



HAL
open science

Mesure de tension de surface de particules microniques et submicroniques : application à la formation des nuages

Clément Chatre

► To cite this version:

Clément Chatre. Mesure de tension de surface de particules microniques et submicroniques : application à la formation des nuages. Génie chimique. Université de Lyon, 2021. Français. NNT : 2021LYSE1272 . tel-03702765

HAL Id: tel-03702765

<https://theses.hal.science/tel-03702765>

Submitted on 23 Jun 2022

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.



N°d'ordre NNT :
2021LYSE1272

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale de Chimie de l'Université Lyon 1
ED 206

Spécialité de doctorat :
Discipline : CHIMIE

Soutenue publiquement le 14/12/2021, par :
Clément CHATRE

Mesure de tension de surface de particules microniques et submicroniques : application à la formation des nuages

Devant le jury composé de :

Prof. Catherine Journet Gautier	LMI, UCBL1, France	Présidente
Dr. Renaud Podor (HDR)	ICSM/L2ME, CEA, France	Rapporteur
Dr. Jean Baptiste Salmon	LOF, Solvay-Université de Bordeaux, France	Rapporteur
Pr. Anne Monod	LCE, CNRS, France	Examinatrice
Dr. Barbara Nozière (DR)	KTH, Division of Applied Physical Chemistry, Suède	Directrice de Thèse
Dr. Eric Ehret (MC)	IRCELYON, UCBL1, France	Co-encadrant de Thèse

Université Claude Bernard – LYON 1

Président de l'Université	M. Frédéric FLEURY
Président du Conseil Académique	M. Hamda BEN HADID
Vice-Président du Conseil d'Administration	M. Didier REVEL
Vice-Président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire	M. Philippe CHEVALLIER
Vice-Président de la Commission de Recherche	M. Petru MIRONESCU
Directeur Général des Services	M. Pierre ROLLAND

COMPOSANTES SANTE

Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directrice : Mme Anne-Marie SCHOTT
Faculté d'Odontologie	Doyenne : Mme Dominique SEUX
Faculté de Médecine et Maïeutique Lyon Sud - Charles Mérieux	Doyenne : Mme Carole BURILLON
Faculté de Médecine Lyon-Est	Doyen : M. Gilles RODE
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation (ISTR)	Directeur : M. Xavier PERROT
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques (ISBP)	Directrice : Mme Christine VINCIGUERRA

COMPOSANTES & DEPARTEMENTS DE SCIENCES & TECHNOLOGIE

Département Génie Electrique et des Procédés (GEP)	Directrice : Mme Rosaria FERRIGNO
Département Informatique	Directeur : M. Behzad SHARIAT
Département Mécanique	Directeur M. Marc BUFFAT
Ecole Supérieure de Chimie, Physique, Electronique (CPE Lyon)	Directeur : Gérard PIGNAULT
Institut de Science Financière et d'Assurances (ISFA)	Directeur : M. Nicolas LEBOISNE
Institut National du Professorat et de l'Education	Administrateur Provisoire : M. Pierre CHAREYRON
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. Christophe VITON
Observatoire de Lyon	Directrice : Mme Isabelle DANIEL
Polytechnique Lyon	Directeur : Emmanuel PERRIN
UFR Biosciences	Administratrice provisoire : Mme Kathrin GIESELER
UFR des Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives (STAPS)	Directeur : M. Yannick VANPOULLE
UFR Faculté des Sciences	Directeur : M. Bruno ANDRIOLETTI

Résumé

Les nuages jouent un rôle essentiel sur Terre, sur la répartition de l'eau douce vers les continents, les précipitations, et le forçage radiatif du Climat. La formation des nuages soulève encore de nombreuses questions, tant à l'échelle microscopique que macroscopique. En 1936, Köhler démontrait qu'à l'échelle microscopique les gouttes de nuage ne peuvent se former que par condensation d'eau sur des particules d'aérosol préexistantes (noyaux de nucléation). Bien que le formalisme qu'il propose pour décrire la formation des gouttes de nuage ait été unanimement adopté dans tous les modèles de nuage, un des paramètres clés reste hors d'atteinte des mesures expérimentales depuis plusieurs décennies : la tension de surface. L'importance de ce paramètre est donc restée ignorée dans les modèles et sa valeur a été supposée égale à celle de l'eau pure $72,8 \text{ mJ/m}^2$. Avec cette hypothèse, les nombreux efforts pour réconcilier la théorie de Köhler avec des observations atmosphériques et prédire la formation des nuages sont restés jusqu'à ce jour sans succès. L'objectif de ces travaux de thèse est d'explorer plusieurs approches expérimentales basées sur la Microscopie Electronique à Balayage Environnemental (ESEM ou MEBE), afin de déterminer la tension de surface de particules individuelles microniques et sub-microniques et pouvant s'appliquer aux aérosols atmosphériques. Une première approche a consisté à mesurer l'angle de contact des gouttes d'eau formées sur des particules microniques, à une humidité relative entre 0 et 100 % dans la chambre de l'ESEM. Malgré des tests encourageants sur des composés organiques de référence, les résultats sur les gouttes aqueuses ont été inconcluants. Le rôle de la nature hydrophile ou hydrophobe de la surface support des particules sur la dynamique de l'angle de contact et sur les résultats obtenus est discuté. La seconde approche a été le développement d'un outil (nanotensiomètre) avec lequel la tension de surface de particules hydratées (500 nm à une centaine de μm de diamètre) a été mesurée à l'aide de levier piézo-électrique dans l'ESEM. Différentes sondes nanométriques ont été synthétisées à partir de nanofils de compositions chimiques différentes et de diamètres entre 80 et 300 nm. La combinaison de l'ESEM et du nanotensiomètre permet une approche rapide et précise des objets microniques, permettant une mesure rapide de plusieurs objets sur une même surface. Ce nouvel instrument a été validé par des mesures sur des liquides de références. La mesure de tension de surface de particules individuelles d'aérosols atmosphériques a pu être réalisée pour la première fois à l'aide du nanotensiomètre.

Abstract

Clouds play an important role in the Earth system by controlling the distribution of sweet water to the continents, rain fall, and the radiative forcing on Climate. Cloud formation processes remain ill-understood both at the microscopic and the macroscopic scale. In 1936 Köhler demonstrated that, at the microscopic scale, cloud droplets only form by the condensation of water onto pre-existing aerosol particles (condensation nuclei). Although his theory has been unanimously adopted in all cloud models, one of the key parameters has remained beyond the reach of experimental measurements for decades: surface tension. This parameter has thus been ignored in models and its value assumed to be that of pure water, $72,8 \text{ mJ.m}^{-2}$. With this assumption, the numerous efforts to reconcile Köhler theory and atmospheric observations and predict cloud formation have failed until now. The objective of this PhD work is to explore different experimental approaches using Environmental Scanning Electron Microscopy (ESEM) to determine the surface tension of individual micron- and sub-micron particles, and which could be applied to atmospheric aerosols. The first approach consisted in measuring the contact angle of water droplets formed on micron-size particles, at relative humidity from 0 to 100% inside ESEM. In spite of the good results obtained with reference organic compounds, those obtained with aqueous droplets were inconclusive. The role of the hydrophilic or hydrophobic nature of the support surface on the dynamic contact angle and on the results is discussed. A second approach was to develop a tool (nanotensiometer), with which the surface tension of hydrated particles (500 nm up to 100s of μm of diameter) was measured with a piezo-electric lever in ESEM. Various nanometric probes were produced from metallic nanowires of various composition and a diameter between 80 nm and 300 nm. Combining ESEM and nanotensiometer allowed for a fast and precise study of the particles (or "objects") of interest, and made possible the measurement of different objects on the same surface. The new instrument has been validated by performing measures on reference liquids. The surface tension of individual micrometer atmospheric particles have been measured for the first time thanks to this technic.

Table des matières

1.	Introduction : contexte et objectifs des travaux de thèse.....	1
2.	Chapitre I – Microphysique et formation des nuages.....	4
2.1.	Nuages : propriétés et importance dans le système Terre.....	4
2.1.1.	Les nuages liquides.....	4
2.1.2.	Nuages et Climat.....	5
2.1.3.	Nuages et eau douce.....	7
2.2.	Aérosols : noyaux de condensation des nuages.....	8
2.2.1.	Théorie de Köhler.....	9
2.2.1.	Déliquescence et Efflorescence.....	13
2.2.2.	Mesures expérimentales des CCN.....	15
2.2.3.	Etude de la croissance de gouttes d’eau par microscopie électronique.....	17
2.3.	Tension de surface : un paramètre clé dans la formation des gouttes de nuage.....	19
2.3.1.	Rappels théoriques sur la tension de surface.....	19
2.3.2.	Tension de surface et tensioactifs.....	20
2.3.3.	Techniques de mesure de tension de surface d’objets macroscopiques.....	22
2.3.4.	Application à la tension de surface moyennisée d’une population d’aérosols.....	24
2.3.5.	Mesures de tension de surface sur des objets microscopiques.....	25
2.3.6.	Enjeux des mesures de tension de surface de particules atmosphériques.....	26
3.	Chapitre II - Préparation d’échantillons et analyses chimiques.....	28
3.1.	Préparation des supports.....	28
3.2.	Collecte des particules atmosphériques.....	30
3.3.	Génération de particules synthétiques.....	32
3.3.1.	Dépôt par nébulisation.....	32
3.3.1.	Dépôts par micro-injection.....	33
3.4.	Analyses EDX des aérosols.....	34
3.5.	Analyses ESEM de particules microniques.....	35

3.5.1.	Présentation de l'ESEM	35
3.5.2.	Principe des expériences dans l'ESEM.....	36
3.5.3.	Contrôle de l'humidité relative	37
3.5.4.	Protocole d'imagerie de particules	38
3.5.5.	Calcul du volume d'une particule sphérique dans l'ESEM.....	40
4.	Chapitre III – Caractérisation des surfaces et particules produites et collectées	43
4.1.	Hydrophobicité des surfaces	43
4.2.	Caractérisation des particules produites par nébulisation	44
4.3.	Caractérisation des particules produites par dépôt localisé	47
4.4.	Caractérisation des particules atmosphériques	49
4.5.	Caractérisation des particules par EDX.....	50
4.5.1.	Particules synthétiques.....	50
4.5.2.	Particules atmosphériques.....	55
5.	Chapitre IV - Condensation d'eau sur des particules : étude des paramètres d'influence	57
5.1.	Angle de contact et tension de surface	57
5.2.	Détermination de la tension de surface : méthode de Zisman.....	58
5.3.	Calibration de l'humidité relative dans la chambre de l'ESEM.....	61
5.4.	Evolution de l'angle de contact avec l'humidité relative	63
5.4.1.	Evolution de l'angle de contact de particules sur surface hydrophobe	64
5.4.2.	Evolution de l'angle de contact de particules sur surfaces hydrophiles.....	68
5.5.	Particules atmosphériques	71
5.6.	L'ESEM un outil pour la théorie de Köhler ?.....	74
6.	Chapitre V - Développement d'un nouvel outil : le nanotensiomètre sous ESEM	75
6.1.	Objectif et contraintes expérimentales.....	75
6.2.	Le module de déplacement.....	76
6.3.	Le capteur de force.....	77
6.4.	Interfaçage, pilotage et exploitations des données.....	79

6.5.	Intégration matérielle dans l'ESEM.....	79
6.6.	Synthèse des sondes.....	81
6.6.1.	Sondes submicroniques par gravure FIB	81
6.6.2.	Synthèse de nanofils d'alliage métallique	84
6.6.3.	Sondes submicroniques par greffage de nanofils	91
6.6.4.	Greffage par soudure FIB	92
6.6.5.	Collage de nanofils par microscopie optique.....	93
6.7.	Manipulation du nanotensiomètre sous conditions ESEM.....	98
6.8.	Calibration du nanotensiomètre	102
6.8.1.	Calibration par levier de référence.....	102
6.8.2.	Mesure sous conditions atmosphériques.....	105
6.8.3.	Mesure de tension de surface de liquides de références sous conditions ESEM.	107
6.9.	Etudes sur des aérosols et présentation des résultats.....	109
6.9.1.	Aérosols synthétiques	109
6.9.2.	Aérosols naturels.....	112
7.	Conclusions et perspectives.....	114

1. Introduction : contexte et objectifs des travaux de thèse

La formation des nuages dans l'atmosphère terrestre reste à ce jour un sujet complexe qui présente de nombreuses inconnues. Les modèles actuels se heurtent à la complexité d'intégrer les différentes échelles que font intervenir les nuages, ces derniers pouvant atteindre plusieurs kilomètres mais étant constitués de gouttes d'eau ou de cristaux de glace de quelques micromètres. La formation des gouttes d'eau liquides a été décrite pour la première fois par Köhler en 1936. Dans ce modèle, une goutte d'eau a besoin d'un centre de nucléation pour se former. Trois paramètres clefs régissent sa croissance : un paramètre physique, le diamètre initial du centre de nucléation, et deux paramètres liés à la composition chimique de celui-ci: l'activité de l'eau dans la particule et la tension de surface. Cette théorie fait consensus dans la communauté scientifique et a permis de développer des modèles semi-empiriques de formation des nuages. Néanmoins ces modèles présentent des divergences systématiques avec les mesures expérimentales en termes de nombre de noyaux de nucléation, dont l'origine n'a pas encore été identifiée.

Si le diamètre de la particule et l'activité de l'eau dans la goutte sont des paramètres accessibles, soit par des mesures, soit par des modèles, la tension de surface de particules atmosphériques est encore difficile à atteindre expérimentalement aujourd'hui. Pour remédier à ce manque d'information, tous les modèles de nuage fixent cette grandeur à la valeur de l'eau pure $72,8 \text{ mJ.m}^{-2}$, négligeant donc des effets possibles de surface, importants pour la croissance des gouttes. Ce n'est qu'au début des années 2000 que des études ont mis en évidence la présence de composés abaissant la tension de surface dans les nuages ou brouillards (composés dits tensioactifs ou surfactants) et favorisant la formation des gouttes d'eau. Dans les années 2010 des efforts ont été faits pour extraire spécifiquement les composés tensioactifs des aérosols atmosphériques, principalement les composés amphiphiles, et les quantifier. Ils ont conduit à démontrer à la fois l'abondance de ces composés dans les aérosols atmosphériques et leur capacité à diminuer drastiquement la tension de surface de ces particules, donc à favoriser la formation des gouttes de nuage. Ces travaux ont donc montré que l'hypothèse faite dans les modèles de nuage d'une tension de surface égale à celle de l'eau pure était fautive, et souligné l'importance de la composition chimie de la particule dans la condensation d'eau. Cependant ces analyses sont moyennées sur les populations d'aérosols, et ne permettent pas de déterminer si ces espèces tensioactives sont présentes dans toutes les particules de la population ni leur concentration dans différentes particules. Pour avoir accès à ces informations il est nécessaire de

mesurer la tension de surface particules individuelles. Durant les 5 dernières années des équipes internationales ont réussi à développer de nouvelles méthodes pour mesurer la tension de surface d'objets microniques ou sub-microniques individuels, notamment par AFM et par « Optical Tweezer ». Ces méthodes présentent toutefois quelques limites : les méthodes d'« Optical Tweezer » ne permettent pas d'étudier des particules plus petites que la dizaine de micron ni de travailler avec des aérosols atmosphériques ; les méthodes par AFM sont relativement lentes car, en l'absence de système de visualisation, il est nécessaire de balayer la surface à l'aide de la sonde pour localiser les objets d'intérêt et d'en mesurer leur tension de surface. A ce jour ces techniques ont seulement été appliquées à des particules synthétisées et non des particules atmosphériques.

L'objectif de ces travaux est de développer de nouvelles approches expérimentales permettant la mesure de la tension de surface d'aérosols atmosphériques individuels, en se basant sur les travaux récents en AFM mais en ajoutant un système de visualisation, permettant de localiser rapidement les particules d'intérêt et de les étudier. Pour cela nous avons choisi d'utiliser un ESEM (Environmental Scanning Electronic Microscope) qui permet à la fois d'observer directement des objets submicroniques et d'imposer une humidité relative importante et contrôlée.

Le Chapitre I de cette thèse présente une synthèse bibliographique et quelques rappels théoriques sur des sujets abordés dans nos travaux : nuages et leurs rôles sur l'écosystème Terrestre, théorie de Köhler, tensioactifs, techniques expérimentales pour la mesure de tension de surface, applications de l'ESEM à l'observation de gouttes d'eau...

Le Chapitre II présente ensuite les approches mises en œuvre dans nos travaux pour générer des particules synthétiques, les déposer sur des supports, échantillonner des aérosols atmosphériques, traiter les surfaces support pour moduler leur caractère hydrophile ou hydrophobe, et déterminer les conditions d'imagerie optimales pour nos études dans l'ESEM. Nous verrons notamment que notre choix c'est centré sur des supports en wafers de silicium comme surfaces support et la formation de particules synthétiques composées principalement de sulfate d'ammonium, sel très abondant et commun dans les aérosols atmosphériques, et/ou de tensioactifs (Sodium Dodecyl Sulfate, ou SDS, et Triton X-114).

Le Chapitre III présente une caractérisation du caractère hydrophobe des surfaces produites et une étude de distribution en taille et de la composition des particules produites par Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX).

Le Chapitre IV présente la première approche explorée dans nos travaux pour déterminer la tension de surface de particules microniques : mesurer leur angle de contact avec leur surface support. Dans un premier temps, les surfaces support (wafers de silicium traitées) ont été

caractérisées, notamment en terme d'énergie surfacique par la méthode de Zismann. Cette approche, consistant à mesurer l'angle de contact de liquide de référence sur les surfaces supports dans les conditions de l'ESEM a conduit à une courbe de calibration, permettant d'associer l'angle de contact à la tension de surface pour des gouttes de n'importe quelle composition mais posées sur ces mêmes surfaces support. Dans un deuxième temps, des essais de condensation ont été réalisés sur des particules synthétiques faites de différents sels inorganiques. En observant leur changement de forme à mesure de leur prise d'eau leurs points de déliquescence et d'efflorescence ont pu être estimés, ce qui a permis de valider l'humidité relative dans la chambre de l'ESEM à quelques % près. Dans un troisième temps, l'évolution de l'angle de contact en fonction de l'humidité relative de différents types de particules synthétiques, représentatives des aérosols atmosphériques, a été mesurée. Malheureusement, dans tous les cas l'évolution observée n'était pas homogène et dépendait fortement du caractère hydrophobe ou hydrophile de la surface, rendant alors la mesure de tension de surface non pertinente.

Le Chapitre V décrit la deuxième approche explorée pour mesurer la tension de surface de particules sur les surfaces support : le développement d'un outil combinant l'ESEM pour la visualisation des objets et un levier piézorésistif permettant une mesure de tension de surface basée sur la méthode des plaques de Wilhelmy. L'outil développé est constitué d'un système de déplacement submicronique permettant d'atteindre les objets d'intérêts. Le principe est de plonger une sonde de dimension définie dans un liquide est de mesurer la force nécessaire pour retirer l'objet du liquide, la force mesurée est alors proportionnelle à la tension de surface du liquide. Ici la sonde trempée doit être adaptée à la taille des objets que l'on souhaite mesurer, c'est pourquoi des nanofils de différentes natures ont été utilisés. Nous présentons dans le Chapitre V les différentes techniques explorées pour greffer ces nanofils sur les leviers piézorésistifs du système. Le greffage par collage à l'aide de microscope optique est celui qui a été retenu pour le reste de l'étude. L'étape suivante a été de choisir le matériau du nanofil pour réaliser ces mesures. De nombreux matériaux ont été testés. Certains se sont avérés trop hydrophobes pour pouvoir percer les gouttes, d'autres étaient trop mous, et certains se sont décomposés au contact du liquide. Nous avons finalement choisi pour notre étude des nanofils d'Ag₂Ga car ils ne présentent pas les problèmes cités précédemment. Ceux-ci ont été synthétisés à partir de Gallium et de fil d'Argent par formation d'un eutectique dans un MEB et à l'aide d'une platine piézoélectrique. Les mesures de tension de surface effectuées par cette technique dans notre étude ont donc été réalisées à l'aide de ces nanofils. Après des tests sur des particules synthétiques, validant la mesure de tension de surface, la tension de surface de particules atmosphériques microniques a pu être mesurée pour la première fois.

Le Chapitre 7 présente une conclusion générale sur nos travaux.

2. Chapitre I – Microphysique et formation des nuages

2.1. Nuages : propriétés et importance dans le système Terre

2.1.1. Les nuages liquides

Les nuages, sont des systèmes complexes dont la compréhension implique plusieurs disciplines scientifiques tels que la physique, la mécanique des fluides et la météorologie qui décrivent les mouvements des masses de nuages, la microphysique et la physico-chimie qui entrent en compte dans la formation des gouttes et font objets de cette thèse, voire même la biologie des aérosols qui joue un rôle sur la formation des cristaux de glace.

Les nuages recouvrent plus de 50 % la surface de la Terre ([source NASA](#)). Ils présentent différentes tailles, formes, et altitudes qui permettent de les classer (Figure 1). Par exemple, les « cirrus » se situent aux plus hautes altitudes.

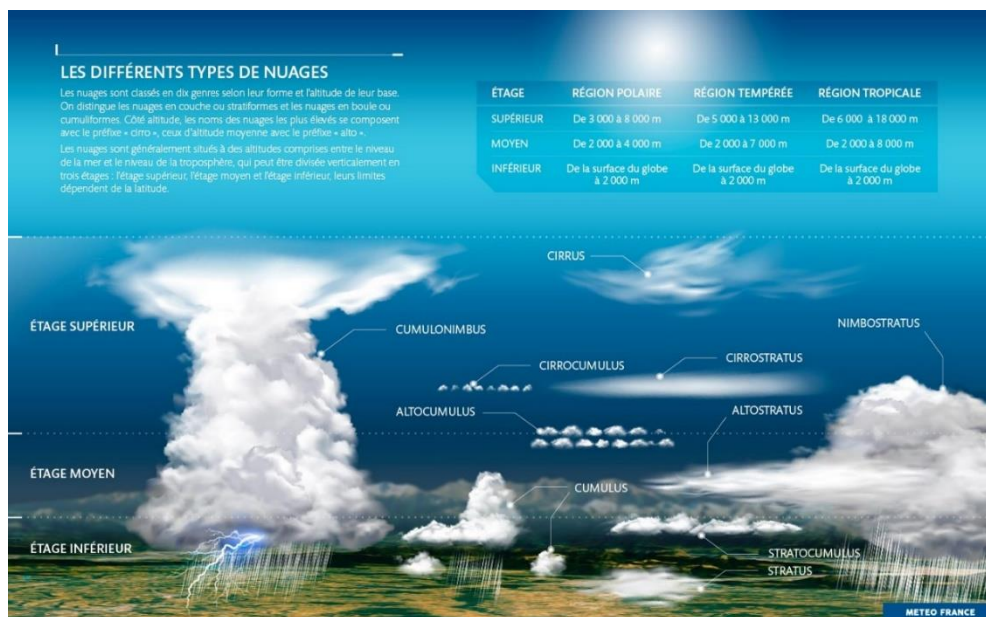


Figure 1 - Différents types de nuages suivant leurs formes et altitudes (source Météo France).

Les nuages sont présents uniquement dans la troposphère, couche atmosphérique située entre 0 et 15 km, car celle-ci est la seule contenant des concentrations significatives en vapeur d'eau. Suivant la région dans laquelle évolue un nuage, son altitude peut donc varier de quelques kilomètres à une vingtaine de kilomètres. La troposphère est aussi la couche de l'atmosphère la

plus turbulente, ou se passent de nombreux phénomènes météorologiques. En particulier elle est le lieu de développement des masses d'air ascendantes qui donnent naissance aux nuages.

Les nuages peuvent être constitués de gouttes d'eau liquides, de cristaux de glace structurés (flocons), ou de particules de glace amorphes (grêlons...). Dans cette étude nous nous intéressons uniquement à la formation des gouttes de nuage liquides.

Prédire la formation des nuages reste encore un défi complexe, d'une part parce que les différentes échelles spatiales que font intervenir les nuages restent difficiles à intégrer par les modèles [1], et d'autre part parce que les processus microphysique régissant la formation des gouttes de nuage sont encore mal compris.

2.1.2. Nuages et Climat

Le budget énergétique de la Terre représente la fraction de l'énergie reçue du Soleil au sommet de l'atmosphère en $[W.m^{-2}]$ (Figure 2) et, soit renvoyée vers l'espace (contribution négative), soit absorbée par l'atmosphère ou la surface de la Terre (contribution positive). Ce budget énergétique est un paramètre essentiel qui détermine la tendance du climat : s'il est globalement positif, le climat se réchauffe, s'il est négatif, il se refroidit. Chaque type de composant présent dans l'atmosphère (gaz à effet de serre, aérosols, nuages) ou au sol (glaciers...) contribuant soit à absorber l'énergie du Soleil, soit à la réfléchir vers l'espace va donc contribuer au budget climatique et est défini comme un « forçage radiatif ». Les nuages jouent un rôle clef dans ce budget, comme on peut le voir sur la Figure 2, car ils renvoient la quasi-totalité du rayonnement solaire qu'ils reçoivent vers l'espace, conduisant ainsi à refroidir le budget climatique.

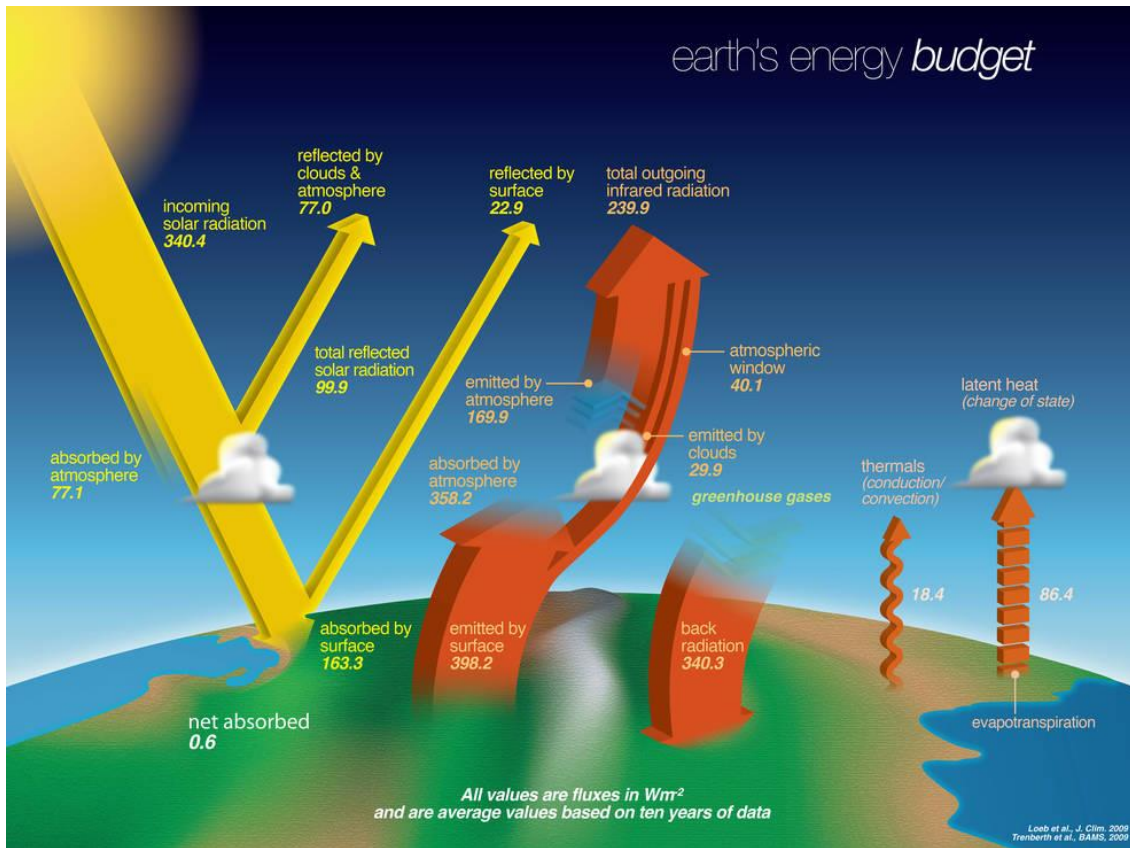


Figure 2 - Budget énergétique de la terre schématisé (issu du site web de la NASA [2]).

L'un des objectifs du GIEC est d'établir un budget énergétique de la Terre précis, en déterminant avec le plus de précision possible les contributions des différents forçages climatiques. Figure 3 résume les forçages radiatifs recommandés par le rapport du GIEC de 2013. On y constate que, sur les $\sim 450 Wm^{-2}$ reçus du Soleil, le budget climatique de 2011 relatif à 1750 est faible, seulement $+ 2.3 Wm^{-2}$, mais néanmoins positif et responsable du réchauffement climatique actuel. On peut aussi voir dans ce tableau que la contribution des nuages est effectivement négative. Néanmoins, si cette contribution est la principale composante refroidissante du budget climatique ($\sim - 0.5 Wm^{-2}$), on constate aussi que la barre d'erreur associée est très importante, $- 0.5/+0.75 Wm^{-2}$ soit 20 à 30 % du budget climatique total. Ces incertitudes proviennent essentiellement de l'incapacité des ordinateurs à intégrer les processus associés aux nuages sur des échelles allant du microscopique à la centaine de km. D'après le rapport 2013 du GIEC [1] ce problème a peu de probabilité d'être résolu dans un avenir proche. Prédire la formation des nuages reste donc un défi pour les modèles météorologiques et est directement responsable de très larges incertitudes sur le budget climatique.

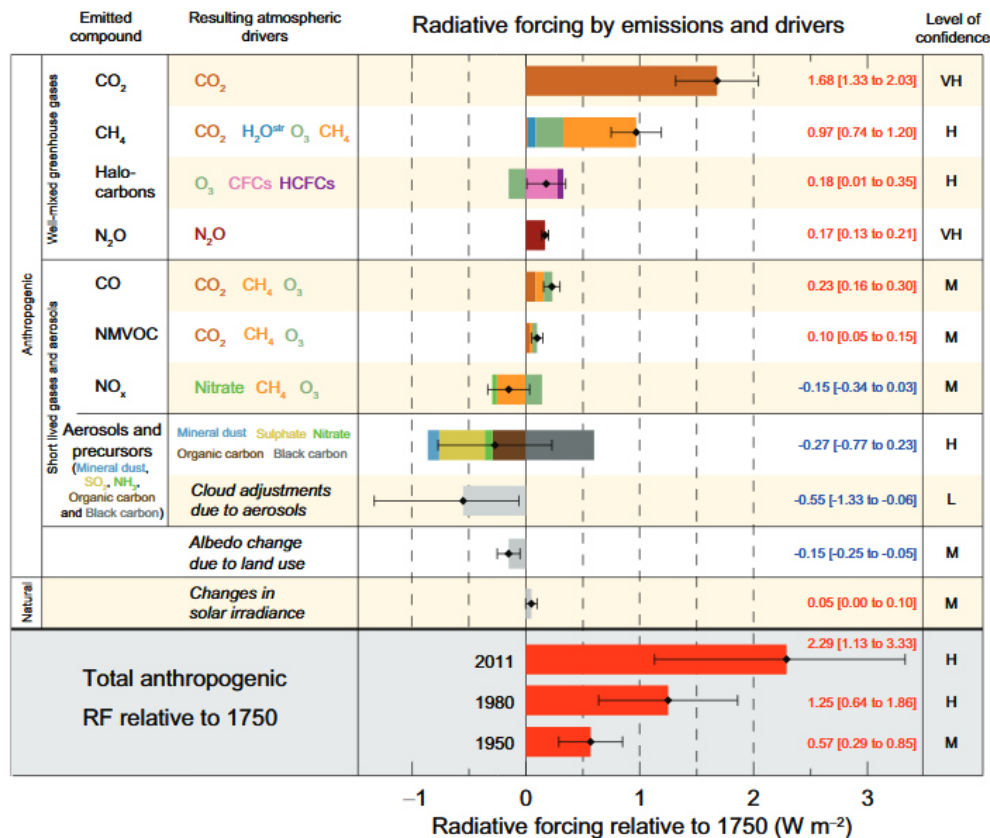


Figure 3 - Forçage radiatif relatif de 2011 par rapport à 1750, source rapport du GIEC 2013 [1].

2.1.3. Nuages et eau douce

Les nuages jouent également un rôle essentiel sur la redistribution de l'eau douce vers l'intérieur des continents. L'eau des océans s'évapore dans l'atmosphère, ou elle peut se condenser pour former des nuages. Grâce aux principaux systèmes convectifs de la troposphère terrestre, qui repartissent les masses d'air en longitude et latitude, les nuages sont alors transportés vers l'intérieur des continents. En précipitant, ces nuages apportent de l'eau douce sous forme liquide ou solide (neige) à ces continents, alimentant ainsi les rivières et autres fleuves, qui viennent à leur tour se jeter dans les océans [3]. Un schéma du cycle de l'eau est présenté en Figure 4.

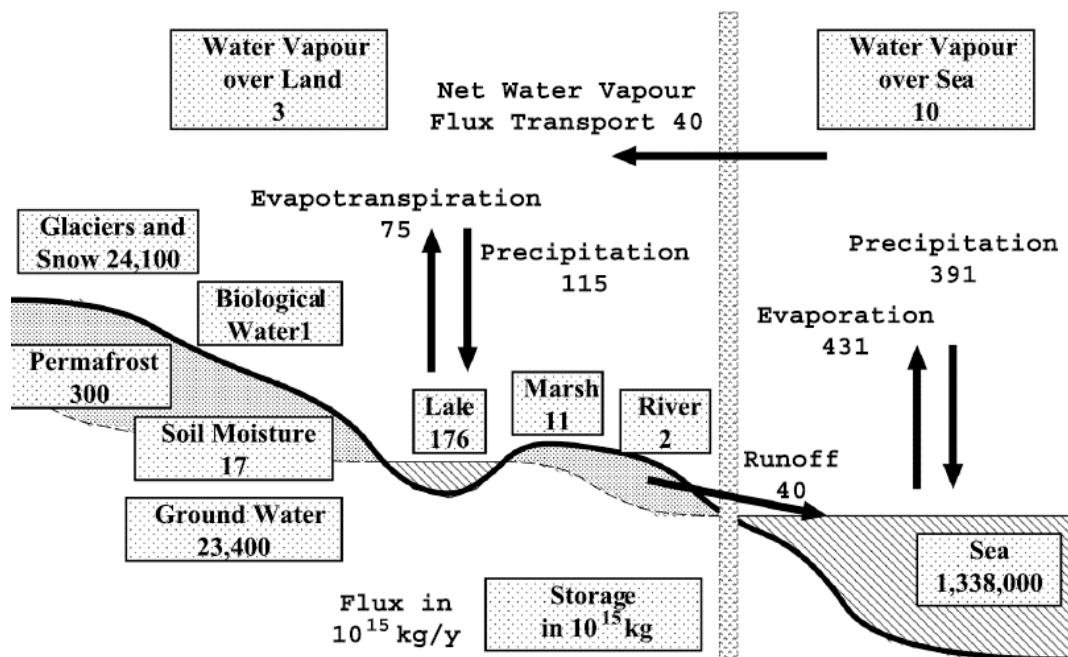


Figure 4 - Schéma du cycle de l'eau terrestre, les flux présentés ont été calculé pour les années 1989 à 1992, les flèches représentent les échanges entre les différents réservoirs, les flux sont exprimés en 10^{15} kg/an, les boîtes représentent les réserves d'eau exprimé en 10^{15} kg, (issue de l'article Oki et al. 2004 [3]).

La présence des nuages est donc essentielle aux différents équilibres des écosystèmes présent sur Terre. L'apport d'eau par les nuages ne se fait pas uniquement par précipitation mais également par condensation de l'eau (brouillard) sur des surfaces telles que plantes, arbres ou roches [4]. De plus les brouillards peuvent apporter des nutriments essentiels au développement de certains arbres [4] [5].

Lors de leur précipitation, les gouttes de pluie peuvent absorber des particules en suspension dans l'air et ainsi réduire leur concentration. Les précipitations ont donc deux rôles importants, d'une part l'apport en eau douce essentielle au développement de nombreuses espèces, d'autres part l'effet nettoyant de l'air [6].

2.2. Aérosols : noyaux de condensation des nuages

Contrairement à ce que l'on pourrait croire, les nuages ne sont pas entièrement constitués d'eau. on a constaté, par exemple, que les gouttes de nuage et cristaux de glace contiennent des particules minérales, d'origine biologique, issues de la combustion de biomasse, ou anthropogéniques, et

même des espèces vivantes telles que des bactéries, virus ou spores de champignons [7]. Ces particules sont à l'origine même de la formation des gouttes ou cristaux de nuages.

Il a été constaté depuis le XIX^e siècle que la formation des gouttes d'eau dans l'atmosphère résulte de la condensation de la vapeur d'eau sur un centre de nucléation. Les premières observations de ce phénomène remontent à 1875 avec les études de formation du brouillard par Coulier [8]. Dans une chambre de condensation, il observa que « De fines particules en suspension dans l'air sont nécessaires pour la formation d'un brouillard » [9]. Quelques années plus tard, en 1880, Aitkens [10] reproduit la même expérience (sans connaître celle de Coulier) et aboutit aux mêmes conclusions, en élargissant ses expériences à d'autres liquides que de l'eau, et à divers matériaux de condensation, notamment des sels. Il observa que les sels avaient la meilleure efficacité pour la formation de brouillard. Ces résultats ont permis notamment de comprendre la formation du « London Fog » qui faisait ravage à cette période. Par la suite, en 1936, Köhler [11], proposa un modèle thermodynamique décrivant la croissance des gouttes d'eau liquides sur des particules dans l'atmosphère. Cette théorie est aujourd'hui unanimement utilisée dans tous les modèles de formation des nuages.

2.2.1. Théorie de Köhler

Le formalisme proposé par Köhler pour décrire la formation d'une goutte d'eau sur une particule atmosphérique est essentiellement une description thermodynamique, résultant de l'équilibre des potentiels chimiques entre la phase particulaire et la vapeur environnante (équation de Kelvin-Laplace) :

$$\frac{P}{P_s} = \exp\left(\frac{2\sigma V_m}{rRT}\right) \quad (1)$$

où P est la pression environnante, P_s la pression de saturation du gaz (ici, l'eau), σ la tension de surface du liquide, V_m le volume molaire du liquide, r le rayon de la goutte, R la constante des gaz parfaits et T la température.

P/P_s est l'humidité relative (RH) :

$$RH(\%) = 100 * \left(\frac{P}{P_{sat}}\right) \quad (2)$$

L'équilibre décrit par Eq.(1) implique la compétition entre la condensation de l'eau, les gouttelettes en formation ayant tendance à se re-évaporer (effet Kelvin), et la tension de surface maintenant ces gouttelettes cohésives. La conséquence de cette compétition est la présence d'un maximum sur la courbe $P = f(r)$ (« courbe de Köhler » ou « courbe de Kelvin-Laplace »), appelé « point critique » et représentant la pression de vapeur d'eau minimale à appliquer à une gouttelette en formation pour assurer sa croissance spontanée en goutte d'eau. En deçà de ce point critique les gouttelettes se re-évaporent. A partir de Eq.(1) on peut calculer l'humidité relative (RH) critique (donc minimale) pour former des gouttes d'eau par nucléation homogène. En assimilant la nucléation homogène à une condensation sur des agrégats de molécules d'eau de quelques nm on obtient une humidité relative critique de $RH = 110 \%$. Une telle valeur de sursaturation n'est pas atteinte dans l'atmosphère terrestre, le maximum étant de l'ordre de 102% , ce qui implique que la formation des gouttes de nuages par nucléation homogène n'est pas possible dans l'atmosphère terrestre et nécessite la présence de particules préexistantes et agissant comme noyaux de condensation.

La formation des gouttes de nuage liquides dans l'atmosphère est facilitée par la condensation de l'eau sur les particules d'aérosol, car ce processus permet d'abaisser le point critique de la courbe de Kelvin-Laplace en agissant sur trois paramètres de l'équation de Köhler [11] : la taille de la particule initiale, l'effet de Raoult, et l'abaissement de la tension de surface :

- La taille de la particule initiale joue le rôle le plus important car elle permet de réduire considérablement l'effet Kelvin et la re-évaporation des gouttelettes en formation. L'eau condense donc en priorité sur les plus grosses particules d'aérosol dans l'atmosphère.
- L'effet de Raoult se produit par la dilution d'un composé soluble, et à faible pression de vapeur, dans la phase aqueuse. Certaines molécules d'eau de la phase condensée étant remplacées par des molécules de soluté, la pression de vapeur d'eau au-dessus (ou autour) du mélange, P' , est alors réduite par rapport au système ne contenant que de l'eau pure :

$$P' = a_w P_w \quad (3)$$

où a_w est l'activité de l'eau dans la particule. Eq.(3) est alors corrigée de ce facteur et conduit à l'équation dite de Köhler:

$$\frac{P}{P_s} = a_w \exp\left(\frac{2\sigma'V_m}{RT(r + r_0)}\right) \quad (4)$$

Avec σ' la tension de surface du système eau/soluté, r le rayon de la goutte et r_0 le rayon de la particule initiale.

Eq.(4) montre que l'effet de Raoult permet d'abaisser le point critique de la courbe de Köhler grâce au facteur a_w (avec $a_w < 1$), donc facilite la formation des gouttes en leur permettant de se former à des humidité relatives plus faibles.

- Eq.(4) montre aussi que le point critique peut être réduit en abaissant la tension de surface de la goutte par rapport à celle de l'eau pure. Cela est possible si, par exemple, la particule initiale contient des composés chimiques susceptibles de réduire la tension de surface, ou surfactants.

Il est important de noter que les effets de Raoult et de tension de surface dans Eq.(4) ne sont significatifs que pour des particules initiales d'un rayon de l'ordre du micron ou moins. Dans l'atmosphère, ces particules sub-microniques sont souvent majoritaires en nombre tandis que celles de diamètres plus élevés sont peu nombreuses et ne suffisent pas à rendre compte du nombre de gouttes de nuages, de l'ordre de quelques centaines de gouttes par cm^3 d'air. **La formation des gouttes de nuage dans l'atmosphère se produit donc nécessairement sur des particules microniques et sub-microniques pour lesquels les effets de Raoult et de tension de surface sont importants.**

Une des raisons principales de la mauvaise compréhension des phénomènes de formation des gouttes de nuage est l'absence de données expérimentales directes pour les paramètres a_w et, surtout, σ , de l'équation de Köhler, en particulier pour les particules atmosphériques. Cette absence de données est essentiellement due aux limites expérimentales, comme il est expliqué dans les sections 2.2.2 et suivantes.

Figure 5 représente un exemple de courbes obtenues à partir de Eq.(4), ou courbes de Köhler, pour la formation de gouttes d'eau sur des particules de chlorure de sodium (NaCl) et de sulfate d'ammonium (AS) de 50 nm de rayon. Par comparaison, la courbe obtenue pour l'eau pure (courbe bleue) la position du point critique est bien supérieure (donc moins favorable dans l'atmosphère). Pour obtenir ces courbes, l'activité de l'eau a été calculée à partir d'un modèle simple :

$$a_w = \frac{n_w}{n_{\text{total}}} \quad (5)$$

Avec n_w le nombre de mole d'eau et n_{total} la somme de toutes les quantités de matière dans le liquide, la tension de surface a été fixée à celle de l'eau pure.

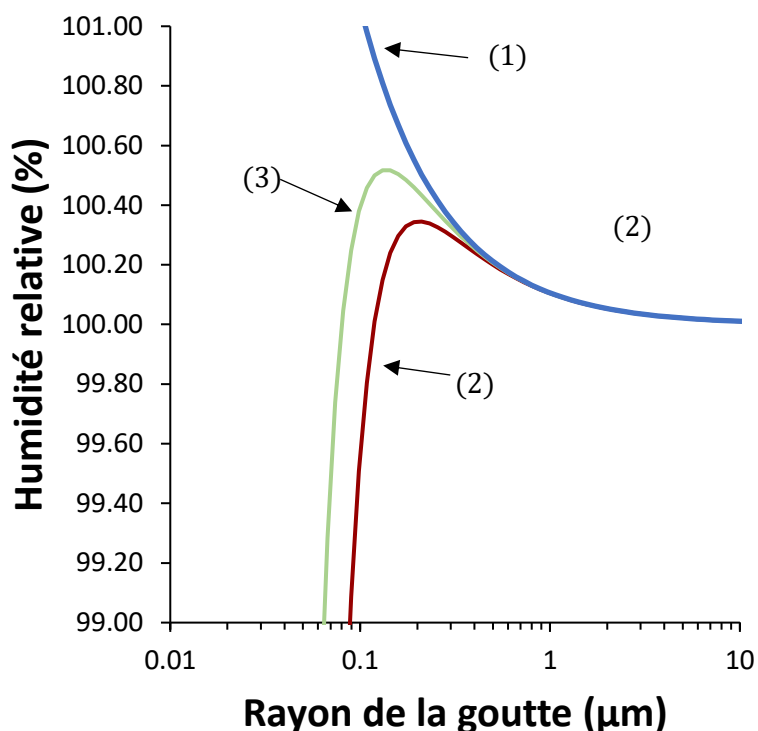


Figure 5 - Courbe de Köhler, humidité relative en fonction du diamètre de la goutte. En bleu (1) cas pour l'eau pure sans centre de nucléation, en rouge (2) NaCl $r_0 = 50$ nm, en vert (3) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Depuis l'élaboration de la théorie de Köhler, de nombreux modèles semi-empiriques ont été élaborés, notamment pour comparer les prédictions de la théorie de Köhler aux mesures faites par certains instruments. La modification la plus connue est celle qui consiste à remplacer l'activité de l'eau (a_w) par un coefficient d'hygroscopicité (κ) déterminé expérimentalement soit par HTDMA (voir section 2.2.2 ci-dessous) soit à partir de la composition chimique des particules d'aérosols obtenue par Aerosol Mass Spectrometer (AMS) [12] :

$$a_w = 1 + \kappa \frac{V_s}{V_w} \quad (6)$$

où V_s est le volume sec de la particule et V_w le volume d'eau. En remplaçant Eq.(6) dans l'équation de Köhler (4), cette dernière peut alors être exprimée en fonction de κ . Les développements techniques récents permettant d'estimer le facteur κ (ou « hygroscopicité ») à partir de différentes données expérimentales ont fortement encouragé l'utilisation de ce formalisme. Celui-ci est donc aujourd'hui quasi-unanimement adopté par la communauté scientifique étudiant ces phénomènes. Cependant les innombrables études effectuées par cette approche ont conduit à des incohérences systématiques entre les valeurs de κ prédites par l'équation de Köhler et celles

obtenues par les observations, démontrant ainsi l'échec de ce formalisme pour décrire la formation des gouttes de nuage. Il faut souligner que, dans toutes ces études, la valeur de la tension de surface des gouttes était systématiquement supposée égale à celle de l'eau pure.

2.2.1. Déliquescence et Efflorescence

La déliquescence est un changement d'état de la phase solide à une solution aqueuse d'un composé chimique, généralement un sel, soumis à une pression de vapeur d'eau. En deçà de ce point le matériau ou la particule n'absorbe pas d'eau et reste sec, et une fois ce point franchi il commence à absorber de l'eau et à grossir, en suivant l'équation de Köhler (4). Inversement, lorsque qu'une goutte d'eau contenant un sel inorganique est soumise à une humidité relative décroissante, à une valeur spécifique de l'humidité relative appelé point d'efflorescence, la particule passe d'une solution aqueuse à une particule sèche. Pour un matériau donné, les points de déliquescence et d'efflorescence peuvent être distincts, l'efflorescence se produisant à des humidités relatives plus basses que la déliquescence.

Figure 6 présente une étude reportée dans la littérature [13] de l'évolution de particules de NaCl à différentes humidités relatives et les points de déliquescence et d'efflorescence. La déliquescence (DRH) est marquée par l'augmentation rapide du volume des particules près de $RH = 40\%$ lorsque les particules initialement sèches sont soumises à une l'humidité relative croissante (points bleus). Comme indiqué ci-dessus, une fois ce point franchi, la goutte continue d'absorber de l'eau lorsque RH augmente, ce qui se traduit par une augmentation continue de son volume. Dans le sens inverse l'efflorescence (ERH) est indiquée par la diminution rapide du volume de la goutte près de $RH = 80\%$ lorsque RH est diminué (points rouges)Figure 6. Au-delà de ce point la particule retrouve son volume initial.

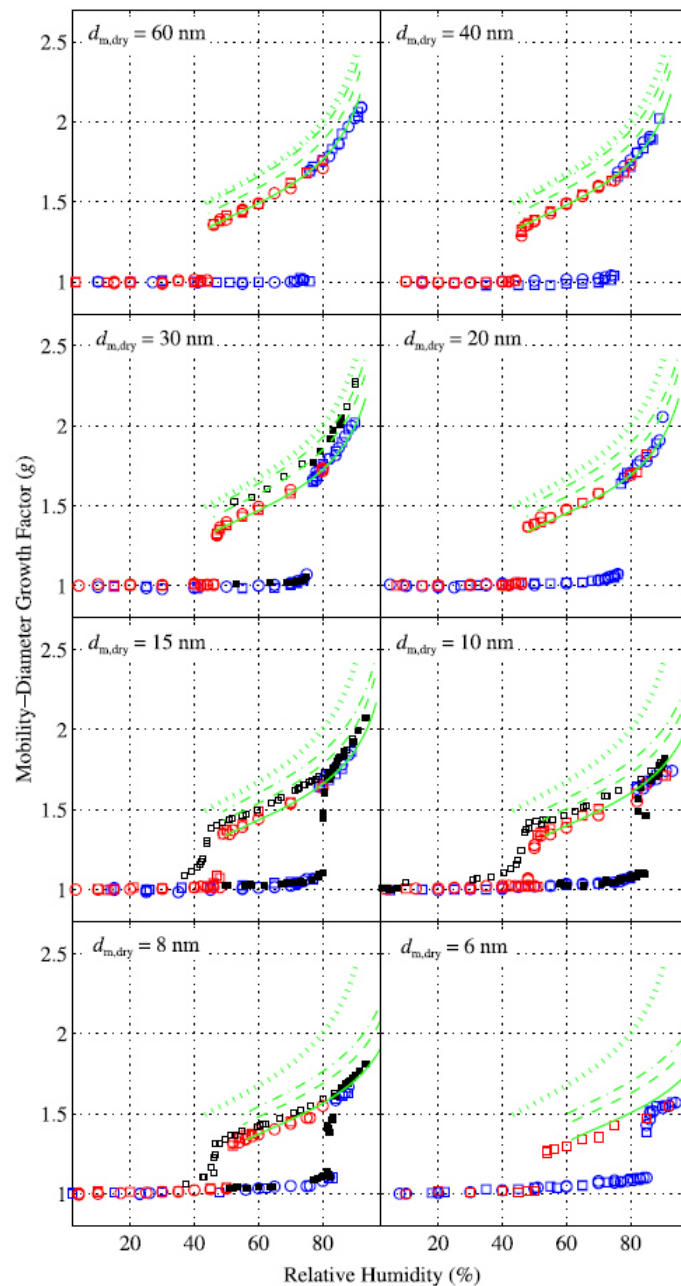


Figure 6 – Evolution de la taille de particules de NaCl indiquant l'efflorescence, (points rouges) et la deliquescence (points bleus). Les points noirs sont une comparaison avec une autre étude, et les lignes vertes les modèles de [Biskos et al. 2006](#) (issue de l'article [Biskos et al.2006](#) [13]).

Le point de déliquescence est propre au composé chimique et dépend faiblement des conditions extérieures telles que la température. Ceci a été illustré dans l'étude [Onasch et al. 1999](#) [14], où le point de déliquescence du sulfate d'ammonium a été mesuré à différentes températures par FTIR (analyse infrarouge par transformé de Fourier), voir Figure 7. Les résultats montrent que celui-ci ne diminue que faiblement avec la température, passant de 82 % à 260 K à 80 % à 280 K. De la même façon, le point d'efflorescence montre une légère diminution avec la température, étant de

l'ordre de 39 % RH à -40 °C contre 32 % à 20 °C, soit 0.11 % par °C. Il est important de souligner que malgré les températures relativement basses, les particules restaient sous forme liquide et non gelée. Ces résultats montrent qu'il est possible que des particules liquides constituées de sulfate d'ammonium existent dans des conditions extrêmes, notamment à hautes altitudes pouvant expliquant la présence de nuages liquide.

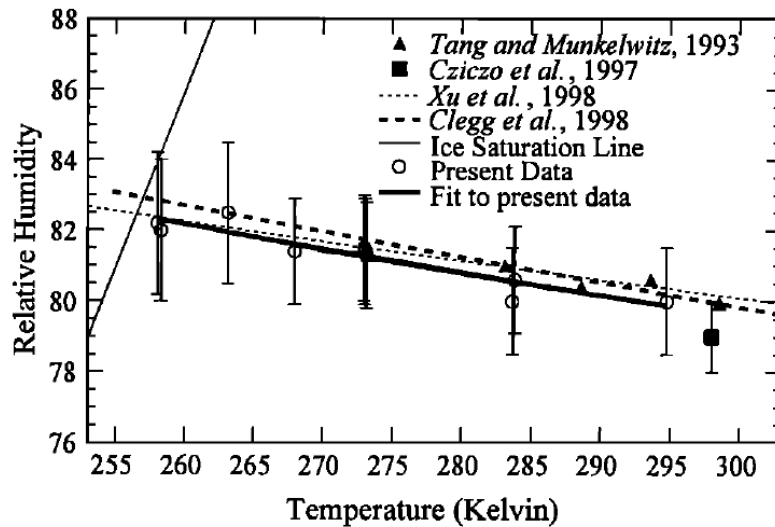


Figure 7 - Evolution du DRH du sulfate d'ammonium en fonction de la température (issu de l'article [Onasch et al.1999](#) [14]).

Dans nos travaux, des mesures de déliquescence/efflorescence de particules constituées de différents matériaux seront effectués pour valider la valeur de RH dans la chambre de l'ESEM lors de nos expériences.

2.2.2. Mesures expérimentales des CCN

Comme souligné ci-dessus, une raison principale de la mauvaise compréhension des phénomènes de formation des gouttes de nuage est l'absence de données expérimentales directes pour les paramètres de l'équation de Köhler, notamment pour la tension de surface. Cette section présente les techniques expérimentales utilisées pour étudier la formation de gouttes de nuage dans l'atmosphère afin d'en expliquer les limites.

Jusqu'à récemment, les seules approches utilisées pour étudier la formation des gouttes de nuage dans l'atmosphère étaient des approches statistiques sur les populations d'aérosols, consistant à identifier dans ces populations les particules aptes à servir de noyaux de condensation ou « cloud

condensation nuclei », (CCN). Pour cela, les populations d'aérosols sont prélevées en écoulement continu et envoyées dans une chambre où elles sont exposées à des humidités relatives déterminées. Dans ce type d'approche, les grandeurs mesurées sont essentiellement la taille des particules à l'entrée et à la sortie de la chambre par des techniques optiques (laser). Deux types d'informations peuvent être extraites de telles mesures, correspondant à deux types d'instruments, le premier dénombre les particules à la sortie de la chambre qui ont subi une condensation par rapport au nombre de particules entrantes et sont appelés Cloud Center Nuclei Counter (CCNC). Ces instruments explorent des gammes d'humidité relative très élevées, voire en sursaturation ($RH = 101 - 102 \%$). Le second type d'instrument mesure la croissance de la taille des particules entre l'entrée et la sortie de la chambre, et est appelé HTDMA (Humidified Tandem Differential Mobility Analyser). L'information principale obtenue par ces mesures est donc le facteur de grossissement des particules (GF), défini comme le rapport entre leur volume à une humidité relative donnée (V_{RH}) et leur volume initial sec (V_0), par l'équation 7.

$$GF = \frac{V_{RH}}{V_0} \quad (7)$$

Contrairement aux CCNC, les HTDMA explorent des gammes de RH plus faibles, entre 10 et 95 %. Les grandeurs obtenues par ces deux types d'instruments, le pourcentage de CCN nucléés dans une population d'aérosol ou le facteur de grossissement, permettent de quantifier la capacité moyenne de la population d'aérosol étudiée à former des gouttes de nuages. Bien que ces approches ont l'avantage de pouvoir être appliquées à des aérosols atmosphériques et à des particules entre 10 nm et plusieurs dizaines de μm [15], les grandeurs obtenues ne sont que très indirectement liés aux paramètres de l'équation de Köhler, rendant les comparaisons avec celle-ci très incertaines. De fait, malgré le très grand nombre d'études effectuées avec ces techniques pendant plusieurs décennies, leurs résultats présentent encore aujourd'hui des divergences quasi-systématiques avec les prédictions de l'équation de Köhler. Les raisons de ces divergences peuvent être variées, allant de certaines approximations faites dans l'équation de Köhler, à la complexité de la composition chimique des aérosols rendant l'estimation de l'activité de l'eau (ou « hygroscopicité ») complexe. Il est cependant important de souligner que, dans toutes ces études, la tension de surface des aérosols a systématiquement été supposée égale à celle de l'eau pure.

Au cours des dix dernières années, d'autres approches ont été développées pour l'étude des aérosols atmosphériques et de leurs propriétés pour la formation des gouttes de nuage. Notamment, des techniques d'analyses ont été développées qui permettent l'extraction et la caractérisation directe de composés tensioactifs dans les aérosols atmosphériques (voir aussi section 2.2.5). Celles-ci ont confirmés la présence de tensioactifs dans tous les aérosols étudiés, et

une réduction importante de la tension de surface moyenne de ces échantillons d'aérosols [16]–[19].

Ces études ont donc démontré que l'hypothèse utilisée depuis des décennies dans tous les modèles de nuage d'une tension de surface égale à celle de l'eau pure était fautive et souligné l'importance de mesurer directement ce facteur pour des particules individuelles atmosphériques. De telles mesures représentant un défi technique, elles nécessitent le développement de nouvelles techniques pour y parvenir, qui sont l'objectif de ce travail.

2.2.3. Etude de la croissance de gouttes d'eau par microscopie électronique

L'outil principal de ces travaux étant un ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope) cette section présente une synthèse bibliographique des travaux antérieurs effectués avec cet instrument et ses applications à l'étude de la condensation d'eau sur des centres de condensation.

Les techniques de microscopie permettent d'étudier les processus à l'échelle de la particule individuelle. La microscopie optique permet d'observer des objets de l'ordre d'une centaine de micromètres, tandis que la microscopie électronique à balayage permet des mesures à une précision jusqu'à une centaine de nanomètre. Pour des analyses plus fines le TEM (Transmission Electronic Microscope) ou l'AFM (Atomic Force Microscope) présentent des résolutions de l'ordre du nanomètre. Ces techniques sont donc à priori pertinentes pour l'étude d'aérosols atmosphériques particule à particule. De plus, l'utilisation d'un ESEM permet de travailler avec des humidités relatives importante, permettant alors d'étudier les premières étapes de condensation d'eau sur des surfaces ou objets [20]–[24].

Des études précédentes ont montré qu'il est possible d'utiliser un ESEM pour suivre les premières étapes de nucléation de l'eau sur une surface, permettant ainsi d'étudier le caractère hydrophobe d'une surface à l'échelle micrométrique, ou encore les transferts thermiques ayant lieu lors de la condensation. D'autres études avec un ESEM ont permis de suivre l'absorption d'eau de particules individuelles déposées sur une surface [25]–[27] et leurs changements d'état, déliquescence ou efflorescence (voir Figure 8) [28], [29] et même sur des particules atmosphériques [30]–[32]. L'ESEM étant un outil versatile, il est possible de suivre l'évolution d'objets variés à différentes humidités relatives, par exemple Pope [33] a étudié des pollens comme centre de nucléation.

Les microscopes comme l'AFM ou encore le TEM, peuvent fournir des informations sur des particules individuelles sous humidités relatives contrôlés mais ces derniers présentent quelques

limites [34]–[38]. Pour l’AFM l’analyse d’un échantillon est relativement longue et délicate à mettre en œuvre, il n’est pas possible de suivre en temps réelles l’évolution de plusieurs particules individuellement par ce microscope. L’humidité relative que l’on peut atteindre avec un AFM équipé d’une cellule environnemental est au maximum de 95 %. Pour ce qui est du TEM, il est relativement simple de mettre en œuvre l’observation de plusieurs particules individuelles en temps réelles et de plus d’extraire des informations sur la chimie des objets observés, toutefois contrairement à l’ESEM l’ajout d’autre outil reste délicate à atteindre en particulier l’ajout d’un outil permettant la mesure d’une force.

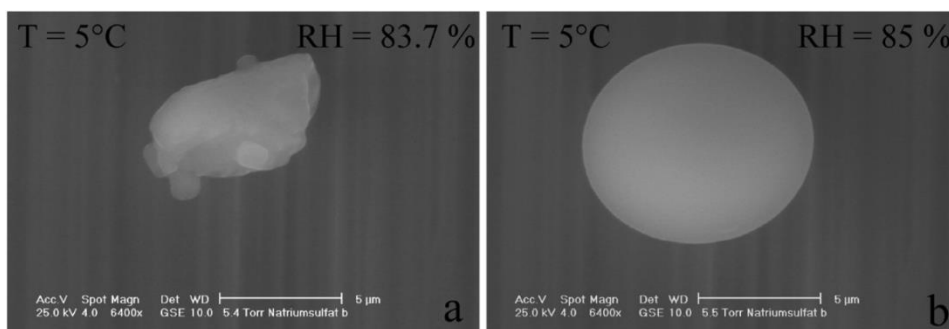


Figure 8 - Efflorescence d'une particule de NaCl observée par ESEM (source Ebert et al. 2002 [28]).

Il est toutefois important de souligner que l’image obtenu par ESEM est issue d’interactions électron/matière. Ces interactions viennent former des radicaux libre [39] et peuvent être suffisamment importantes pour venir dégrader l’objet et/ou chauffer localement l’échantillon.

La présence de gaz dans la chambre du microscope, permet d’évacuer les charges induites par le faisceau d’électron, limitant alors grandement la dégradation des échantillons. De plus, dans l’ESEM il est possible d’intégrer d’autres systèmes d’analyses notamment des AFM, permettant alors de visualiser des objets submicroniques en temps quasi réelle tout en mesurant des forces [40], [41]. L’ajout de ces outils dans un microscope électronique permet d’apporter données expérimentales sur des objets microniques individuelles et d’observer les mesures effectuées.

Par ces différents aspects l’utilisation d’un ESEM nous semble justifier pour les objectifs visés par ces travaux, le but étant d’observer individuellement des particules atmosphériques sous différentes valeur d’humidités relatives et de mesurer particule à particule la tension de surface. L’objectif est alors de déterminer les conditions expérimentales idéales permettant l’observation de particules submicroniques sous haute humidités relative.

2.3. Tension de surface : un paramètre clé dans la formation des gouttes de nuage

2.3.1. Rappels théoriques sur la tension de surface

La tension de surface étant la grandeur principale à mesurer dans ce travail, cette section présente ses principales caractéristiques, pertinentes aux mesures.

La tension de surface d'un matériau est une force par unité de longueur qui caractérise la cohésion de sa surface. Cette cohésion résulte des interactions moléculaires à sa surface. Alors que dans le volume du matériau les forces intermoléculaires n'ont pas de directions préférentielles, à l'interface avec une autre phase, les effets de cohésion sont beaucoup plus importants entre molécules voisines qu'avec la phase extérieure, comme représenté sur la Figure 9. La force des molécules situées sur la couche de surface est pointée vers l'intérieur du volume, perpendiculairement à la surface, expliquant la courbure des liquides et la formation de ménisques [42].

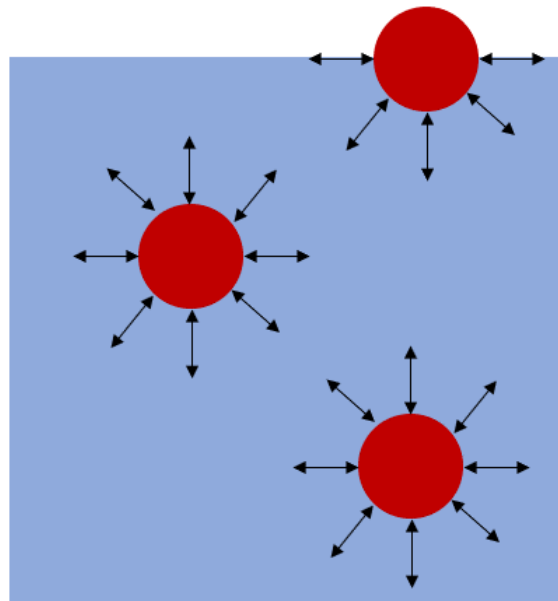


Figure 9 - Représentation schématique des interactions moléculaire au sein d'un liquide et à son interface.

La valeur de la tension de surface d'un liquide dépend de sa phase adjacente, le Tableau 1 liste quelques valeurs de tension de surface de liquide de référence en contact avec l'air.

Liquide	Tension de surface à 25°C (mN.m ⁻¹)
Mercure	485,5
Eau	72,8
Ethylène Glycol	47,9
Ethanol	21,9

Tableau 1 - Tension de surface de composés de référence avec l'air.

L'augmentation de la température, qui, caractérisée par une augmentation de l'agitation des molécules, réduit les interactions moléculaires réduisant alors la tension de surface d'un liquide. L'inverse est également vrai, plus la température est basse, plus la tension de surface d'un liquide est grande.

2.3.2. Tension de surface et tensioactifs

Les composés tensioactifs sont définis par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) comme toute espèce chimique capable de baisser la tension superficielle du matériau dans lequel il est présent (ici l'eau). Bien que, comme indiqué ci-dessus, la plupart des composés organiques solubles et certains sels ont de tels effets, ceux-ci sont limités, c'est-à-dire que des concentrations importantes sont nécessaires pour avoir un effet significatif sur la tension de surface). D'autres composés chimiques, généralement organiques, ont cependant un effet beaucoup plus drastique sur la tension de surface des mélanges aqueux. C'est le cas, par exemple, des molécules amphiphiles, qui comprennent généralement une « tête » hydrophile et une ou plusieurs chaînes carbonées hydrophobes [43]. La raison de leur efficacité est que ces molécules se placent perpendiculairement à la surface, la « tête » hydrophile « plantée » dans la phase aqueuse, et les chaînes hydrophobes exerçant activement une force opposée à la tension de surface.

Ces espèces peuvent être ioniques ou non ioniques, solubles ou non-solubles dans l'eau. Il existe ainsi de nombreuses molécules amphiphiles artificielles, utilisées notamment dans les lessives et autres détergents. Mais il en existe aussi de naturels, produits par des micro-organismes (par exemple des eucaryotes) [44]. Des exemples de telles molécules sont présentés en Figure 10.

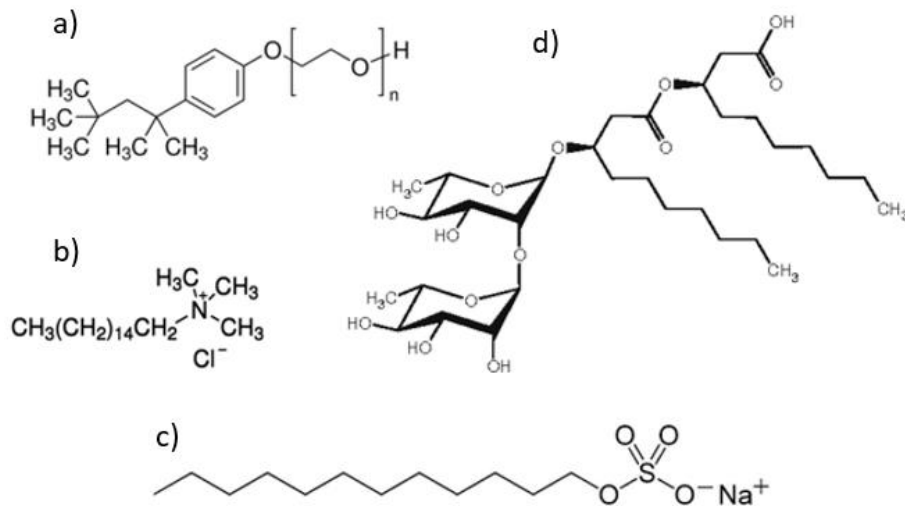


Figure 10 - Exemple de tensioactif a) Triton X-114, b) cetyltriméthylammonium chloride (CTAC) c) sodium dodecyl sulfate (SDS) et d) Rhamnolipid (biosurfactant).

Certains tensioactifs ont une concentration micellaire critique (CMC) qui correspond au point où leur concentration à la surface du mélange aqueux atteint son maximum, et la tension de surface son minimum. Au niveau moléculaire cela se traduit par la formation de micelles dans le volume du liquide quand la concentration du composé augmente au-delà de cette valeur. La taille des micelles est déterminée par le nombre de molécules qui la forment. Chaque tensioactif a des tailles de micelle propre, de l'ordre d'une dizaine de nanomètre. La valeur de la CMC peut être déterminée à partir de la courbe de tension de surface du liquide en fonction de sa concentration en tensioactif, ou « isotherme d'adsorption », comme présenté en Figure 11.

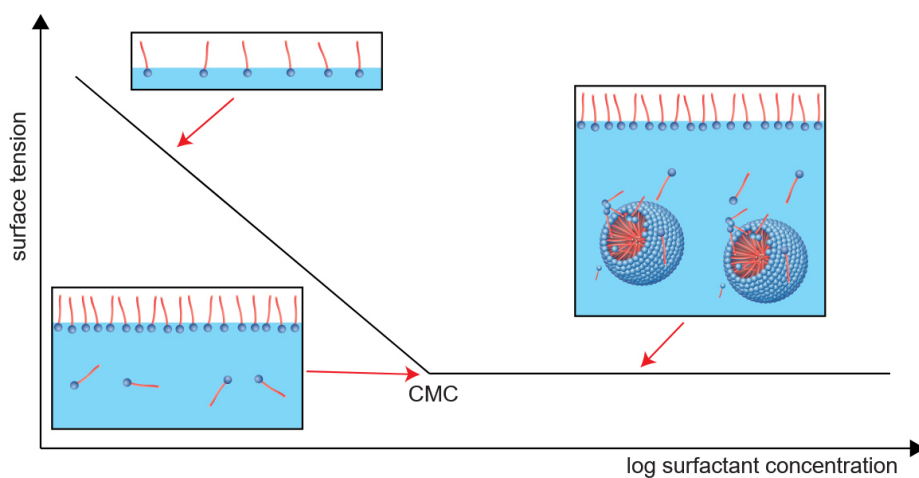


Figure 11 - Schéma de la détermination de la CMC (issu de dataphysics-instruments).

2.3.3. Techniques de mesure de tension de surface d'objets macroscopiques

La tension de surface d'un matériau macroscopique, en particulier d'un liquide, peut être mesurée à l'aide de différentes techniques, basées soit sur une mesure directe de force, soit sur l'opposition entre la tension de surface et la gravité. Ces techniques diffèrent aussi par le volume d'échantillon nécessaire pour la mesure.

L'anneau de De Nouy et les plaques de Wilhelmy sont deux méthodes pour mesurer la tension de surface d'échantillons macroscopiques (volume > 10 of mL). Leur principe est similaire et consiste à plonger un objet de taille définie dans un liquide et de mesurer la force exercée par le liquide sur l'objet. Pour l'anneau de De Nouy, un anneau aux propriétés géométriques connues, à savoir son rayon interne et externe, est utilisé. Une fois l'anneau plongé dans le liquide, on le retire progressivement tout en mesurant la force à l'aide d'une balance. La tension de surface du liquide est ensuite déduite de cette force par l'équation 8 :

$$F = 2\pi(r_i + r_e)\sigma \quad (8)$$

où r_i et r_e respectivement les rayons interne et externe de l'anneau. L'anneau est généralement en platine pour éviter les réactions chimiques à sa surface.

Dans le cas des plaques de Wilhelmy, une plaque dont on connaît les dimensions de contact avec le liquide est utilisée. La nature chimique de la plaque n'a pas d'importance tant que le liquide mouille entièrement cette dernière, mais généralement on utilise des plaques de platine. La force exercée sur la plaque est alors proportionnelle à la tension de surface du liquide par l'équation 9 :

$$F = \sigma(2l + 2L)\cos(\theta) \quad (9)$$

où l et L sont les dimensions de la plaque, et θ l'angle que forme le ménisque sur la plaque. On suppose généralement que cet angle est nul, car l'utilisation de métaux assure une mouillabilité très importante. Un schéma de la mesure de tension de surface par plaque de Wilhelmy est présenté en Figure 12.

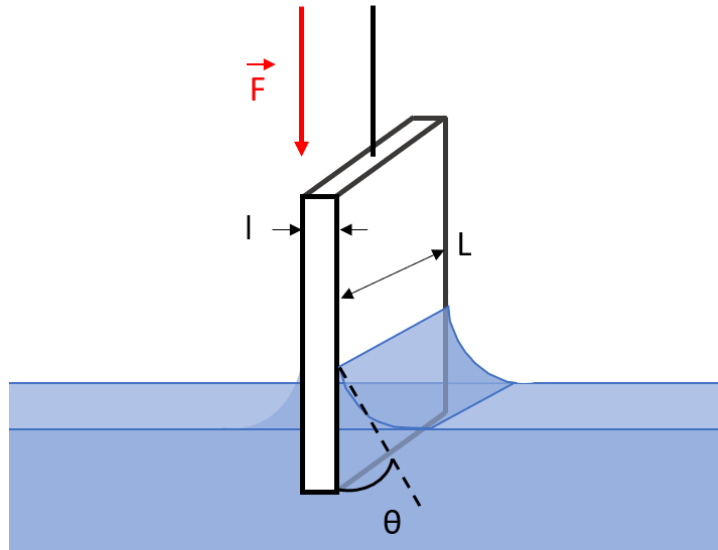


Figure 12 - Schéma de la mesure de tension de surface par plaque de Wilhelmy.

Une méthode basée sur un principe fondamentalement différent des plaques de Wilhelmy, l'opposition entre la tension de surface et la gravité, est celle de la goutte pendante (ou montante dans certains cas). Le principe est de pendre une goutte au bout d'une aiguille afin d'obtenir une forme résultant de l'action de la gravité et de la tension de surface. L'équilibre entre la tension de surface et l'action de la gravité sur la goutte permet alors de déterminer la tension de surface, décrit par l'équation 10.

$$\sigma = g\Delta\rho * \frac{D_e^2}{H} \quad (10)$$

où g est la constante d'accélération gravitationnelle, $\Delta\rho$ la différence de masse volumique entre le liquide et sa phase environnante, D_e^2 le diamètre maximum de la goutte et H un facteur de forme [45]. L'avantage de cette technique est que le volume d'échantillon nécessaire pour la mesure est beaucoup plus petit qu'avec les méthodes de Wilhelmy (\sim quelques μL). Pour que cette méthode soit applicable, il est cependant nécessaire que la goutte n'a pas un volume (et une masse) trop petite pour que l'action de la gravité soit mesurable (c'est-à-dire pour des volumes minimaux de $5 \mu\text{L}$).

2.3.4. Application à la tension de surface moyennée d'une population d'aérosols

Nous avons mentionné précédemment que la tension de surface des gouttes de nuage en formation est considérée comme étant égale à celle de l'eau pure dans tous les modèles de nuage. Suite à la théorie de Köhler il faudra attendre 50 ans avant que la valeur de la tension de surface des particules d'aérosols, gouttes de brouillard et de nuage soit remise en question [18], [19], [46]. Ces premières études mesuraient la tension de surface de l'eau de brouillards, ou d'extraits aqueux d'aérosols. Bien que ces analyses n'étaient pas très ciblées, l'obtention de tensions surfaciques plus basses que de celle de l'eau pure (~ 50 mN/m), ont mis en évidence la présence d'espèces capables d'abaisser la tension de surface de l'eau dans ces échantillons.

Dans les dix dernières années, des méthodes d'extractions beaucoup plus ciblées sur les composés amphiphiles ont été développées et appliquées aux aérosols atmosphériques et eaux de brouillard. L'extraction ciblée des composés amphiphiles repose sur un protocole en deux étapes : une première extraction de l'échantillon est faite avec de l'eau, ne recueillant que les composés ayant une affinité avec celle-ci. Une seconde extraction de l'extrait aqueux obtenu est ensuite faite sur phase solide (Solid Phase Extraction, SPE), prélevant les composés non solubles de cet extrait. La phase stationnaire de la cartouche est généralement constituée d'une longue chaîne carbonée permettant de retenir les composés apolaires, la plupart des tensioactifs possédant de tels groupements (longues chaînes carbonées). Le choix de cette phase stationnaire est primordial car elle doit retenir sélectivement les composés d'intérêt tout en permettant leur pour analyse. Lors de l'élution, certaines phases contenant des groupements silanoliques [47], retiennent fortement des tensioactifs sous-estimant alors les mesures. Les extraits ainsi réalisés contiennent tous les composés amphiphiles présents initialement dans les échantillons d'aérosols. La tension de surface moyenne de cet extrait, puis de dilutions successives, est alors mesurée par la technique de la goutte pendante, afin de déterminer la tension de surface moyenne de la population d'aérosol initiale.

Ces techniques d'extraction et de mesure de tension de surface moyenne de population d'aérosols ont été complétées par des mesures de la concentration molaire moyenne des tensioactifs dans ces échantillons [48], [49], [50]. Ces mesures permettent d'établir la courbe de tension de surface moyenne du mélange de tensioactifs présents dans ces échantillons, donc de déterminer leur CMC.

2.3.5. Mesures de tension de surface sur des objets microscopiques

Les mesures ayant récemment confirmé la présence de tensioactifs dans les populations d'aérosols atmosphériques, le besoin de mesurer la tension de surface de particules individuelles est devenu évident. Les dernières années ont donc vu le développement de plusieurs de ces techniques. Adapter la mesure de tension de surface à des objets microniques est un défi à part entière. La petite taille de ces particules rend nécessaire de travailler à des humidités relatives contrôlées pour empêcher leur évaporation. D'autre part les méthodes faisant intervenir la gravité, comme celle de la goutte pendante, ne peuvent pas être adaptées car la tailles des objets est trop faible.

Il existe à ce jour deux types de techniques pour mesurer la tension de surface d'objets microniques et submicroniques. La première est basée sur l'utilisation d'« opticals tweezers » (pinces optiques), qui font léviter des particules entre 5 et une dizaine de μm sur un faisceau laser pendant plusieurs heures, permettant ainsi leur étude. Induire une perturbation sur la particule en lévitation (coalescence entre deux particules ou changement de température) produit des oscillations dans cette dernière qui, mesurées par une caméra rapide et comparées à des modèles, permettent de déduire la tension de surface [37], [38]. Cette méthode a ainsi permis de mesurer la tension de surface de gouttes aqueuses ayant des volumes de quelques picolitres. Cette méthode ne permet néanmoins pas d'étudier d'aérosols atmosphériques, ni d'étudier des particules submicroniques, limitant son intérêt pour l'étude de la formation des gouttes de nuage.

La seconde méthode consiste à adapter le principe des plaques de Wilhelmy à des objets submicroniques. Cela a été fait dans la cellule environnementale d'un AFM (Atomic Force Microscope) où une sonde adaptée au levier a été plongée dans des particules déposée sur une surface solide. Comme dans la méthode de Wilhelmy la sonde a ensuite été retirée et la tension de surface de l'échantillon a été déterminée à partir de la force associée à ce retrait et le périmètre de la sonde [51]. Une autre utilisation d'un AFM pour mesurer des tensions de surface par méthode de Wilhelmy a été faite par McGuiggan et Wallace 2007 [52], qui, au lieu d'utiliser une sonde ont utilisé un cylindre d'une taille de $67 \mu\text{m}$. La première application de ces méthodes AFM à des objets microniques a été réalisée par l'équipe de Morris et al.2015 [53], qui ont pour la première fois mesuré la tension de surface d'aérosols synthétiques de 400 nm de diamètre à des humidités relatives maximales de 90 %. Une représentation schématique de la mesure est présentée en Figure 13.

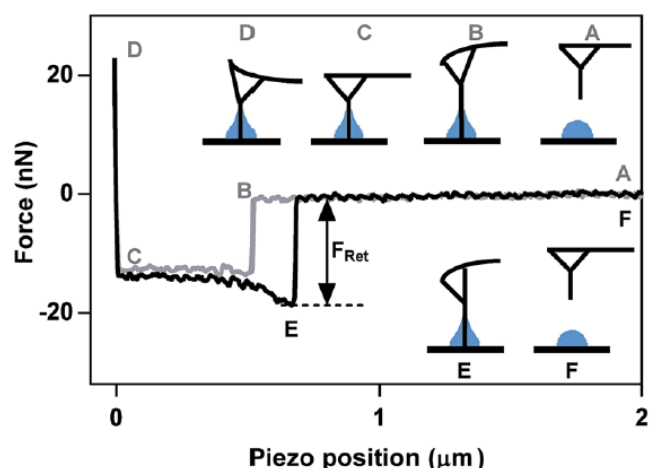


Figure 13 - Schéma de la mesure de tension de surface par AFM (issu de l'article [Morris et al. 2015](#) [53]).

Par la suite d'autres études ont été menées en utilisant la même technique mais sur des aérosols artificiels différents, tels que des sels, des acides organiques ou encore des particules d'eau de mer déposée par nébulisation [54], [55]. Contrairement aux optiques tweezer, cette technique est, a priori, applicable à tout type d'aérosols dont des aérosols atmosphériques, à des particules sub-microniques, et à l'étude de leur évolution à différentes humidités relatives. Cette technique a néanmoins l'inconvénient d'être, le plus souvent, privée de visualisation directe, ce qui rend nécessaire de scanner la surface pour avoir une « image » des particules présentes sur la surface solide. Ce manque de visualisation ne permet pas non plus de déterminer l'angle de mouillage du liquide sur la sonde, qui intervient dans le calcul de la tension de surface. Celui-ci est sans doute considéré comme nul dans les études citées. Enfin, l'humidité relative maximale dans la cellule environnementale dans les études précédentes est d'environ 90 %, ce qui empêche d'étudier complètement les processus de formation de gouttes de nuage.

2.3.6. Enjeux des mesures de tension de surface de particules atmosphériques

Bien que la théorie de Köhler soit unanimement acceptée dans tous les modèles de formation des nuages liquides, le manque de données expérimentales sur les paramètres qui la régissent, et notamment sur la tension de surface, reste un obstacle majeur à la compréhension de ces phénomènes. Ce manque est essentiellement dû à la difficulté expérimentale d'atteindre ces informations. Actuellement, les études de ces processus sont toujours réalisées par CCNC ou

HTDMA sur des populations d'aérosols, interdisant l'accès aux propriétés physico-chimiques des particules individuelles, sauf en laboratoire ou des populations homogènes d'aérosols peuvent être produites. Ces approches, très indirectes conceptuellement et impliquants de nombreuses hypothèses et approximations, peuvent difficilement mettre en évidence le rôle des différents paramètres de l'équation de Köhler, surtout pour des particules aussi complexes que les aérosols atmosphériques.

La présence de composés amphiphiles dans les aérosols atmosphériques ayant été récemment avérée [56], [57], un progrès majeur dans la compréhension de la formation des gouttes de nuage peut être apporté par une mesure directe de la tension de surface de particules individuelles d'aérosol et de son évolution en fonction de l'humidité relative.

Les avancées récentes en microscopie électronique ont permis d'explorer et d'observer les premières étapes de condensation d'eau sur des surfaces ou objets. Ces expériences ont permis d'observer directement et particule à particule la déliquescence de particules synthétiques ou atmosphériques. Des développements techniques ont permis d'ajouter des outils de mesure dans l'enceinte de microscope électronique permettant notamment de mesurer des forces sous humidité relative contrôlée.

C'est pourquoi au travers de cette thèse nous essayerons de développer des approches pour mesurer la tension de surface d'aérosols individuels à différentes valeurs d'humidité relative. L'utilisation d'un microscope électronique à balayage environnemental permettra de suivre l'évolution de particules microniques et submicroniques individuelles. Une mesure de tension de surface par angle de contact de particules synthétiques et atmosphériques sous conditions ESEM a été réalisée. Un nouvel outil permettant une mesure directe de la tension de surface dans les conditions de l'ESEM a été développé.

3. Chapitre II - Préparation d'échantillons et analyses chimiques

Ce chapitre présente les techniques utilisées pour obtenir les échantillons d'aérosols synthétiques et atmosphériques destinés à être soumis aux analyses dans l'ESEM développées dans cette thèse (mesure d'angle de contact et nanotensiométrie), ainsi que les conditions et modes opératoires de ces analyses et de quelques analyses complémentaires (EDX) effectuées sur ces échantillons.

3.1. Préparation des supports

Les méthodes développées dans ces travaux de thèse s'appliquent exclusivement à des particules déposées sur des surfaces. Le choix de ces surfaces et de leurs caractéristiques est imposé par les contraintes de mesures dans l'ESEM et des approches étudiées dans ces travaux.

L'espace disponible pour les échantillons dans la chambre de l'ESEM limite ces surfaces à des dimensions de 5 x 5 mm. Ensuite, les objets de nos études étant des particules de l'ordre du micromètre ou de la centaine de nanomètres, les surfaces sur lesquelles ils sont déposés doivent avoir une rugosité inférieure à ces dimensions afin de ne pas gêner les manipulations et les observations. Les wafers de silicium correspondent à ces critères, avec des rugosités apparentes de quelques nanomètres. D'autres surfaces pourraient être utilisées, comme par exemple du cuivre poli, ou encore des grilles TEM, néanmoins pour cette étude notre choix a été d'utiliser des Wafer de silicium car il existe des méthodes relativement simples pour moduler l'hydrophobicité de la surface. En effet, le caractère hydrophobe ou hydrophile des surfaces de wafers de silicium, propriété importante dans l'étude de l'angle de contact (Chapitre suivant), peut être facilement contrôlé par traitement chimique, ce qui a motivé le choix de ce type de support dans nos études.

Les différents traitements appliqués aux surfaces dans nos travaux sont résumés en Figure 14. La première étape consiste à supprimer les poussières indésirables et éventuels dépôts de graisse des surfaces. Pour cela, le traitement « RCA Clean » (Radio Corporation of America) a été appliqué, qui permet de supprimer les impuretés solides et les dépôts de matières organiques, puis d'éliminer les impuretés ioniques en reformant une couche d'oxyde à la surface des wafers [58].

Dans un premier temps, pour supprimer la plupart des contaminations organiques, les wafers de silicium sont placés dans un bain d'acétone technique à 50°C pendant 15 mins, puis dans un bain ultrason de méthanol pendant 5 mins. Ils sont ensuite séchés avec de l'azote, puis passés dans un bain ultrason d'eau distillée. Ils sont de nouveau séchés par azote, puis passés dans un bain

ultrason d'isopropanol pendant 5 mins et finalement séchés par flux d'azote. Ensuite, pour retirer toutes les particules à la surface, les wafers sont plongés dans une solution eau:ammoniaque (30 %):H₂O₂ (5:1:1) à 80°C pendant une dizaine de minutes puis rincés à l'eau distillée dans un bain ultrason, et séchés par flux d'azote.

Afin de reformer une couche d'oxyde homogène à leur surface, les wafers sont plongés dans une solution piranha (mélange H₂SO₄ : H₂O₂, 3 : 1) à 90 °C pendant 1 h, . Les wafers sont ensuite rincés à l'eau distillée puis séchés par flux d'azote. Cette étape produit une couche d'oxyde fraîche et des surfaces relativement hydrophiles.

Il est ensuite possible de changer drastiquement la nature des surfaces obtenues et les rendre hydrophobes en appliquant des traitements supplémentaires. Pour greffer des terminaisons hydrogènes et obtenir des liaisons Si-H hydrophobes, les wafers sont plongés dans une solution d'acide fluorhydrique à 1% molaire pendant 2 minutes, puis rincés à l'eau distillée et séchés par flux d'azote. L'hydrophobicité des surfaces obtenues se traduit par un angle de contact avec l'eau pure de 80 °.

Mais ce caractère hydrophobe n'est pas stable dans le temps, sa durée de vie n'est que d'une à deux semaines. Obtenir une nature hydrophobe plus stable dans le temps est possible en appliquant encore d'autres traitements chimiques visant à greffer de longues chaînes carbonées sur la surface. Pour cela, au lieu de rincer les surfaces à l'eau distillée dans l'étape précédente, les wafers sont placés dans un ballon contenant le composé organique à greffer (par exemple, le 1-octadecene). Le volume de 1-octadecene, qui doit être suffisant pour totalement immerger les surfaces, est chauffé à 180 °C pendant 1h sous bullage d'azote afin d'évacuer l'oxygène et éviter la polymérisation du 1-octadecene. Les surfaces sont ensuite lavées successivement par des bains ultrasons d'éthanol, de dichlorométhane et à nouveau d'éthanol, en séchant les surfaces entre chaque lavage à l'aide d'un flux d'azote [59].

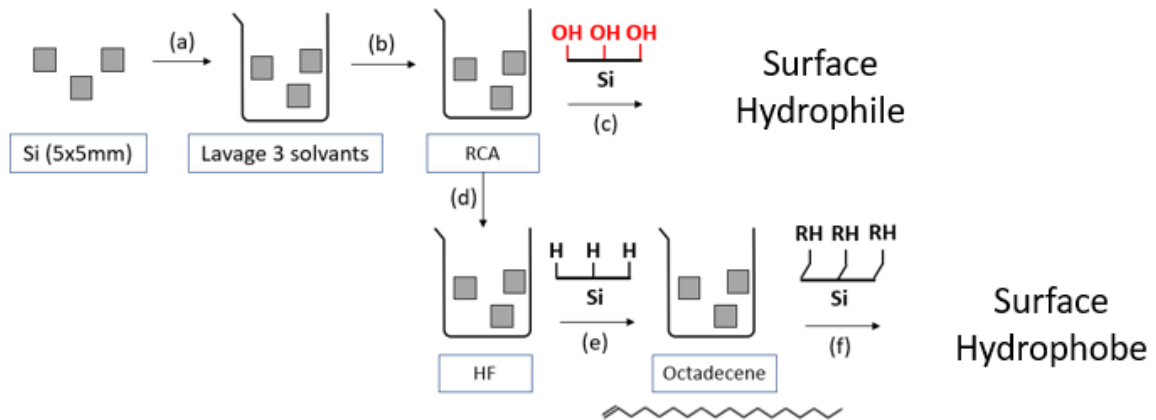


Figure 14 - Schéma du traitement de surface, (a) wafers initiaux, (b) wafers lavés par 3 solvants pour enlever les résidus organiques, (c) et (d) RCA clean pour reconstruire une couche fraîche d'oxyde à la surface, (e) traitement par acide fluorhydrique formation d'une couche Si-H et (f) traitement par l'alcène formation d'une couche carbonée.

3.2. Collecte des particules atmosphériques

Les méthodes développées dans ces travaux ayant pour objectif d'être appliquées à des aérosols atmosphériques, des échantillons de tels aérosols ont été collectés. Pour pouvoir être étudiés dans l'ESEM, ceux-ci ont été collectés directement sur les wafers de silicium décrits dans la section précédente. Pour cela, les wafers ont été fixés sur des filtres en fibre de quartz de 150 mm de diamètre à l'aide de supports métalliques, eux-mêmes placés à l'intérieur d'un Préleveur d'aérosols (Digital DA80, Figure 15). Ce dernier est un instrument conçu pour collecter les poussières et aérosols atmosphériques par aspiration sur des filtres en fibre de quartz. Il est constitué d'une tête de prélèvement permettant de filtrer la taille maximale des particules à prélever, d'un porte-filtre où les filtres sont placés dans le flux d'aspiration, et d'une pompe permettant d'aspirer un débit d'air constant à travers ces filtres sur une période donnée. Dans la tête de prélèvement les particules sont filtrées sur plusieurs étages en fonction de leur diamètre aérodynamique, les particules non désirées s'impactant dans la graisse présente à chaque étage, tandis que celles sélectionnées continuent leurs parcours pour être collectées sur le filtre de quartz.

Avant d'être utilisés pour la collection d'échantillons, les filtres sont calcinés pendant 5 h à 80 °C pour éliminer d'éventuelles contaminations de composés carbonés. Des feuilles d'aluminium sont

également calcinées et utilisées pour stocker ces filtres après calcination et après la collecte d'aérosols.



Figure 15 - Echantillonneur DA80 (DIGITEL) installé sur le campus de la DOUA (Villeurbanne, France).

Après collection des aérosols sur les filtres, ces derniers sont placés dans un dessiccateur afin de les sécher. Ils sont ensuite stockés entre deux feuilles d'aluminium, puis placés à -18°C dans un congélateur jusqu'à leur analyse pour limiter la dégradation des composés d'intérêts, notamment des espèces organiques [60].

Pour les échantillons prélevés dans ces travaux, le débit du DA80 était fixé à $30 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ et la durée du prélèvement à 24 h. Chaque filtre a donc collecté au total les aérosols présents dans 720 m^3 d'air. Des prélèvements effectués précédemment à ce même site [61] indiquent que la masse d'aérosol collectée sur chaque filtre de 150 mm de diamètre pour un tel volume d'air est de l'ordre de $6 \pm 3 \text{ mg}$. On s'attend donc que chaque support de $5 \times 5 \text{ mm}$ collecte donc environ $8.5 \mu\text{g}$ d'aérosol. Un exemple de filtre avant et après filtration est présenté en Figure 16.



Figure 16 - Filtre de 150 mm de diamètre pour collecte de particules fines, à gauche un filtre vierge avant collection, à droite un filtre avec des wafers de silicium greffés après collection.

3.3.Génération de particules synthétiques

Avant de pouvoir appliquer les techniques développées dans ces travaux à des aérosols atmosphériques, il a été nécessaire de les valider sur des aérosols synthétiques de composition connue. Afin de générer de tels aérosols et les déposer sur les wafers de silicium, deux techniques ont été utilisées : la nébulisation de solutions aqueuses et la micro-injection localisée, qui sont décrites dans cette section.

3.3.1 Dépôt par nébulisation

Une méthode classique pour générer des particules synthétiques et les déposer sur des surfaces est la nébulisation de solutions aqueuses. Cette méthode est particulièrement adaptée à la génération de particules faites de matériaux solubles dans l'eau tels que des sels inorganiques, pour lesquelles la tailles des particules obtenues est directement contrôlée par la concentration dans la solution aqueuse initiale [62]–[65]. Dans nos travaux les nébulisations ont été réalisées à l'aide d'un pulvérisateur commercial (ECOSPRAY - Vapoflash), ce dernier fonctionne par effet venturi, un gaz vecteur (azote) passe au-dessus d'une buse (500 μm de diamètre) qui permet de nébuliser le liquide présent dans le réservoir. Les nébulisations ont ensuite été réalisées de 30 à 60 cm de distance sur les wafers de silicium fixés sur une paroi verticale. Le nombre de nébulisations et la concentration des solutés ont été variés pour examiner leurs effets sur la taille et la densité des particules déposées.

3.3.1. Dépôts par micro-injection

Comme il sera présenté dans le chapitre suivant, la méthode de nébulisation ne permet pas de générer des particules de composition homogène, dès lors qu'elles contiennent des tensioactifs. Pour pallier à cette limite, une autre technique a été utilisée : celle du dépôt localisé. Celle-ci consiste à utiliser un micro-injecteur pour réaliser des dépôts localisés de solutions aqueuses concentrées sur les surfaces. Pour cela, un cône est taillé à partir d'un capillaire en verre, puis placé sur le micro-injecteur. Le liquide à déposer est ensuite prélevé dans le cône par aspiration puis le micro-injecteur (Narishige) est installé dans un module permettant des déplacements de quelques micromètres [66]. Le liquide est ensuite déposé par contact du cône sur la surface. Dans nos travaux, la génération de particules de quelques micromètres a imposé l'utilisation de concentrations proches de la saturation, lorsqu'une goutte de solution est déposée sur la surface cette dernière s'évapore rapidement et un dépôt de sel de sulfate d'ammonium de la taille de la goutte est formé. Contrairement à la méthode de nébulisation, la taille des gouttes déposées sur la surface conditionne alors la taille du dépôt. Pour se repérer plus facilement sur les surfaces et faciliter les expériences, des rayures sont effectuées sur les wafers, à proximité desquelles les dépôts sont faits. Le montage expérimental est présenté en Figure 17.

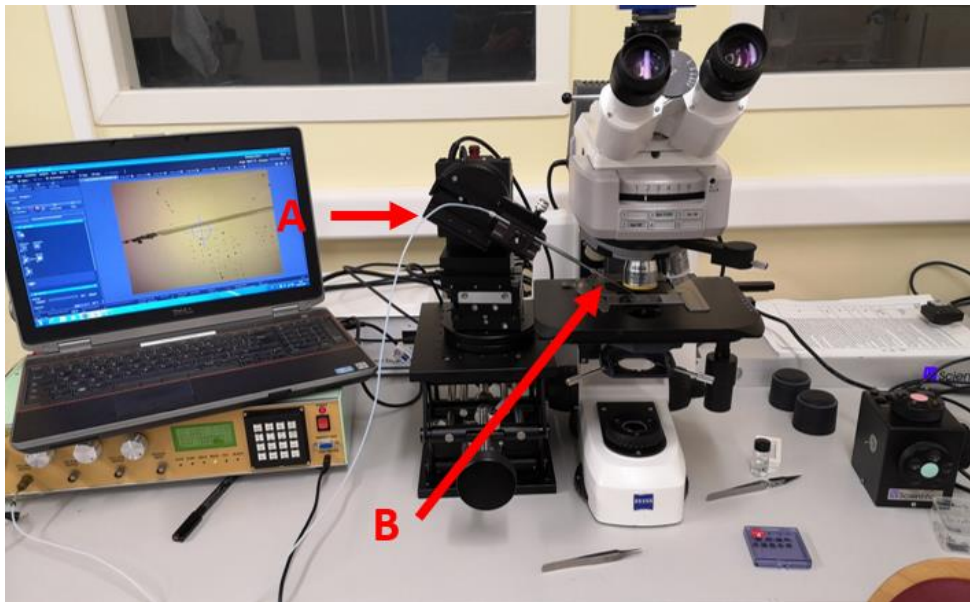


Figure 17 - Système du microdépôt, A module de déplacement, B cône en verre contenant le liquide à déposer.

3.4. Analyses EDX des aérosols

L'analyse EDX (ou EDS) pour Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy est une technique d'analyse fréquemment utilisée dans les microscopes électroniques (SEM ou TEM). Sous l'action du faisceau d'électrons du microscope les atomes sont excités et émettent un photon avec une énergie caractéristique pour revenir à un niveau stable. Chaque atome ayant des niveaux d'énergies connus et définis il est alors possible de caractériser la composition atomique de l'objet observé. De manière générale plus la tension d'accélération du faisceau est grande, plus il est possible d'exciter des atomes avec un numéro atomique élevé, et donne donc plus d'information sur la composition atomique de l'objet. Néanmoins une forte tension d'accélération, conduit à un libre parcours moyen important des électrons dans l'objets (plusieurs μm), et donne donc peu d'information sur la surface de ce dernier car le faisceau pénètre dans la matière. Pour les échantillons déposés sur une surface on cherche donc à limiter ce libre parcours moyen en travaillant avec des tensions d'accélération relativement faibles (5 keV) [67]. Ces faibles tensions d'accélération réduisent alors les atomes accessibles par cette analyse, par exemple à 5 keV on aura accès tout au plus au Chlore, les atomes ayant un numéro atomique supérieur seront alors délicat voire impossible à mesurer.

Les analyses EDX par MEB sont relativement robustes et permettent une analyse complémentaire de l'imagerie MEB, donnant alors accès à la composition atomique des objets observés. Cette technique d'analyse a déjà été utilisée pour étudier la composition chimique d'aérosols atmosphériques [68]–[71]. Il est important de souligner que l'EDX par MEB donne moins d'informations que par TEM, car le TEM utilise notamment des tensions d'accélération beaucoup plus importante.

Une analyse EDX de particules ayant agi comme centre de nucléation pourrait permettre d'apporter des informations sur l'importance de la chimie dans ce processus. Dans nos travaux des analyses EDX de particules déposées sur les surfaces ont donc été réalisées pour confirmer la présence de tensioactif. Ceux-ci étant composés majoritairement de carbone leur présence devait être confirmée par la une mesure de cet élément. Certains tensioactifs contenant des ions caractéristiques (Na^+ , Cl^-), une mesure EDX de ces derniers confirmerait alors la présence de tels tensioactifs dans la particule. Les analyses ont été conduites à une tension de 5 keV permettant d'obtenir de l'information spécifique à la surface, mais en limitant le nombre d'atomes pouvant être détectés.

3.5. Analyses ESEM de particules microniques

3.5.1. Présentation de l'ESEM

L'utilisation d'un ESEM (Environmental Scanning Electronic Microscope) permet d'étudier des objets submicroniques sous pression d'un gaz. Dans ces travaux il s'agit de vapeur d'eau. Le principe d'un ESEM repose sur celui du MEB (Microscope Electronique à Balayage) : (i) un faisceau d'électrons est focalisé sur une zone, (ii) la zone émet des électrons par interactions élastiques (électrons rétrodiffusés) et inélastiques (électrons secondaires), suivant la nature de l'objet (le numéro atomique) et sa topographie, (iii) les électrons émis sont ensuite collectés puis amplifiés, (iv) une image de l'objet est ensuite reconstruite [67]. A la différence du MEB, l'ESEM permet de travailler sous pression d'un gaz (air, azote, eau...) pouvant aller à quelques dizaines de Torr. Pour le cadre de notre étude, l'ESEM utilisé, Quattro de Thermo Fischer, peut atteindre 20 Torr pour l'eau et 30 pour l'azote.

Suivant les objets étudiés, le faisceau peut interagir fortement avec la matière, et conduire à sa dégradation. Ces dégradations peuvent se traduire par des ruptures de liaisons chimiques ou la prise de charge de l'objet étudié, se traduisant par une surbrillance de l'image. De plus par le passage des électrons dans la matière une certaine quantité de cette énergie est déposée sous forme de chaleur.

Avec la présence de gaz dans la chambre de l'ESEM, les détecteurs classiques ne permettent pas d'imager correctement un échantillon, par exemple un détecteur d'électrons secondaires Everhart-Thornley est inadapté de par la présence d'électron secondaire produit par les interactions du faisceau et du gaz [72].

Le libre parcours moyen d'un électron issu de la source d'un MEB est fonction de la pression de gaz dans la chambre, plus la pression est importante plus le flux d'électron sera diffus, Figure 18. Cette diffusion d'électron va dans le meilleur des cas réduire le signal sur bruit, par la génération d'électrons secondaires non voulus, et dans le pire empêcher d'imager l'objet.

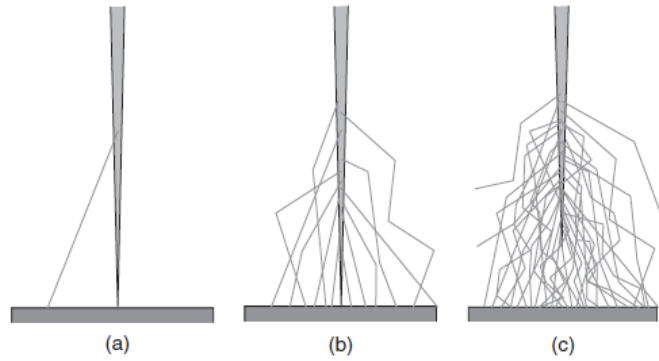


Figure 18 - Exemple schématique de la diffusion du faisceau. (a) la pression est très faible limitant les interactions électron matière, (b) le vide est légèrement dégradé les interactions électron matière sont plus importante, mais le faisceau d'électrons reste suffisamment concentré pour permettre une analyse, (c) la pression dans la chambre est trop grande le faisceau n'atteint plus l'objet [72].

De manière générale, plus la pression du gaz est faible meilleure est l'image (en ESEM il est nécessaire d'avoir une certaine pression dans la chambre permettant le bon fonctionnement des détecteurs). Pour améliorer les contrastes de l'image, il est important de réduire la distance de travail (distance entre l'échantillon et la source d'électrons), et d'augmenter la tension d'accélération du faisceau.

L'avantage de l'ESEM est qu'il permet d'étudier des matériaux isolants ou biologiques, qui sont difficilement observables par MEB, car le gaz présent dans la chambre permet de évacuer les charges qui peuvent s'accumuler sur un objet isolant. Sous certaines conditions (humidité relative fixée à 100 %) il est également possible de travailler avec de l'eau liquide et d'observer cette dernière. Il est de plus possible d'ajouter d'autres instruments de mesure, permettant alors d'avoir accès à d'autres informations tout en observant la mesure réalisée [40], [52], [73].

3.5.2. Principe des expériences dans l'ESEM

Le choix de l'ESEM pour ces travaux est justifié par la possibilité d'observer des objets submicrométrique à des humidités relatives souhaitée, répondant à nos objectifs d'observer l'évolution de particules individuelles à différentes humidités relatives, pour apporter des résultats expérimentaux sur la théorie de Köhler. Comme nous le verrons dans les chapitres suivants, nos mesures seront basées essentiellement sur la mesure de l'évolution du volume des

gouttes d'eau en fonction de l'humidité relative imposée dans la chambre de l'ESEM. Nous nous sommes donc assurés que le balayage du faisceau électronique soit suffisamment court pour permettre une observation en temps quasi-réel de l'échantillon.

Une autre contrainte expérimentale dans nos études est que la température de l'échantillon doit être connue et stable pendant toute la durée de l'analyse, afin d'imposer une humidité relative constante au-dessus de la surface.

3.5.3. Contrôle de l'humidité relative

Dans nos travaux, nous souhaitons travailler à des humidités relatives proches de 100 % car c'est dans ce domaine que se placent la plupart des points critiques (maxima) des courbes de Köhler. Pour cela, deux choix sont possibles : soit travailler à température ambiante avec une pression élevée pour atteindre une humidité relative élevée, soit abaisser la température de la surface/l'objet pour atteindre la même humidité relative à basse pression. La première solution n'est pas envisageable en ESEM, car d'une part les pressions à atteindre seraient trop importantes pour que l'ESEM puisse fonctionner correctement, et d'autre part car l'eau risquerait de condenser sur toutes les surfaces de la chambre du microscope pouvant sévèrement l'endommager. La seconde option sera donc mise en œuvre dans nos travaux, en utilisant une platine Peltier (outil permettant de contrôler la température) pour refroidir l'échantillon et créer localement des humidités relatives élevées malgré la basse pression dans l'ESEM. A cause de la sensibilité de la pression de vapeur saturante de l'eau à la température, (P_{sat}), pouvant être approximé par la formule de Tetens :

$$P_{\text{sat}}(T) = 0,61078 \exp\left(\frac{17,27T}{T + 237,3}\right) \quad (11)$$

la mesure de la température de la surface pour les manipulations ESEM sous humidité contrôlée est primordiale. Il est donc également important de limiter les effets de chaleur due à l'action du faisceau, pouvant conduire à une évaporation. Pour évacuer la chaleur produite par la platine Peltier et stabiliser sa température, un circuit d'eau réfrigéré sera donc installé dans notre montage.

3.5.4. Protocole d'imagerie de particules

Les conditions d'imagerie en ESEM et à haute humidité relative sont particulières et nécessitent d'être présentées. La présence d'une pression d'un gaz dans un MEB présente certains avantages, comme l'évacuation des charges de l'objet imagé. Néanmoins ce gaz réduit aussi la résolution maximale atteignable. Il est donc nécessaire de trouver les conditions optimales d'imagerie.

Rykaczewski et al. 2011 [22] ont étudié les effets de chaleur du faisceau sur la formation de goutte d'eau de quelques micromètres et montrent que, pour des images de résolution 1024x943 pixels, une fréquence de balayage de 1 Hz, une tension de faisceau de 10 keV et une intensité faible (0,013 nA), il est possible de travailler sur une surface de 4,6x4,3 μm^2 sans effet notable du faisceau d'électrons.

Dans une autre étude Rykaczewski 2012 [23], améliore les conditions expérimentales permettant une analyse quasi directe (0,2 s) de la croissance d'une goutte sur une surface superhydrophobe. Dans leurs conditions de travail, il est possible de capturer une image toute les 0,2 seconde avec une résolution de 512x471 pixels. Leurs études se concentrent sur la nucléation homogène (sans centre de nucléation) de goutte d'eau sur des surfaces superhydrophobe.

En prenant en considération leurs conditions expérimentales, nous avons mis en place dans nos travaux un protocole pour imager des gouttes d'eau de 200 nm sans provoquer leur évaporation, voir Figure 19.

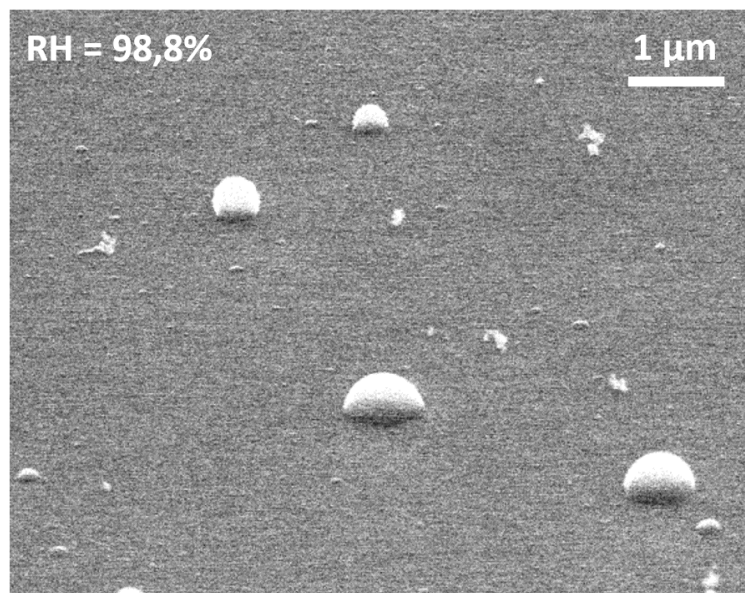


Figure 19 - Exemple de goutte d'eau nanométrique visible par ESEM, l'image est fortement contrastée pour permettre de visualiser les contours de la goutte

Dans nos travaux, nous avons choisi de placer l'objet à imager à une distance de travail de 8 mm, et d'utiliser une tension d'accélération de 10 kV. Ces conditions correspondent à un bon compromis permettant une bonne visualisation sans perturber l'échantillon. Un balayage rapide a aussi été privilégié afin de réduire le temps de présence du faisceau sur les gouttes d'eau. De plus un balayage rapide nous a permis de suivre l'évolution des gouttes sur des intervalles de temps plus court dans nos études, permettant de suivre leur évolution en quasi-temps réel. Nous avons aussi choisi d'augmenter fortement le contraste pour observer plus facilement l'évolution des gouttes d'eau. Nous avons observé que le grandissement avait un impact non négligeable sur la stabilité des gouttes d'eau. Lorsque celui-ci dépasse 15.000 nous avons observé l'évaporation des gouttes. Figure 20 représente les effets du grandissement et de la tension d'accélération sur une même goutte d'eau observés dans nos travaux.

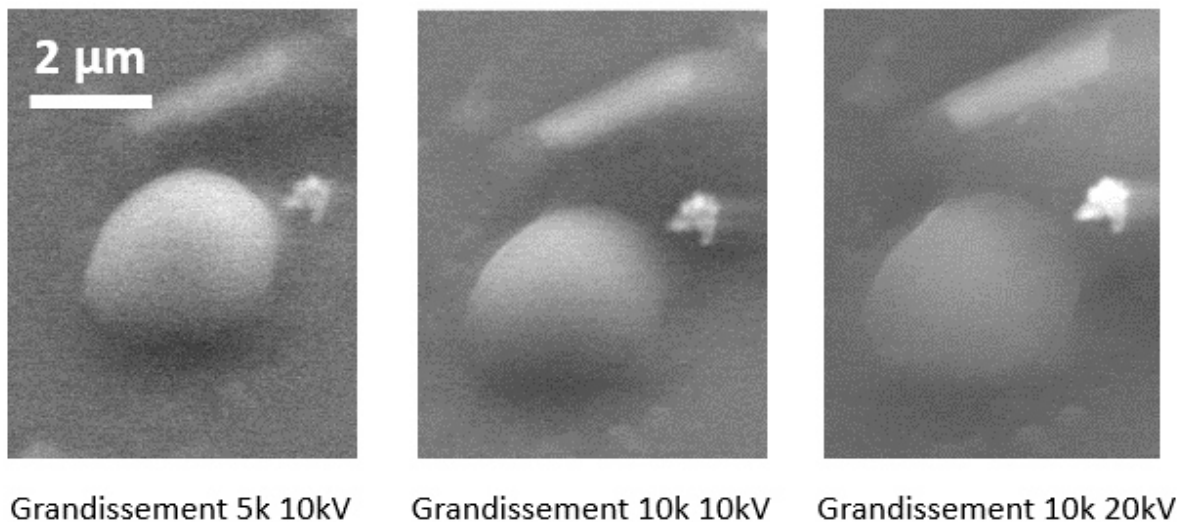


Figure 20 - Effet du faisceau et du grandissement sur une goutte d'eau, lorsque la tension et le grandissement augmentent la goutte s'évapore, se traduisant par un voile sur l'image.

Le protocole établi pour nos mesures est donc le suivant : La première étape consiste à installer l'échantillon dans la chambre et faire les réglages du microscope pour trouver une zone d'intérêt (présence de particules susceptibles de servir de noyaux de nucléation pour l'eau) placée sur une ligne droite (pas de déplacement sur l'axe y de l'échantillon) permettant de garder la mise au point effectuée. Il est en effet plus simple d'effectuer de tels réglages et d'effectuer la mise au point lorsque l'humidité relative est relativement faible (50~60 %), car on peut accéder aux détails de la surface. A humidité relative élevée, les objets les plus petits (< 1 μm) sont inaccessibles et des réglages sur les gouttes d'eau, risquent de les endommager (évaporation principalement), car le faisceau sera concentré sur une seule goutte. Pour affiner les réglages et éviter la dégradation

d'éventuelles gouttes d'eau, il est préférable de choisir un objet isolé. Dans le cas d'échantillons atmosphériques, il est possible que l'objet choisi puisse se dégrader sous l'action du faisceau lors de la mise au point.

L'étape suivante du protocole est de purger la chambre afin d'évacuer les gaz non désirés (notamment de l'air), ce qui implique une plage de purge variant entre les deux extrêmes et un certain nombre de répétitions. Dans notre étude, des purges entre 30 % et 70 % d'humidité relative à 2 °C étaient réalisées (soit 210 et 500 Pa). Cependant, pour éviter de provoquer la déliquescence de certaines particules étudiées (celles de sels inorganiques), dû à un léger dépassement de pression par les vannes du microscope, nous avons jugé plus prudent d'effectuer ces purges à température ambiante, donc sans activer la platine Peltier. Dans ces conditions, avec les mêmes pressions (210 et 500 Pa), nous avons obtenu respectivement des valeurs d'humidité relative de 9 et 21%. Une fois la purge effectuée, la platine Peltier était mise à la température souhaitée.

3.5.5. Calcul du volume d'une particule sphérique dans l'ESEM

Comme nous verrons dans les chapitres suivants, une information clef concernant les particules étudiées et la condensation d'eau sur celles-ci est leur volume. Un protocole a donc été établi dans nos travaux pour déterminer ce volume expérimentalement et avec précision. Pour les calculs présentés ci-dessous nous faisons l'hypothèse que les gouttes observées sont des sphères, leur volume, V , a été calculé à partir de leur rayon, r , et leur hauteur, h , mesurées sur les images obtenues avec l'ESEM, suivant la formule :

$$V = \frac{1}{6} * \pi h(3r^2 + h^2) \quad (12)$$

En supposant, de plus, que la goutte forme une calotte parfaitement sphérique à la surface du solide, le diamètre (et donc le rayon) est facilement obtenu à partir des dimensions de la base de la goutte. Mesurer la hauteur de la goutte, en revanche, nécessite d'incliner l'échantillon. Si l'échantillon est incliné à 90° par rapport au faisceau la mesure de la hauteur est directe, néanmoins on perd en profondeur de champs, réduisant alors le nombre d'objets observables sur un seul balayage. Une inclinaison forte (> 70 °) n'est pas permise dans les conditions normales de l'ESEM due à l'encombrement de la platine Peltier, qui pourrait toucher la colonne du microscope.

Dans notre étude, nous avons choisi d'utiliser un porte-échantillon en cuivre préincliné avec un angle d'inclinaison de 50° par rapport au faisceau. Le choix du cuivre était justifié par sa conduction thermique (390 W.m⁻¹.K⁻¹), permettant une bonne conduction de la température

imposée par la platine Peltier. La longueur du porte-échantillon était aussi réduite pour que l'échantillon soit à la même température que la consigne du Peltier. Cette longueur permet aussi d'accentuer l'inclinaison de l'échantillon entre 50 et 90° sans risquer de toucher la colonne. Un bon compromis entre la profondeur de champ et la distance de travail a été choisi avec une inclinaison totale de 80° ($\alpha_1 = 30^\circ$ de la platine + $\alpha_2 = 50^\circ$ du porte-échantillon). Figure 21 présente l'intérieur de la chambre ESEM et les différents angles.

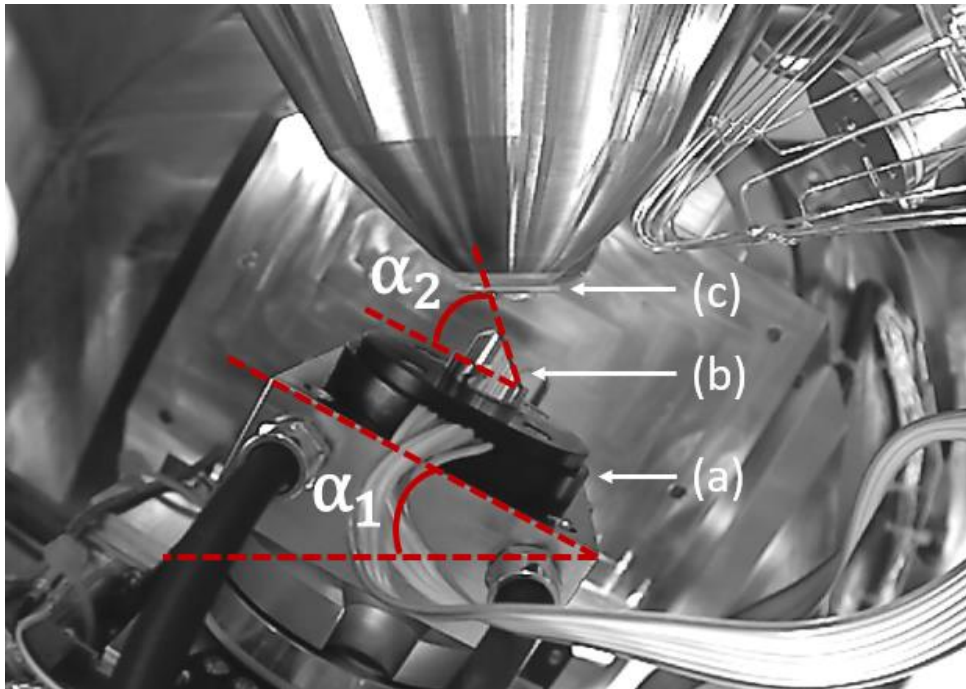


Figure 21 - Image de la chambre de l'ESEM, (a) platine Peltier du microscope, (b) support pré-incliné en cuivre, (c) détecteur GSED, α_1 l'angle de la platine de l'ESEM et α_2 l'angle du support pré-incliné.

Dans l'Equation (12) de calcul du volume des particules, la hauteur h doit donc être corrigée pour prendre en compte l'angle d'inclinaison de l'échantillon par rapport au faisceau (donc à l'image). Pour cela, la hauteur h a été déterminée à partir de l'angle de contact, θ , de la particule sur sa surface et de son rayon, r , selon la formule :

$$h = r \times \tan\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (13)$$

Dans le cas où la particule est inclinée d'un angle α , l'angle de contact devient θ' , et h devient h' , avec :

$$\tan\left(\frac{\theta'}{2}\right) = \frac{1 - \cos(\theta) \cos(\alpha)}{\sin(\theta)} \quad (14)$$

Une solution à cette équation a été proposée par Brugnara et al. 2006 [74], permettant de calculer θ à partir de θ' mesuré et de l'angle d'inclinaison α :

$$\theta = 2 \arctan \frac{\sqrt{\tan\left(\frac{\theta'}{2}\right)^2 + (\cos(\alpha))^2} - 1 + \tan\left(\frac{\theta'}{2}\right)}{\cos(\alpha) + 1} \quad (15)$$

Le volume des particules étudiées dans nos études a donc été calculé à partir des équations (12), (13) et (15). **Il est donc nécessaire de connaître 3 paramètres, l'angle d'inclinaison α , le rayon mouillé de la particule r' ainsi que la hauteur projetée h' .**

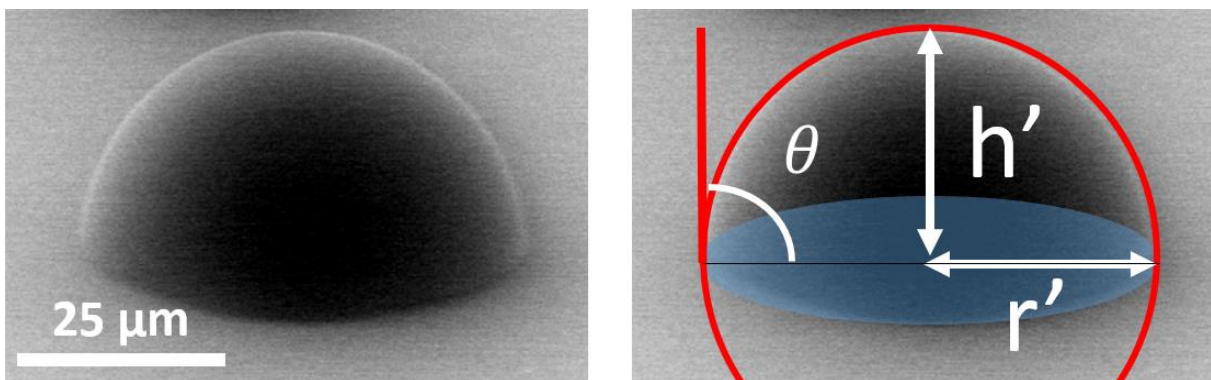


Figure 22 – Exemple de calcul d'angle de contact sur un support incliné à 80°.

Si l'angle d'inclinaison α du support n'est pas connu précisément, il est possible de le déterminer à partir de l'ellipse formée par la base de la goutte. Si on suppose que la goutte est une sphère, sa base, vue avec un angle d'inclinaison α , est une ellipse (représentée en bleu sur la Figure 22), avec un petit axe (a) et un grand axe (b), liés par la relation :

$$\frac{a}{b} = \sin(\alpha) \quad (15)$$

4. Chapitre III – Caractérisation des surfaces et particules produites et collectées

4.1. Hydrophobicité des surfaces

Le chapitre précédent a décrit le protocole utilisé dans nos travaux pour obtenir des wafers de silicium ayant une hydrophobicité importante. Cette section présente la caractérisation de ces surfaces. L'hydrophobicité de ces surfaces a été testée en mesurant l'angle de contact de gouttes d'eau distillée, réalisées avec un tensiomètre OCA 15EC (DataPhysics) en utilisant le logiciel associé avec le mode « CA measure ». Les mesures ont été faites à 25°C, entre chaque mesure les surfaces sont lavées à l'eau DI puis à l'éthanol et enfin séchées par un flux d'azote.

Juste après le traitement de ces surfaces, l'angle de contact obtenu avec les gouttes d'eau macroscopique (de l'ordre de quelques mm) est de 100 °. Des mesures de l'angle de contact effectuées 2 semaines après le traitement chimique ont ensuite donné un angle de contact moyen de $95 \pm 2^\circ$, montrant la bonne stabilité du caractère hydrophobe de ces surfaces dans le temps (Tableau 2). Les mesures ont été effectuées 3 fois sur 3 surfaces différentes, sur des gouttes d'eau DI comprise entre 5 et 10 mm de diamètre.

Jour après la fonctionnalisation des surfaces	Angle moyen d'une goutte d'eau sur la surface (°C)	Ecart-type (°C)
+1	94	1
+7	94	2
+14	95	2

Tableau 2 - Evolution de l'angle de contact de l'eau pure sur des surfaces fonctionnalisées.

4.2. Caractérisation des particules produites par nébulisation

4.2.1. Particules de sulfate d'ammonium

Le premier type de matériau utilisé dans nos travaux pour simuler les particules atmosphériques, est un sel inorganique, le sulfate d'ammonium. La raison est que ce sel est le principal composant des aérosols au-dessus des continents et couramment utilisé dans les études de chimie de l'atmosphère.

L'impact du nombre de nébulisations sur la densité de particules déposée a été testé sur 3 échantillons et des solutions aqueuses de sulfate d'ammonium à 0,1 mM. Entre chaque pulvérisation, les gouttes déposées ont été séchées à l'air et à température ambiante afin d'éviter de noyer la surface et d'obtenir des dépôts de sel plus important. La densité de particules obtenue a été mesurée par comptage visuel sur les images MEB, les résultats sont présentés dans le Tableau 3.

Nombre de pulvérisation	Densité de particules (100x100 µm)
1	0,5
3	0,8
6	2,1

Tableau 3 - Influence du nombre de pulvérisations d'une solution de sulfate d'ammonium sur la densité des particules. Mesure réalisée par MEB.

Les résultats montrent que plus le nombre de pulvérisation est important, plus la densité des particules augmente. Les mesures ont été effectuées pour chaque nombre de pulvérisation sur 3 surfaces différentes.

Le rôle de la concentration en soluté de la solution sur la distribution en taille des particules a ensuite été étudié. Des solutions de sulfate d'ammonium de 1 mM et de 0,1 mM ont été utilisées pour produire des particules de diamètre inférieur au micromètre. Les distributions en tailles des particules ont été obtenues par comptage et mesure visuels d'échantillons de 141 et 207 particules sous MEB. Elles sont présentées en Figure 23 et Figure 24.

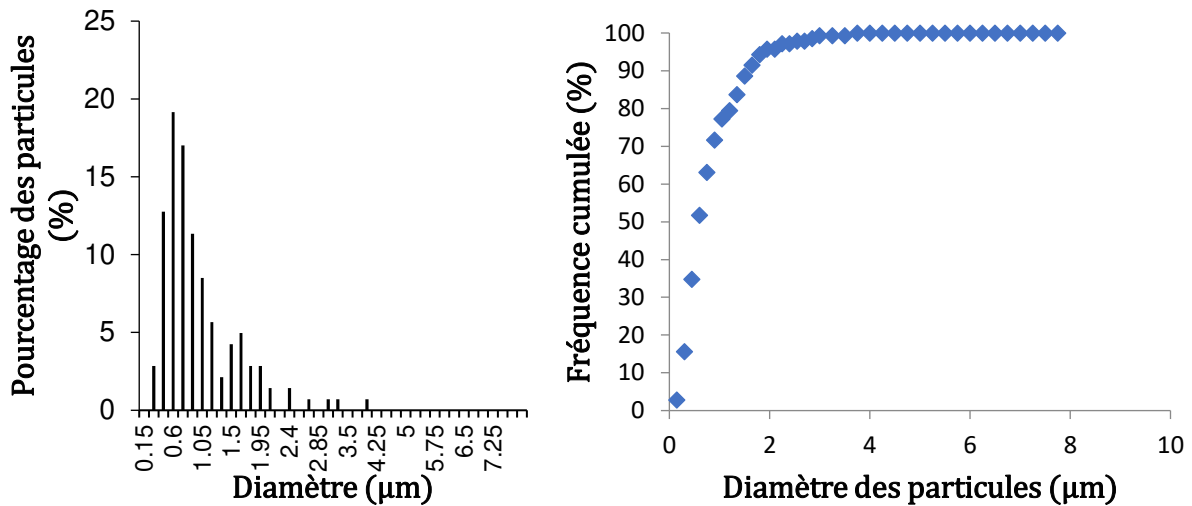


Figure 23 - Pulvérisation d'une solution aqueuse de 0,1 mM de sulfate d'ammonium : la distribution en taille des particules, à droite la fréquence cumulée des particules, diamètre médian 0,75 µm, diamètre moyen 0,93 µm.

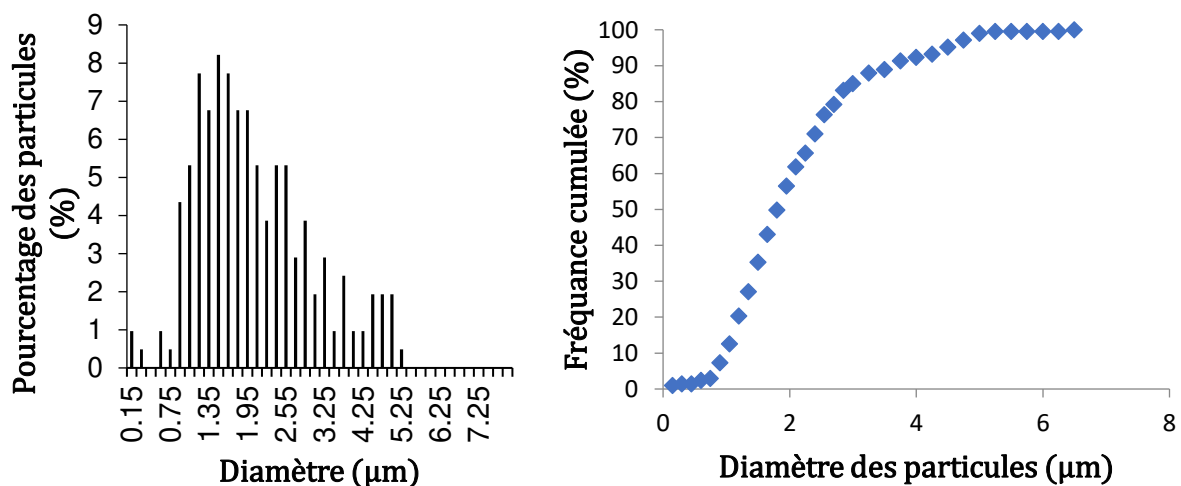


Figure 24 – Pulvérisation d'une solution à 1 mM de sulfate d'ammonium à gauche la distribution en taille des particules, à droite la fréquence cumulée des particules, diamètre médian 1,8 µm, diamètre moyen 2 µm.

Les résultats montrent que la distribution en taille des particules obtenues à partir de la solution 0.1 M est plus étroite, et avec un maximum à rayon plus faible ($0.75 \pm 1.65 \mu\text{m}$) que celle obtenue à partir de la solution 1 M (maximum à $1.8 \pm 3.45 \mu\text{m}$). Une concentration en soluté 10 fois plus faible conduit donc à un diamètre médian de la population de des particules 2 fois plus petit. Ces résultats confirment donc l'importance de la concentration de la solution sur la taille de particule

obtenue. Dans nos travaux, comme nous souhaitons travailler avec des tailles de particule submicroniques, nous avons utilisé des solutions aqueuses de sulfate d'ammonium 0,1 mM.

4.2.2. Particules de tensioactifs purs

L'objet de cette thèse étant l'étude de particules contenant des tensioactifs, la méthode de nébulisation a ensuite été testée pour produire et déposer des particules faites uniquement de tensioactif sur les surfaces. Un dépôt par nébulisation d'une solution aqueuse de Triton-X 114 à 0,1 mM (20 pulvérisations) a été réalisé sur un wafer de silicium hydrophobe. Des observations par MEB montrent que, contrairement au sulfate d'ammonium, les particules de tensioactifs se déposent en formant des cercles très larges sur la surface support, comme on peut le voir sur la Figure 25.

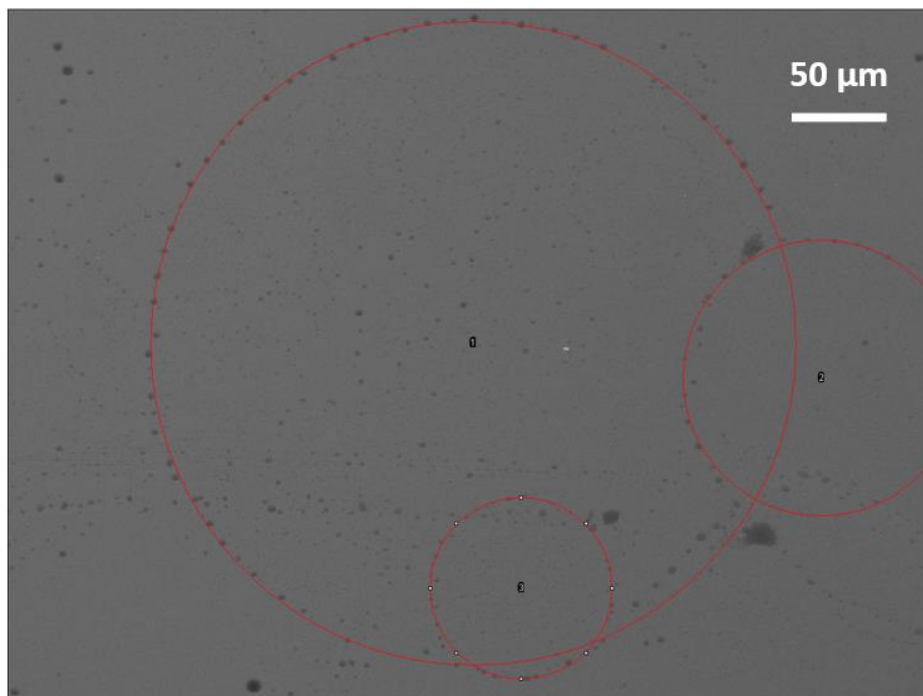


Figure 25 - Dépôt de tensioactif par pulvérisation sur un wafer de silicium hydrophobe, image obtenue par MEB.

Ces cercles correspondent aux gouttes initialement déposées par nébulisation (avant leur évaporation). Lorsque la goutte s'évapore une partie du tensioactif reste sur la périphérie de la

goutte. Cette méthode n'est donc pas adaptée à la génération de particules contenant uniquement un tensioactif.

4.2.3. Particules contenant un mélange de sel et de tensioactif

La nébulisation d'un mélange de sulfate d'ammonium et de tensioactif conduit au même problème que pour les tensioactifs purs : l'analyse MEB, montre que le tensioactif se dépose sur la périphérie de la goutte. On observe d'ailleurs un gradient de traces de tensioactif sur les surfaces, plus concentré vers la périphérie des traces. Alors que pour le sel (sulfate d'ammonium), ce dernier se dépose comme une particule sèche au centre des gouttes, voir Figure 26.

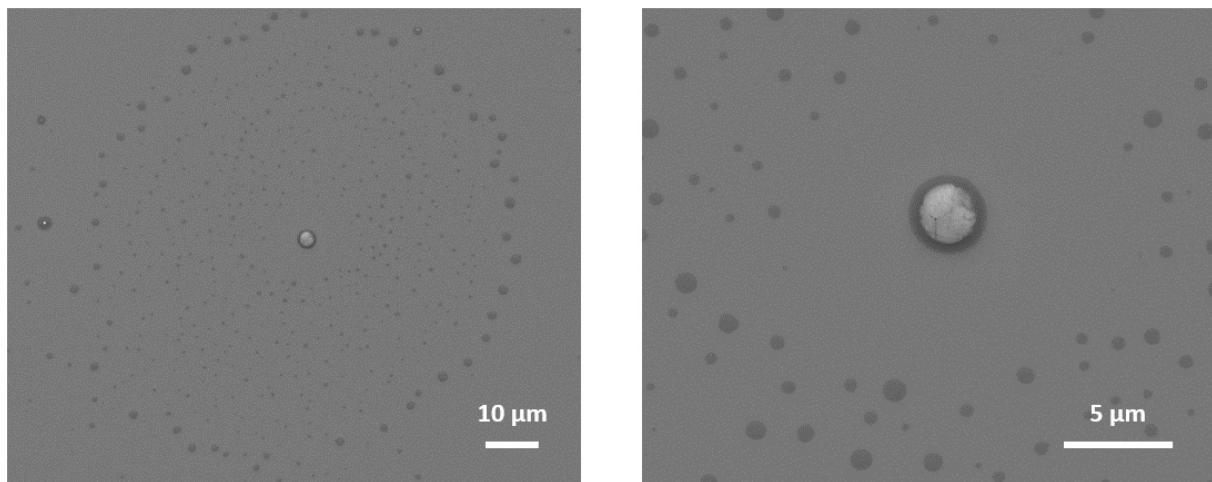


Figure 26 - Dépôt d'un mélange de sulfate d'ammonium 0,1 mM et triton X-114 0,1 mM par pulvérisation, image obtenue par MEB.

La méthode de nébulisation n'est donc pas adaptée non plus à la formation de particules contenant des mélanges de sels et de tensioactifs. Cette méthode de dépôt n'a donc pas été retenue dans nos travaux.

4.3. Caractérisation des particules produites par dépôt localisé

Les particules obtenues par la technique de dépôt localisé décrite dans le chapitre précédent ont été analysées par MEB et par EDX. Les mesures sur les images MEB ont montré que les particules obtenues avaient un diamètre entre 1 et 80 µm. Pour les particules contenant à la fois des sels et

des tensioactifs, la surface support n'était pas recouverte par ces derniers, contrairement à la méthode de nébulisation. Pour les solutions contenant uniquement des tensioactifs, les particules obtenues avaient un diamètre beaucoup plus grand, passant de quelques micromètres à une centaine, que pour des solutions de sel pur, dû à la faible tension de surface et au mouillage plus important. Même s'il est difficile, avec cette technique, de contrôler le diamètre des particules obtenues à mieux que $\pm 20 \mu\text{m}$, celles-ci avaient l'avantage d'être toutes localisées, y compris celle contenant des tensioactifs (Figure 27). De plus, cette technique permet de créer des réseaux organisés de particules, alignées dans une direction, permettant ainsi de suivre ces particules simultanément avec la même mise au point dans l'ESEM. Cela permet aussi de contrôler l'espace entre chaque dépôt, évitant ainsi d'éventuelles coalescences.

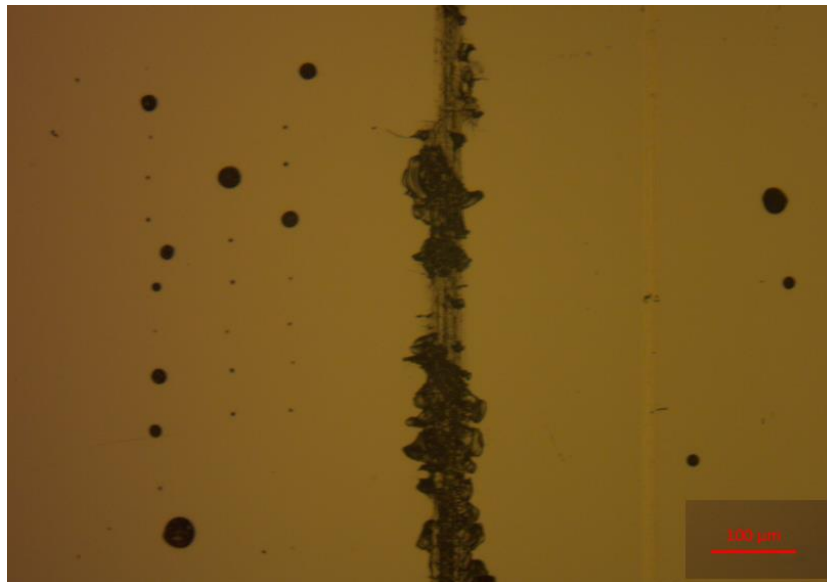


Figure 27 - Exemple de dépôt obtenu par micro-injection, ici mélange de sulfate d'ammonium et de triton X-114, image obtenue par microscopie optique, au centre de l'image la rayure permettant de se repérer pour les manipulations MEB, sur la gauche le dépôt.

Cette méthode de dépôt est donc celle qui a été retenue dans nos travaux, ou nous avons supposé que la composition de la particule obtenue était identique à celle de la solution utilisée. Des analyses EDX par MEB ont été réalisées pour tenter de confirmer cette hypothèse (section suivante).

Avec cette méthode, des particules contenant des mélanges de sulfates d'ammonium et de tensioactif à 1 et 0,5 % (% molaire) ont été déposées sur des surfaces hydrophiles et hydrophobes pour nos travaux.

4.4. Caractérisation des particules atmosphériques

Les particules atmosphériques collectées sur des wafers de silicium fonctionnalisés (surface hydrophobe) ont été sélectionnées avec des diamètres inférieurs au micromètre à l'aide du préleveur de particule DA80, la Figure 28 présente une image MEB de ces particules. Néanmoins, on peut trouver quelques fibres du filtre sur les surfaces, ainsi que quelques particules légèrement supérieures au micromètre. La densité de particule est assez élevée (937 particules sur $1.000 \mu\text{m}^2$), le site de prélèvement étant situé sur le campus de la Doua (Villeurbanne, France), un site urbain possédant une pollution relativement importante.

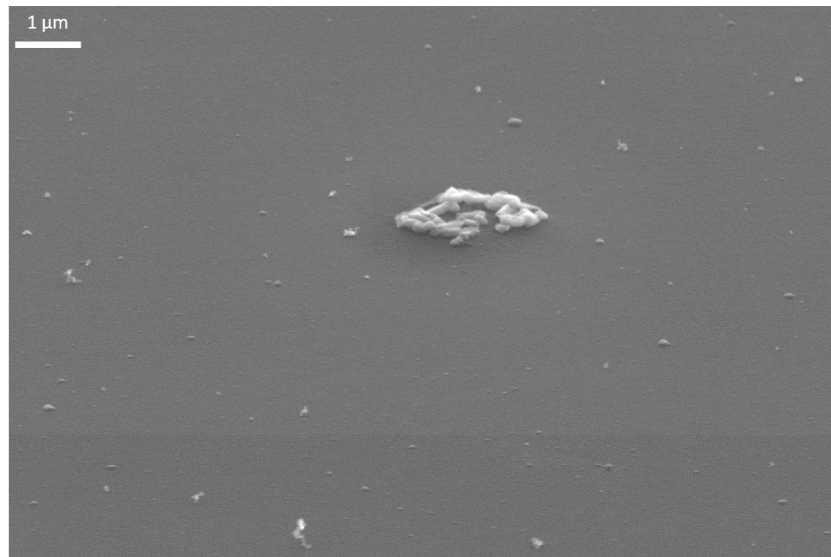


Figure 28 - Particules atmosphériques prélevées par DA80 sur surface hydrophobe, image obtenue par MEB.

La distribution en taille de ces particules, mesurée sur un échantillon de 120 particules par comptage visuel sous MEB est présentée en Figure 29. Les particules collectées par cette méthode ont un diamètre médian d'environ 750 nm.

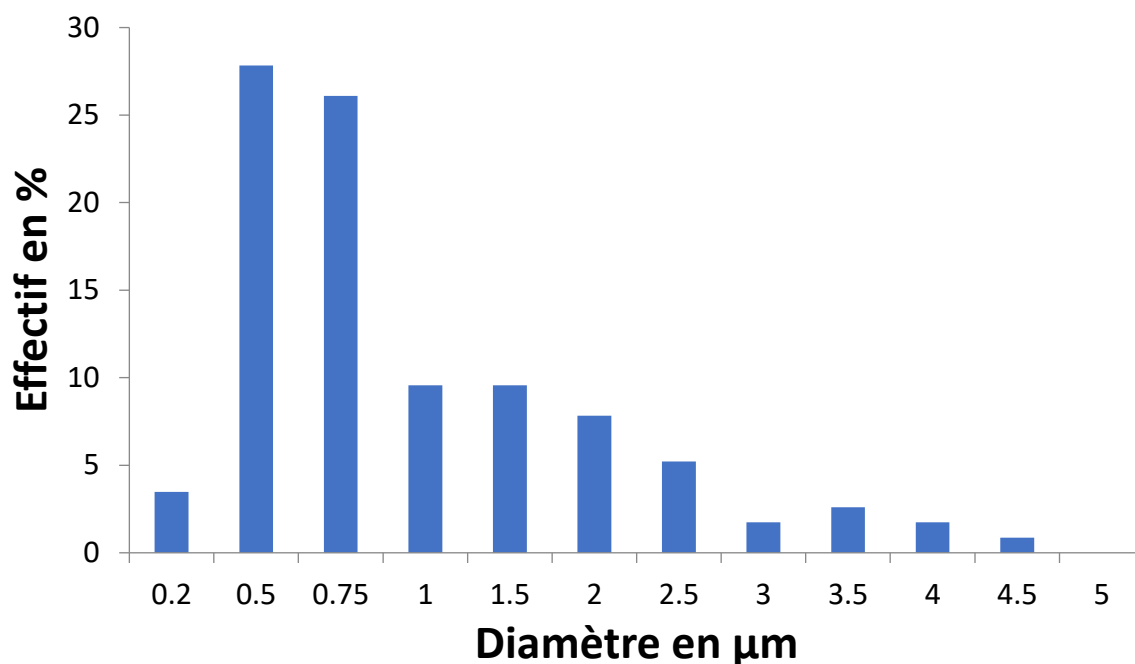


Figure 29 – Distribution en taille de particules atmosphériques collectées par le préleveur DA80 sur un wafer de silicium en fonction du diamètre des particules, effectif obtenu sur une population de 120 particules, diamètre médian 750 nm.

Pour nos travaux cette méthode de prélèvement correspond à nos besoins, nous obtenons bien des particules atmosphériques submicroniques sur nos surfaces.

4.5. Caractérisation des particules par EDX

4.5.1. Particules synthétiques

Les particules de sulfate d'ammonium pur déposées sur une surface de silicium fonctionnalisé par octadecene ont été analysées par EDX dans les conditions normales de MEB c'est-à-dire sous haut vide et comparées à un spectre de la surface support seul (sans particules). Les résultats de ces analyses sont exprimés en pourcentage atomique et présentés dans le Tableau 4. L'analyse de la surface support montre une teneur en carbone non négligeable confirmant la présence de la couche organique sur la surface. L'analyse des particules présente quelques traces de carbone et de silicium, qui peuvent provenir également de la surface (le faisceau d'électrons atteint la surface). L'analyse des particules indique un rapport atomique entre l'azote et le soufre de 2,3, proche du rapport de 2 attendu et qui semble donc correct.

N° Spectre	%Si	%C	%O	%S	%N
Surface	95	5	0	0	0
1	0	1	56	13	30
2	1	1	49	18	31
3	1	1	54	14	30
4	1	2	52	16	29

Tableau 4 - Analyse EDX de sulfate d'ammonium déposé sur un wafer de silicium fonctionnalisé par octadecene (en % atomique).

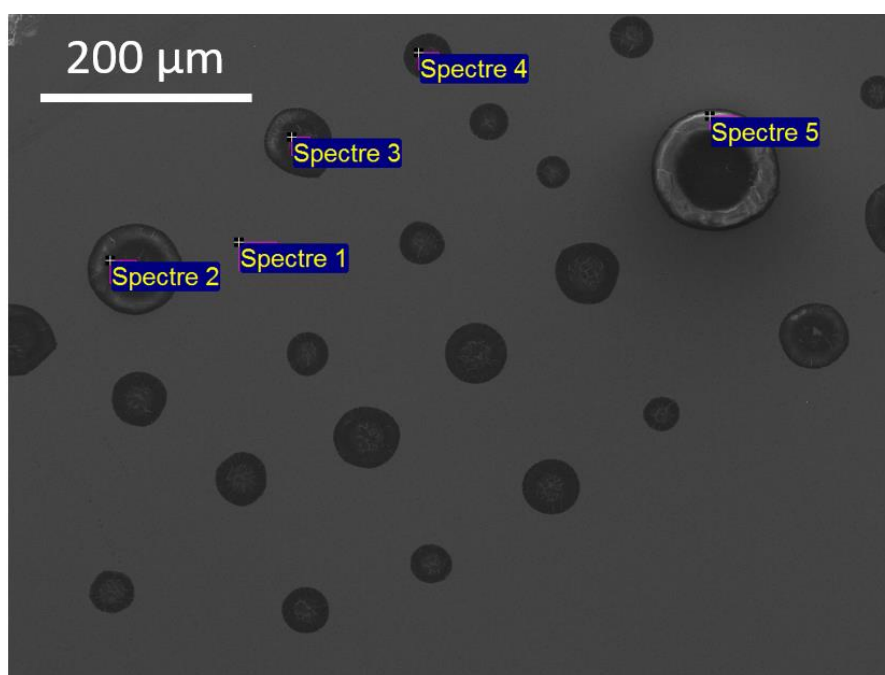


Figure 30 – Zone d’analyse EDX de SDS pur sur surface hydrophobe.

L’analyse de particules de tensioactif SDS relativement grosses (plusieurs dizaines de micromètres) déposées sur une surface hydrophobe a été réalisée (Figure 30) et les résultats sont présentés dans le Tableau 5. Ces mesures donnent une concentration supérieure en carbone et en oxygène que l’analyse des particules de sulfate d’ammonium. Néanmoins, alors qu’un rapport C/O

de 3 est attendu on mesure ici un rapport de 5. De plus les spectres 1 à 3 présentent des concentrations importantes de silicium, caractéristiques de la surface.

N° spectre	%Si	%C	%Na	%O	%S
Surface	93	6	0	1	0
1	27	54	3	13	3
2	34	52	2	10	2
3	33	52	2	10	3
4	1	67	5	22	5

Tableau 5 - Analyse EDX de SDS pur sur surface hydrophobe (en % atomique).

Les analyses de particules faite de tensioactif triton X-114 ayant pour formule brute $(C_2H_4O)_n C_{14}H_{22}O$, $n = 7$ ou 8 , et déposé sur une surface hydrophobe ont été faites. Celles-ci avaient un diamètre moyen de l'ordre de $10 \mu m$, le site de l'analyse est représenté en Figure 31 et les résultats sont présentés dans le Tableau 7. Le rapport carbone/oxygène mesuré est ici de 7 alors que le rapport carbone/oxygène du triton X-114 est de 3,5. Même si le rapport atomique mesuré ne correspond pas à la formule brute de la molécule, la forte présence en carbone permet de confirmer la nature du dépôt car on observe une forte concentration en carbone et une faible présence de silicium. La faible présence de silicium indique que les wafers de silicium ont très peu été touché par le faisceau, les mesures effectuées nous donnent donc la composition atomique des particules déposées.

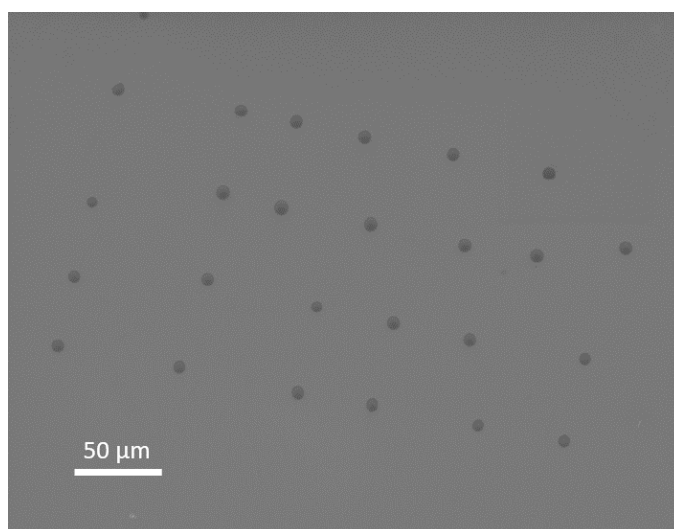


Figure 31 - Site de l'analyse EDX triton X-114 sur surface hydrophobe.

N° Spectre	%Si	%C	%O	%S	%N
Surface	92	8	0	0	0
Particule	3	85	12	0	0

Tableau 6 - Analyse EDX de tritonX-114 pur sur surface hydrophobe (en %atomique).

Des analyses EDX de particules contenant 99 % de sulfate d’ammonium et 1 % de SDS ont été réalisées dans les mêmes conditions, les particules d’intérêts étant supérieures aux micromètres, (Figure 32). Alors que les rapports N/S attendus pour le sulfate d’ammonium sont observés (N/S mesuré : 1,7 ~ 2.3, attendu : 2), les résultats n’indiquent pas de présence de tensioactif (Tableau 6), le carbone mesuré étant de l’ordre de la trace et potentiellement dû à des contaminations. La présence de sodium, ion caractéristique du SDS, n’est pas non plus confirmée par EDX, Tableau 7.

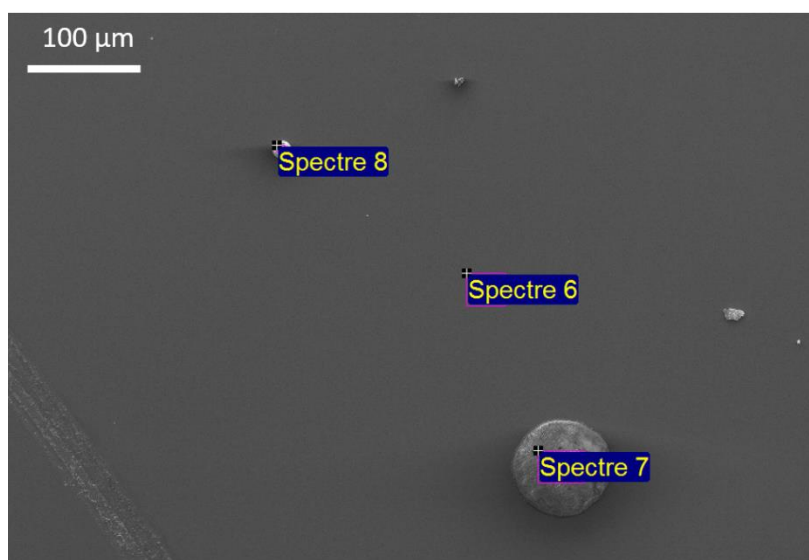


Figure 32 - Analyse EDX de particules de sulfate d’ammonium et de SDS sur surface hydrophobe.

N° Spectre	%Si	%C	%Na	%O	%S	%N
6	92	8	0	0	0	0
7	0	2	0	57	11	30
8	1	1	0	51	17	30

Tableau 7 - Analyse EDX de particules contenant du sulfate d’ammonium (99%) et de SDS (1%) sur surface hydrophobe (en % atomique).

Des particules d'un diamètre moyen d'une dizaine de micromètre et contenant un mélange de sulfate d'ammonium (99 % molaire) et de triton X-114 (1 % molaire) et déposées sur une surface hydrophobe ont été analysées dans les mêmes conditions, Figure 33 et Tableau 8. Comme pour le mélange avec le SDS, le taux de carbone mesuré ne permet pas de confirmer la présence de tensioactif dans le dépôt.

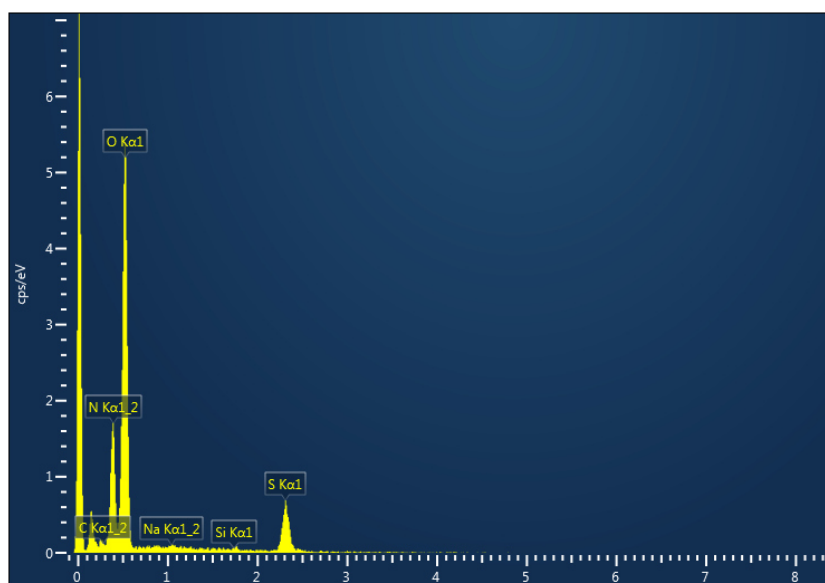


Figure 33 - Analyse EDX de particules contenant du SDS et du sulfate d'ammonium, analyse réalisée à 5 kV.

N° Spectre	%Si	%C	%O	%S	%N
Surface	94	4	1	0	0
1	0	1	58	11	30
2	1	1	53	16	29
3	0	2	54	15	29

Tableau 8 - Analyse EDX de particules contenant du sulfate d'ammonium (99 %) et de triton X-114 (1 %) sur une surface hydrophobe (en % atomique).

En conclusion, si l'analyse EDX a permis de confirmer la composition des particules de sulfate d'ammonium, elle ne permet pas de confirmer la présence de tensioactif dans les particules déposées.

Seule une information visuelle permet de le faire, les particules contenant un tensioactif présentant un angle initial plus faible que pour des particules de sels purs (Figure 34).

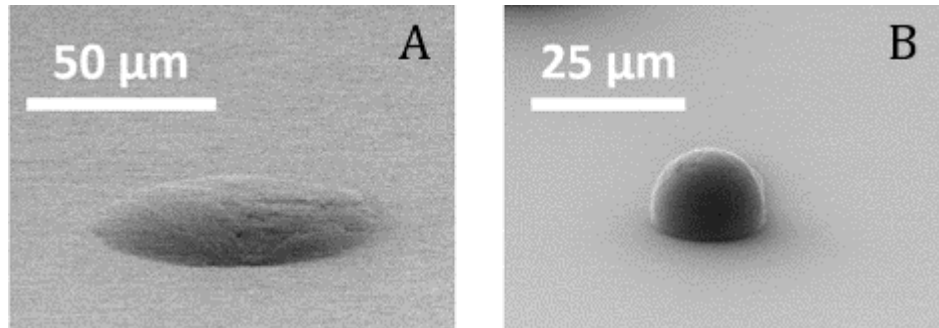


Figure 34 - A) Sulfate d'ammonium + 1% (mol.) SDS sur surface hydrophobe, B) Sulfate d'ammonium pur sur surface hydrophobe.

4.5.2. Particules atmosphériques

Des analyses EDX ont également été réalisées sur des particules atmosphériques de diamètre inférieur à 1 µm. Ces analyses ont été effectuées après avoir hydraté les aérosols dans la chambre de l'ESEM. Une image MEB de l'échantillon analysé est présentée en Figure 35. Les taches sombres sont les traces des gouttes formées sur la surface, les particules atmosphériques étant en leurs centres.

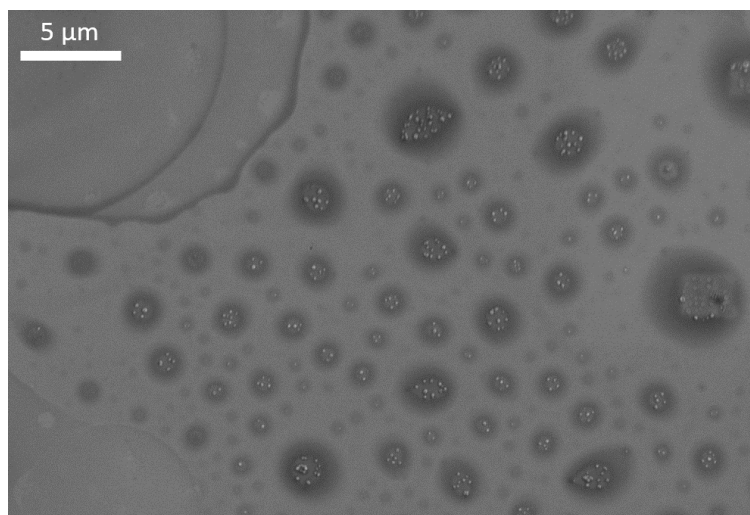


Figure 35 - Particules atmosphériques après condensation, les taches sombres présentes sont dues aux gouttes d'eau formées sur la surface, en leurs centres des particules atmosphériques sont présentes.

Dans ce cas, les particules étant relativement petites, la poire d'interaction du faisceau d'électron atteint majoritairement la surface. Les résultats obtenus, présentés dans le Tableau 9, donnent très peu d'information sur la composition atomique des particules. On mesure une forte teneur en carbone sur la plupart des sites mesurés, avec des taux très proches d'une particule à l'autre. Cette concentration constante en carbone pourrait être attribuable à une contamination de la surface lors de la condensation, ou à la présence de la couche carbonée de la surface. De plus, le deuxième atome le plus abondant mesuré étant le silicium, on mesure ici davantage la nature de la surface que les particules. L'analyse EDX par MEB n'est donc pas adaptée pour déterminer la nature chimique de particules atmosphériques microniques.

N° Spectre	%Si	%C	%O	%S	%N
Surface	86	13	1	0	0
1	41	58	1	0	0
2	40	58	2	0	0
3	43	55	1	1	0
4	47	52	1	0	0
5	49	49	2	0	0

Tableau 9 - Analyse EDX de particules atmosphériques après analyse ESEM (condensation d'eau sur l'échantillon avant analyse).

En conclusion, les analyses EDX de particules atmosphériques, n'ont pas permis d'obtenir des informations pertinentes, notamment à cause de la taille des particules analysées ainsi qu'à la poire d'interaction (résolution) du faisceau d'électron. Des analyses EDX en TEM seraient mieux à même de donner des informations sur la composition chimique d'aérosols submicroniques. L'objectif de ces travaux de cette thèse n'étant pas l'étude de la composition chimique des particules, les analyses n'ont pas été approfondies d'avantage.

5. Chapitre IV - Condensation d'eau sur des particules : étude des paramètres d'influence

5.1. Angle de contact et tension de surface

Une première approche explorée dans ces travaux pour déterminer la tension de surface des particules consiste à mesurer leur angle de contact avec une surface de référence dans l'ESEM.

Cette approche est basée sur l'équilibre entre trois interfaces : pour une goutte de liquide déposée sur une surface solide et à l'air, les trois interfaces de la goutte, de l'air et du solide s'équilibrent au périmètre de la base de la goutte, comme représenté en Figure 39. Si la goutte est suffisamment petite pour que la gravité ait un effet négligeable, l'équation de Young-Dupré lie les trois tensions interfaciales et l'angle de contact entre la goutte et le solide, θ :

$$\sigma_{LV} \cos(\theta) = \sigma_{SV} - \sigma_{SL} \quad (17)$$

où σ_{LV} est la tension de surface du liquide à déterminer dans nos travaux, σ_{SV} celle de l'interface solide/air et σ_{SL} celle de l'interface solide/goutte.

Le principe de notre approche est que, en utilisant une même surface de référence pour l'étude de différents liquides, les termes σ_{SV} et σ_{SL} seront maintenus constants dans la série de mesures, permettant d'établir une courbe de calibration ou l'équation (17) ne contient plus qu'une variable, la tension de surface σ_{LV} et liant ainsi celle-ci directement à l'angle de contact θ .

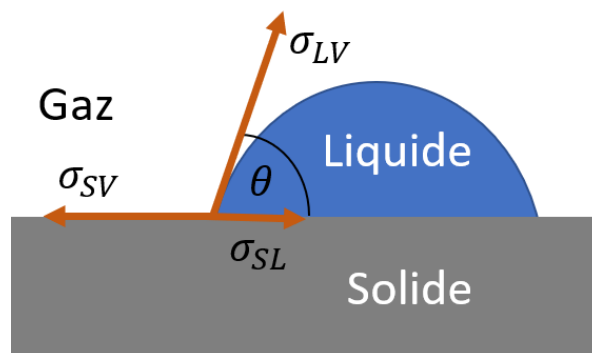


Figure 36 – Schéma d'une goutte stable sur une surface.

Cette méthode est équivalente à celle utilisée pour déterminer l'énergie interfaciale solide/liquide surfacique des solides, notamment par la méthode de Zisman, ou mesure critique d'énergie surfacique. Pour cela, des gouttes de liquide différents ayant des tensions de surface différentes

sont déposées sur une surface donnée. Ces liquides ne doivent pas avoir d'interactions avec la surface autres que l'adhésion (pas d'attaques chimiques par exemple) pouvant modifier les propriétés de la surface. Le cosinus de l'angle de contact, θ , est tracé en fonction de la tension de surface de chaque liquide. La courbe ainsi obtenue est extrapolée pour $\theta = 0$ (i.e $\cos(\theta) = 1$), donnant la tension de surface d'un liquide mouillant complètement la surface.

5.2.Détermination de la tension de surface : méthode de Zisman

Une première approche de la mesure de la tension superficielle d'un liquide par ESEM a été réalisée en se basant sur la méthode de Zisman. Le but étant d'effectuer, dans les conditions de l'ESEM, des mesures d'angle de contact de plusieurs liquides de référence déposés sur les surfaces de silicium fonctionnalisées (surfaces hydrophobes) et de tracer une droite du cosinus de cet angle en fonction de la tension superficielle connue des liquides de référence. En supposant la surface idéale, c'est-à-dire plate, rigide, parfaitement lisse et chimique homogène, tout liquide déposé sur cette surface ne forme qu'un angle de contact unique thermodynamiquement stable. Si, de plus, l'interaction entre la surface du solide et le liquide implique principalement des forces dispersives, il est possible d'estimer par interpolation linéaire sur la droite de Zisman, la tension superficielle d'un liquide inconnu en mesurant son angle de contact.

Pour mettre en œuvre la méthode de Zisman, différents liquides avec des tensions superficielles connues ont été déposés par pulvérisations. Les gouttes obtenues par pulvérisation ont des diamètres compris entre 1 et 50 μm . Les liquides déposés doivent avoir une pression de vapeur relativement faible pour résister au vide imposé par le microscope. Les liquides utilisés pour cette méthode sont présentés dans le Tableau 10.

Liquide (N° CAS)	Tension de surface mJ.m^{-2} (à 20°C)	Pression de vapeur Pa (à 20°C)
Diisodecyl phthalate (26761-40-0)	30,9	7.10^{-5}
Diéthyl phthalate (84-66-2)	36,9	0,27
Tetra éthylène glycol (112-60-7)	44,7	6.10^{-3}
Glycérol (56-81-5)	63,0	0,02
Eau (7732-18-5)	72,8	/

Tableau 10 - Liste des liquides utilisés avec leur tension de surface et pression de vapeur saturante à 20 °C.

Pour la plupart des liquides étudiés, la nébulisation n'a pas posé de problème particulier, sauf pour le glycérol qui, à cause de sa viscosité importante, a nécessité d'être chauffé pour pouvoir être nébulisé. La mesure des angles de contact dans l'ESEM a été réalisée en suivant la méthode présentée en page 40. L'humidité relative était fixée à 70 % pour tous les liquides et la température à 2 °C, excepté pour l'eau qui a nécessité 100 % d'humidité. Dans les conditions opératoires de l'ESEM, les liquides utilisés ne semblent pas être affectés par les conditions de vide.

Afin de contrôler l'influence éventuelle de nos conditions opératoires de l'ESEM sur la mesure de l'angle de contact, des mesures d'angles ont été réalisées avec les mêmes liquides de référence et la même fonctionnalisation des surfaces de silicium sous pression atmosphérique et température ambiante avec un tensiomètre optique. Ici, la taille des gouttes déposées sur les surfaces est plus importante de l'ordre du millimètre.

Nous pouvons noter quelques différences entre les deux conditions opératoires sur les valeurs des angles de contact : les erreurs de mesures sont beaucoup plus faibles sous conditions atmosphériques avec un écart-type pour le cosinus de l'angle de 0,02 pour l'eau et le glycérol (sur une population de 10 gouttes) contre 0,06 et 0,13 pour l'eau et le glycérol (sur une population de 15 gouttes) dans les conditions de l'ESEM. Les angles de contact sont moyennés pour déterminer l'énergie de surface.

Après la détermination des angles de contact, il est possible de déterminer une relation entre le cosinus de l'angle et la tension de surface du liquide par la méthode de Zisman pour chaque condition opératoire. Les résultats obtenus sont présentés en Figure 37. Les coefficients

directeurs des deux calibrations sont différents d'un facteur 2 ; néanmoins, on mesure une énergie de surface relativement proche pour les deux conditions opératoires : 23 mJ.m^{-2} et 21 mJ.m^{-2} respectivement pour la mesure sous conditions atmosphériques et sous les conditions opératoires de l'ESEM.

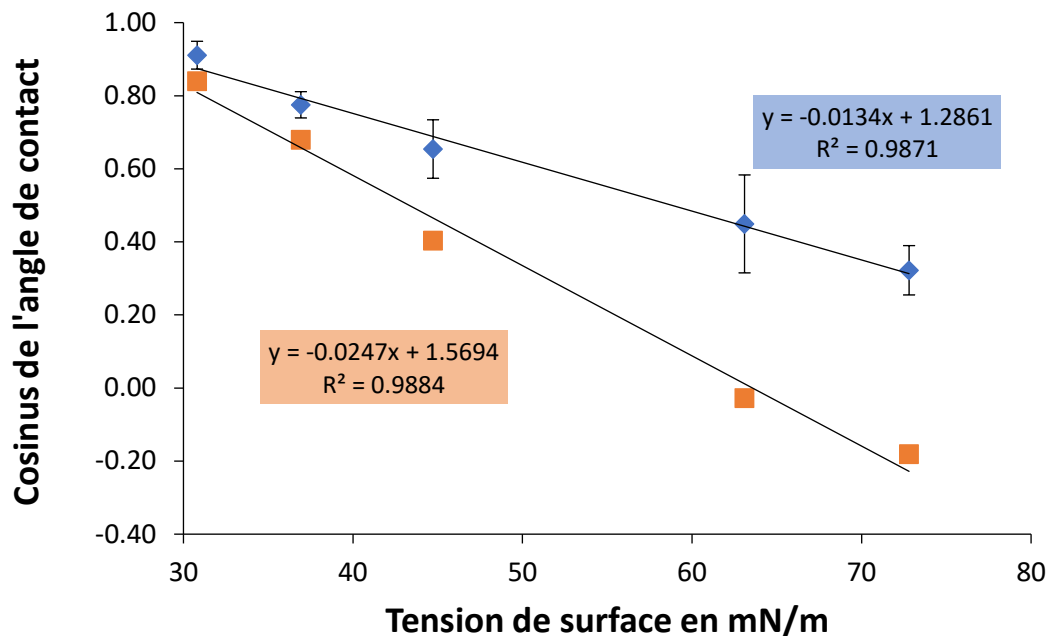


Figure 37 - Calibration de l'énergie de surface des supports par méthode Zisman, losange bleu calibration obtenue dans les conditions ESEM, carré orange calibration obtenue dans les conditions standard.

Comme indiqué par l'Equation (16), la pente de la courbe est déterminée par la différence $\sigma_{SV} - \sigma_{SL}$. Le fait que des courbes homogènes aient été obtenues avec des liquides différents (donc des σ_{SL} différents) suggère que ce terme est petit par rapport à la tension interfaciale solide/gaz, σ_{SV} ($\sigma_{SL} \ll \sigma_{SV}$). Une différence d'un facteur 2 sur les pentes des courbes suggère donc une différence d'un facteur 2 principalement sur σ_{SV} , c'est-à-dire une tension interfaciale solide/gaz deux fois plus élevée sous vide dans l'ESEM que dans l'air à pression atmosphérique.

Dans la suite de nos travaux, la tension de surface de gouttes a été étudiée à partir de leur angle de contact sur le solide connu, suivant ce principe.

5.3. Calibration de l'humidité relative dans la chambre de l'ESEM

Afin de confirmer les valeurs de l'humidité relative obtenues dans la chambre de l'ESEM en imposant une température de 2 °C et en augmentant progressivement la pression de vapeur d'eau, les points de déliquescence (DRH) de sels connus ont été mesurés. Des particules de l'ordre du micromètre de chlorure de sodium, sulfate de potassium et sulfate d'ammonium, dont les points de déliquescences sont bien connus [75], [76], ont été déposées sur les surfaces hydrophobes par nébulisation. Ces échantillons ont été placés dans la chambre de l'ESEM maintenue à 2 °C. L'humidité relative a été augmentée jusqu'à observer un changement important dans la forme des particules, indiquant que la déliquescence a été atteinte.

Avec le chlorure de sodium, il a été difficile de déterminer avec précision le point précis de déliquescence, les particules présentant des changements de morphologie graduels, commençant par des arrêtes légèrement arrondies. Cette évolution morphologique est présentée en Figure 38. En considérant le point de déliquescence comme celui de l'apparition de la première goutte complètement sphérique, celui-ci a été estimé entre 76,8 et 78,5 % d'humidité relative (correspondant à 540 Pa à 2 °C). Cette fourchette de valeurs est légèrement supérieure au point de déliquescence reporté dans la littérature pour ce sel (75,2 %).

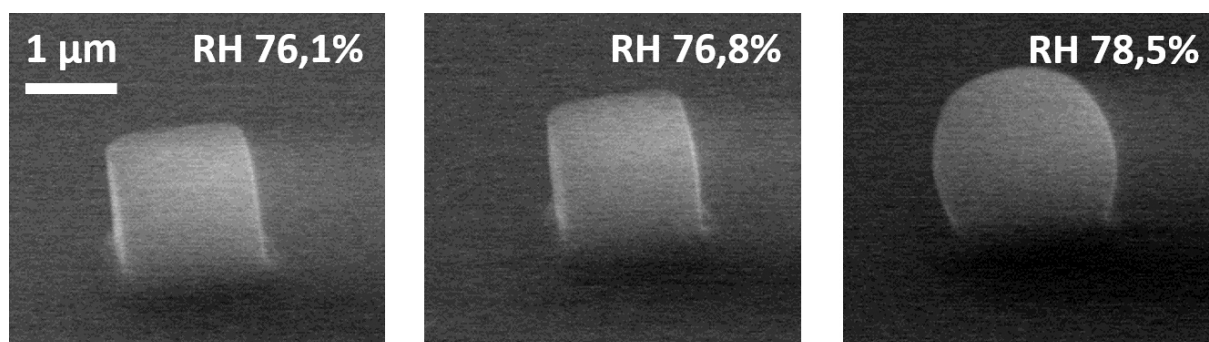


Figure 38 - Evolution d'une particule de NaCl en fonction de l'humidité relative.

La détermination du point de déliquescence du sulfate d'ammonium a présenté des difficultés similaires avec, dans un premier temps, de légères variations des surfaces des particules déposées, puis une solubilisation totale avec l'apparition d'une goutte d'eau sur la particule (Figure 39). La détermination du point de déliquescence, entre les premières modifications de surface et l'apparition d'une goutte d'eau, était donc délicat. En prenant en compte la formation

de la première goutte sphérique (comme dans le cas de NaCl) nous avons obtenu un DRH de 84,7% pour ce sel, légèrement supérieur à la valeur de 82,3% reportée dans la littérature.

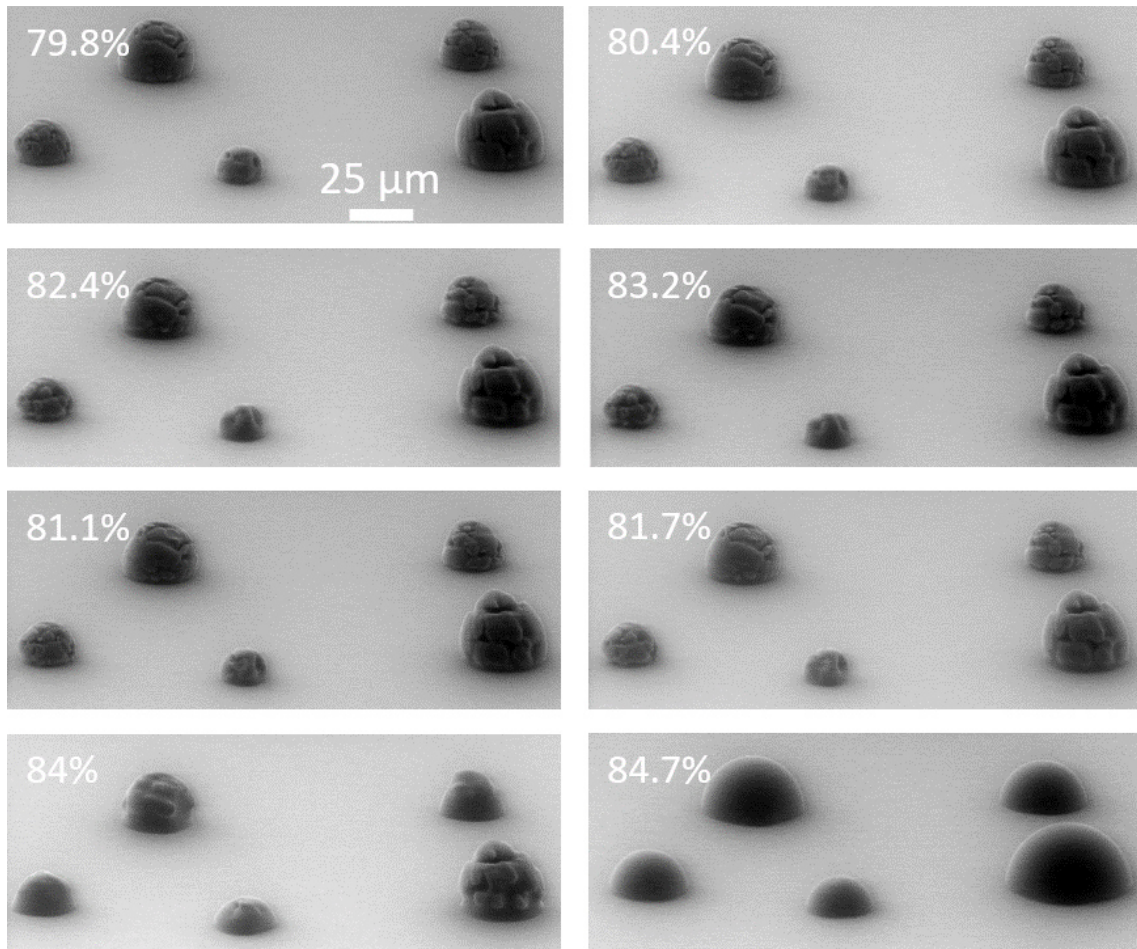


Figure 39 - Evolution de particules de sulfate d'ammonium en fonction de l'humidité relative.

Avec le sulfate de potassium, le même phénomène a été observé, mais était toutefois moins marqué qu'avec le sulfate de potassium (Figure 40). Son point de déliquescence a été estimé à 98,3 %, pour une valeur dans la littérature de 98,7 %.

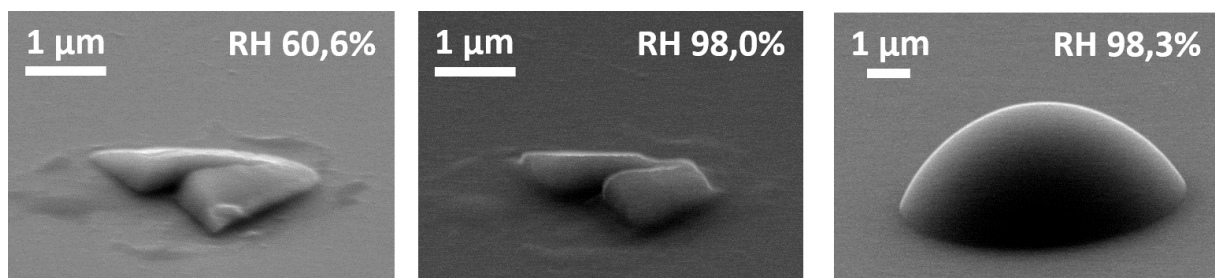


Figure 40 - Evolution d'une particule de sulfate de potassium en fonction de l'humidité relative.

Les résultats ainsi obtenus dans l'ESEM dans nos travaux sont résumés dans le Tableau 12.

Composé	Point de déliquescence mesuré (% RH)	Point de déliquescence dans la littérature [75] (% RH)
NaCl	77.5 %	75.2 %
(NH₄)₂SO₄	84,7 %	82,3 %
K₂SO₄	98,3 %	98,7 %

Tableau 11 – Point de déliquescence de sel mesuré par ESEM et reporté dans la littérature.

Ces résultats indiquent que l'humidité relative obtenue dans la chambre de l'ESEM est très proche de celle attendue, les différences entre les points de déliquescence mesurés et reportés dans la littérature étant de 2.3 degrés ou moins. Les différences les plus larges ont clairement été obtenues avec les sels pour lesquels le point exact de déliquescence était ambigu à mesurer, tandis que pour le sel ne présentant pas ce problème de morphologie, l'erreur n'est que de 0,4 %.

5.4. Evolution de l'angle de contact avec l'humidité relative

Une fois l'humidité relative caractérisée dans la chambre de l'ESEM, des séries d'expériences ont été faites pour étudier l'évolution de l'angle de contact de particules soumises à différentes humidités relatives pour tenter de le lier à leur tension de surface. Pour cela, des particules de sulfate d'ammonium seul et mélangé avec un tensioactif, et de tailles entre 1 μm et plusieurs dizaines de micromètres, ont été soumises à différentes humidités relatives dans la chambre de l'ESEM. Ces études ont été faites à la fois sur des surfaces hydrophiles et hydrophobes. Dans toutes ces études, la composition des particules a été supposées identique à la solution initiale. L'humidité relative dans la chambre a été augmentée en commençant par des valeurs inférieures au point de déliquescence du sel (DRH), afin d'observer un effet éventuel des tensioactifs sur ce point de déliquescence. Les variations d'humidité relative s'effectuent avec deux cinétiques différentes : en dessous du DRH, l'humidité relative est augmentée par pas de 5 %, et à l'approche du DRH et jusqu'à 100 %, les pas sont de 5 Pa (soit 0,7 % d'humidité relative à 2°C). Ces petits incréments de pression et les arrêts de 5 min entre incréments permettent de supposer les particules à l'équilibre dans la chambre de l'ESEM. Enfin, afin de pouvoir appliquer la calibration obtenue précédemment par méthode de Zismann, la pression de vapeur d'eau a été augmentée

jusqu'à ce que la goutte quitte la base de la particule. Car, tant que la goutte n'a pas d'interaction avec la surface, la calibration Zisman peut s'appliquer.

Des exemples de particules initiales étudiées dans ces expériences sont présentées en Figure 41. On peut y constater que, en présence de tensioactif, les particules sèches ont un angle de contact plus faible que celles composées uniquement de sulfate d'ammonium.

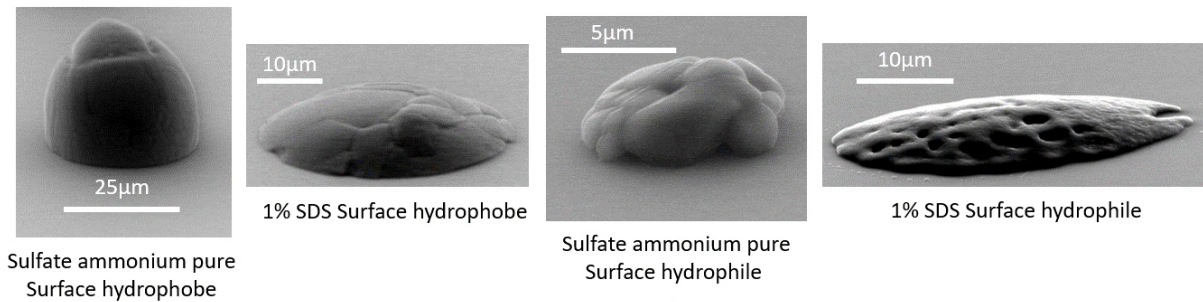


Figure 41 - Forme des particules initiales après micro-dépôt sur des surfaces hydrophiles et hydrophobes.

5.4.1. Evolution de l'angle de contact de particules sur surface hydrophobe

Dans le cas du sulfate d'ammonium seul sur une surface hydrophobe, une première manipulation a été nécessaire avant de commencer les expériences elles-mêmes : Comme montré sur la Figure 43, les particules initiales de ce sel avaient une forme « d'œuf » (= angle de contact avec la surface très élevé) plutôt qu'une forme sphérique. Afin que ces particules initiales soient plus comparables à celles obtenues en présence de tensioactifs, elles ont été une première fois exposées à des humidités relatives importantes (90 %) jusqu'à la condensation d'eau sur les particules. En diminuant à nouveau l'humidité relative et re-évaporant les gouttes, les particules obtenues avaient un angle de contact avec la surface beaucoup plus faible (Figure 42) et plus comparable avec les autres particules étudiées.

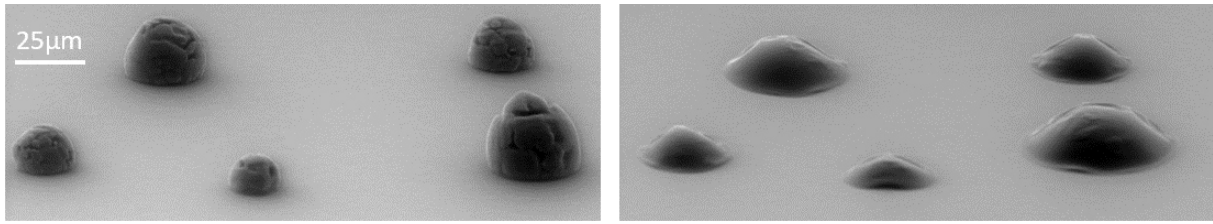


Figure 42 - Particules de sulfate d'ammonium avant la première condensation à gauche, particule après condensation et évaporation à droite.

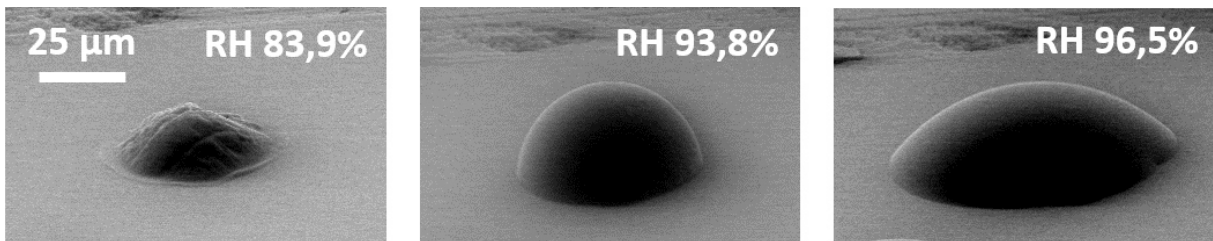


Figure 43 - Exemple de décrochage de la goutte de la particule, à 83,9% RH la particule est sèche, à 93,8% RH la goutte est bloquée par la particule, à 96,5% la goutte mouille la surface.

En suivant ensuite l'évolution de l'angle de contact de ces particules de sulfate d'ammonium avec l'humidité relative, on s'aperçoit que ce dernier varie largement, augmentant d'abord jusqu'à une valeur de ~ 74 degrés, puis diminuant à nouveau jusqu'à ~ 65 degré (Figure 43). Ces variations ont rendu difficile la détermination de l'angle correspondant à un état d'équilibre thermodynamique, et donc l'application de la méthode Zisman. Ces variations d'angle correspondent à des variations de diamètre mouillé (base de la goutte). Lorsque le diamètre augmente l'angle de la goutte diminue, puis augmente jusqu'à une valeur critique sans que le diamètre évolue, puis le diamètre augmente et l'angle diminue, etc... (Figure 44).

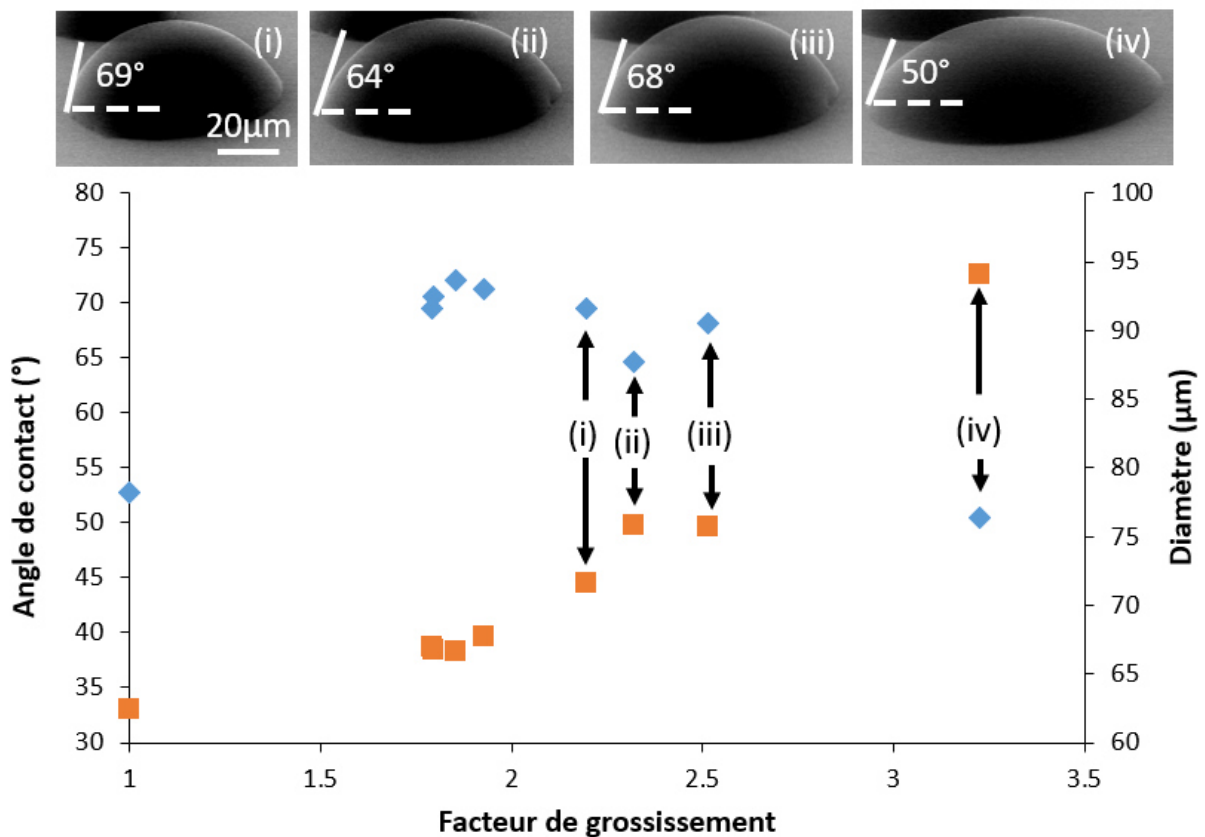


Figure 44 - Evolution de l'angle de contact (losange bleu) et du diamètre mouillé (carré orange) en fonction du facteur de grossissement d'une particule de sulfate d'ammonium sur une surface hydrophobe.

Pour les particules constituées d'un mélange de sulfate d'ammonium et de SDS, l'évolution de l'angle de contact avec l'humidité relative est très similaire à celle des particules de sulfate d'ammonium seul : première augmentation rapide jusqu'à ~ 75 degrés puis diminution vers ~ 7 degrés. Ces résultats sont étonnants car la présence de tensioactifs devrait réduire la valeur de l'angle de contact de ces particules, voir Figure 45.

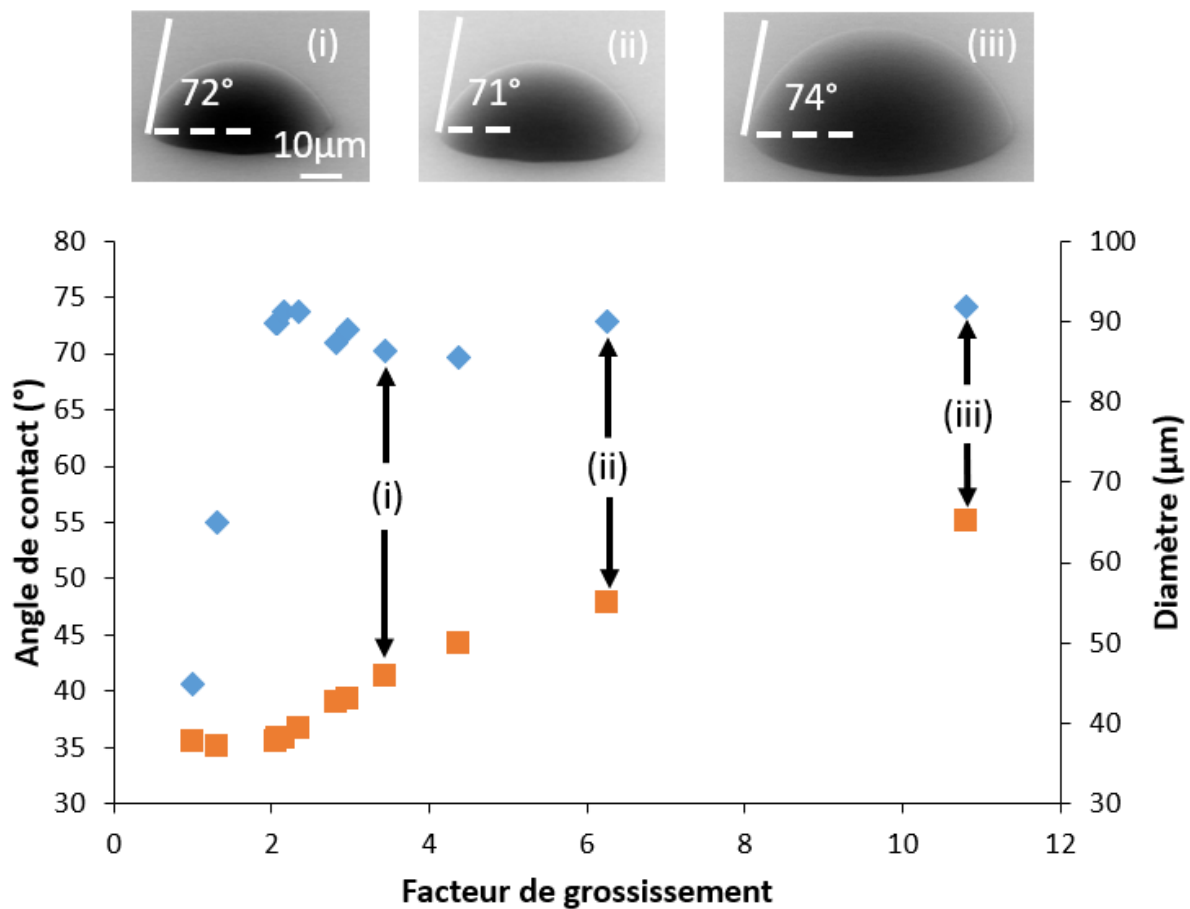


Figure 45 - Evolution de l'angle de contact (losange bleu) et du diamètre mouillé (carré orange) en fonction du facteur de grossissement d'une particule de sulfate d'ammonium et de SDS (1% molaire) sur une surface hydrophobe.

Contrairement à ce qui était attendu avec la calibration de Zisman, ces mesures d'angle de contact ne semblent pas liées à la tension de surface des particules.

Les variations d'angles sont différents suivant la composition de la goutte, pour le sel pur, on observe une évolution en dent de scie de l'angle, alors que pour le tensioactif l'angle reste constant lors de la croissance de la goutte. Pour des particules contenant uniquement du sulfate d'ammonium les variations sont très marquées, on observe des blocages de la ligne de contact relativement marqués, traduit par une augmentation de l'angle de contact et blocage du diamètre mouillé. Les blocages de la ligne de contact sont dus à des défauts de la surface sur lesquels la goutte « s'ancre », lorsqu'elle est ancrée la goutte doit fournir une énergie supplémentaire pour franchir cette barrière énergétique associé à une valeur d'angle de contact. Ces angles sont appelés angles d'avancement et de retrait, l'angle d'avancement correspond à l'angle maximal que peut

atteindre la goutte sans évolution de la base, l'angle de retrait correspond à l'angle minimal. A cause de l'existence de ces deux angles, il n'est pas possible d'appliquer le modèle de Zisman pour déterminer la tension de surface d'un liquide sur une surface connue, car la relation de Young-Laplace n'est plus valable.

Suivant les modèles appliqués, la force régissant la ligne de contact peut être définie comme [77], [78] :

$$f_p = \sigma \Delta \cos(\theta) \quad (17)$$

Avec σ la tension de surface du liquide, et $\Delta \cos(\theta)$ la différence du cosinus entre l'angle d'avancement (θ_{\max}) et l'angle de retrait (θ_{\min}).

Cette ligne de tension reste encore un phénomène peu compris, le consensus est que cette force est inversement proportionnelle au rayon mouillé de la goutte [79], on modifie alors l'équation de Young-Laplace pour tenir compte de cette dernière suivant :

$$\cos(\theta) = \cos(\theta)_{\infty} - \frac{\tau}{r * \sigma_{LV}} \quad (18)$$

Pour les particules contenant un tensioactif, la force associée à la ligne de blocage est réduite, permettant à la goutte de garder un angle constant pendant toute sa croissance. L'angle de contact reste néanmoins relativement élevé, par rapport à une goutte ne contenant pas de tensioactif, on suppose cet effet est soit lié par la présence de sel, soit due aux conditions imposées par l'ESEM (pression réduite, effet du faisceau d'électron, ...).

5.4.2. Evolution de l'angle de contact de particules sur surfaces hydrophiles

L'évolution de l'angle de contact des particules étant compliquée par les problèmes de lignes de blocage, nous proposons ici une autre approche afin de comparer nos mesures à la théorie de Köhler et déterminer, en particulier, si l'utilisation de particules déposées sur des surfaces est pertinentes à l'étude de tels phénomènes.

Pour cela, les facteurs de grossissement de ces particules, défini comme le rapport de leur volume a une humidité relative données à leur volume sec, sont présentés en fonction de l'humidité relative (Figure 46 - Figure 48).

En Figure 46 sont comparés les facteurs de grossissement de gouttes pour des particules des tailles initiales inférieures (points bleus) et supérieures (points oranges) à 10 μm . On constate que,

pour une même valeur de l'humidité relative. Les facteurs de grossissement des particules plus larges sont systématiquement plus élevés que ceux des petites particules, ce qui est cohérent avec la théorie de Köhler qui prédit une condensation plus favorisée sur les particules les plus larges. Les résultats obtenus sont aussi relativement proches des courbes prédites par la théorie de Köhler (courbe bleue).

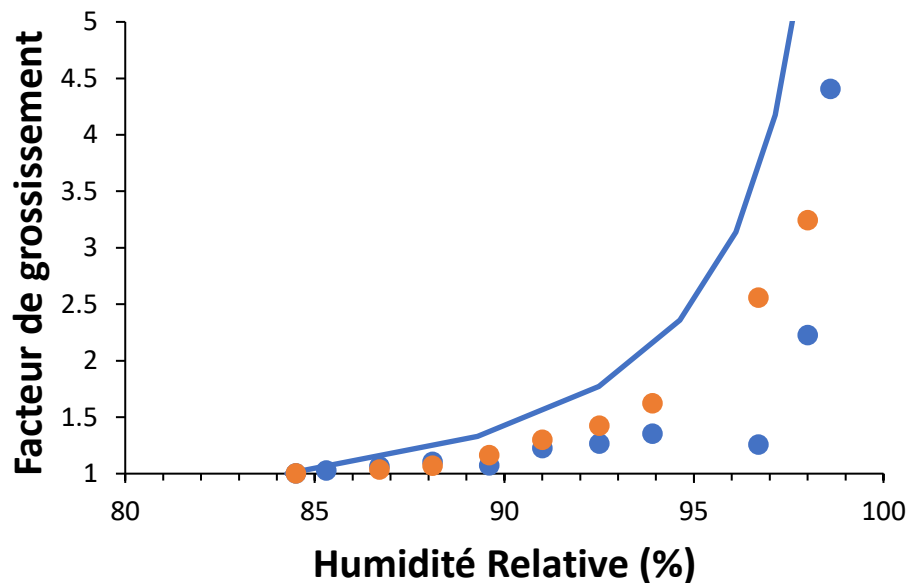


Figure 46 - Facteur de grossissement en fonction de l'humidité relative pour des particules de sulfate d'ammonium pur, point orange moyenne de particule $> 10 \mu\text{m}$ (moyenne centrée sur $48 \mu\text{m}$), point bleu moyenne de particule $< 10 \mu\text{m}$ (moyenne centrée sur $3,7 \mu\text{m}$) et la courbe bleue théorie de Köhler pour une particule de diamètre de $3,7 \mu\text{m}$.

Ensuite, l'évolution du facteur de grossissement de particules de taille initiale comparable mais sur des surfaces hydrophobes et hydrophiles ont été comparées (Figure 47). Le graphe montre que jusqu'à une humidité relative élevée, les deux types de croissance sont quasiment identiques et très inférieures aux prédictions de Köhler. Seul à très haute humidité relative, la croissance des gouttes sur surface hydrophile semble se rapprocher des prédictions de Köhler, tandis que celle sur surface hydrophobe reste très inférieure. Cela semble indiquer que la croissance de gouttes déposées sur des surface est limitée par des phénomènes de surfaces non pris en compte dans la théorie de Köhler, tels que les problèmes de lignes de contact. Il est donc important de ne pas oublier le rôle de la surface dans les approches impliquant des gouttes déposées sur des surfaces.

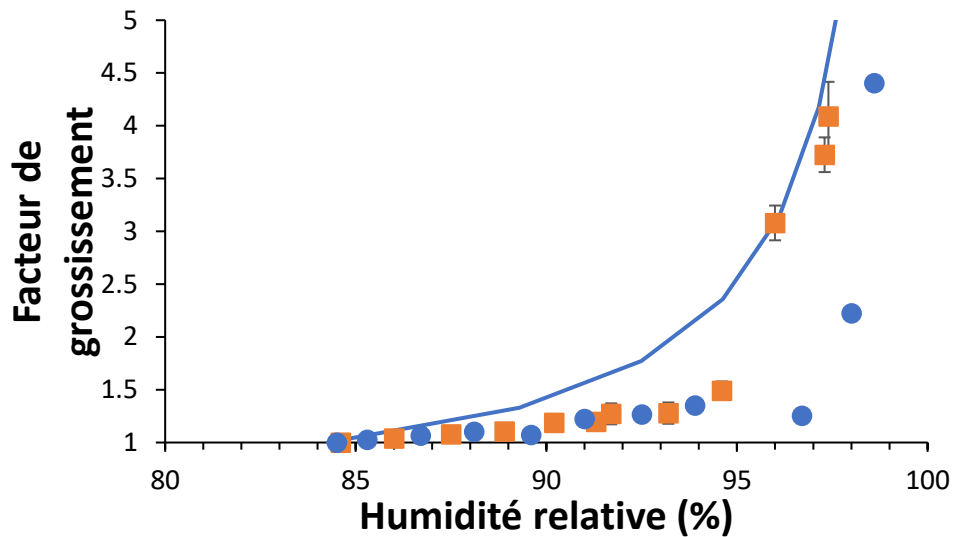


Figure 47 - Facteur de grossissement en fonction de l'humidité relative de particule de sulfate d'ammonium, cercle bleu surface hydrophobe (particule de diamètre moyen 4 μm), carré orange surface hydrophile (particule de diamètre moyen 7 μm), la courbe bleue représente la théorie de Köhler pour une particule de sulfate d'ammonium de 4 μm de diamètre.

Un dernier graphe (Figure 48) vise à comparer le facteur de grossissement de gouttes de plus de 10 μm issues de particules contenant ou non des tensioactifs. Ce graphe ne montre pas de différence notable entre ces particules, ce qui est en accord avec la théorie de Köhler qui ne prévoit pas d'effet de tension de surface pour des particules supérieures au micromètre.

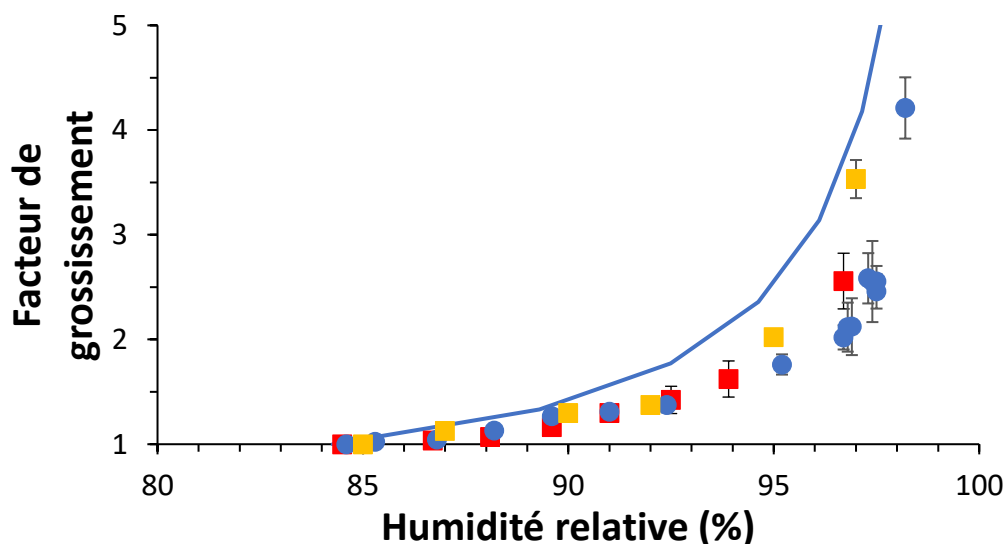


Figure 48 - Facteur de grossissement en fonction de l'humidité relative de particule supérieure à 10 μm sur une surface hydrophobe, carré rouge sulfate d'ammonium pur, cercle bleu sulfate 1 % de SDS, carré jaune 28 % de SDS.

Si les mesures d'angle de contact ont mis en évidence un rôle important de la surface sur la croissance des particules, l'examen de leurs facteurs de grossissement indique que, dans la plupart des cas, la croissance de ces gouttes reste néanmoins assez proche des prédictions de la théorie de Köhler, ce qui justifie la pertinence d'utiliser des gouttes déposées sur des surfaces pour étudier ces phénomènes.

5.5. Particules atmosphériques

L'étude de l'évolution de la taille et de l'angle de contact des particules atmosphériques déposées sur des surfaces hydrophobes par ESEM s'est faite dans les mêmes conditions que pour les particules synthétiques. Dans un premier temps, la chambre de l'ESEM était purgée pour éliminer les traces éventuelles de gaz non désirées. L'échantillon était posé sur un support pré-incliné en cuivre de 50°, et la platine de l'ESEM était également tilté de 30°. La température de la surface était fixée à 2°C pendant toute la manipulation. L'humidité relative était augmentée progressivement jusqu'à la valeur maximale de 99 %, et les particules agissant comme centre de nucléation étaient mesurées par le logiciel ImageJ. Les réglages du faisceau ont été réalisés sur des particules dites sans intérêts, telles que des rayures sur la surface, ou des fibres du filtre. On a évité de focaliser le faisceau sur des particules afin d'éviter de les détériorer. Ne connaissant pas la nature chimique de ces particules, il n'est pas possible de prédire si elles vont agir comme centre de nucléation ou non, et il est donc important de toutes les préserver. Nous avons également évité d'appliquer des grossissements trop importants, nous contentant de visualiser des particules d'une centaine de nanomètres. On a ensuite choisi une zone au plus haut de l'échantillon pour réduire au maximum la distance de travail, augmentant ainsi la qualité de l'image. Les zones choisies étaient situées sur une même ligne, permettant ainsi d'effectuer une seule fois la mise au point de l'image. Nous avons préféré travailler sur des zones possédant des objets permettant de travailler la mise au point.

Dans les expériences faites sur les particules atmosphériques, de nombreuses manipulations se sont avérées infructueuses car la majorité de ces particules n'ont pas agi comme centre de nucléation. Par exemple, sur une population de 974 particules visibles d'un diamètre inférieur à 1 μm seules 18 ont agi comme centre de nucléation. En moyenne seule 1 % des particules ont agi comme centre de nucléation, ce qui est cohérent avec les fractions CCN/CN (nombre de noyaux de nucléation par rapport à la population totale d'aérosols) mesurées par d'autres techniques dans l'atmosphère. L'évolution de l'angle de contact et de la taille de ces particules a été mesurée

à mesure que l'humidité relative était augmentée dans la chambre de l'ESEM. Comme nous l'avons montré précédemment l'estimation de la tension de surface à partir de l'angle de contact est compromise par les lignes de blocage. Néanmoins, avec les données obtenues dans l'ESEM, nous avons tracé les courbes de Köhler pour ces particules, comme présenté en Figure 49. Les rayons équivalent de ces particules ont été calculés à partir du volume de la goutte, supposant ce volume sphérique. Les plus petites particules observées présentaient un diamètre mouillé de l'ordre de 50 nm, dans ces conditions d'imagerie, grandissement limité et contraste très élevés, les gouttes ressortent sous la forme de quelques pixels blancs (Figure 50).

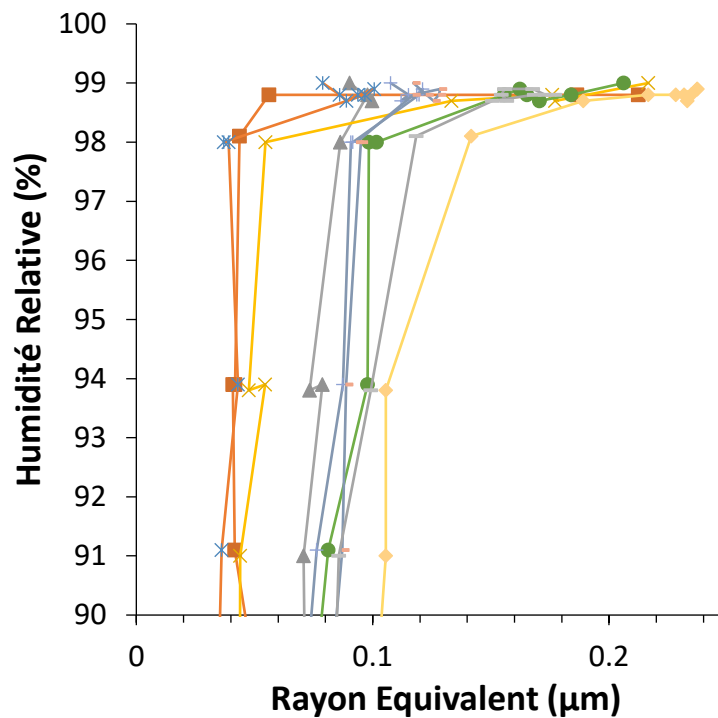


Figure 49 - Courbe de Köhler expérimentale de particules atmosphériques. Chaque courbe représente une particule individuelle sur un même échantillon.

Les courbes obtenues en Figure 49 semblent toutes avoir atteint leur maximum (point critique) à une humidité relative de 99 %. Bien que la composition chimique de ces particules ne soit pas connue, il est étonnant que ce point critique ne soit pas plutôt vers $RH = 100 \%$. Cela suggère que l'humidité relative dans la chambre est légèrement inférieure (de 1 %) à celle attendue, ce qui est cohérent avec les incertitudes estimées sur cette humidité relative à partir des mesures de points de DRH.



Figure 50 - Exemple goutte d'eau condensant sur des particules atmosphériques, image obtenue par ESEM.

Nos travaux ont montré que l'analyse de particules atmosphériques par ESEM est possible pour des particules aussi petites que 50 nm de diamètre et de faire des statistiques sur des populations de particules déposées sur des surfaces. Bien que les mesures d'angle de contact ont montré un rôle important des surfaces sur la croissance des gouttes, cette croissance reste proche de celles prédites par la théorie de Kohler. En ce qui concerne les particules atmosphériques, très peu (1 % en moyenne) agissent comme centre de nucléation, ce qui est cohérent avec les observations de CCN dans l'atmosphère. Néanmoins, l'objectif principal de nos travaux de déterminer la tension de surface de ces gouttes n'a pas pu être atteint par la mesure d'angle de contact, une autre approche a été étudiée dans nos travaux, présentée dans le chapitre suivant.

5.6.L'ESEM un outil pour la théorie de Köhler ?

Comme nous l'avons vu, l'ESEM permet de suivre en temps quasi-réel l'évolution de particules aussi petites que la centaine de nanomètres en fonction de l'humidité relative. La plage d'humidité relative accessible par ce microscope est proche de 100 % et dépasse donc la plupart des outils utilisés jusqu'à maintenant pour étudier ces phénomènes, tels que les HTDMA sont en général limité à 90 % d'humidité relative (à quelques exceptions près ou des modifications ont rendu possible d'approcher les 100 % [80]). Dans certaines conditions il est même possible de travailler avec des sursaturations de vapeur d'eau sous ESEM. Malgré les problèmes de surface soulevés dans ce chapitre, la croissance des gouttes observées dans nos expériences reste proche de la théorie de Köhler, justifiant l'utilisation de particules déposées sur des surfaces pour étudier ces processus.

L'ESEM semble donc réunir toutes les conditions pour étudier la formation de gouttes individuelles. Comme tout instrument, il présente cependant des limites. Par exemple, avec l'ESEM seul, seulement la forme des particules est accessible, La tension de surface doit donc être obtenue à partir de cette forme, soit par l'angle de contact comme proposé dans ce chapitre, soit par l'approche proposée dans le chapitre suivant.

Une autre contrainte de l'ESEM est de travailler à pression réduite, ce qui peut faire évaporer des composés volatiles contenus dans les aérosols. Ces conditions obligent à étudier la formation des gouttes dans un environnement composé uniquement de vapeur d'eau et à pression réduite. L'étude de présence d'autre gaz dans la nucléation est donc plus compliqué à mettre en œuvre que dans d'autres outils.

L'effet du faisceau est également un facteur important à prendre en compte lors des manipulations. L'utilisation d'une tension trop haute peut dégrader les particules ou faire évaporer les gouttes d'eau ayant déjà condensés. Mais comme nous l'avons vu il est possible d'une part de réduire l'effet du faisceau en travaillant à basse tension et en réduisant au maximum la distance de travail. De plus il est également possible de couper le faisceau entre deux prises d'image pour réduire d'avantage la dose déposée par le faisceau.

Dans la dernière partie de nos travaux, nous avons donc utiliser l'ESEM pour explorer une autre méthode de mesure de la tension de surface de particules individuelles.

6. Chapitre V - Développement d'un nouvel outil : le nanotensiomètre sous ESEM

6.1. Objectif et contraintes expérimentales

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, l'utilisation d'un ESEM permet de faire croître de l'eau sur des particules microniques et submicroniques et d'en suivre leurs évolutions individuellement. Il permet également d'avoir une vue d'ensemble et un déplacement rapide sur l'échantillon. Néanmoins, il n'est pas possible de mesurer ou d'estimer la tension superficielle du liquide condensé sur la particule en utilisant uniquement l'imagerie de l'ESEM. Notre objectif est de concevoir un instrument capable de mesurer cette tension superficielle tout en conjuguant l'imagerie de l'ESEM, le contrôle précis de la température de la surface et de la pression de vapeur dans la chambre d'analyse. Notre approche expérimentale de la mesure d'une tension superficielle d'un liquide repose sur la mesure d'une force d'arrachement générée lors du retrait d'un objet d'un liquide. Historiquement, l'objet en question était soit une plaque en alliage de platine (méthode de Wilhelmy de 1863) soit un anneau (méthode de Noüy de 1925). Ces méthodes, présentées en dans la partie 2.3.3, consistent à plonger cet objet dans le liquide à étudier et de le remonter délicatement de façon à étirer le film au-dessous de l'objet. L'étirement du film génère une force qui est mesurée. Le système passe par un seuil où la force est maximale juste avant l'arrachement de l'objet du liquide. Cette force a pour expression :

$$F_{\max} = L \times \gamma \quad (20)$$

où L est la longueur de l'interface objet-liquide et γ la tension superficielle du liquide à étudier. La mesure de cette force permet de déterminer la tension superficielle du liquide.

L'idée de développer un appareil capable de mesurer la tension superficielle de gouttes liquides à l'échelle de quelques centaines de nanomètres n'est pas nouvelle. Après les années 2000, plusieurs groupes de recherche [41], [52], [81]–[84] ont utilisé un microscope à force atomique (AFM) pour mesurer la force d'interaction entre un levier flexible munie d'une pointe et une structure liquide (film mince liquide, cellule vivante,...). En 2015, H.S. Morris et al. [53] appliquaient cette méthode à des gouttes micrométriques obtenues par condensation d'eau sur des particules sèches déposées sur une surface. Ils utilisaient un AFM commercial (AFM MFP-3D de Asylum Research) avec des leviers dotés de nanofils (NN-HAR-FM60) conçus par la société Nauga-Needles dans une cellule atmosphérique spécialement développée pour leur AFM.

Il existe des solutions commerciales permettant d'adapter un AFM à l'intérieur d'un SEM mais elles ne sont absolument pas compatibles au mode environnemental du SEM. L'instrument que nous devons développer doit répondre à plusieurs critères : (i) il doit être compatible à l'environnement (vide et pression de vapeur) de l'ESEM, (ii) l'encombrement de l'instrument doit être limité afin de toujours permettre l'observation de la surface du liquide ; la distance de travail en mode environnement est réduite (entre 5 et 10 mm), (iii) il doit être constitué d'un capteur de force sensible qui peut se déplacer sur toute la surface du substrat, (iv) enfin la taille du capteur de force doit être suffisamment petite pour mesurer la tension superficielle de goutte micrométrique voire submicrométrique.

L'instrument sera piloté à partir d'un PC muni d'une carte d'acquisition des données (DAQ) et constitué de deux parties distinctes : (i) le module de déplacement suivant les trois directions de l'espace et (ii) le capteur de force et son électronique d'amplification du signal.

6.2. Le module de déplacement

Dans les AFM, les déplacements du capteur de force sont réalisés par un système d'actionneurs piézoélectriques qui assurent, sous l'action de tensions continues appliquées à ses électrodes, des déplacements nanométriques dans les trois directions de l'espace (X, Y, Z). Cependant, ces systèmes ne permettent pas des plages de déplacement importantes (pas plus que quelques centaines de μm). Nous avons alors opté pour des platines de déplacement dotées d'un entraînement piézoélectrique à inertie. Le principe d'entraînement par inertie est basé sur un actionneur piézoélectrique unique commandé par une tension en dents de scie fournie par une électronique de commande. Ces platines sont peu encombrantes, avec des forces de maintien relativement élevées et une plage de déplacement de plusieurs millimètres. Notre choix s'est porté sur les platines Q-521 de PI. Elles sont non-magnétiques, adaptées au vide et munies de codeur incrémental intégré (capteur de position) d'une résolution de 1 nm. Elles permettent des déplacements de quelques mm avec un mouvement incrémental minimal de 2 nm (plutôt 10 nm en pratique). Leurs caractéristiques sont données dans le Tableau 12. Pour permettre un déplacement dans les 3 directions X, Y et Z, il est nécessaire d'utiliser 3 platines différentes montées perpendiculairement. Le capteur de force peut alors se déplacer dans le plan de l'échantillon (axe X et Y) et descendre au contact de la surface (axe Z).

Course maximale	12 mm
Déplacement minimale	8 nm
Poids	24 g
Capacités maximales déplaçable	300 g
Dimensions	30x21x10 mm
Connecteur	DB-sub15



Tableau 12 - Caractéristiques des piézos inertielles Q-521.

6.3. Le capteur de force

L'objectif ici est d'utiliser un micro-dispositif constitué d'un microlevier flexible sous lequel est fixée une sonde et d'un système de détection électrique qui permet de mesurer des forces d'intensité comprises entre 20 et 70 nN environ. Le levier doit être assez souple pour se déformer mécaniquement sous l'action des forces d'interactions et la détection assez sensible pour mesurer une tension électrique avec un bon rapport signal/bruit.

Il existe plusieurs principes de détection pour mesurer la déviation du levier. La technique la plus couramment utilisée en AFM est celle du laser : un faisceau laser est réfléchi par la face postérieure du levier supportant la sonde et intercepte une photodiode à 2 ou 4 quadrants ; lors de la déformation de celui-ci, l'angle de réflexion est modifié ainsi que le signal électrique détecté par la photodiode. Ce système de détection assure une simplicité de mise en œuvre et un bon rapport signal/bruit. Cependant, son encombrement rend ce système complètement inadapté à notre utilisation dans l'ESEM.

Une autre technique de détection est l'implantation de jauges piézorésistives à la base du levier. La contrainte induite au sein du matériau par la déformation appliquée levier fait varier la résistance de la jauge piézorésistive. Les piézorésistances sont souvent montées sur un pont de Wheatstone pour réaliser des mesures différentielles permettant d'éliminer au mieux les sources de bruits électriques et thermomécaniques. Des solutions commerciales sont possibles. Les leviers piézorésistifs retenues pour cette étude proviennent de la société SCL-Sensor. Nous avons retenu dans un premier temps des leviers d'une longueur de 400 μm et d'une largeur de 100 μm avec une pointe conique (Figure 51). Ces leviers possèdent 2 jauges de contraintes R_1 et R_2 qui s'intègrent dans un pont de Wheatstone qui est lui-même implantés sur la partie non flexible levier piézorésistif (Figure 51 c et d).

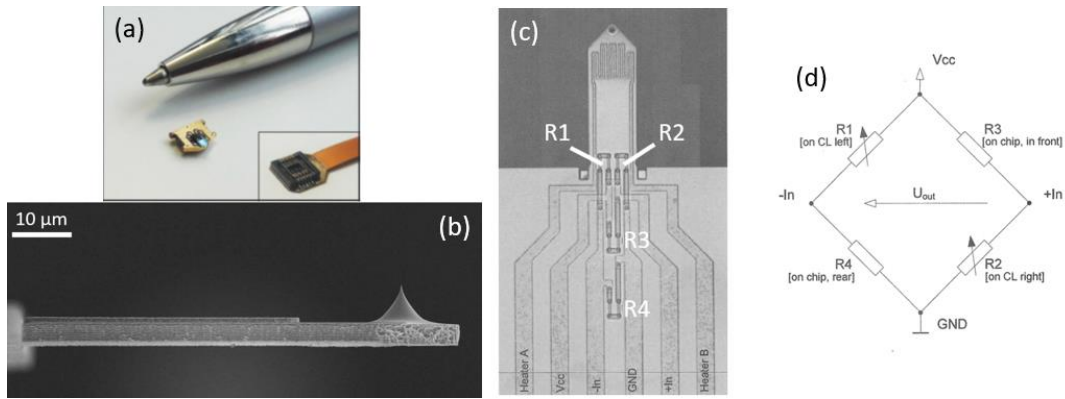


Figure 51 – Présentation des leviers piézorésistifs de SCL-Sensor, (a) photographie du levier dans l’insert le système de fixation du levier, (b) image MEB du levier, (c) image par microscopie optique du levier et présentation du circuit électrique (d) pont de Wheatstone du levier.

On peut facilement montrer que le signal mesuré U_{out} est proportionnel à la variation de résistance ΔR due à la contrainte et à la tension V_{cc} d’alimentation du pont (Figure 51 1d). La force mesurable pour ces leviers est donnée par le fabricant pour être comprise entre 0,4 nN et 4 μ N ce qui est compatible avec notre application. Ces leviers nécessitent des modifications pour que le diamètre de leur sonde d’interaction (initialement la pointe) avec le liquide soit bien inférieur au diamètre de la goutte de liquide étudiée. Cette étape fera l’objet d’un paragraphe entier ci-après.

Nos capteurs à jauges piézorésistives fournissent un signal différentiel U_{out} très faible (quelques 10 μ V) qui doit être amplifié avec un amplificateur électronique spécifique (Figure 52). Nous avons testé le module d’amplification de la société SCL-Sensor qui nécessite d’être intégré dans la chambre de l’ESEM. Malheureusement, ce module n’a pas supporté l’environnement de l’ESEM. Nous avons alors choisi un module d’amplification externe de la société FEMTO que nous avons connecté au capteur de force. Il est capable de fournir un gain variable (de $\times 10$ à $\times 1000$) ; de compenser l’offset du pont de Wheatstone généré par la non-équivalence des résistances et d’être entièrement pilotable par codage numérique via un port d’entrées/sorties (sub-D 25).

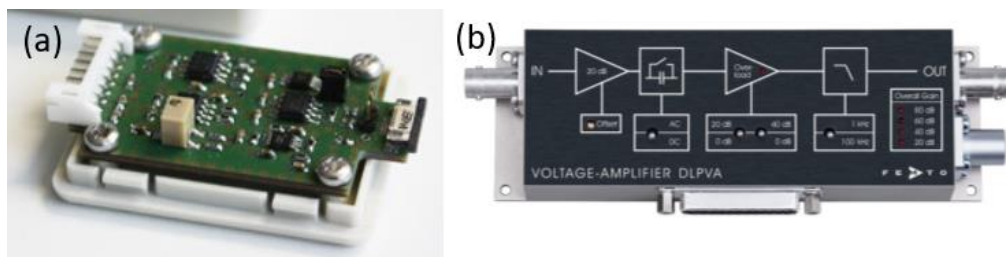


Figure 52 - Système d’amplification du signal, (a) système fourni par SCL-Sensor (b) module d’amplification externe FEMTO.

6.4. Interfaçage, pilotage et exploitations des données

La partie électrique du système est composée par le pont de Wheatstone intégré sur le capteur de contrainte (à l'intérieur de l'ESEM) et de l'électronique de commande des 3 platines piézoélectriques (à l'extérieur de l'ESEM). La chaîne d'acquisition de données (collecte et transmission) permet de piloter l'électronique de commande des platines via un port USB, l'électronique d'amplification du signal de mesure (Gain, bande passante, couplage AC/DC) via les entrées/sorties numériques d'une carte d'acquisition (PCI-MIO16E2 de national Instruments), connectée au port PCI de l'ordinateur et de transmettre et collecter des signaux analogiques pour compenser l'offset, alimenter le pont de Wheatstone et collecter le signal du capteur piézorésistif via les entrées/sorties analogiques de la carte PCI-MIO16E2. La partie acquisition et traitement des données est gérée par un programme que nous avons développé sous LabVIEW décrit en Annexes (page 128). Le schéma fonctionnel de l'ensemble du système est donné en Figure 53.

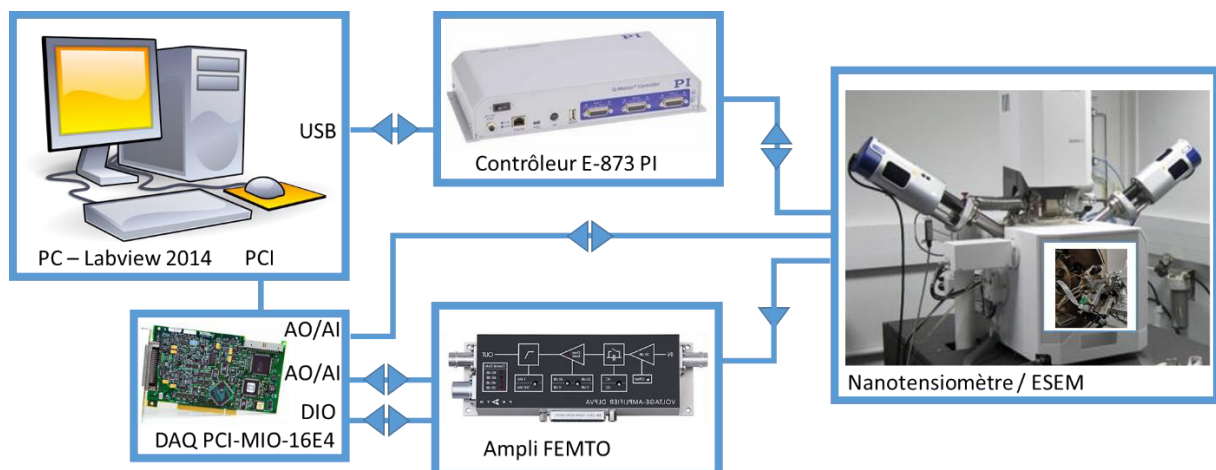


Figure 53 - Schéma synoptique de fonctionnement du nanotensiomètre.

6.5. Intégration matérielle dans l'ESEM

Pour apprécier le volume total et l'encombrement que génère le système, une maquette 3D a été imprimée puis présentée dans la chambre de l'ESEM. Cette maquette a permis d'optimiser l'encombrement du système pour permettre de se placer au plus près du canon sans risquer d'endommager les différentes parties du microscope, la maquette est présentée en Figure 54.

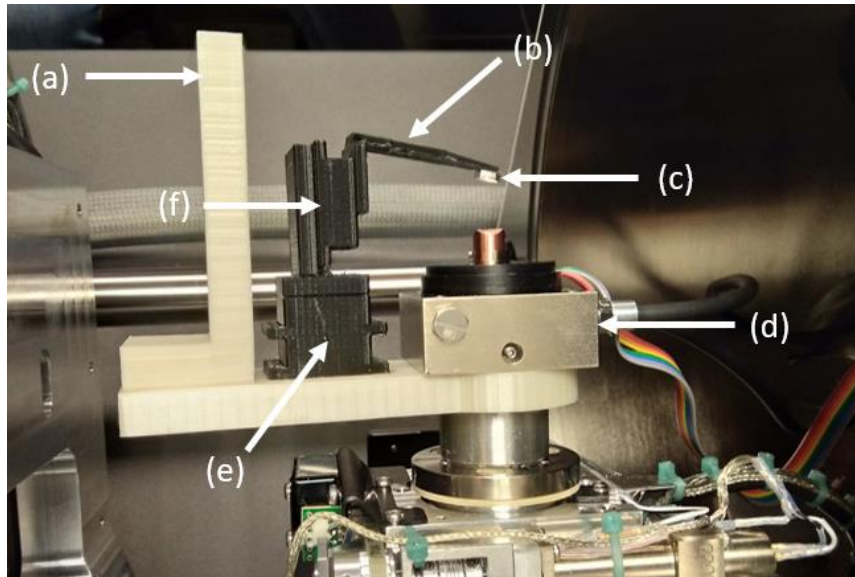


Figure 54 - Présentation de la maquette 3D du système nano-Wilhelmy dans la chambre de l'ESEM (a) support pour passer les différents câbles, (b) bras pour déporter la pointe du système de déplacement, (c) pointe piézo-résistive, (d) platine Peltier, (e) piézos X, Y et (f) piézos Z.

Avec cette maquette, il a été possible de trouver les conditions optimales pour travailler en sécurité. Un tilt maximum de la platine de 45° est possible, toutefois il a été nécessaire d'alléger au maximum le système pour permettre le bon fonctionnement des platines piézoélectriques. Une bride avec 4 connecteurs sub-DB 15 a été réalisée pour permettre le contrôle des platines (1 connecteur sub-DB 15 est nécessaire par platine), le 4^{ème} connecteur est réservé aux connections du capteur de force (alimentation du pont de Wheatstone, mesure de la tension de sortie du pont). Une fois la maquette validée, les pièces mécaniques constituant le corps du nanotensiomètre ont été usinées par le service mécanique du laboratoire voir Figure 55.

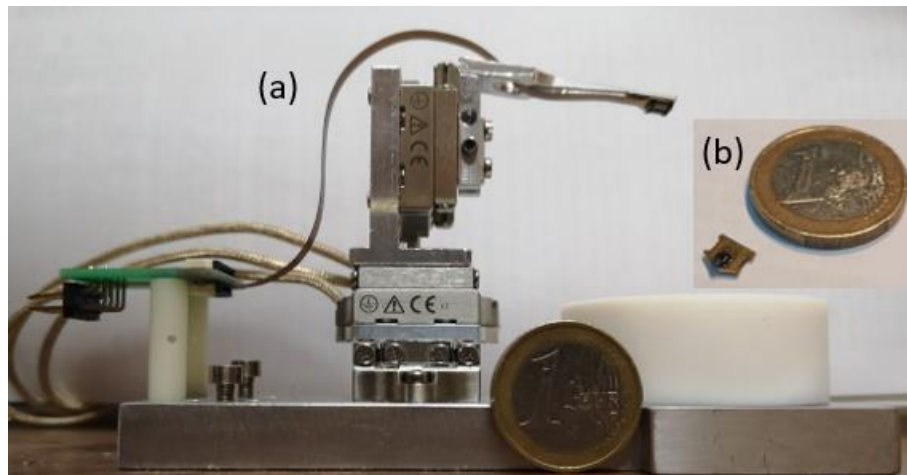


Figure 55 – (a) Module de déplacement piézos du système (b) un levier piézorésistif.

6.6.Synthèse des sondes

Dans la détermination de la tension superficielle des liquides, la sonde (ou pointe) positionnée à l'extrémité du levier piézorésistif va jouer un rôle fondamental. Les caractéristiques des sondes souhaitées sont les suivantes : elles seront cylindriques afin de garder un rayon constant tout au long de l'immersion ; de faible diamètre (quelques centaines de nanomètres) et d'une longueur importante ($> 5 \mu\text{m}$). Nous verrons dans ce paragraphe que le choix du matériau de la sonde a aussi son importance. Il n'existe pas de sondes commerciales montées sur des leviers piézoélectriques répondant à ces critères. Nous avons trouvé quelques solutions techniques pour greffer, synthétiser ou usiner de telles sondes.

6.6.1. Sondes submicroniques par gravure FIB

Une approche possible consiste à appliquer, sur la pointe déjà existante du levier commercial, un procédé de fabrication "top-down" basé sur la nano gravure directe par faisceau d'ions focalisés (FIB). Un FIB est un microscope électronique qui utilise une source d'ions, généralement du galium à la place d'électron dans un MEB. Ces microscopes sont principalement utilisés pour abraser de la matière ou créer des microsoudures. Les interactions ions/matière sont bien plus importantes que électrons/matière ce qui permet d'attaquer la matière en la bombardant. L'abrasion est contrôlée par l'intensité du faisceau, plus le courant est important plus l'abrasion sera grande mais plus la taille de la sonde sera importante dégradant sa résolution spatiale.

Expérimentalement, il s'agit de trouver le meilleur compromis entre la vitesse d'abrasion et la précision. Ainsi, on utilise les forts courants pour dégager un volume important de matière et les courants plus faibles pour obtenir une précision plus importante. Un cylindre de diamètre submicrométrique sera formé en usinant la pointe de forme conique du levier par la méthode d'abrasion annulaire. Cette méthode consiste à balayer de manière circulaire un faisceau d'ions à la surface d'un matériau tout en laissant intacte un disque central pour former le cylindre. Cette méthode comporte cependant un inconvénient, qui est de produire un cylindre de forme légèrement conique.

Le FIB utilisé est un Nvision40 de Zeiss. Il est doté du logiciel Fibics (nanowerk) capable de piloter le faisceau d'ions et le faisceau d'électrons indépendamment ou simultanément ce qui permet l'imagerie haute résolution de la surface, ainsi que l'alignement du faisceau d'ions pour l'abrasion. Des routines du logiciel permettent d'automatiser la gravure en générant et recentrant en permanence des calques de gravures que l'on superpose à l'image SEM du motif à usiner. Chaque calque possède un temps d'action et une intensité associée. Plus les calques sont proches du centre de la pointe plus l'intensité diminue et plus le temps d'action augmente, un faible courant impliquant une faible abrasion il est nécessaire d'augmenter le temps. L'abrasion commence toujours par le cercle le plus loin du centre, pour éviter de redéposer de matière sur le cylindre final formé, ou de le détériorer. Après plusieurs essais, des conditions opératoires ont été adoptées : un protocole a pu être mis en place, dans un premier temps un cercle relativement large (suffisamment pour prendre toute la base de la pointe) avec une intensité de 700 pA est appliqué pendant 1 min 30, puis un deuxième plus proche du centre de la pointe avec une intensité à 150 pA est appliqué pendant 2 min 30, la manipulation est répétée jusqu'à un cercle de diamètre interne 100 nm l'intensité de ce dernier cercle est de 1 pA. La modification de ces pointes se fait dans un premier temps par 5 cercles concentriques aux intensités dégressives. Ils sont représentés schématiquement sur la Figure 56.

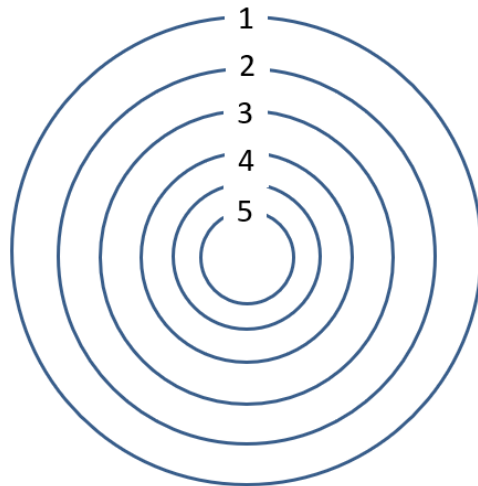


Figure 56 - Représentation des calques placés sur le centre de la pointe AFM à modifier, 1) 700 pA 2 min 30, 2) 150 pA 2 min 30, 3) 40 pA 4 min, 4) 10 pA 6 mins et 5) 1 pA jusqu'à l'obtention de l'objet voulu.

La Figure 56 représente une image d'une pointe « test » initialement de forme pyramidale après l'application des différents calques. On voit ici très clairement les différents calques d'abrasion appliqués à cette pointe et on devine les arêtes de la base de la pointe pyramidale. Après cette première abrasion un cylindre commence à apparaître au centre de la pyramide. Il est alors nécessaire de placer d'autres calques manuellement pour affiner et dégager le cylindre de la masse.

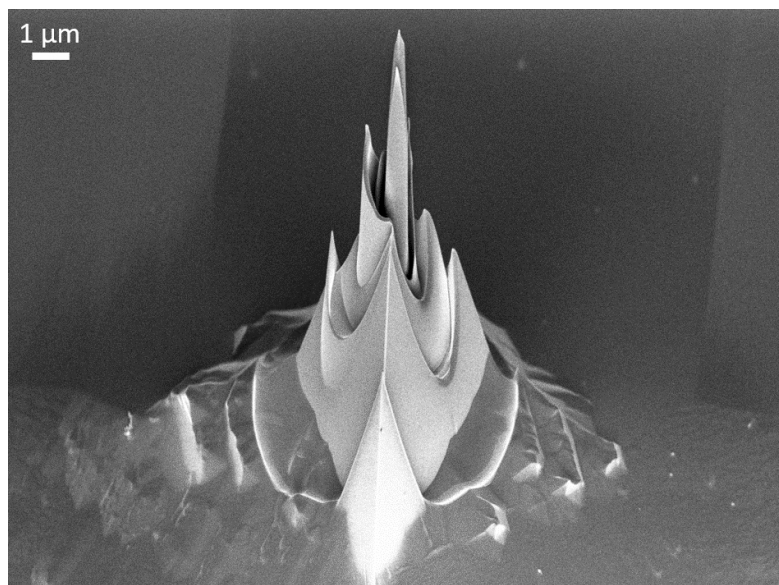


Figure 57 - pointe AFM pyramidale « test » après abrasion FIB.

Nous avons appliqué ce protocole expérimental aux pointes coniques de nos leviers piézorésistifs. Ces pointes ont une hauteur initiale de 5 μm . Un exemple de résultat est présenté à la Figure 58. Un cylindre de 50 nm de diamètre au niveau de l'apex et d'une hauteur de 2,6 μm est obtenu. Sous l'action du faisceau ionique, la hauteur initiale de la pointe n'a pas pu être conservée.

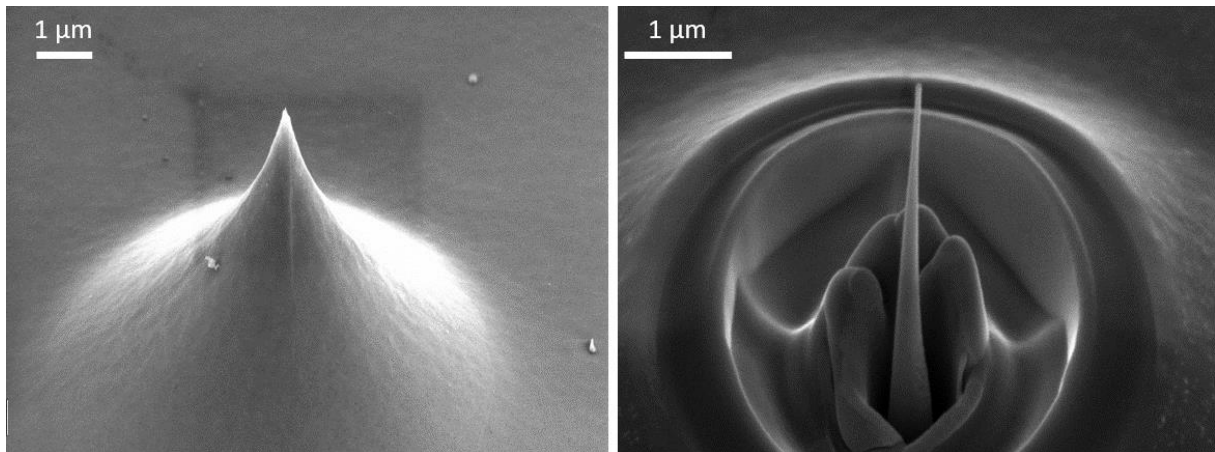


Figure 58 - Pointe obtenue après abrasion par FIB, les dimensions du cylindre de la figure de droite sont de 50 nm en apex sur une distance de 500 nm, la longueur totale du cylindre est de 2,6 μm .

Nous résultats montrent que l'utilisation du FIB est adaptée à la réalisation d'une pointe cylindrique de diamètre nanométrique portée par un levier piézorésistif commercial. Nous avons testé les pointes usinées en FIB dans les conditions réelles d'application du nanotensiomètre. Malheureusement, la hauteur de l'ordre de 3 μm n'est pas suffisante pour visualiser l'étape délicate de l'approche de la pointe vers la surface de la goutte liquide. Dans nos conditions expérimentales le cylindre est masqué par le levier. Les conditions opératoires dans l'ESEM nous interdisent d'incliner davantage le levier piézorésistif pour rendre la pointe visible.

6.6.2. Synthèse de nanofils d'alliage métallique

Une autre approche pour obtenir des sondes de forme cylindrique et de diamètre submicrométrique consiste à faire croître un nanofil sur la pointe du levier piézorésistif. Nous utiliserons l'approche présentée par Yazdanpanah et al. (2005) [85] qui utilisent les propriétés du diagramme de phase de l'alliage Ag-Ga pour faire croître des nanofils d'Ag₂Ga sur la pointe d'un levier. Le diagramme de phase Ag-Ga est présenté en Figure 59.

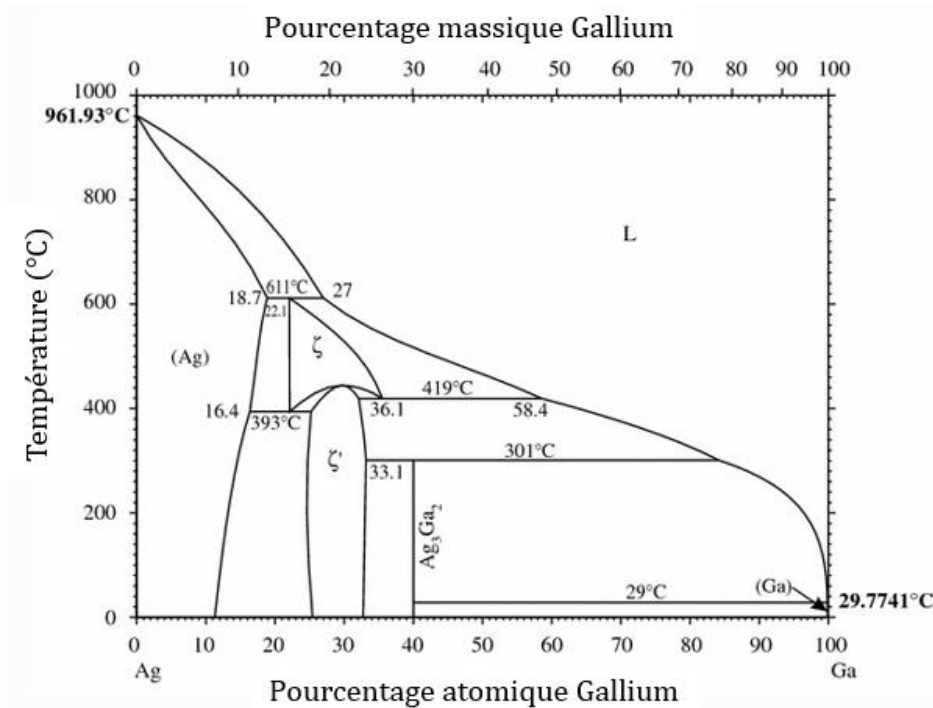


Figure 59 - Diagramme de phase Ag-Ga.

Ce procédé consiste à déposer préalablement sur la pointe une couche de passivation de chrome d'une dizaine de nanomètre d'épaisseur suivi d'une couche d'argent d'une épaisseur d'une centaine de nanomètre. La pointe est ensuite plongée dans une goutte de Ga liquide (la température de fusion du Ga est de 30 °C environ) qui, à son contact, dissout l'argent déposé sur la pointe. Enfin, dans une dernière étape, le levier est retiré lentement de la goutte et laisse apparaître, à l'extrémité de la pointe, un nanofil d'alliage Ag_2Ga . Un schéma de la manipulation est présenté en Figure 60. Par cette méthode il est possible de former des sondes avec des diamètres jusqu'à 25 nm avec des longueurs de plusieurs dizaines de micromètres.

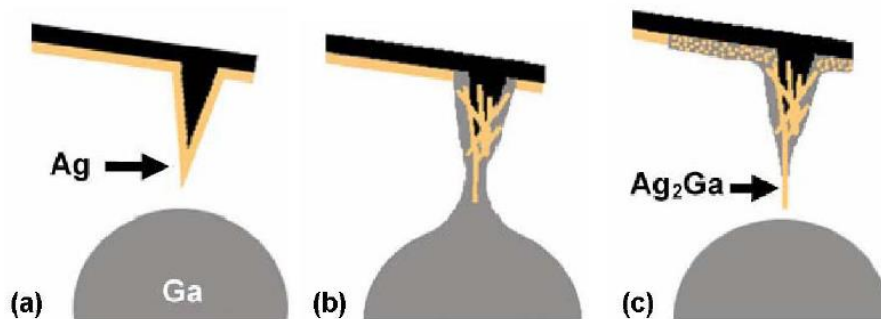
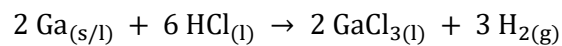
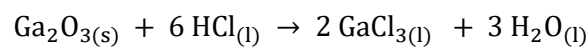


Figure 60 – Schéma de formation d'une nanoaiguille Ag_2Ga sur une pointe AFM (issue de l'article Safir et al. (2006) [86]).

Pour mettre en pratique cette approche, nous devons, dans un premier temps, préparer sur un substrat des gouttes de Gallium de taille micrométrique. Du gallium liquide est déposé sur un wafer de silicium en grattant la surface avec un fil de tungstène trempé dans du gallium liquide. Le wafer est ensuite plongé dans une solution d'acide chlorhydrique 1 M, à 60 °C pendant 1 minute. Cette étape permet de retirer la couche d'oxyde (Ga_2O_3) présent naturellement sur le gallium, d'attaquer chimiquement le film de Ga et d'obtenir des gouttes de Ga parfaitement sphériques de taille micrométrique sur le substrat. Le wafer est ensuite séché à l'aide d'un flux d'azote. Les équations de la réaction entre l'acide chlorhydrique avec l'oxyde de gallium et le gallium sont donnés ci-dessous :



La prochaine étape se situe dans un SEM dans lequel est placé un dispositif qui permet de chauffer le wafer contenant les gouttes de Ga et d'approcher délicatement l'objet recouvert d'argent (pointe, fil, ...). Le chauffage du wafer se fait par un porte-échantillon chauffant muni d'un filament en tantale traversé par un courant de l'ordre de 1 A. Les déplacements de l'objet se font à l'aide de trois platines piézoélectriques.

Des essais avec des leviers « test » de forme pyramidale ont été réalisés. Une couche passivante de Cr d'une épaisseur de 10 nm environ suivie d'une couche d'argent d'une épaisseur de 125 nm a été déposée sur les leviers par évaporation thermique (les dépôts sont effectués par le personnel de la plateforme Nanolyon de l'institut des nanotechnologies de Lyon INL). Malheureusement, les différents essais réalisés avec ce mode opératoire n'ont pas permis la croissance de nanofil d'alliage Ag-Ga. Nous supposons que la couche d'argent déposée s'est probablement oxydée empêchant ainsi la formation du nanofil (Figure 61).

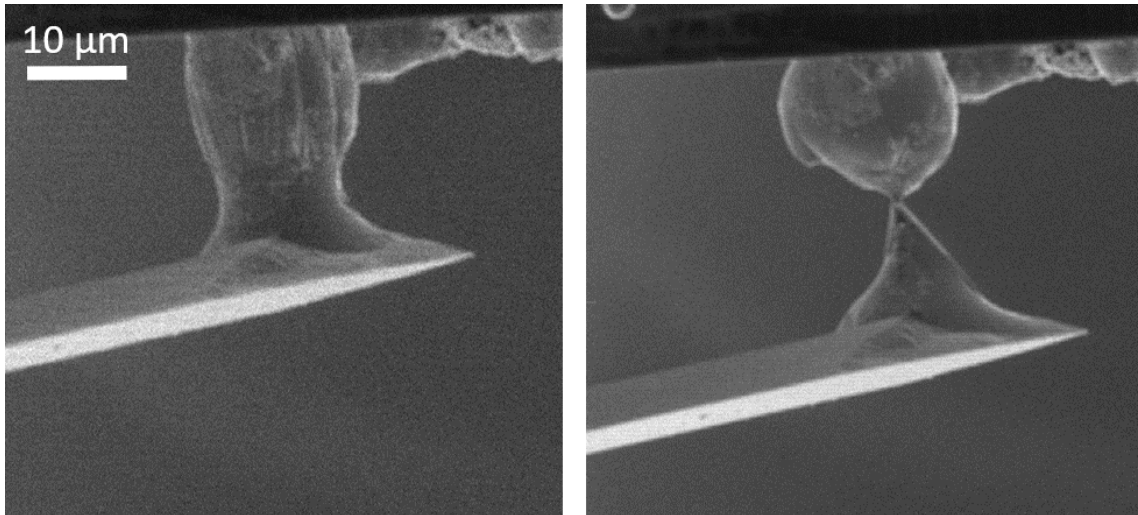


Figure 61 - Levier AFM recouvert d'une couche d'argent en contact avec une goutte de galium.

Nous avons adapté ce procédé à nos leviers piézorésistifs en supprimant l'étape du dépôt de la double couche Cr/Ag sur les leviers car les tests précédents n'ont pas été concluants et la mise en œuvre reste difficile, la géométrie des leviers piézorésistifs empêche la bonne réalisation de ces manipulations. Nos leviers sont montés sur des dispositifs munis de contacts électriques qui nécessiteraient une protection avant dépôt. Par conséquent, la procédure sera modifiée ; la croissance des nanofils se fera sur des fils d'argent massif qui seront ensuite transférés sur nos leviers piézorésistifs.

Des fils d'argent de 50 µm de diamètre sont premièrement attaqué par attaque électrochimique selon la méthode décrite par Dickmann et al. (1996) [87]. Cette méthode consiste à plonger les fils dans de l'ammoniaque (30 %) puis d'appliquer une tension continue entre le fil et la solution de quelques volts (typiquement de l'ordre de 6V). Un exemple de fil conique obtenu après l'attaque chimique est présenté en Figure 62. Le rayon de courbure de l'apex de ce fil conique est de l'ordre de 140 nm. On observe très clairement des dépôts de sel sur la pointe, ces traces sont probablement des résidus d'ammoniaque.

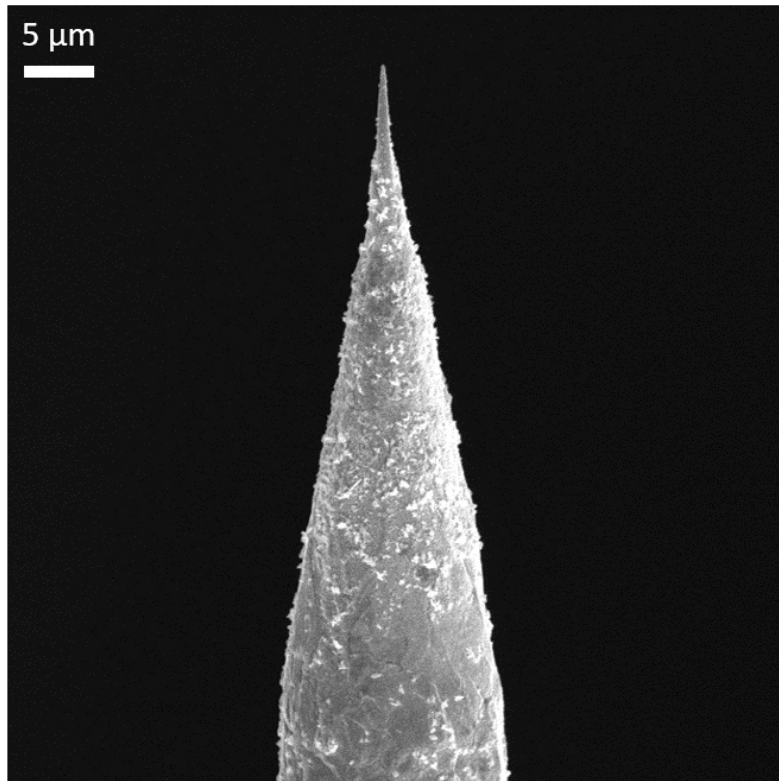


Figure 62 - Pointe d'argent obtenue après attaque électrochimique, rayon de courbure de la pointe : 140 nm.

Les fils d'argent sont ensuite placés sur les platines piézoélectriques dans la chambre du MEB. Ils seront ensuite trempés dans une goutte de gallium liquide et retirés lentement de celle-ci pour former un nanofil d'alliage Ag-Ga. Les essais que nous avons pu réaliser montrent que la goutte de gallium choisie doit être au préalable enrichi en Ag pour activer la croissance du nanofil à l'extrémité du fil d'argent. Une représentation schématique des différentes étapes est présentée en Figure 63.

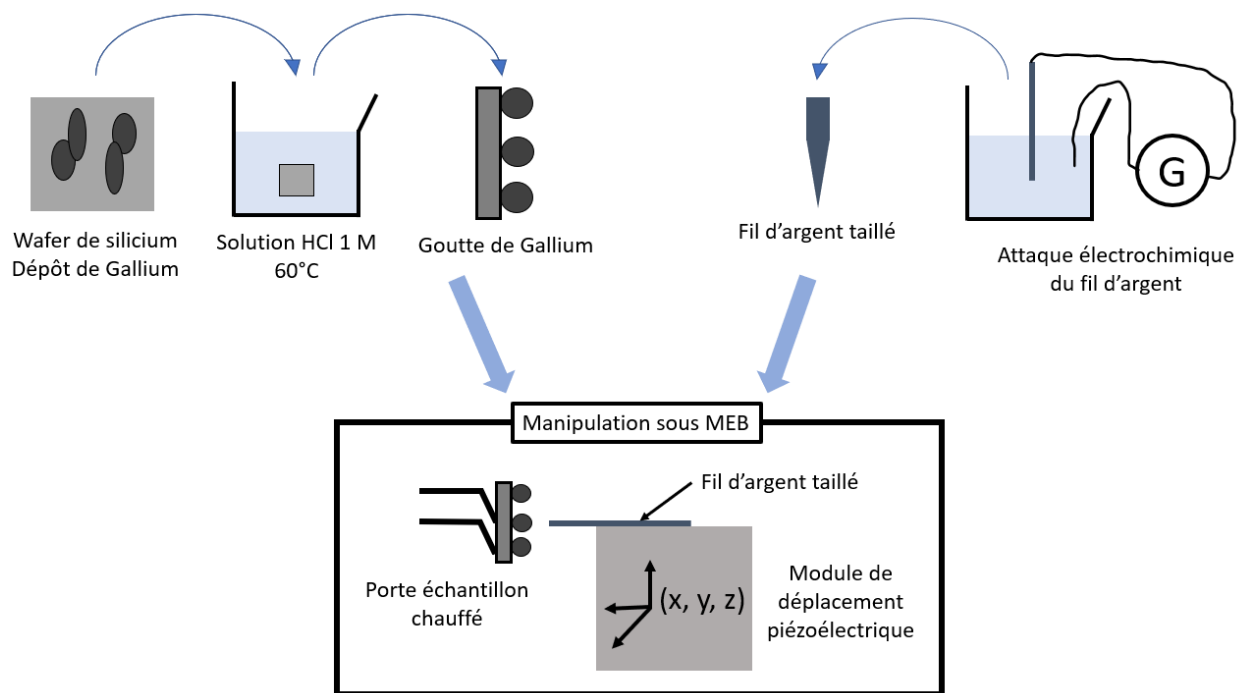


Figure 63 - Représentation schématique de la formation de nanofil d'Ag₂Ga contrôlée par MEB.

Le premier fil utilisé est « sacrifié » car il sert uniquement à enrichir la goutte en argent, une partie du fil est dissout dans la goutte de Gallium. La même goutte enrichie en argent, servira pour tous les autres fils. Un autre point important concerne la température de la goutte de gallium qui doit être suffisamment élevée pour que le liquide soit mouillant et forme un ménisque autour du fil. La température doit être ensuite réduite et l'étape du tirage du nanofil peut alors débuter (voir Figure 64).

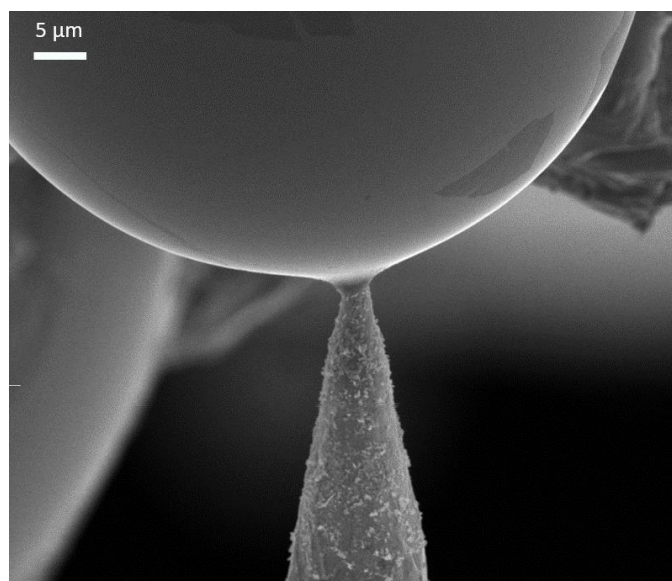


Figure 64 - Fil d'argent en contact avec une goutte de gallium.

Lorsque l'on retire le fil, le diamètre du nanofil formé diminue jusqu'à atteindre une valeur critique, ici le plus petit diamètre obtenu est de 220 nm. La longueur du nanofil formé est très variable, elle peut être de quelques μm à une centaine de μm comme le montre la Figure 65. Pour contrôler cette longueur, il est possible de retirer brutalement le fil de la goutte pour rompre le ménisque et interrompre la croissance.

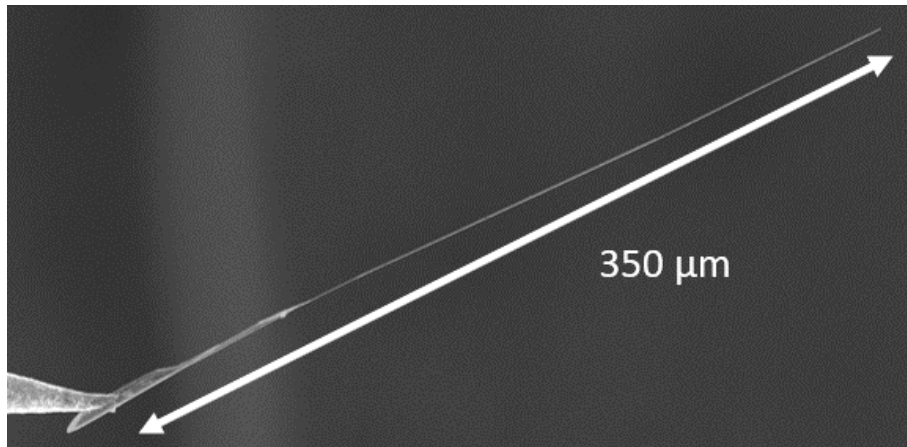


Figure 65 - Exemple de longueur de fil accessible par croissance d'alliage Ag-Ga.

La composition du nanofil est présentée en Figure 65, a été analysée par MEB (EDX). L'analyse nous retourne une composition constante sur toute la longueur du nanofil. Le ratio Ag/Ga est le même sur une longueur de 350 μm , résultat présenté en Figure 66. On peut conclure que l'alliage se forme à partir de l'argent présent dans la goutte de gallium et non par diffusion de l'argent du fil vers la goutte.

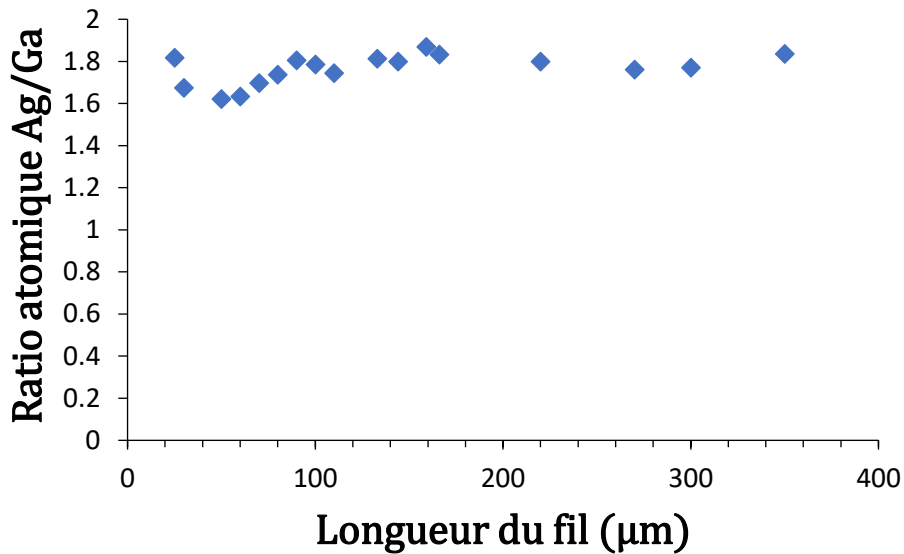


Figure 66 - Ratio atomique Argent/Galium d'un nanofil d'Ag₂Ga en fonction de la longueur du fil.

La composition chimique obtenue par l'analyse EDX montre que les nanofils sont formés de l'alliage Ag₂Ga en accord avec les résultats de Yasdanpanah et al. Nous devons exclure la présence de la phase Ag₃Ga₂ comme le suggère le diagramme de phase présenté en Figure 59. Nous pouvons noter que la température de fusion de l'alliage Ag₂Ga est de l'ordre de 300°C ce qui favorise la bonne tenue mécanique des nanofils.

L'étape suivante est le transfert des nanofils sur les leviers piézorésistives.

6.6.3. Sondes submicroniques par greffage de nanofils

La réalisation des sondes submicroniques par greffage de nanofils sur les leviers piézorésistifs doit prendre en compte plusieurs paramètres : (i) un seul nanofil doit être présent à l'extrémité du levier, (ii) le nanofil doit être solidement attaché au levier, (iii) son orientation doit être normale à la surface du levier et (iv) il doit avoir des dimensions spécifiques combinant un diamètre de l'ordre de 300 nm et une longueur supérieure à 10 μm. La nature et l'état de surface du nanofils sont aussi des paramètres importants : (i) il doit être chimiquement inerte ; (ii) sa surface doit être suffisamment hydrophile pour permettre le mouillage du liquide et (iii) il doit être suffisamment robuste. Nous verrons dans ce qui suit que tous ces critères sont très compliqués à réunir.

Nous avons utilisé deux méthodes pour greffer des nanofils sur des leviers. La première méthode consiste à effectuer une soudure entre le nanofil et le levier par l'utilisation du faisceau d'ion du

FIB (en apportant de la matière). La seconde, mise au point par le groupe PNEC de l'Institut Lumière Matière (ILM) de Lyon, repose sur le collage de nanofil avec contrôle d'un microscope optique à fort grossissement.

6.6.4. Greffage par soudure FIB

Le principe de la méthode de greffage par FIB est le suivant : on effectue une soudure assistée par faisceau d'ions (par dépôt de matière) entre un nanofil et l'extrémité d'un micromanipulateur, le nanofil est ensuite amené devant la pointe du levier et soudé sur celle-ci. Dans une dernière étape, le nanofil est détaché du micromanipulateur par abrasion. La Figure 67 présente un schéma de la manipulation à réaliser.

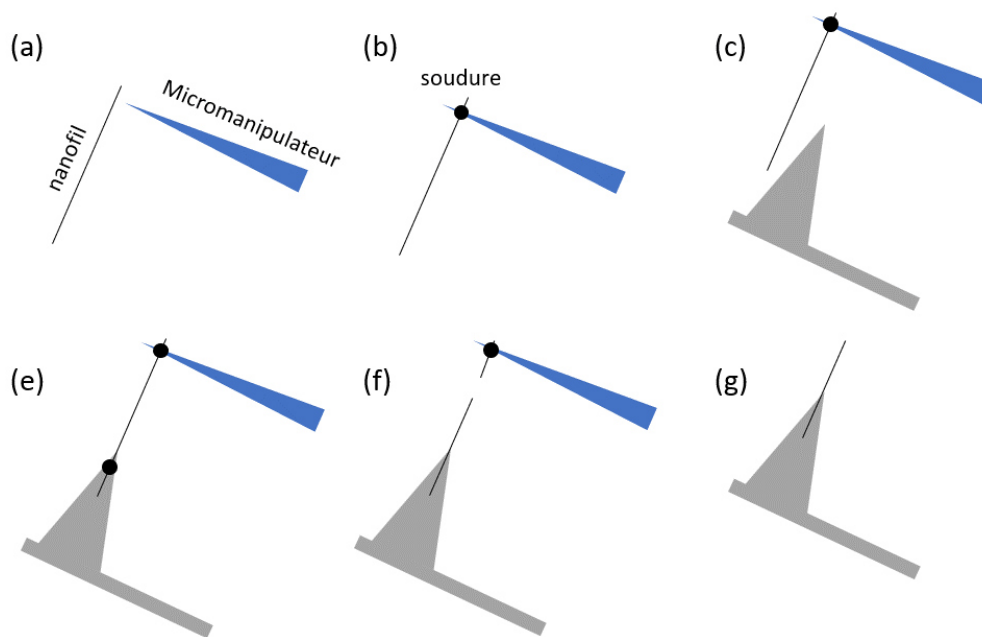


Figure 67 - Schéma du greffage de nanofil par soudure FIB (a) approche du micromanipulateur vers un nanofil, (b) soudure du nanofil sur le micromanipulateur, (c) approche du nanofil vers la pointe, (e) soudure du nanofil sur la pointe, (f) ablation du nanofil et (g) nanofil greffé.

Pour que cette approche soit réalisable plusieurs paramètres doivent être réunis. La densité des nanofils doit être suffisamment faible pour n'en saisir qu'un seul ; les nanofils déposés sur un substrat doivent présenter une extrémité libre pour être fixés au micromanipulateur du FIB et

enfin ce micromanipulateur doit présenter suffisamment de degrés de liberté pour être en mesure de manipuler les nanofils, c'est à dire de les saisir et de les transférer sur la pointe du levier.

Un essai a été réalisé avec des nanofils d'argent de 50 nm de diamètre dispersés dans une solution d'isopropanol. Une goutte de cette solution est déposée sur un wafer de silicium puis, après séchage, placé dans le FIB. Cette approche s'est avérée impossible à réaliser, car les conditions citées précédemment n'étaient pas réunies : les nanofils mouillaient la surface sur toute leur longueur ; l'absence de mouvement de rotation et les dimensions inadéquates de l'extrémité du micromanipulateur du FIB rendaient particulièrement difficile la manipulation des nanofils (voir Figure 68).

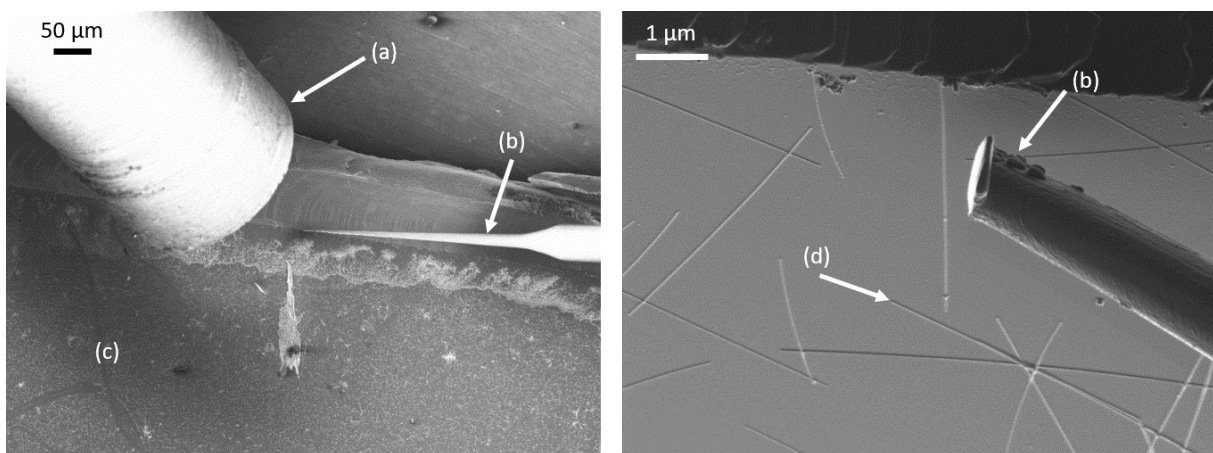


Figure 68 - Approche de greffage par FIB (a) buse de gaz permettant la soudure, (b) micromanipulateur, (c) wafer de silicium avec des nanofils déposés, (d) nanofil d'argent de 40 nm de diamètre.

Nous avons abandonné la méthode de la soudure par FIB pour adopter la méthode par collage sous microscope optique.

6.6.5. Collage de nanofils par microscopie optique

Malgré la faible résolution spatiale du microscope optique, il est toutefois possible de manipuler, avec un grossissement adapté, des objets de tailles nanométriques. L'observation ne permet pas de déterminer précisément la position réelle de l'objet car celui-ci n'est visible que par diffusion de la lumière. Cette visibilité est renforcée quand l'objet est métallique car il diffuse fortement la lumière. Nous avons pu manipuler des nanofils avec un diamètre de 80 nm sous optique avec un

grossissement de x500 (objectif x50 et oculaire x10). La Figure 69 présente des nanofils d'or de diamètre 80 nm observés par microscope optique.

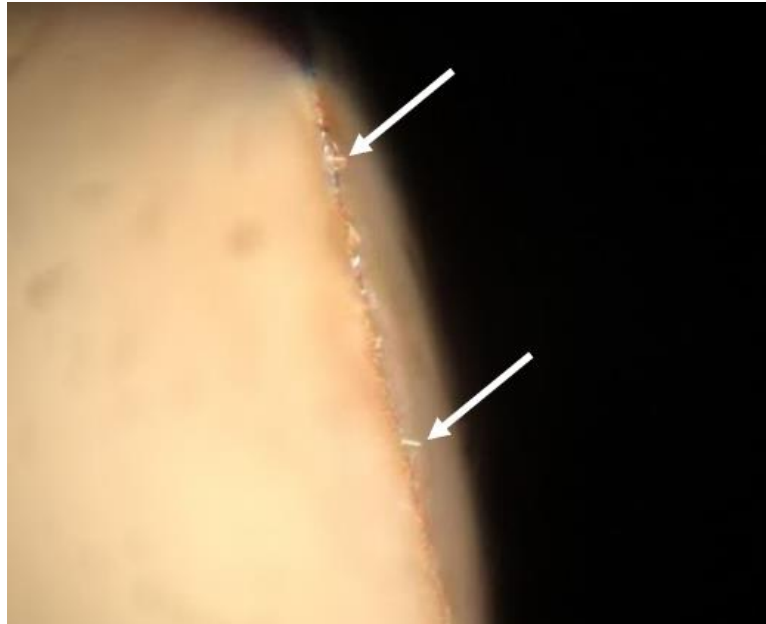


Figure 69 - Nanofils d'or (flèche) de 80 nm de diamètre observés par microscope optique (grossissement x500), image capturée à l'aide d'un téléphone.

Nous allons maintenant détailler cette méthode :

Une pointe métallique en tungstène sert de support au nanofil pour son transfert vers le levier. Elle est formée par une attaque électrochimique d'un fil de tungstène trempé dans une solution de soude à 1 M soumis à une polarisation alternative de 3 V. Lors de l'attaque, le fil de tungstène se dissout en oxyde de tungstène jusqu'à former une pointe fine d'un apex de l'ordre de 500 nm. La pointe est rincée à l'eau distillée, fixée sur une platine de déplacements micrométriques et positionnée devant l'échantillon supportant les nanofils sous le contrôle du microscope optique.

Un nanofil est sélectionné de façon à permettre un contact entre le nanofil et la pointe dans l'axe de celle-ci. La pointe de tungstène peut alors attraper un nanofil qui s'attache à celle-ci par l'intermédiaire de forces attractives de Van der Waals. Le nanofil sélectionné est alors présenté devant le levier qui a été préalablement enduit de colle (selon la même technique). La Figure 70 présente une image de cette manipulation.

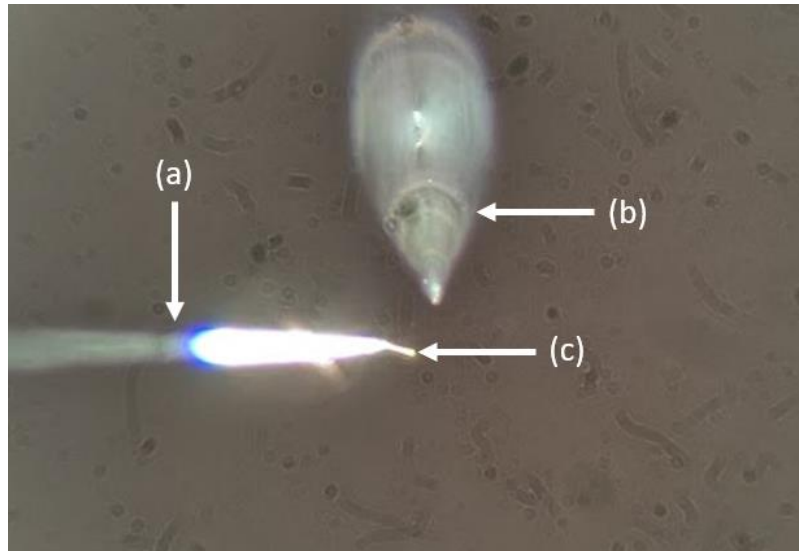


Figure 70 - Approche du nanofil vers le levier enduit de colle, (a) fil de tungstène taillé, (b) levier piézos résistif, (c) nanofil d'or, image capturée à l'aide d'un téléphone.

La dernière étape consiste à mettre en contact la colle avec le nanofil ; les forces d'adhésion de la colle étant supérieures aux forces attractives de Van der Waals, on peut facilement libérer la pointe de tungstène. Un exemple de collage d'un nanofil d'or est montré en Figure 71. La colle a ici été déposée sur l'extrémité d'un levier piézorésistif de type TipLess (levier sans pointe) de la société SCL-Sensor.



Figure 71 - Levier piézorésistif avec un nanofil d'or collé en bout de levier, image capturée à l'aide d'un téléphone.

Plusieurs types de colles ont été testées : une colle cyanoacrylate qui n'a pas donné de bons résultats (difficile à manipuler lors des transferts ; trop épaisses en petites quantités) ; une colle mise au point par l'équipe PNEC de l'ILM que nous avons adoptée dans un premier temps avant de l'abandonner (fixation insuffisamment rigide entre levier et nanofil) et une colle époxy à séchage rapide qui malgré ses défauts (temps de séchage trop long) a donné de bons résultats.

Par cette méthode, plusieurs fils de natures différentes ont pu être greffés sur nos leviers piézorésistifs : des nanofils d'arséniure de gallium (AsGa) et de carbure de silicium (SiC) fournis par P. Vincent du groupe PNEC de l'INL (Lyon, France) , d'argent fournis par A. Brzozka et G. Sulka du Department of Physical Chemistry and Electrochemistry (Jagiellonian University, Pologne) , d'or fournis par G. Richter du Max Planck Institute for Intelligent Systems (MPIU-IS) (Berlin, Allemagne) et d'Ag₂Ga synthétisés par le protocole décrit plus haut. Des images MEB de ces différents collages de fil sur levier sont présentées en Figure 72.

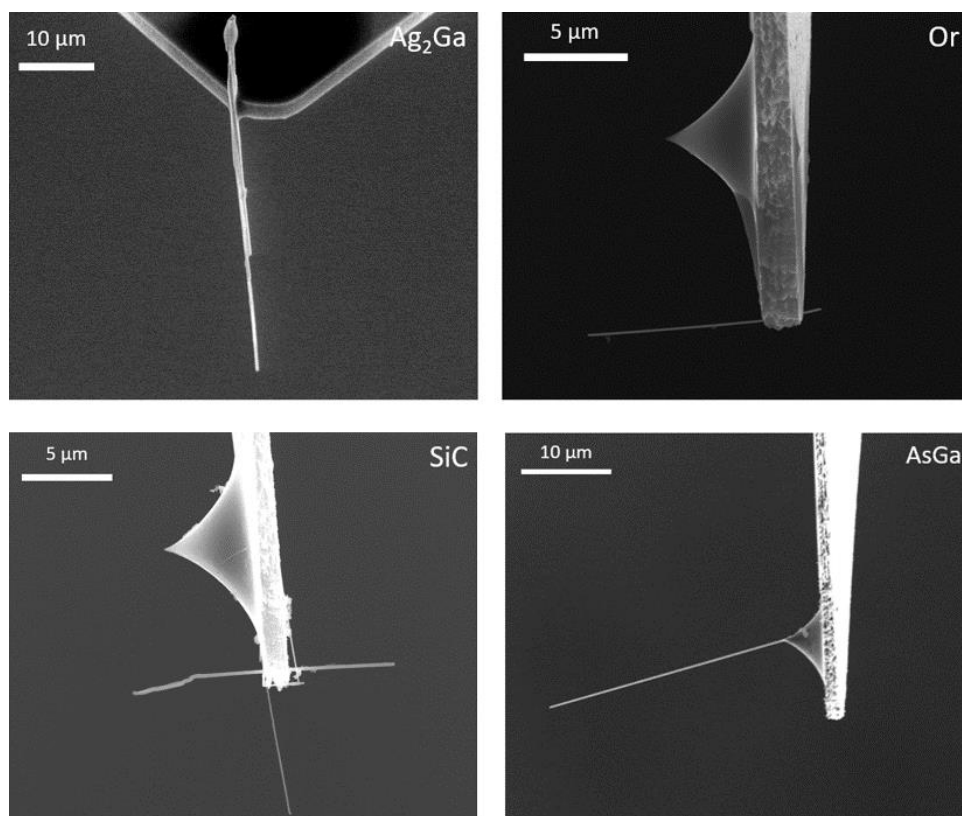


Figure 72 - Nanofils de différentes natures (Ag₂Ga, Or, SiC et AsGa) sur levier piézorésistifs par la méthode de collage sous microscope optique.

Comme pour la méthode de soudure par FIB, les nanofils greffés par la méthode du collage doivent répondre à plusieurs critères : la densité des nanofils doit être suffisamment faible pour permettre

de les manipuler individuellement et les nanofils doivent être suffisamment longs pour faciliter leur collage. La réalisation idéale est le collage d'un nanofil unique, attaché solidement, droit et orientés perpendiculairement au levier. Des essais ont été effectués avec un échantillon supportant une forte densité de nanofils d'argent. On assiste très souvent à des transferts de groupe de nanofils plutôt qu'au transfert d'un nanofil individuel comme le montre la Figure 73, la résolution du microscope optique ne permettant pas de distinguer un nanofil d'un groupe de nanofils.

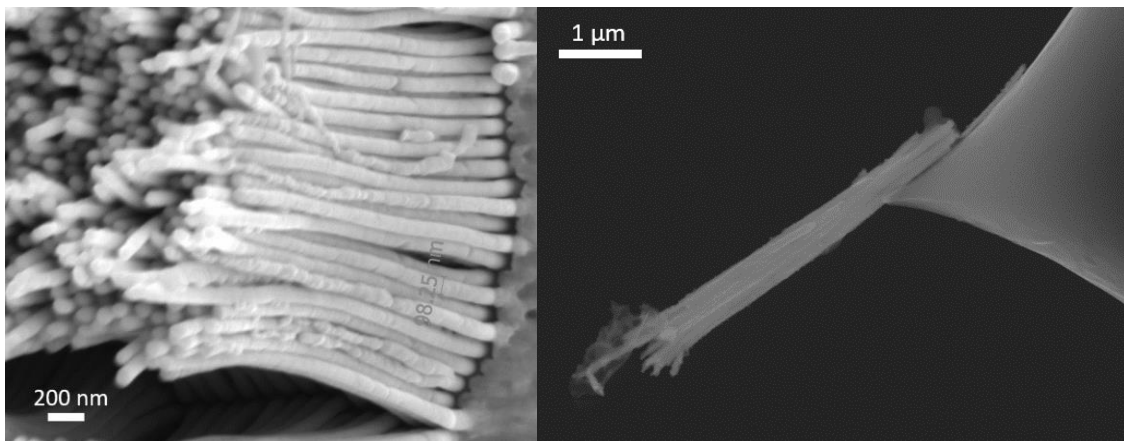


Figure 73 – Image MEB de collage de nanofil d'argent, à gauche échantillon de nanofil d'argent, à droite collage de ces nanofils sous microscopie optique.

Les différents essais effectués ont révélé des problèmes de reproductibilité de la méthode liés à la faible résolution et profondeur de champ du microscope optique. Ces limitations sont responsables d'un mauvais alignement final du nanofil comme le montre l'image du nanofil de SiC de la Figure 72. Cependant l'expérience acquise montre aussi que la faible profondeur de champ du microscope peut être un avantage pour positionner perpendiculairement au levier, pour cela le nanofil doit être nette sur toute sa longueur. Cette position est maintenue jusqu'à la prise de la colle à l'aide du fil de tungstène qui permet au transfert du nanofil.

Néanmoins, la méthode du collage présente plusieurs avantages ; Elle est peu onéreuse (elle nécessite uniquement un bon microscope optique et des platines de positionnement précises), relativement simple à mettre en œuvre et rapide (un collage peut être effectué en moins d'une heure). Elle permet également de travailler avec des nanofils de nature différente.

6.7. Manipulation du nanotensiomètre sous conditions ESEM

Après avoir pris en compte les limites mécaniques du nanotensiomètre, les obstacles géométriques de l'environnement de la chambre ESEM à l'aide la maquette 3D et vérifié le bon fonctionnement électrique du système, le nanotensiomètre est implanté dans la chambre de l'ESEM. La Figure 74 montre la configuration usuelle d'implantation du système.

La platine de l'ESEM est tiltée à un angle de 45°. Elle porte l'ensemble du nanotensiomètre ce qui permet de suivre l'évolution de la goutte liquide par le faisceau d'électrons et de mesurer les interactions entre le levier piézorésistif et le liquide. Sur l'image de droite, le bras supportant le levier est incliné à 10°, permettant une réduction de l'encombrement et de travailler avec une distance de travail plus faible, améliorant alors la résolution de l'image.



Figure 74 – Nanotensiomètre présenté dans la chambre de l'ESEM, à gauche la porte de l'ESEM ouverte, à droite la porte fermée.

La configuration dans laquelle se déroulent nos mesures étant bien définie, il est désormais possible de s'intéresser à la façon dont nous allons les réaliser.

Suivant la procédure expliquée dans le chapitre 3, des gouttes d'eau sont formées par condensation de vapeur d'eau sur des particules déposées sur les surfaces hydrophobes maintenues à une température constante de 2 °C. Nous commençons par sélectionner une goutte liquide en formation sur une particule en positionnant la platine de l'ESEM sous le faisceau d'électrons ; il convient ensuite de positionner l'extrémité du levier piézorésistif au-dessus de la goutte via les platines piézoélectriques inertielles pilotées sous Labview.

La platine X, Y de l'ESEM nous aide à déterminer les distances de déplacement dans le plan de l'échantillon. Puis, nous réalisons l'approche verticale pour placer l'extrémité du nanofil à proximité de la surface d'une goutte. Le faisceau d'électrons sera focalisé sur la surface de la goutte et le levier piézorésistif sera rapproché jusqu'à ce que l'extrémité du nanofil apparaisse nette. L'ESEM nous permet d'estimer, à tout moment, la hauteur pointe/échantillon en observant les changements de la distance de travail après des focalisations successives sur le levier et la surface de la goutte liquide.

Nous avons aussi pu constater, grâce à l'imagerie ESEM, la bonne résolution (40 nm) et répétabilité de nos platines piézoélectriques. Nous pouvons envisager, avec un nanofil adapté, d'étudier des gouttes liquides d'un diamètre de l'ordre de 200 nm (voir Figure 75). Le signal de déflexion du levier n'est pas perturbé par le déplacement des platines. Cependant, nous avons noté une perturbation du signal de déflexion du levier lorsque le faisceau électronique est focalisé sur le levier piézorésistif. Cette perturbation se traduit par l'ajout d'une tension continue (offset) à notre signal de mesure.

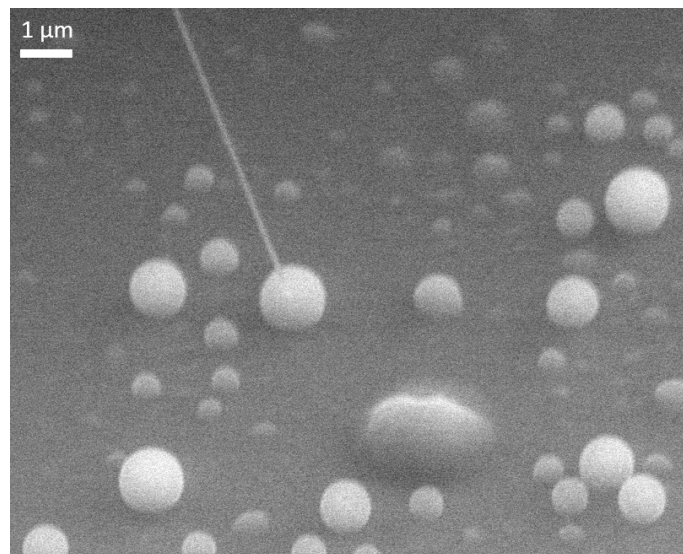


Figure 75 - Nanofil SiC au-dessus d'une goutte d'eau micrométrique.

Les expériences que nous avons effectuées ont pour objectif d'acquérir une courbe de force entre un nanofil greffé sur un levier et un volume liquide lors de phases d'approche et de retrait dans ce liquide. Nous verrons, dans ce qui suit, que ces courbes d'approche et de retrait sont très sensibles à la nature du nanofil et, dans certaines conditions opératoires, aux faisceaux d'électrons.

Un cas particulièrement intéressant est celui des nanofils d'arsenic de gallium (AsGa) : aucune courbe d'approche/retrait ne peut être enregistrée avec ces nanofils dans les conditions

d'imagerie ESEM car ceux-ci sont systématiquement dissouts au contact d'une goutte d'eau. Les observations montrent clairement une réaction chimique qui commence à la surface de la goutte et qui se propage le long du nanofil jusqu'à sa dissolution totale (voir Figure 76). Nous pouvons expliquer ce phénomène par la création de paires électron-trous générées par le faisceau d'électrons qui provoque la corrosion du nanofil selon la réaction suivante :

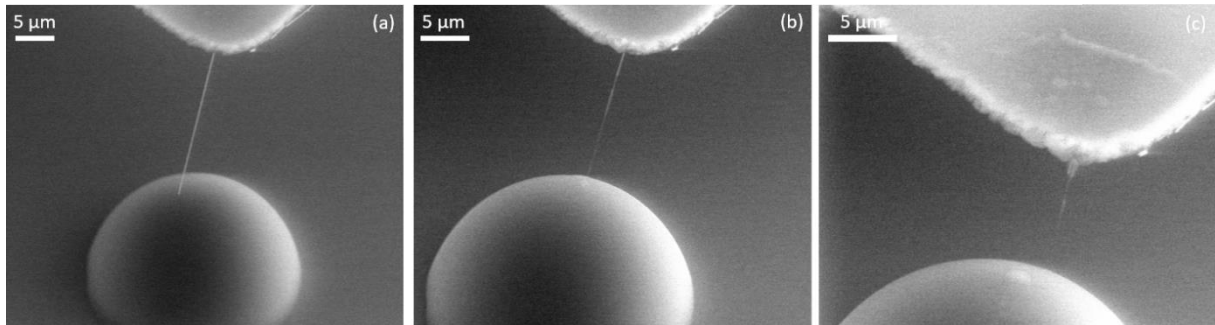
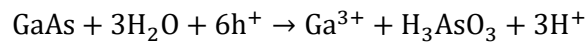


Figure 76 - Dissolution d'un nanofil d'AsGa au contact d'une goutte d'eau dans les conditions de l'ESEM.

Cette réaction a aussi été observée lors d'expériences de photocorrosion d'hétérostructures à base d'AsGa [88]. Les nanofils d'AsGa ne sont donc pas de bons candidats comme sondes de force d'adhésion des solutions aqueuses.

Nous n'avons pas eu davantage de succès avec les nanofils de SiC. On observe que ces nanofils ont beaucoup de difficulté à percer la surface d'une goutte d'eau (voir Figure 77), celle-ci est déformée sous la pression du nanofil. L'explication tient au caractère hydrophobe du nanofil du SiC, où le liquide n'a pas la capacité de le mouiller. Par conséquent, nous devons utiliser des nanofils avec un caractère hydrophile.

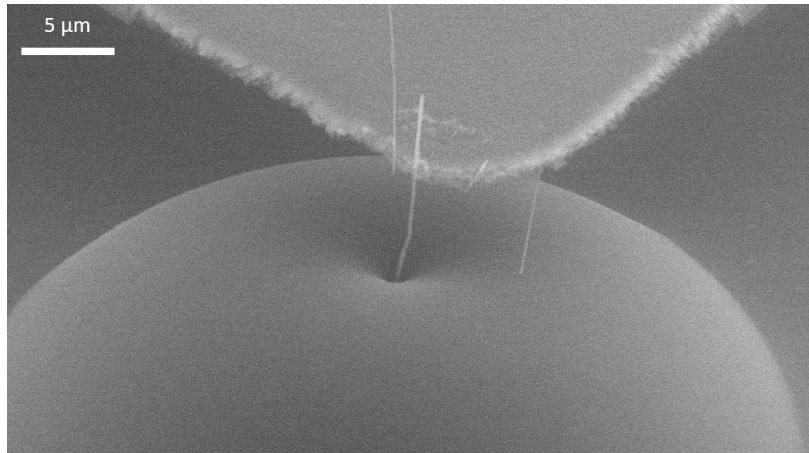


Figure 77 - Déformation d'une de la surface d'une goutte d'eau sous l'action d'un nanofil SiC.

C'est le cas des nanofils d'or qui présente une surface hydrophile. Nous avons réalisé des essais d'approche et de retrait avec des nanofils d'or (de 80 nm de diamètre). Leur utilisation montre qu'ils n'ont pas une résistance à la flexion suffisante pour percer la surface de la goutte liquide. Au contact de la goutte liquide, les nanofils d'or commencent par se plier au niveau du collage puis finissent par se briser lorsque la contrainte sur la surface augmente (voir Figure 78).

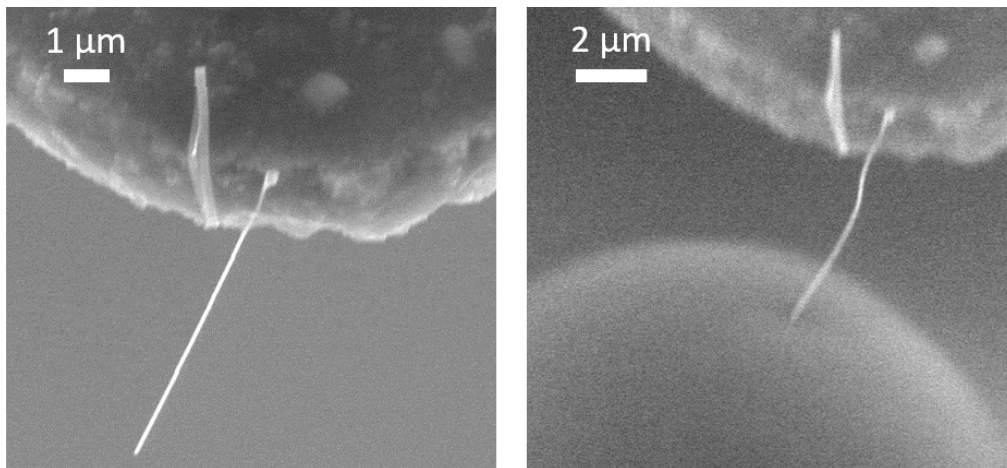


Figure 78 - Déformation d'un nanofil d'or au contact d'une goutte d'eau.

Les nanofils d'Ag₂Ga semblent être de bons candidats, possédant des caractéristiques mécaniques et chimiques (inertes électrochimiquement et hydrophiles) qui sont adaptées à notre étude. De plus, nous pouvons les synthétiser en contrôlant leur diamètre et dans une certaine mesure leur longueur. Nous les utiliserons dans ce qui suit.

6.8. Calibration du nanotensiomètre

6.8.1. Calibration par levier de référence

Pour déterminer la tension de surface d'un liquide avec nos leviers piézorésistifs, il est nécessaire de relier la force d'interaction à la tension mesurée par notre dispositif de détection. Or cette tension mesurée est proportionnelle à la déflexion du levier par un coefficient appelé « sensibilité de déflexion ». D'autre part, la force d'interaction est elle-même proportionnelle à la déflexion du levier par un coefficient qui est la constante de raideur k du levier (loi de Hooke). La sensibilité de déflexion et la constante de raideur sont deux paramètres inconnus que nous devons déterminer pour calibrer notre nanotensiomètre.

La sensibilité de déflexion du dispositif de détection est déterminée à l'aide d'une courbe de force mesurée sur un substrat rigide. Cette courbe relie la tension mesurée (tension du point de Wheatstone amplifiée) au mouvement vertical de la platine piézoélectrique inertielle Z à partir du point de contact de la surface rigide. La sensibilité du levier est présentée en Figure 79, elle correspond au coefficient directeur de la courbe de tendance.

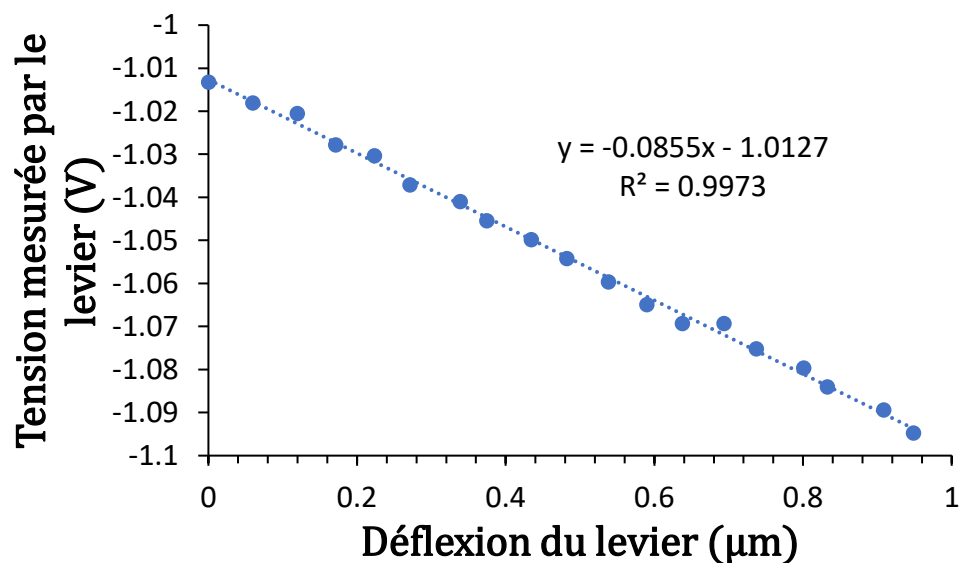


Figure 79 - Sensibilité d'un levier piézorésistif obtenue par contact avec une surface rigide.

Il existe différentes méthodes de calibration pour déterminer la constante de raideur d'un levier :

- (i) la méthode d'Euler-Bernoulli (méthode géométrique) où la constante de raideur est déterminée en utilisant la théorie de la poutre encastree. Elle nécessite de déterminer précisément les dimensions du levier accessibles notamment par MEB ;
- (ii) la méthode

dynamique de Cleveland [89] qui permet de s'affranchir de la mesure délicate de l'épaisseur du levier mais qui exige la mesure de la fréquence de résonance de celui-ci ; (iii) la méthode du bruit thermique qui repose sur la mesure d'un spectre de vibration d'un levier libre, la fréquence propre de vibration thermique du levier permet d'accéder à la constante de raideur [90] ; (iv) la méthode de la masse ajoutée où l'on place des objets de petites masses connues sur le levier provoquant sa déflexion que l'on mesure ; (v) la méthode du levier de référence où un levier dont la constante de raideur est connue avec précision est utilisé pour calibrer un second. Nous en décrivons plus tard le principe [91]–[93].

Dans le cadre de notre étude, la méthode de Cleveland n'est pas applicable avec les leviers piézorésistifs car les circuits électriques déposés sur la face arrière du levier viennent modifier sa masse volumique et son module d'Young. La méthode de la masse ajoutée n'a pas été retenue car elle reste délicate à mettre en œuvre. La mesure de la constante de raideur par la méthode du bruit thermique a été testée. Cependant, le bruit électronique des leviers piézorésistifs génère une tension mesurée bien plus élevée que le bruit thermique ce qui rend impossible la détection du pic de résonance de la vibration thermique.

Nous avons choisi d'adopter la méthode du levier de référence. Des leviers AFM calibrés (référence : PPP-NCSTR-20) fournis par Nanosensor ont été utilisés comme leviers de référence. Notre mode opératoire est le suivant : un levier de référence est inséré dans la tête optique d'un microscope AFM multimode contrôlé par une électronique Nanoscope IIIa (Digital Instrument). La détection de la déflexion de ce levier est faite de manière optique en plaçant un faisceau laser sur le levier et en collectant le faisceau réfléchi sur un détecteur photodiode à deux cadrans (PSD). Un levier piézorésistif dont on souhaite déterminer sa constante de raideur est positionné sur le scanner piézoélectrique du microscope AFM sous le levier de référence. Une approche en mode contact est effectuée et au contact des deux leviers, une courbe de force est réalisée. L'approche est une étape délicate ; elle nécessite sans cesse un réalignement des deux leviers à l'aide des vis micrométriques du microscope AFM. Un schéma du dispositif de mesure est présenté en Figure 80.

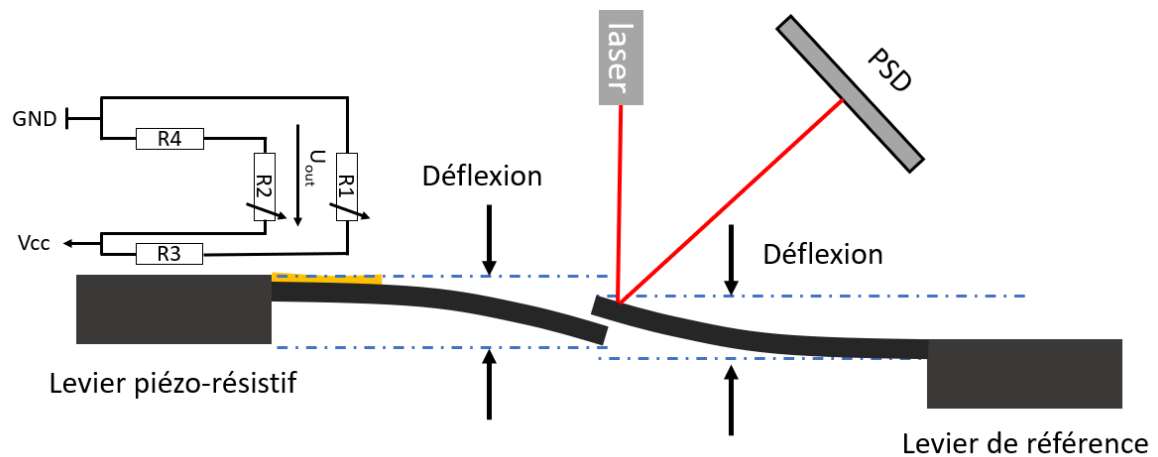


Figure 80 – Représentation schématique d'une calibration d'un levier piézorésistif à l'aide d'un levier de référence.

La déflexion ($d_{\text{déflexion}}$) et la constante de raideur du levier de référence ($k_{\text{référence}}$) nous permettent de quantifier la force appliquée ($F_{\text{appliquée}}$) au levier piézorésistif. La force appliquée par le levier AFM de référence est obtenue par l'équation suivante :

$$F_{\text{appliquée}} = k_{\text{référence}} * d_{\text{déflexion}} \quad (21)$$

La réponse du levier piézorésistif, en Volt, est proportionnelle à la force appliquée selon l'équation suivante :

$$F_{\text{appliquée}} = k_{\text{piezo}} * \delta_{\text{piezo}} * V_{\text{piezo}} \quad (22)$$

La sensibilité δ_{piezo} du levier piézorésistif étant connue, il est possible de connaître la déflexion du levier.

Ainsi, nous pouvons tracer une droite (voir Figure 81) qui relie la force appliquée sur le levier piézorésistif à la déflexion du levier (calculée à partir de la sensibilité du levier piézorésistif) dont la pente est égale à $15,3 \text{ N.m}^{-1}$.

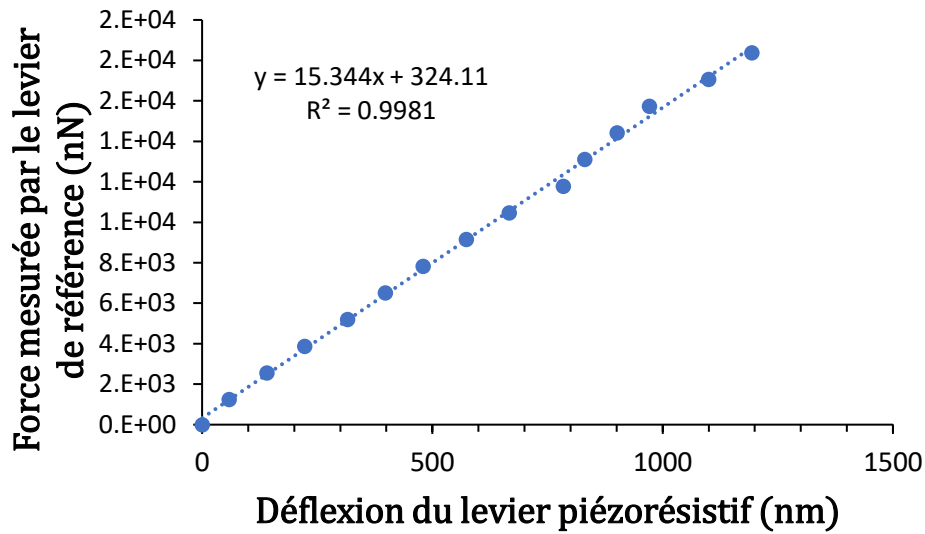


Figure 81 - Constante de raideur d'un levier piézorésistif obtenue par méthode de levier de référence.

6.8.2. Mesure sous conditions atmosphériques

Une fois calibrée, le levier a été utilisé sur des liquides connus avec des tensions de surface différentes, ici le diisodecyl phthalate, le glycérol et l'eau. En connaissant le diamètre du nanofil (ici nanofil Ag_2Ga) il est possible de mesurer la tension de surface de ces liquides par le levier piézorésistif, en utilisant la relation de Wilhelmy. Une goutte d'un liquide connu est déposée sur une surface (ici téflon), la goutte déposée est de l'ordre de quelques millimètres de diamètre. Le contrôle de l'approche est réalisé à l'aide d'un microscope optique placé perpendiculairement à la direction d'approche. Le nanofil est immergé dans le liquide et progressivement retiré jusqu'à son retrait complet de la goutte. On obtient alors une réponse du levier comme présentée en Figure 82.

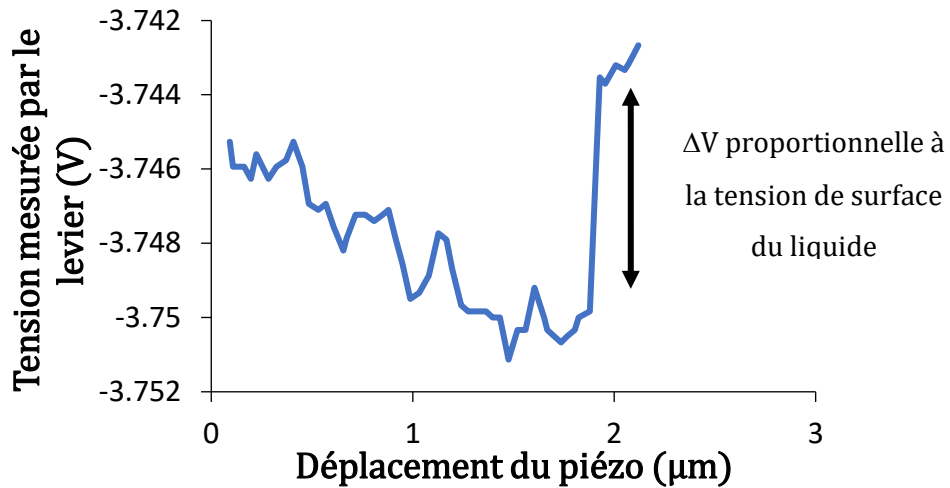


Figure 82 - Déflexion du levier obtenue dans du diisodecyl phthalate (tension de surface 30 mN.m⁻¹) avec une nanofil ayant un diamètre de 600 nm.

Chaque mesure à été répétée 4 fois à deux vitesses de retrait différentes : une première fois avec un déplacement pas à pas de 40 nm une seconde fois avec un déplacement pas à pas de 200 nm, les résultats sont présentés dans le Tableau 13. On observe ici peu d'écart entre la mesure avec un déplacement à 40 nm et la tension de surface théorique des liquides, l'écart le plus important observé est pour l'eau, sans doute dû à une contamination de cette dernière avec l'air environnant. Pour des déplacements plus rapides, on observe des écarts plus importants, cet écart peut être dû par un relâchement plus brutal du ménisque et de la pointe.

Liquide	Diisodecyl phthalate	Glycérol	Eau
Tension de surface (mN.m⁻¹)	30	63	73
Tension obtenue par le levier sur une moyenne de 4 mesures déplacement 40 nm (V)	0,0069	0,0134	0,0143
Tension de surface mesurée (mN.m⁻¹)	33	64	68
Tension obtenue par le levier sur une moyenne de 4 mesures déplacement 200 nm (V)	0,0098	,0143	0,0106
Tension de surface mesurée (mN.m⁻¹)	45	65	49

Tableau 13 - Mesure de tension de surface par un levier piézorésistif avec une sonde de 600 nm de diamètre, $k_{\text{levier}} = 15 \text{ N.m}^{-1}$ sensibilité 11700 nN.V⁻¹ sur trois liquides de références, mesures faites à l'air pour deux modes de déplacements : lent (40 nm) et rapide (200 nm)

Ces mesures ont été réalisées pour valider la calibration effectuée avec le levier de référence (présentée plus haut), mais une calibration uniquement effectuée par les liquides de référence est envisageable car en connaissant le diamètre du nanofil et la tension de surface des liquides, la constante de raideur du levier peut être déterminée.

6.8.3. Mesure de tension de surface de liquides de références sous conditions ESEM

Des liquides ont été déposés par pulvérisation sur un wafer de silicium, excepté pour l'eau. Pour l'eau des particules de sulfate d'ammonium ont été utilisées pour contrôler la nucléation, le sulfate d'ammonium ne venant pas modifier grandement la tension de surface de l'eau (elle sera légèrement supérieure). Un levier différent (que celui présenté plus haut) a été utilisé pour cette manipulation. Une première calibration a été réalisée avec un nanofil Ag_2Ga avec un diamètre en bout de pointe de $1\ \mu\text{m}$ voir Figure 83. Les liquides de référence utilisés sont les mêmes que pour les mesures à l'air (glycérol, diisodécyl phthalate et eau).

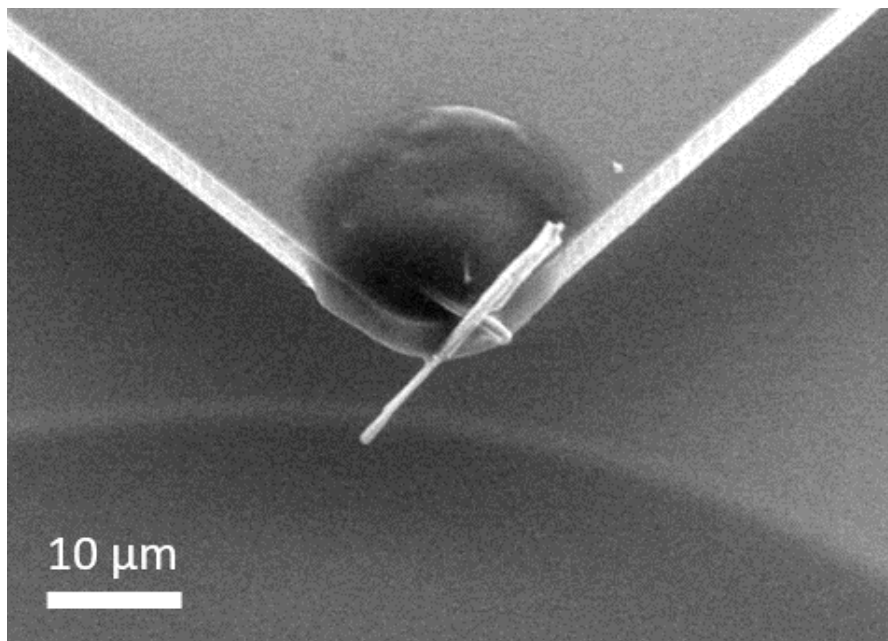


Figure 83 - Nanofil d' Ag_2Ga utilisé pour la calibration d'un levier par utilisation de liquide de référence, diamètre en bout de levier : 600 nm.

Plusieurs courbes d'approche-retraits sont effectuées sur une même goutte, la force associée à la tension de surface correspond au saut de la tension du levier lors du retrait. Un exemple de résultat brut est présenté en Figure 84. L'approche du nanofil dans la goutte est contrôlée par l'imagerie de l'ESEM, le protocole reste le même que dans les conditions ambiantes. Le retrait du nanofil se fait par pas de 40 nm.

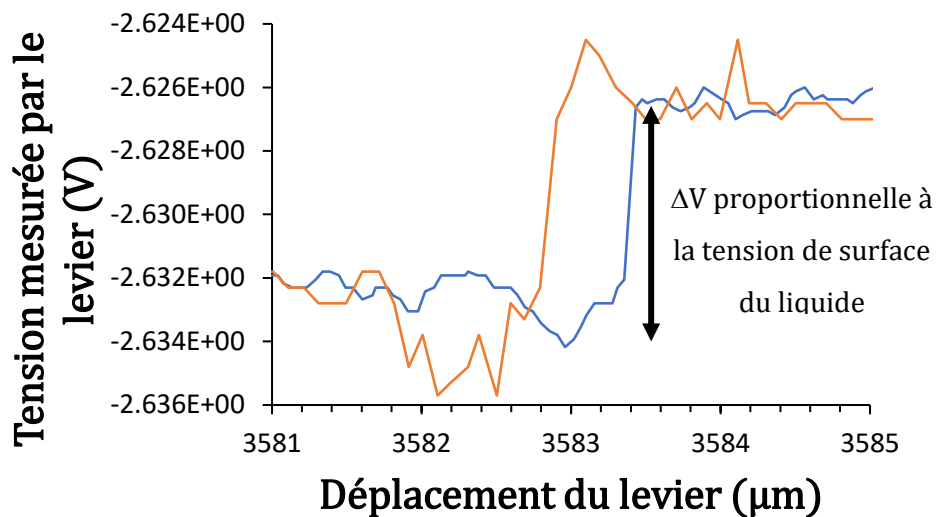


Figure 84 – Mesure de tension de surface dans les conditions de l'ESEM, courbe orange approche de la pointe vers la goutte, courbe bleu retrait de la pointe.

Les résultats obtenus ont été moyennés et ont permis d'obtenir la calibration d'un levier voir Figure 85. L'erreur sur les mesures est relativement importante, les principales sources d'erreur viennent de dépôt de liquide sur la sonde, venant d'une part modifier la nature chimique de la sonde mais également son périmètre. La force étant directement proportionnelle à cette longueur, la tension mesurée en est donc impactée. Ici le suivi de la manipulation sous ESEM permet de connaître ce diamètre à chaque mesure.

Pour cette calibration, la valeur de la tension de surface des liquides est fixée à celle dans les conditions standard, pour l'eau la valeur est fixée à 74 mN.m^{-1} la solution utilisée étant une solution d'ammonium saturée [94].

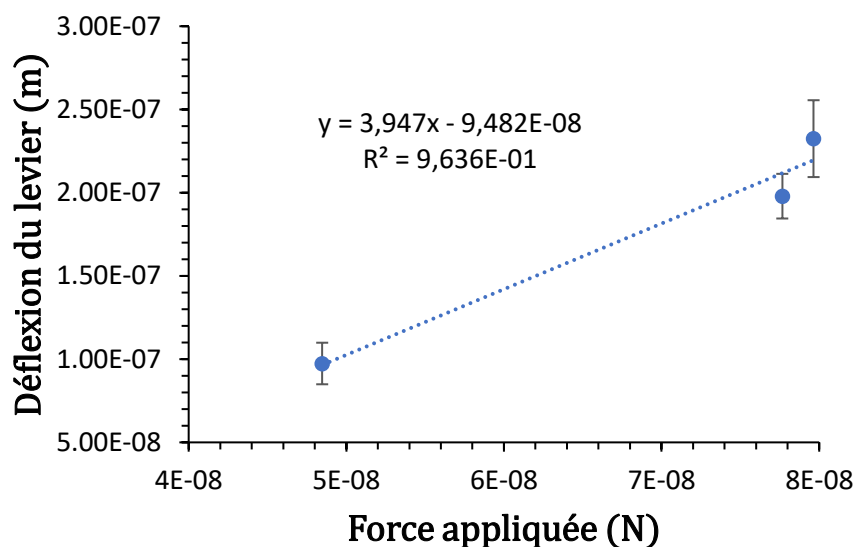


Figure 85 - Calibration du levier par utilisation de liquide de référence dans les conditions de l'ESEM, diamètre du fil utilisé 1 μm , sensibilité du levier 11700 nm.V^{-1} .

Par cette calibration nous obtenons une constante de raideur de 4 N.m^{-1} . D'autres liquides seraient nécessaires pour améliorer cette calibration. Néanmoins les liquides ayant une tension de surface connue et résistant aux conditions de vide du microscope sont peu nombreux.

6.9. Etudes sur des aérosols et présentation des résultats

6.9.1. Aérosols synthétiques

Des mesures de tension de surface ont été réalisées sur des gouttes aqueuses contenant du sulfate d'ammonium pur et un mélange de sulfate d'ammonium et de SDS. Les interactions avec de la sonde avec la goutte peuvent conduire à des cristallisations du sel sur celle-ci. La goutte étant une solution saturée en sel, ce dernier vient précipiter sur le nanofil. La cristallisation du sel est notamment due par la température de la sonde qui est plus chaude que la goutte (18°C contre 2°C), de plus en retirant le fil l'évaporation de la goutte est accentuée par la pression réduite de la chambre. Lorsque le nanofil est retiré de la goutte, le sel précipité sur ce dernier est également tiré, déformant fortement la goutte, voir Figure 86. La déflexion du levier est donc d'autant plus importante.

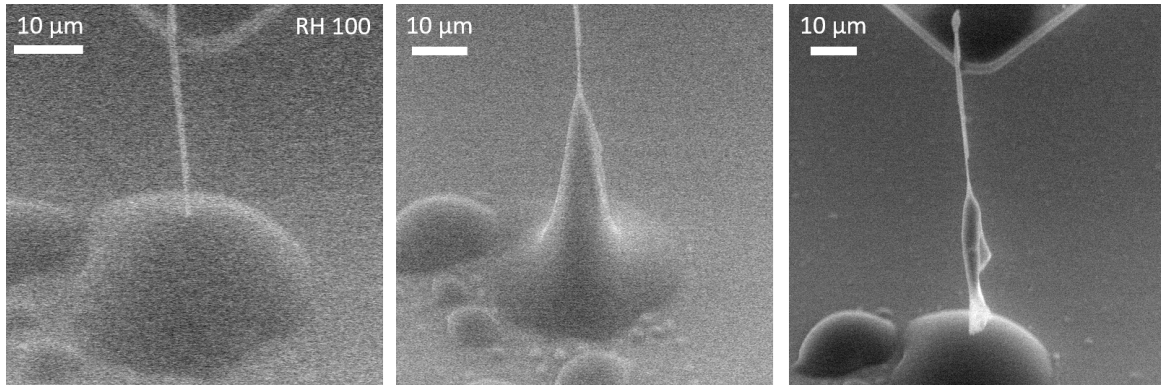


Figure 86 - Exemple de retrait d'un nanofil d'Ag₂Ga lorsqu'un sel cristallise sur la sonde.

Dans ces conditions il n'est pas possible de déterminer la tension de surface du liquide, car la forme du sel déposé n'est pas celle du cylindre et il est difficile de déterminer le périmètre de ce dépôt. Pour le cas du retrait présenté en Figure 86, la courbe de force obtenue présente une forte déflexion, avec un léger saut probablement dû à un décrochage de la goutte sur le sel, voir Figure 87. On observe d'ailleurs que le sel présente une forme assez irrégulière pouvant expliquer ce saut.

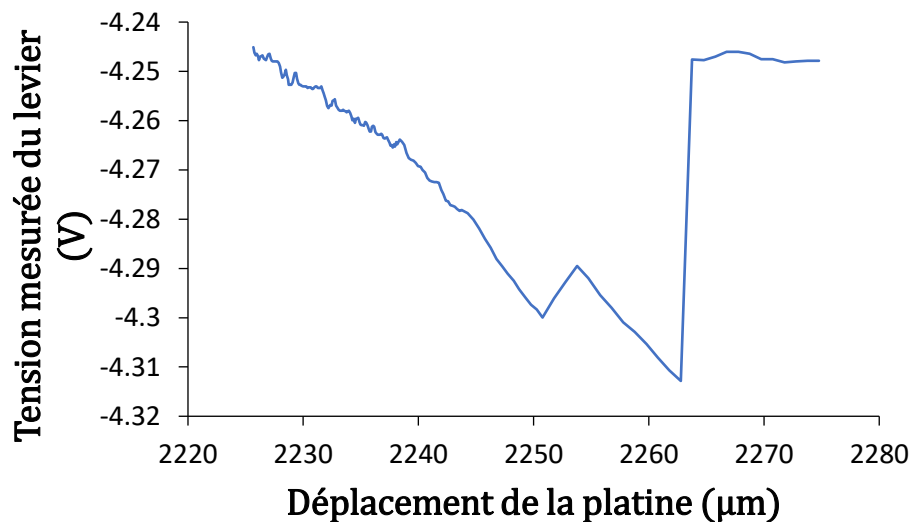


Figure 87 - Déflexion du levier avec un dépôt de sel important sur la sonde.

Lorsque des dépôts de matière se produisent sur les nanofils, il est possible de les enlever en focalisant le faisceau de l'ESEM à la plus haute tension d'accélération (30 kV) sur le sel, permettant ainsi de le dégrader jusqu'à le dégager du nanofil.

Il est important de noter que ces dépôts ne sont pas systématiques, des mesures sur des gouttes de solution aqueuse de sulfate d'ammonium ont pu être réalisées sans le moindre dépôt sur le nanofil.

Après plusieurs utilisations d'un même nanofil, ce dernier peut venir se dégrader, notamment par les différents dépôts. Ces dégradations vont venir modifier les propriétés chimiques de la sonde, pouvant la rendre hydrophobe, rendant compliqué la pénétration du nanofil dans la goutte. De plus sous l'action répétée des approches retraités dans un liquide, les nanofils peuvent présenter une usure rapide et casser au contact de la goutte voir Figure 88.

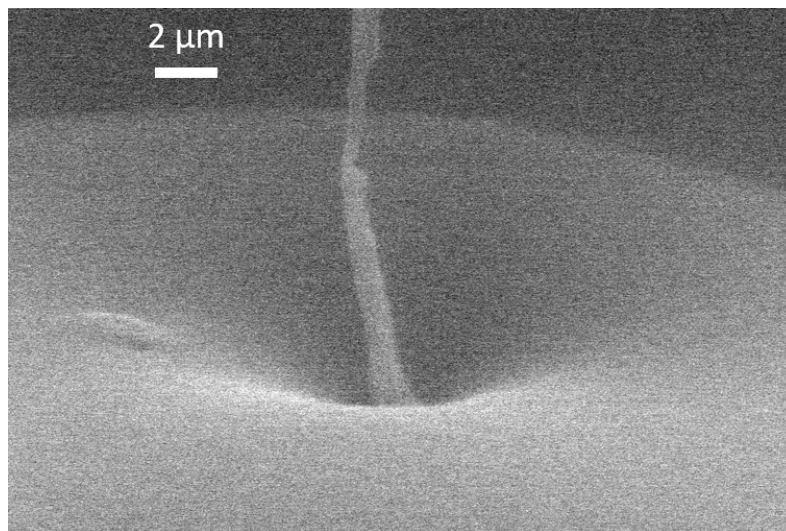


Figure 88 - Nanofil d'Ag₂Ga en contact avec une goutte d'eau, sous l'action du levier le nanofil casse avant de rentrer dans la goutte.

Des mesures de tension de surface sur de l'eau condensée sur des dépôts de SDS pur ont également été réalisées. La première difficulté est de faire condenser de l'eau sur le dépôt de SDS. Il est alors nécessaire de maintenir une humidité relative à 100 % pendant un certain temps (au moins 1 heure), avant d'observer les premiers évènements de condensation. Il est même nécessaire d'augmenter légèrement la pression de vapeur d'eau afin de se placer en légère sursaturation. Une fois qu'une goutte d'eau se forme sur un dépôt de SDS, la sonde est alors plongée dans cette dernière. Lors du retrait du fil de la goutte on observe, comme pour le sulfate d'ammonium une grande déformation de la goutte comme présenté en Figure 89.

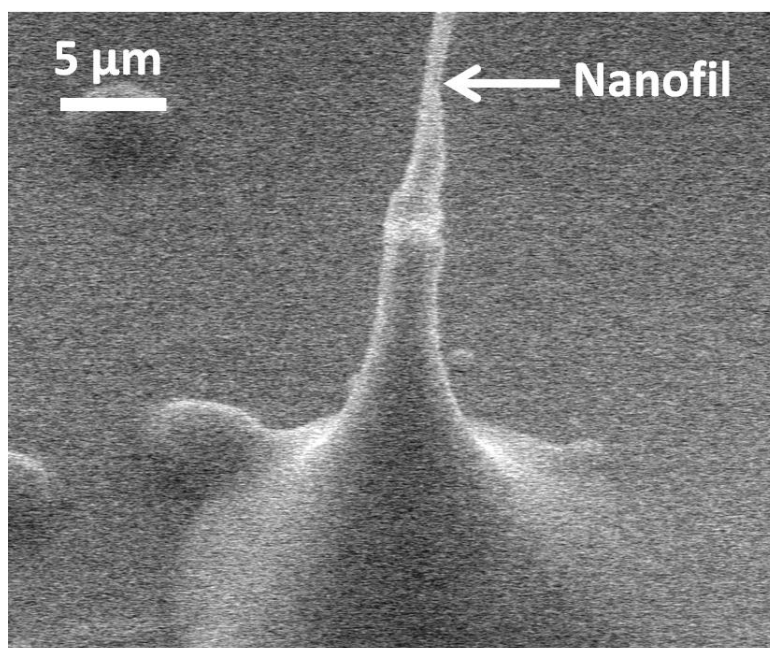


Figure 89 – Retrait d'un nanofil d'Ag₂Ga d'une goutte d'eau contenant du SDS, lors du retrait du nanofil la goutte se déforme fortement.

De plus une fois le fil complètement sorti de la goutte, on observe un dépôt important sur le fil, changeant drastiquement les propriétés du fils. Une telle mesure est alors impossible, on mesure alors des valeurs de tension de surface entre 140 et 2400 mN.m⁻¹, ces résultats sont bien évidemment aberrants. La mesure de tension de surface sur une goutte formée sur un dépôt de SDS pur n'est donc pas accessible par notre nanotensiomètre.

6.9.2. Aérosols naturels

Des mesures de tension de surface ont également été réalisées sur des aérosols naturels collectés sur le site du campus Lyon1 (Villeurbanne, France). Dans un premier temps l'humidité relative est fixée à 100 % puis on vient se déplacer sur toute la surface de l'échantillon afin de trouver une

goutte sur la surface. Une fois une goutte observée on vient immerger la sonde du levier dans cette dernière.

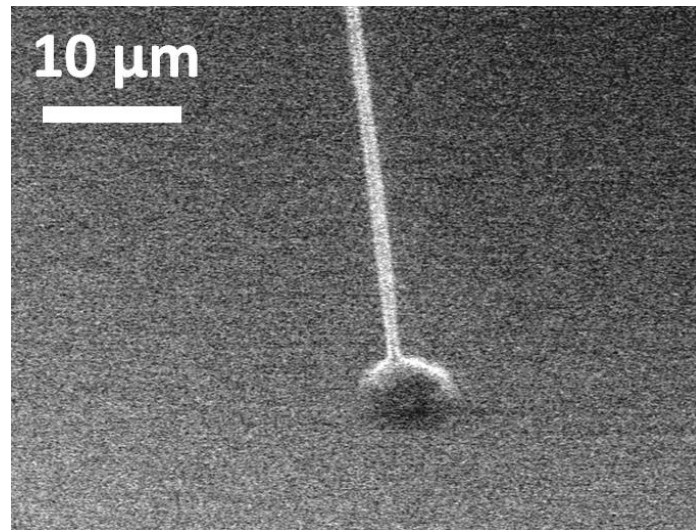


Figure 90 - Mesure de tension de surface d'une goutte d'eau formée sur un aérosol atmosphérique à l'aide d'un nanofil d'Ag₂Ga.

Ici les quelques mesures réalisées sont relativement plus probantes que pour le SDS ou encore pour des dépôts de sulfate d'ammonium pur. Les évènements de cristallisations ont été beaucoup moins présent, notamment du par la dilution plus importante du composé soluble.

Ici les particules initiales sont de l'ordre du micromètre, les gouttes formées sur celles-ci sont de l'ordre de quelques micromètres. Alors que pour des particules synthétiques, les particules initiales sont beaucoup plus grosses (une dizaine de micromètre) et les gouttes formées dessus ont les mêmes dimensions. La concentration en composé soluble dans les gouttes issue de particules atmosphériques sera donc relativement plus faible réduisant alors les possibles évènements de dépôt (cristallisation) sur le nanofil.

Sur les quelques mesures effectuées sur des gouttes condensées sur des aérosols atmosphériques, seulement deux présentent des résultats cohérent, nous mesurons une tension de surface de 69 ± 6 et 75 ± 6 mN.m⁻¹.

7. Conclusions et perspectives

A travers cette thèse nous avons pu mettre en avant l'importance de mesurer la tension de surface d'aérosols individuels. Même si la théorie de Köhler fait aujourd'hui référence, les résultats expérimentaux restent éloignés de ce modèle. La mesure de la tension de surface d'aérosol reste un défi car elle nécessite des développements expérimentaux importants. Des outils permettant d'étudier l'évolution de particules individuelles permettent d'appréhender la microphysique des nuages.

L'utilisation d'un ESEM pour étudier le comportement d'aérosols en fonction de l'humidité relative est pertinente. Il permet d'obtenir des courbes de Köhler expérimentales pour des particules individuelles. Ces particules peuvent être de nature variée tant que les composés ne s'évaporent pas. Les tailles des particules accessibles par mesure ESEM sont comprises entre 50 nm et une centaine de micromètres.

Des dépôts de sel pur et de mélange de sel et de tensioactif ont été réalisés par pulvérisation et par microinjection d'une solution aqueuse sur une surface. La pulvérisation permet d'accéder à des particules de diamètres inférieurs au micromètre, mais en présence de tensioactif le dépôt n'est pas localisé. Une solution a été trouvée pour obtenir un dépôt homogène d'une solution aqueuse, par l'utilisation d'un microinjecteur. Les dépôts obtenus sont alors parfaitement définis, mais aux dépens de leurs tailles, qui est bien supérieures à celle obtenue par pulvérisation.

Les effets de surface sur l'évolution des gouttes, sont toutefois non négligeables. Il est donc important de les prendre en compte pour étudier le comportement d'une particule en fonction de l'humidité relative. Des effets de ligne de blocages ont été observés sur des gouttes microscopiques. Ces lignes de blocages sont plus importantes pour des petites particules. Elles peuvent être suffisamment présentes pour limiter la prise d'eau d'une particule. Cette même étude pourrait être conduite sur d'autres types de surface, notamment des surfaces super hydrophobes.

La mesure d'angle de contact pour estimer une tension de surface n'est pas possible dans les conditions de l'ESEM, les variations d'angle d'une goutte sont beaucoup trop importantes.

Le développement d'un outil de mesure de tension de surface d'objet micronique et submicronique a été réalisé et incorporé dans la chambre d'un ESEM. La combinaison de cet outil avec le microscope permet de visualiser en temps réelle la mesure effectuée. L'utilisateur de cet outil peut donc observer en temps réelles les déformations que subit la goutte lors du retrait, et d'observer la sonde après la mesure. L'utilisation de levier piézorésistif permet de limiter

l'encombrement géométrique de l'installation mais au détriment de la sensibilité de la mesure. Des leviers plus sensibles permettraient une mesure plus précise et robuste.

Des calibrations des leviers piézorésistif ont été réalisées à l'aide d'un levier de référence et par le biais de liquide de référence. La vitesse de retrait de la sonde du liquide est un paramètre pouvant amener des biais de mesure, il est préférable de choisir des pas les plus faibles possibles. Des platines à déplacements continus régleraient éventuellement ce problème.

Des modifications du levier piézorésistif ont été réalisées à l'aide d'un FIB par abrasion permettant d'atteindre des objets cylindriques nanométriques à partir d'une pointe conique de plusieurs micromètres. La modification du levier par greffage d'un nanofil a été réalisée par collage sous microscopie optique. Cette méthode permet de travailler avec des nanofils de nature différente, et présente l'avantage d'être peu onéreuse mais au détriment de la répétabilité.

Le choix du nanofil pour effectuer des mesures de tension de surface est important, ce dernier doit être mouillable pour faciliter la pénétration dans la goutte, suffisamment rigide pour ne pas se déformer au contact du liquide. Le nanofil doit être cylindrique, pour connaître précisément le périmètre de ce dernier en contact avec le liquide. Sous les conditions de l'ESEM des nanofils d'AsGa ont été dissous par simple contact avec une goutte d'eau.

Travailler dans les conditions de vide de l'ESEM pour les mesures de tension de surface présente des contraintes non négligeables, comme le dépôt de matière par cristallisation sur la sonde. Il présente l'avantage de suivre l'état du nanofil à chaque instant.

Des mesures de tension de surface de liquides de référence et d'eau condensée sur des particules atmosphériques ont été réalisées dans les conditions de l'ESEM. Avec cet outil il serait possible de suivre l'évolution de la tension de surface d'un liquide en fonction du volume de la goutte (et donc d'une concentration).

Références

- [1] O. Boucher *et al.*, « Clouds and Aerosols », *Clim. Change 2013 Phys. Sci. Basis Contrib. Work. Group Fifth Assess. Rep. Intergov. Panel Clim. Change*, p. 571-657, nov. 2013.
- [2] J. Atkinson, « What is Earth's Energy Budget? Five Questions with a Guy Who Knows », *NASA*, 10 avril 2017. <http://www.nasa.gov/feature/langley/what-is-earth-s-energy-budget-five-questions-with-a-guy-who-knows> (consulté le 30 septembre 2021).
- [3] T. Oki, D. Entekhabi, et T. I. Harrold, « The global water cycle », in *Geophysical Monograph Series*, vol. 150, R. S. J. Sparks et C. J. Hawkesworth, Éd. Washington, D. C.: American Geophysical Union, 2004, p. 225-237. doi: 10.1029/150GM18.
- [4] K. C. Weathers, « The importance of cloud and fog in the maintenance of ecosystems », *Trends Ecol. Evol.*, vol. 14, n° 6, p. 214-215, juin 1999, doi: 10.1016/S0169-5347(99)01635-3.
- [5] S. S. O. Burgess et T. E. Dawson, « The contribution of fog to the water relations of Sequoia sempervirens (D. Don): foliar uptake and prevention of dehydration », *Plant Cell Environ.*, vol. 27, n° 8, p. 1023-1034, août 2004, doi: 10.1111/j.1365-3040.2004.01207.x.
- [6] K. Ardon-Dryer, Y.-W. Huang, et D. J. Cziczo, « Laboratory studies of collection efficiency of sub-micrometer aerosol particles by cloud droplets on a single-droplet basis », *Atmospheric Chem. Phys.*, vol. 15, n° 16, p. 9159-9171, août 2015, doi: 10.5194/acp-15-9159-2015.
- [7] C. Hoose, J. E. Kristjánsson, et S. M. Burrows, « How important is biological ice nucleation in clouds on a global scale? », *Environ. Res. Lett.*, vol. 5, n° 2, p. 024009, avr. 2010, doi: 10.1088/1748-9326/5/2/024009.
- [8] J. P. Coulier, « Note sur la nouvelle propriété de l'air », *J. Pharm. Chim.*, n° 22, p. 165-173, 1875.
- [9] K. R. Spurny, « Atmospheric Condensation Nuclei P. J. Coulier 1875 and J. Aitken 1880 (Historical Review) », *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 32, n° 3, p. 243-248, mars 2000, doi: 10.1080/027868200303777.
- [10] J. Aitken, « XII.— *On Dust, Fogs, and Clouds* », *Trans. R. Soc. Edinb.*, vol. 30, n° 1, p. 337-368, 1881, doi: 10.1017/S0080456800029069.
- [11] H. Köhler, « The nucleus in and the growth of hygroscopic droplets », *Trans Faraday Soc*, vol. 32, n° 0, p. 1152-1161, 1936, doi: 10.1039/TF9363201152.
- [12] M. D. Petters et S. M. Kreidenweis, « A single parameter representation of hygroscopic growth and cloud condensation nucleus activity », *Atmos Chem Phys*, p. 11, 2007.
- [13] G. Biskos, L. M. Russell, P. R. Buseck, et S. T. Martin, « Nanosize effect on the hygroscopic growth factor of aerosol particles », *Geophys. Res. Lett.*, vol. 33, n° 7, p. L07801, 2006, doi: 10.1029/2005GL025199.
- [14] T. B. Onasch *et al.*, « Infrared spectroscopic study of the deliquescence and efflorescence of ammonium sulfate aerosol as a function of temperature », *J. Geophys. Res. Atmospheres*, vol. 104, n° D17, p. 21317-21326, sept. 1999, doi: 10.1029/1999JD900384.
- [15] T. Lei *et al.*, « Nano-HTDMA for investigating hygroscopic properties of sub-10 nm aerosol nanoparticles », *Atmospheric Meas. Tech.*, vol. 13, p. 5551-5567, oct. 2020, doi: <https://doi.org/10.5194/amt-13-5551-2020>.
- [16] V. Gerard, « Surfactants in atmospheric aerosols and their role on cloud formation », 2016.

- [17] B. Noziere, « Don't forget the surface », *Science*, vol. 351, n° 6280, p. 1396-1397, mars 2016, doi: 10.1126/science.aaf3253.
- [18] P. D. Capel, R. Gunde, F. Zuercher, et W. Giger, « Carbon speciation and surface tension of fog », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 24, n° 5, p. 722-727, mai 1990, doi: 10.1021/es00075a017.
- [19] M. C. Facchini, M. Mircea, S. Fuzzi, et R. J. Charlson, « Cloud albedo enhancement by surface-active organic solutes in growing droplets », *Nature*, vol. 401, n° 6750, p. 257-259, sept. 1999, doi: 10.1038/45758.
- [20] Y. Zheng, D. Han, J. Zhai, et L. Jiang, « *In situ* investigation on dynamic suspending of microdroplet on lotus leaf and gradient of wettable micro- and nanostructure from water condensation », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, n° 8, p. 084106, févr. 2008, doi: 10.1063/1.2887899.
- [21] R. Alink, D. Gerteisen, et W. Mérida, « Investigating the Water Transport in Porous Media for PEMFCs by Liquid Water Visualization in ESEM », *Fuel Cells*, vol. 11, n° 4, p. 481-488, août 2011, doi: 10.1002/fuce.201000110.
- [22] K. Rykaczewski, J. H. J. Scott, et A. G. Fedorov, « Electron beam heating effects during environmental scanning electron microscopy imaging of water condensation on superhydrophobic surfaces », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, n° 9, p. 093106, févr. 2011, doi: 10.1063/1.3560443.
- [23] K. Rykaczewski *et al.*, « How nanorough is rough enough to make a surface superhydrophobic during water condensation? », *Soft Matter*, vol. 8, n° 33, p. 8786, 2012, doi: 10.1039/c2sm25502b.
- [24] K. Rykaczewski et J. J. Scott, « Best practices for quantitative in situ ESEM imaging of microscale water condensation dynamics on superhydrophobic surfaces », *Microsc. Microanal.*, vol. 18, n° S2, p. 1136-1137, juill. 2012, doi: 10.1017/S1431927612007532.
- [25] T. Matsumura et M. Hayashi, « Hygroscopic Growth of an $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Aqueous Solution Droplet Measured Using an Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM) », *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 41, n° 8, p. 770-774, juill. 2007, doi: 10.1080/02786820701436831.
- [26] L. Treuel, S. Pederzani, et R. Zellner, « Deliquescence behaviour and crystallisation of ternary ammonium sulfate/dicarboxylic acid/water aerosols », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, n° 36, p. 7976, 2009, doi: 10.1039/b905007h.
- [27] E. J. Freney, S. T. Martin, et P. R. Buseck, « Deliquescence and Efflorescence of Potassium Salts Relevant to Biomass-Burning Aerosol Particles », *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 43, n° 8, p. 799-807, juill. 2009, doi: 10.1080/02786820902946620.
- [28] M. Ebert, M. Inerle-Hof, et S. Weinbruch, « Environmental scanning electron microscopy as a new technique to determine the hygroscopic behaviour of individual aerosol particles », *Atmos. Environ.*, vol. 36, n° 39-40, p. 5909-5916, déc. 2002, doi: 10.1016/S1352-2310(02)00774-4.
- [29] D. Horst, Q. Zhang, et E. Schmidt, « Deliquescence and Efflorescence of Hygroscopic Salt Particles in Dust Cakes on Surface Filters », *Chem. Eng. Technol.*, vol. 42, n° 11, p. 2348-2357, nov. 2019, doi: 10.1002/ceat.201800754.
- [30] Z. Bai *et al.*, « Hygroscopic analysis of individual Beijing haze aerosol particles by environmental scanning electron microscopy », *Atmos. Environ.*, vol. 172, p. 149-156, janv. 2018, doi: 10.1016/j.atmosenv.2017.10.031.
- [31] F. Zimmermann, M. Ebert, A. Worringen, L. Schütz, et S. Weinbruch, « Environmental scanning electron microscopy (ESEM) as a new technique to determine the ice nucleation capability of individual atmospheric aerosol particles », *Atmos. Environ.*, vol. 41, n° 37, p. 8219-8227, déc. 2007, doi: 10.1016/j.atmosenv.2007.06.023.

- [32] N. Hiranuma, S. D. Brooks, B. W. Auvermann, et R. Littleton, « Using environmental scanning electron microscopy to determine the hygroscopic properties of agricultural aerosols », *Atmos. Environ.*, vol. 42, n° 9, p. 1983-1994, mars 2008, doi: 10.1016/j.atmosenv.2007.12.003.
- [33] F. D. Pope, « Pollen grains are efficient cloud condensation nuclei », *Environ. Res. Lett.*, vol. 5, n° 4, p. 044015, oct. 2010, doi: 10.1088/1748-9326/5/4/044015.
- [34] L. Luo *et al.*, « Atomic origins of water-vapour-promoted alloy oxidation », *Nat. Mater.*, vol. 17, n° 6, p. 514-518, juin 2018, doi: 10.1038/s41563-018-0078-5.
- [35] M. E. Wise, S. T. Martin, L. M. Russell, et P. R. Buseck, « Water Uptake by NaCl Particles Prior to Deliquescence and the Phase Rule », *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 42, n° 4, p. 281-294, mars 2008, doi: 10.1080/02786820802047115.
- [36] K. Adachi, E. J. Freney, et P. R. Buseck, « Shapes of internally mixed hygroscopic aerosol particles after deliquescence, and their effect on light scattering: SHAPES OF DELIQUESCED AEROSOL PARTICLES », *Geophys. Res. Lett.*, vol. 38, n° 13, p. n/a-n/a, juill. 2011, doi: 10.1029/2011GL047540.
- [37] B. R. Bzdek, R. M. Power, S. H. Simpson, J. P. Reid, et C. P. Royall, « Precise, contactless measurements of the surface tension of picolitre aerosol droplets », *Chem. Sci.*, vol. 7, n° 1, p. 274-285, 2016, doi: 10.1039/C5SC03184B.
- [38] B. R. Bzdek, J. P. Reid, J. Malila, et N. L. Prisle, « The surface tension of surfactant-containing, finite volume droplets », *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 117, n° 15, p. 8335-8343, avr. 2020, doi: 10.1073/pnas.1915660117.
- [39] M. A. Hill et F. A. Smith, « Calculation of initial and primary yields in the radiolysis of water », *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 43, n° 3, p. 265-280, mars 1994, doi: 10.1016/0969-806X(94)90190-2.
- [40] M. R. Ahmad, M. Nakajima, M. Kojima, S. Kojima, M. Homma, et T. Fukuda, « Nanofork for Single Cells Adhesion Measurement via ESEM-Nanomanipulator System », *IEEE Trans. NanoBioscience*, vol. 11, n° 1, p. 70-78, mars 2012, doi: 10.1109/TNB.2011.2179809.
- [41] D. Alsteens, E. Dague, P. G. Rouxhet, A. R. Baulard, et Y. F. Dufrêne, « Direct Measurement of Hydrophobic Forces on Cell Surfaces Using AFM », *Langmuir*, vol. 23, n° 24, p. 11977-11979, nov. 2007, doi: 10.1021/la702765c.
- [42] S. Hartland, Éd., *Surface and interfacial tension: measurement, theory, and applications*. New York ; Basel: Marcel Dekker, 2004.
- [43] F. M. Menger, A. L. Galloway, et M. E. Chlebowski, « Surface Tension of Aqueous Amphiphiles », *Langmuir*, vol. 21, n° 20, p. 9010-9012, sept. 2005, doi: 10.1021/la051363l.
- [44] K. K. Gautam et V. K. Tyagi, « Microbial Surfactants: A Review », *J. Oleo Sci.*, vol. 55, n° 4, p. 155-166, 2006, doi: 10.5650/jos.55.155.
- [45] Y. Rotenberg, L. Boruvka, et A. W. Neumann, « Determination of surface tension and contact angle from the shapes of axisymmetric fluid interfaces », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 93, n° 1, p. 169-183, mai 1983, doi: 10.1016/0021-9797(83)90396-X.
- [46] M. C. Facchini, S. Decesari, M. Mircea, S. Fuzzi, et G. Loglio, « Surface tension of atmospheric wet aerosol and cloud/fog droplets in relation to their organic carbon content and chemical composition », *Atmos. Environ.*, vol. 34, n° 28, p. 4853-4857, janv. 2000, doi: 10.1016/S1352-2310(00)00237-5.
- [47] E. Olkowska, Ż. Polkowska, et J. Namieśnik, « A solid phase extraction-ion chromatography with conductivity detection procedure for determining cationic surfactants in surface water samples », *Talanta*, vol. 116, p. 210-216, nov. 2013, doi: 10.1016/j.talanta.2013.04.083.

- [48] M. Koga, Y. Yamamichi, Y. Nomoto, M. Irie, T. Tanimura, et T. Yoshinaga, « Rapid Determination of Anionic Surfactants by Improved Spectrophotometric Method Using Methylene Blue. », *Anal. Sci.*, vol. 15, n° 6, p. 563-568, 1999, doi: 10.2116/analsci.15.563.
- [49] E. Olkowska, M. Ruman, A. Kowalska, et Ž. Polkowska, « Determination of Surfactants in Environmental Samples. Part II. Anionic Compounds », *Ecol. Chem. Eng. S.*, vol. 20, n° 2, p. 331-342, juin 2013, doi: 10.2478/eces-2013-0024.
- [50] M. Beneito-Cambra, J. M. Herrero-Martínez, et G. Ramis-Ramos, « Analytical methods for the characterization and determination of nonionic surfactants in cosmetics and environmental matrices », *Anal Methods*, vol. 5, n° 2, p. 341-354, 2013, doi: 10.1039/C2AY25847A.
- [51] M. Bartošík *et al.*, « Nanometer-Sized Water Bridge and Pull-Off Force in AFM at Different Relative Humidities: Reproducibility Measurement and Model Based on Surface Tension Change », *J. Phys. Chem. B.*, vol. 121, n° 3, p. 610-619, janv. 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b11108.
- [52] P. M. McGuiggan et J. S. Wallace, « Maximum Force Technique for the Measurement of the Surface Tension of a Small Droplet by AFM », *J. Adhes.*, vol. 82, n° 10, p. 997-1011, oct. 2006, doi: 10.1080/00218460600876225.
- [53] H. S. Morris, V. H. Grassian, et A. V. Tivanski, « Humidity-dependent surface tension measurements of individual inorganic and organic submicrometre liquid particles », *Chem. Sci.*, vol. 6, n° 5, p. 3242-3247, 2015, doi: 10.1039/C4SC03716B.
- [54] H. D. Lee *et al.*, « Direct Surface Tension Measurements of Individual Sub-Micrometer Particles Using Atomic Force Microscopy », *J. Phys. Chem. A*, vol. 121, n° 43, p. 8296-8305, nov. 2017, doi: 10.1021/acs.jpca.7b04041.
- [55] H. D. Lee *et al.*, « Organic Enrichment, Physical Phase State, and Surface Tension Depression of Nascent Core-Shell Sea Spray Aerosols during Two Phytoplankton Blooms », *ACS Earth Space Chem.*, vol. 4, n° 4, p. 650-660, avr. 2020, doi: 10.1021/acsearthspacechem.0c00032.
- [56] S. Ekstrom et B. Noziere, « The Cloud Condensation Nuclei (CCN) properties of 2-methyltetrols and C3-C6 polyols from osmolality and surface tension measurements », *Atmos Chem Phys*, p. 8, 2009.
- [57] M. T. Latif et P. Brimblecombe, « Surfactants in Atmospheric Aerosols », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 38, n° 24, p. 6501-6506, déc. 2004, doi: 10.1021/es049109n.
- [58] W. Kern, « The Evolution of Silicon Wafer Cleaning Technology », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, n° 6, p. 1887-1892, juin 1990, doi: 10.1149/1.2086825.
- [59] A. B. Sieval *et al.*, « Highly Stable Si-C Linked Functionalized Monolayers on the Silicon (100) Surface », *Langmuir*, vol. 14, n° 7, p. 1759-1768, mars 1998, doi: 10.1021/la971139z.
- [60] B. Nozière, V. Gérard, C. Baduel, et C. Ferronato, « Extraction and Characterization of Surfactants from Atmospheric Aerosols », *J. Vis. Exp.*, n° 122, p. 55622, avr. 2017, doi: 10.3791/55622.
- [61] A. A. Frossard *et al.*, « Properties of Seawater Surfactants Associated with Primary Marine Aerosol Particles Produced by Bursting Bubbles at a Model Air-Sea Interface », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 53, n° 16, p. 9407-9417, août 2019, doi: 10.1021/acs.est.9b02637.
- [62] Y. Kousaka, K. Okuyama, M. Shimada, K. Ohshima, et T. Hase, « Performance of a Nebulizer for Standard Aerosol Particle Generation », p. 9.
- [63] P. Soni, « Generation of Aerosols: BARC Nebulizer and Others », p. 19.
- [64] H. F. Johnstone, R. B. Feild, et M. C. Tassler, « Gas Absorption and Aerosol Collection in a Venturi Atomizer », *Ind. Eng. Chem.*, vol. 46, n° 8, p. 1601-1608, août 1954, doi: 10.1021/ie50536a028.

- [65] A. A. Frossard *et al.*, « Marine Aerosol Production via Detrainment of Bubble Plumes Generated in Natural Seawater With a Forced-Air Venturi », *J. Geophys. Res. Atmospheres*, vol. 124, n° 20, p. 10931-10950, oct. 2019, doi: 10.1029/2019JD030299.
- [66] A. Fang, E. Dujardin, et T. Ondarçuhu, « Control of Droplet Size in Liquid Nanodispensing », *Nano Lett.*, vol. 6, n° 10, p. 2368-2374, oct. 2006, doi: 10.1021/nl061694y.
- [67] A. Ul-Hamid, *A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy*. Cham: Springer International Publishing, 2018. doi: 10.1007/978-3-319-98482-7.
- [68] S. Sobanska, C. Coeur, W. Maenhaut, et F. Adams, « SEM-EDX Characterisation of Tropospheric Aerosols in the Negev Desert (Israel) », p. 24.
- [69] D. Morata *et al.*, « Characterisation of aerosol from Santiago, Chile: an integrated PIXE-SEM-EDX study », *Environ. Geol.*, vol. 56, n° 1, p. 81-95, nov. 2008, doi: 10.1007/s00254-007-1141-8.
- [70] A. Srivastava, V. K. Jain, et A. Srivastava, « SEM-EDX analysis of various sizes aerosols in Delhi India », *Environ. Monit. Assess.*, vol. 150, n° 1-4, p. 405-416, mars 2009, doi: 10.1007/s10661-008-0239-0.
- [71] T. Pachauri, V. Singla, A. Satsangi, A. Lakhani, et K. M. Kumari, « SEM-EDX Characterization of Individual Coarse Particles in Agra, India », *Aerosol Air Qual. Res.*, vol. 13, n° 2, p. 523-536, 2013, doi: 10.4209/aaqr.2012.04.0095.
- [72] D. J. Stokes, *Principles and Practice of Variable Pressure/Environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM): Stokes/Principles and Practice of Variable Pressure/Environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM)*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2008. doi: 10.1002/9780470758731.
- [73] R. Crockett, S. Roos, P. Rossbach, C. Dora, W. Born, et H. Troxler, « Imaging of the Surface of Human and Bovine Articular Cartilage with ESEM and AFM », *Tribol. Lett.*, vol. 19, n° 4, p. 311-317, août 2005, doi: 10.1007/s11249-005-7448-2.
- [74] M. Brugnara, C. D. Volpe, S. Siboni, et D. Zeni, « Contact angle analysis on polymethylmethacrylate and commercial wax by using an environmental scanning electron microscope », *Scanning*, vol. 28, n° 5, p. 267-273, mars 2007, doi: 10.1002/sca.4950280504.
- [75] L. Greenspan, « Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions », *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. Phys. Chem.*, vol. 81A, n° 1, p. 89, janv. 1977, doi: 10.6028/jres.081A.011.
- [76] S. T. Martin, « Phase Transitions of Aqueous Atmospheric Particles », *Chem. Rev.*, vol. 100, n° 9, p. 3403-3454, sept. 2000, doi: 10.1021/cr990034t.
- [77] D. Quéré, « Wetting and Roughness », *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 38, n° 1, p. 71-99, août 2008, doi: 10.1146/annurev.matsci.38.060407.132434.
- [78] M. S. Sadullah, J. R. Panter, et H. Kusumaatmaja, « Factors controlling the pinning force of liquid droplets on liquid infused surfaces », *Soft Matter*, vol. 16, n° 35, p. 8114-8121, 2020, doi: 10.1039/D0SM00766H.
- [79] J. K. Berg, C. M. Weber, et H. Riegler, « Impact of Negative Line Tension on the Shape of Nanometer-Size Sessile Droplets », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, n° 7, p. 076103, août 2010, doi: 10.1103/PhysRevLett.105.076103.
- [80] C. Zhang *et al.*, « Hygroscopic growth of aerosol particles consisted of oxalic acid and its internal mixture with ammonium sulfate for the relative humidity ranging from 80% to 99.5% », *Atmos. Environ.*, vol. 252, p. 118318, mai 2021, doi: 10.1016/j.atmosenv.2021.118318.

- [81] J. Drelich, G. W. Tormoen, et E. R. Beach, « Determination of solid surface tension from particle–substrate pull-off forces measured with the atomic force microscope », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 280, n° 2, p. 484-497, déc. 2004, doi: 10.1016/j.jcis.2004.08.002.
- [82] T. Eastman et D.-M. Zhu, « Adhesion Forces between Surface-Modified AFM Tips and a Mica Surface », *Langmuir*, vol. 12, n° 11, p. 2859-2862, janv. 1996, doi: 10.1021/la9504220.
- [83] G. Gillies et C. A. Prestidge, « Interaction forces, deformation and nano-rheology of emulsion droplets as determined by colloid probe AFM », *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 108-109, p. 197-205, mai 2004, doi: 10.1016/j.cis.2003.10.007.
- [84] M. M. Yazdanpanah *et al.*, « Micro-Wilhelmy and Related Liquid Property Measurements Using Constant-Diameter Nanoneedle-Tipped Atomic Force Microscope Probes », *Langmuir*, vol. 24, n° 23, p. 13753-13764, déc. 2008, doi: 10.1021/la802820u.
- [85] M. M. Yazdanpanah, S. A. Harfenist, A. Safir, et R. W. Cohn, « Selective self-assembly at room temperature of individual freestanding Ag₂Ga alloy nanoneedles », *J. Appl. Phys.*, vol. 98, n° 7, p. 073510, oct. 2005, doi: 10.1063/1.2060930.
- [86] A. SaiRr, W. M. Yazdanpanah, S. Pabba, S. D. Camron, et F. P. Zamborini, « Fabrication of an insulated probe on a selfassembled meta Oic nanowire for electroce mi cal ro ing in ce ls », p. 3.
- [87] K. Dickmann, F. Demming, et J. Jersch, « New etching procedure for silver scanning tunneling microscopy tips », *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 67, n° 3, p. 845-846, mars 1996, doi: 10.1063/1.1146655.
- [88] Y. Huang, J. Luo, et D. G. Ivey, « Comparative study of GaAs corrosion in H₂SO₄ and NH₃·H₂O solutions by electrochemical methods and surface analysis », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 93, n° 2-3, p. 429-442, oct. 2005, doi: 10.1016/j.matchemphys.2005.03.049.
- [89] J. P. Cleveland, S. Manne, D. Bocek, et P. K. Hansma, « A nondestructive method for determining the spring constant of cantilevers for scanning force microscopy », *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 64, n° 2, p. 403-405, févr. 1993, doi: 10.1063/1.1144209.
- [90] R. W. Stark, T. Drobek, et W. M. Heckl, « Thermomechanical noise of a free v-shaped cantilever for atomic-force microscopy », *Ultramicroscopy*, vol. 86, n° 1-2, p. 207-215, janv. 2001, doi: 10.1016/S0304-3991(00)00077-2.
- [91] R. S. Gates et M. G. Reitsma, « Precise atomic force microscope cantilever spring constant calibration using a reference cantilever array », *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 78, n° 8, p. 086101, août 2007, doi: 10.1063/1.2764372.
- [92] A. Torii, M. Sasaki, K. Hane, et S. Okuma, « A method for determining the spring constant of cantilevers for atomic force microscopy », *Meas. Sci. Technol.*, vol. 7, n° 2, p. 179-184, févr. 1996, doi: 10.1088/0957-0233/7/2/010.
- [93] C. T. Gibson, G. S. Watson, et S. Myhra, « Determination of the spring constants of probes for force microscopy/spectroscopy », *Nanotechnology*, vol. 7, n° 3, p. 259-262, sept. 1996, doi: 10.1088/0957-4484/7/3/014.
- [94] E. Aumann, L. M. Hildemann, et A. Tabazadeh, « Measuring and modeling the composition and temperature-dependence of surface tension for organic solutions », *Atmos. Environ.*, vol. 44, n° 3, p. 329-337, janv. 2010, doi: 10.1016/j.atmosenv.2009.10.033.

ANNEXES

Cette annexe décrit en quelques lignes le fonctionnement et l'utilisation du logiciel que nous avons développé pour piloter le nanotensiomètre.

1. Environnement sous LabVIEW

L'acquisition, la visualisation des données et le contrôle des instruments s'effectuent grâce à une interface spécifiquement développée sous environnement Labview (Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench). LabVIEW utilise un langage de programmation graphique (le langage G) pour créer un programme sous la forme d'un schéma fonctionnel constitué d'icônes appelés instruments virtuels ou tout simplement Vis. Ces Vis qui contiennent le code du programme sont reliés par des fils qui représentent le flux de données à l'intérieur du schéma fonctionnel. L'acquisition de données s'effectue en utilisant une bibliothèque de Vis pour le contrôle de notre carte d'acquisition (DAQ). Le code qui pilote l'électronique de commande E873 des platines piézoélectriques inertielles utilise en partie une bibliothèque de Vis fournie par le constructeur PI. Pour faire fonctionner notre dispositif, nous avons créé et assemblé plusieurs Vis dont la hiérarchie est indiquée en Figure A1. La version LabVIEW 2014 a été utilisée pendant la thèse.

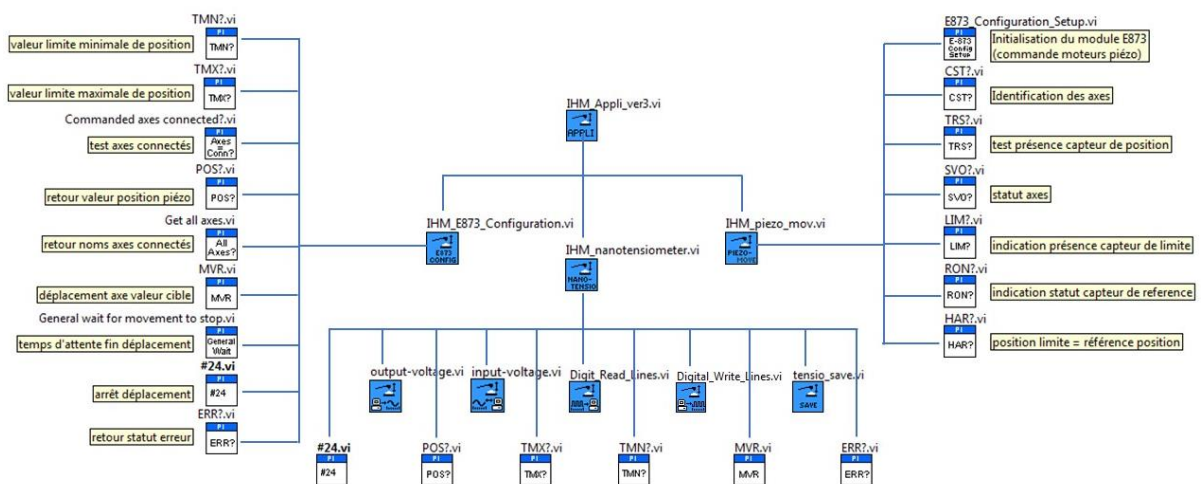


Figure A1 - Affichage de la hiérarchie des Vis utilisés pour piloter le nanotensiomètre sous LabVIEW.

2. Déroulement du programme

Après la mise sous tension de l'électronique de commande des platines piézorésistives et de l'amplificateur en tension du signal de force, le programme Labview « Nanotensiometer » est lancé. Une première interface (E873 configuration setup) (voir Figure A2) permet de configurer l'électronique des platines piézoélectriques inertielles et d'étalonner les codeurs de position des platines. Cette étape permettra d'obtenir des valeurs absolues précises de la position des platines (résolution de 1 nm). Attention, un déplacement de 12 mm est effectué sur chaque capteur pour déterminer son origine de déplacement. La 2^{ème} interface (voir Figure A3) permet le déplacement relatif du levier piézorésistif ; elle est utilisée pour positionner le levier à l'aplomb de la goutte liquide. La 3^{ème} interface (voir Figure A3) gère tout ce qui concerne la réponse du capteur de force : l'amplification du signal, l'annulation de l'offset, l'acquisition et la sauvegarde des données. Elle permet l'acquisition d'une courbe de force (courbe d'approche/retrait) en choisissant le pas du déplacement vertical.

Voici quelques imprimés-écrans de l'interface avec l'utilisateur :

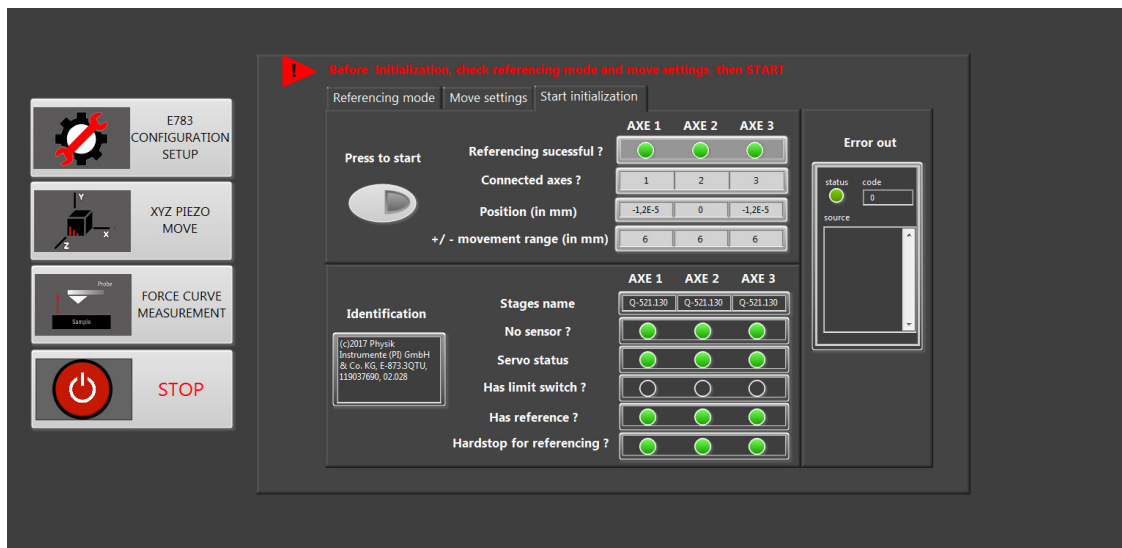


Figure A2 : Interface pour la configuration des platines piézoélectriques inertielles.

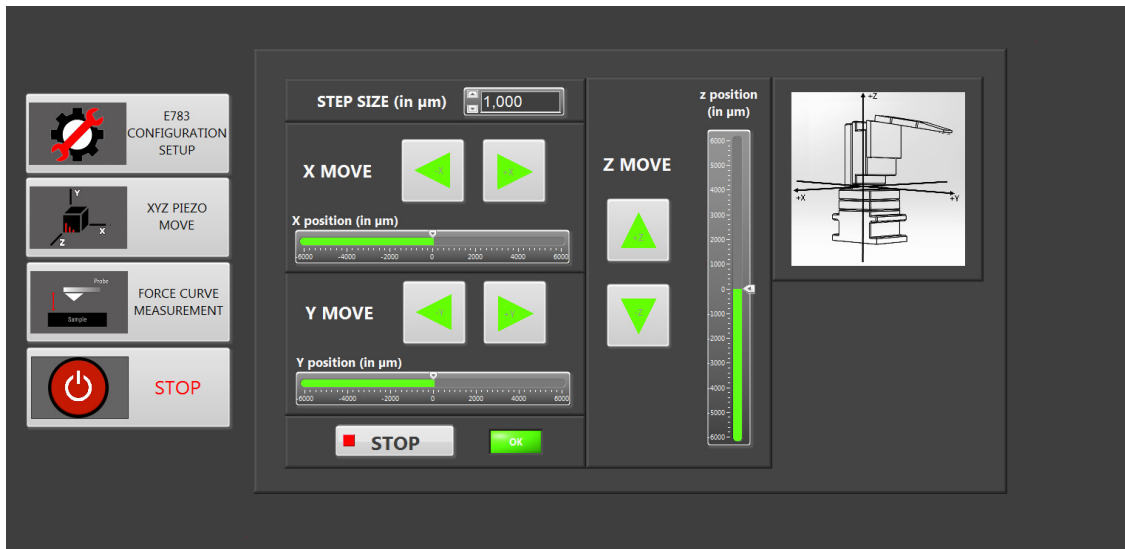


Figure A3 : Interface pour le déplacement 3D des platines piézoélectriques inertielles.

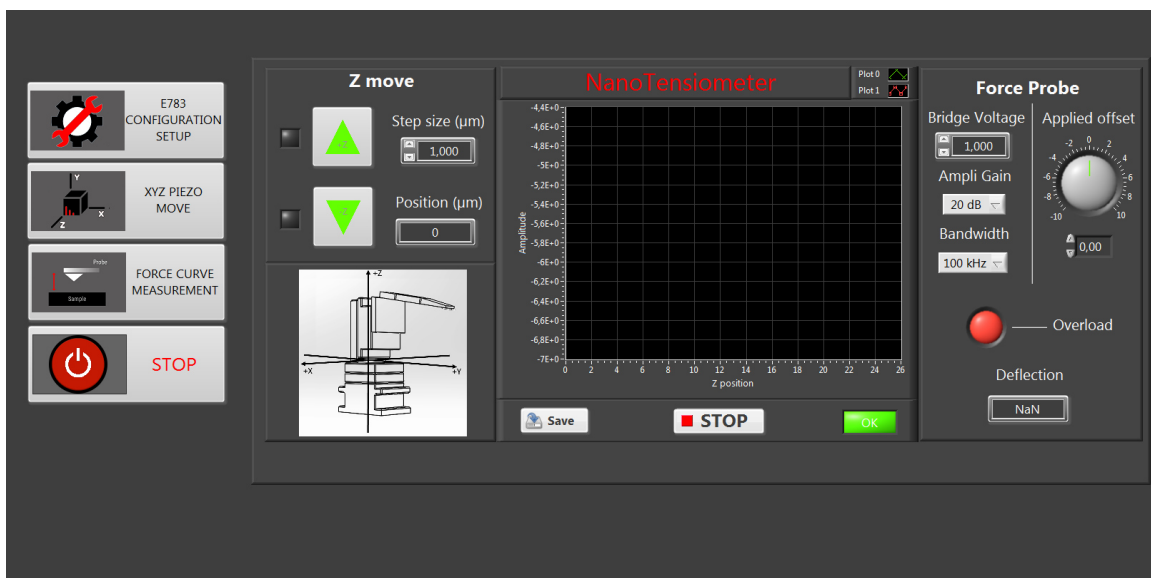


Figure A4 : Interface pour l'acquisition et l'enregistrement des données des sondes piézorésistives.

Affichage de la courbe d'approche/retrait.