z)^2 \rangle}$, d'où une dépendance en $\sqrt{\langle (\delta z)^2 \rangle}$ de l'intensité totale. On a donc

$$I_{tot} \sim \frac{\beta_0}{\sqrt{3}} (M_P - M_V)^2 \langle (\delta z)^2 \rangle \quad (\text{A.41})$$

où le préfacteur est choisi pour que l'équation (A.41) se réduise à l'équation exacte (A.37) dans la limite

d'une répartition uniforme de δz entre $-\delta L/2$ et $\delta L/2$. Ce préfacteur est cependant sensible à la loi de distribution de z . Pour évaluer cette sensibilité, on peut reprendre les calculs pour une distribution gaussienne $p(z) \propto \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{z-\bar{z}}{\sigma_\Phi}\right)^2\right)$ plutôt qu'uniforme. Dans ce cas,

$$\langle a_i \rangle \langle a_i^* \rangle \propto \frac{1}{q_z^2} \left[e^{-q_z^2 \sigma_\Phi^2} - 2 \cos(q_z \bar{z}) e^{-q_z^2 \sigma_\Phi^2 / 2} + 1 \right] \quad (\text{A.42})$$

et

$$\langle a_i a_i^* \rangle \propto \frac{2}{q_z^2} \left(1 - \cos(q_z \bar{z}) e^{-q_z^2 \sigma_\Phi^2 / 2} \right). \quad (\text{A.43})$$

On obtient alors

$$\frac{1}{I_0} \frac{dI(q_z)}{d\Omega} \propto (M_P - M_V)^2 \frac{1 - e^{-q_z^2 \sigma_\Phi^2}}{q_z^2}. \quad (\text{A.44})$$

L'intégrale de q_z de zéro à l'infini du terme angulaire valant $\sqrt{\pi}$, on trouve finalement

$$I_{tot} \sim \frac{\beta_0}{\sqrt{\pi}} (M_P - M_V)^2 \sigma_\Phi \quad (\text{A.45})$$

qui est très proche de l'équation (A.41). Par ailleurs, comme discuté plus haut, l'équation (A.41) appliquée au cas extrême de pores pleins ou vides donne une intensité 2/3 de l'intensité exacte obtenue selon l'équation (A.34).

Annexe B

Comparaison des isothermes mesurées dans des pores droits

La figure B.1 complète l'analyse, présentée au § 7.2.1, de la condensation et l'évaporation dans le pore fermé en haut. Elle présente une comparaison entre les trois isothermes mesurées dans des membranes issues du wafer **294** (fig. B.1a et B.1c), ayant respectivement des pores fermés en bas (●, fig. 7.6a), des pores mal ouverts en bas (●, fig. 7.10a) et des pores mal ouverts en bas et fermés en haut (●, fig. 7.12a), et les simulations numériques correspondantes (fig. B.1b et B.1d) des figures 7.7a, 7.11a et 7.13a. À l'exception du décalage en pression, on observe un accord remarquable entre les mesures et les simulations. Dans les deux cas, la condensation dans le pore fermé en haut se déroule à une pression intermédiaire entre celle de condensation dans le pore ouvert et dans le pore fermé en bas. En particulier, la condensation se termine à la même pression que dans le pore fermé en bas.

Les simulations montrent que la condensation dans le pore mal ouvert débute en même temps que dans le pore fermé en haut, indiquant qu'une fraction d'entre eux sont suffisamment mal ouverts en bas pour débiter leur remplissage à la spinodale en bas. Par contre, si le segment du bas est suffisamment large, les pores se rempliront à l'équilibre depuis le haut en une étape. Ceci explique que la condensation se termine plus tôt dans les pores fermés en haut que dans les pores ouverts, dans les simulations et dans les mesures. Néanmoins, les mesures montrent que la condensation dans les pores fermés en haut débute plus tard, les deux branches se croisent à $\sim 94\%P_{sat}$. Cela pourrait être lié à un gradient de l'ouverture du bas des pores à l'échelle du wafer **294**. En effet, si la membrane **294d** (●) a des pores mieux ouverts que la membrane **294a** (●), alors le début de la condensation, déclenché par la spinodale en bas des pores, aura lieu à une pression plus élevée. Cette situation est illustrée par simulation sur la figure B.1b, l'isotherme (⋯) correspond à un pore bien ouvert en bas et fermé en haut. La branche de condensation croise bien, à $92\%P_{sat}$, celle correspondant au pore mal ouvert en bas (—).

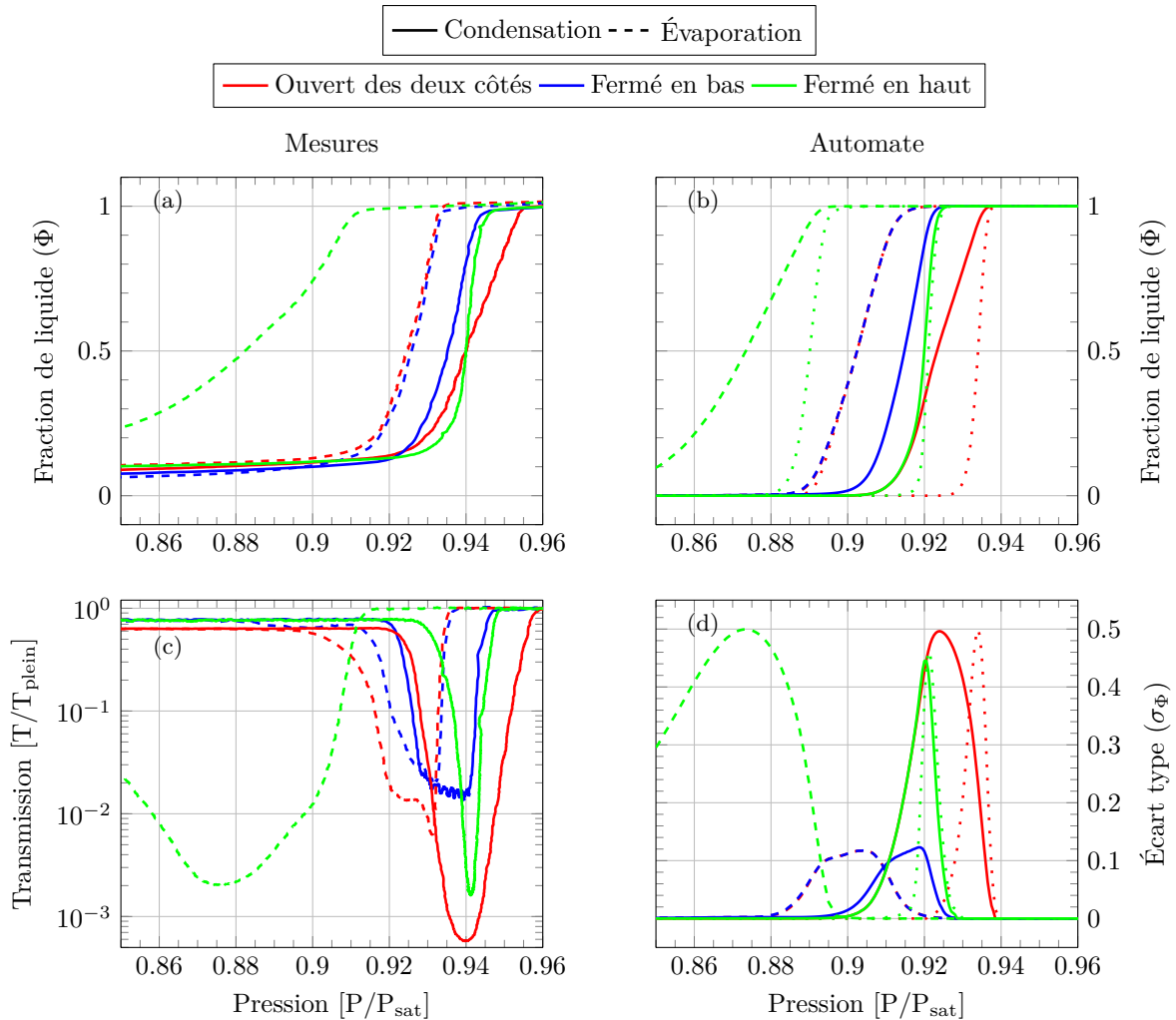


FIGURE B.1 – Mise en évidence de l’influence de la géométrie des pores sur la forme des isothermes par comparaison entre les trois isothermes mesurées dans les membranes issues du wafer **294** (a,c) et les simulations numériques correspondantes (b,d). (●) correspond aux pores fermés en bas (membrane **294b**, isotherme 7.6 et simulation 7.7), (●) aux pores mal ouverts en bas (membrane **294a**, isotherme 7.10 et simulation 7.11) et (●) aux pores mal ouverts en bas et fermés en haut par dépôt d’ITO (membrane **294d**, isotherme 7.12 et simulation 7.13). (⋯) et (⋯) correspondent aux isothermes si le pore est bien ouvert en bas, respectivement pour le pore ouvert (fig. 7.5) et le pore fermé en haut. (a) : Isothermes volumétriques mesurées, exprimées en fraction de liquide. (b) : Isothermes numériques calculées, exprimées en fraction de liquide. (c) : Chutes de la transmission mesurées lors du remplissage et de la vidanges des pores pendant les isothermes. (d) : Écart types sur la fraction de liquide condensée (eq. 7.4), calculés lors des isothermes numériques.

Résumé

Ce manuscrit présente une étude des mécanismes de condensation et d'évaporation dans des membranes d'alumine poreuse. Ce matériau poreux possède des pores quasi-cylindriques de taille nanométrique faiblement distribués en diamètres qui, contrairement à beaucoup d'autres milieux poreux, ne sont pas interconnectés. L'alumine poreuse est donc un milieu idéal pour sonder l'influence du confinement sur la condensation et l'évaporation à l'échelle du pore unique.

La première partie discute mes résultats dans des membranes disposant de pores droits ouverts aux deux extrémités ou fermés d'un côté. Des mesures d'isothermes de sorption à l'hexane couplées à une étude originale du comportement optique des membranes pour sonder la répartition du liquide dans les pores, indiquent que ces derniers ne sont pas parfaitement cylindriques, mais ont une forme conique et possèdent des rugosités marquées. En tenant compte de ces imperfections grâce à des simulations par automate cellulaire, j'ai pu reproduire numériquement les isothermes mesurées. Cet accord montre que la théorie de Saam & Cole décrit bien la condensation et l'évaporation dans un pore unique.

La seconde partie met en évidence l'évaporation par cavitation dans les membranes d'alumine poreuse. Un protocole de synthèse spécifique m'a permis d'obtenir des membranes avec des pores en forme d'encrier. Dans ces dernières, j'ai systématiquement observé, optiquement et volumétriquement, une vidange brutale des pores à $\sim 33\%P_{sat}$. Celle-ci correspond à la cavitation homogène de l'hexane dans les cavités des encriers, c'est-à-dire à la nucléation thermiquement activée d'une bulle de gaz sphérique dans le liquide sous tension. Il s'agit de la première observation directe d'un tel mécanisme d'évaporation dans des membranes poreuses.

Mots-clefs : Condensation et évaporation, Confinement, Milieu poreux, Membranes d'alumine poreuse, Mesures d'isothermes, Automate cellulaire, Diffusion de la lumière, Cavitation

Abstract

This manuscript presents a study of condensation and evaporation mechanisms in porous alumina membranes. This porous material has almost cylindrical pores of nanometric diameter with a narrow pore size distribution. Unlike many other porous media, their pores are not interconnected. Porous alumina is therefore an ideal material to probe the effects of confinement on condensation and evaporation in a single pore.

The first part discusses my results obtained on membranes with straight pores open at both extremities or closed at one side. Sorption isotherms using hexane coupled to an original study of the membranes optical behaviour allow us to probe the liquid distribution within the pores. The results show that our pores are not perfectly cylindrical but funnel shaped and present roughness. I numerically reproduced the measured isotherms with a cellular automaton, which takes into account the pores defects. This agreement implies that condensation and evaporation in a single pore are properly described by Saam & Cole theory.

The second part evidences evaporation by cavitation in porous alumina membranes. A specific synthesis protocol is used to produce membranes with ink-bottle shaped pores. These membranes undergo a systematic and sudden emptying at $\sim 33\%P_{sat}$, as measured by the optic and volumetric signals. This is the signature of the homogeneous cavitation of the liquid contained inside the ink-bottles, i.e. the nucleation of a spherical gas bubble in a liquid under tension. This is the first direct observation of such an evaporation process in porous membranes.

Keywords : Condensation and evaporation, Confinement, Porous medium, Porous alumina membranes, Isotherm measurements, Cellular automaton, Light diffusion, Cavitation