



HAL
open science

Étude expérimentale de la cavitation dans les milieux mésoporeux

Marine Bossert

► **To cite this version:**

Marine Bossert. Étude expérimentale de la cavitation dans les milieux mésoporeux. Matière Condensée [cond-mat]. Sorbonne Université, 2022. Français. NNT : 2022SORUS236 . tel-03850750

HAL Id: tel-03850750

<https://theses.hal.science/tel-03850750v1>

Submitted on 14 Nov 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.

**THÈSE DE DOCTORAT
DE SORBONNE UNIVERSITÉ**

Spécialité : Physique

École Doctorale n°397 : Physique et Chimie des matériaux

réalisée sous la direction d'Étienne ROLLEY

à l'Institut des Nanosciences de Paris

&

au Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure



présentée par

Marine BOSSERT

Sujet de la thèse :

Étude expérimentale de la cavitation dans les milieux mésoporeux

soutenue le 8 juillet 2022

Devant le jury composé de :

M. Frédéric CAUPIN,	<i>Professeur,</i>	<i>Université Lyon 1,</i>	Rapporteur
Mme. Élisabeth CHARLAIX,	<i>Professeure,</i>	<i>Université Grenoble Alpes,</i>	Rapporteur
M. Patrick HUBER,	<i>Professeur,</i>	<i>Hamburg University of Technology,</i>	Président
Mme. Bénédicte LEBEAU,	<i>Directrice de recherche,</i>	<i>Université de Haute Alsace,</i>	Examinatrice
M. Xavier NOBLIN,	<i>Chargé de recherche,</i>	<i>Université Côte d'Azur,</i>	Examineur
M. Étienne ROLLEY,	<i>Professeur,</i>	<i>Université Paris Cité,</i>	Directeur de thèse

Remerciement

Je dédie cette thèse à Annie Grosman qui aurait été très fière de nos avancées et découvertes au cours de la thèse. Bien que nous n'ayons travaillé que quelques mois ensemble, elle a su me faire sentir chez moi à l'INSP en étant toujours à l'écoute et d'une extrême gentillesse. J'aurais aimé pouvoir partager cette belle expérience de recherche avec elle et j'ai eu la chance d'avoir Étienne Rolley pour prendre la relève à 100% après son décès. Je n'aurais pu espérer avoir de meilleur directeur de thèse au cours de ces (presque) trois années. J'ai adoré nos échanges autour de la physique, de l'enseignement ou encore de la musique (bien que je n'ai pas repris le violon comme j'avais promis de le faire au début de la thèse). Tu as su me pousser à toujours aller plus loin dans ce que je faisais et je te suis reconnaissante pour tout ce que tu m'as appris.

Je tiens également à remercier Isabelle Trimaille qui m'a aidé à l'INSP et avec qui j'ai stressé régulièrement lors de la fabrication des échantillons de silicium poreux. Je remercie Ian Vickridge sans qui cette thèse n'aurait pas pu avoir lieu administrativement parlant mais avec qui j'ai eu des échanges toujours agréables que ce soit autour de la physique ou autre. Je remercie également Mathieu Bernard et Maxime Vabre qui ont été d'une grande aide en général et plus spécifiquement avec notre tête froide récalcitrante. Merci aux membres permanents de l'INSP, que ce soit ceux que j'ai côtoyé lors des conseils de laboratoires ou ceux qui m'ont apporté leur aide pendant la thèse, tels que Laura Thevenard, Pascal David, Dominique Demaille, Slavica Stankic, Stephane Chenot.

Je remercie l'équipe administrative de l'INSP pour leur aide tout au long de la thèse. Plus particulièrement, un grand merci à Cécile Lefebvre, nos déjeuners vont me manquer !

Merci aux doctorants et post-doctorants de l'INSP pour nos nombreuses soirées (trop ?) arrosées et repas, je pense en particulier à Thomas, Angeline, Thibault et Thibaut, Sarah, Ronan, Violette, Camille, Erika, Laurita, Niccolo, Benoît, Angus, Mathis et Oliviero.

Je remercie les responsables de la salle blanche du LPENS, Aurélie Pierret, Michael Rosticher et Jose Palomo, qui ont été d'une grande aide lors de la conception et l'analyse des échantillons. Je tiens également à remercier José Da Silva Quintas qui a toujours été d'une efficacité redoutable pour la réalisation des pièces dont j'avais besoin pour mes nombreux bricolages expérimentaux. Je remercie les membres permanents de mon équipe au LPENS et plus particulièrement Kristina, nos conversations sans fin vont me manquer, tu as toujours eu les mots pour m'encourager. Un grand merci à Florian, Laura et Adèle, j'espère repasser très vite pour d'autres pauses-café à refaire le monde !

Je remercie également les membres du projet ANR CAVCONF : Joël Puibasset, Pierre-Etienne Wolf, Laurent Cagnon, Victor Doebele et Panayotis Spathis. J'ai eu beaucoup de plaisir à échanger avec vous lors de nos réunions. Merci à Pierre-Etienne d'avoir toujours répondu à mes questions. Et merci Pana de m'avoir accueilli de nombreuses fois à l'Institut Néel pour discuter, réparer, travailler, galérer, ...

Enfin, merci à ma famille et mes amis d'être venus me soutenir pour la soutenance et de m'avoir aidée à organiser le pot. En particulier, merci à Étienne Martel d'avoir été présent au quotidien.

J'aurai eu la chance d'être entourée de nombreux Étienne, merci à vous trois !

Table des matières

Remerciement	3
Introduction	7
1 Cavitation homogène et cavitation dans les matériaux poreux	11
1.1 La Théorie Classique de Nucléation	11
1.1.1 Énergie de barrière	12
1.1.2 Taux de nucléation	13
1.1.3 Probabilité et seuil de cavitation	14
1.2 Mise en évidence de la cavitation dans différents liquides	15
1.2.1 Seuil de cavitation	16
1.2.2 Dépendance de la tension de surface avec la courbure	17
1.2.3 Variation de la longueur de Tolman avec la courbure	19
1.3 La cavitation dans les milieux mésoporeux	19
1.3.1 Mise en évidence des différents processus d'évaporation sur les isothermes d'adsorption	20
1.3.2 Cavitation dans les mésoporeux	22
1.3.3 Vers une géométrie plus simple : les pores en encier	25
1.3.4 Comparaison silicium poreux - alumine poreuse	26
2 Échantillons poreux	29
2.1 Le silicium poreux	29
2.1.1 Méthode de fabrication	30
2.1.2 Morphologie du silicium poreux à partir des vues de microscopie	33
2.1.3 Distribution en taille des pores à partir des isothermes	35
2.1.4 Existence de connections et de constriction dans le silicium poreux	41
2.2 L'alumine poreuse	44
2.2.1 Principe de fabrication	44
2.2.2 Caractérisation des échantillon d'alumine poreuse	45
2.3 Formation des bouteilles d'encre	49
2.3.1 Par voie chimique	49

2.3.2	Par dépôt ALD	50
3	Dispositifs Expérimentaux	55
3.1	Mesures volumétriques	55
3.1.1	Dispositif	57
3.1.2	Obtention des isothermes	58
3.1.3	Sensibilité	59
3.2	Mesures interférométriques	60
3.2.1	Principe des mesures interférométriques	60
3.2.2	Dispositif expérimental	65
4	Cavitation dans les nanopores	69
4.1	Observation directe de la cavitation dans les nanopores	69
4.1.1	Effet qualitatif du dépôt ALD sur la forme des isothermes	69
4.1.2	Quelques détails sur la modification des isothermes par le dépôt ALD	71
4.1.3	Influence de la température sur la cavitation	74
4.2	Pression de cavitation - Comparaison à la CNT	77
4.3	Dépendance de l'énergie de barrière avec la pression	79
4.3.1	Forme des isothermes : analyse de la marche de cavitation	79
4.3.2	Relaxation après trempe en pression	83
4.3.3	Interprétation des résultats	85
4.3.4	Bilan des mesures	85
4.3.5	Rayons d'une bulle	85
4.4	Effets de confinement	89
4.4.1	Échantillon de silicium et d'alumine poreuse	89
4.4.2	Cavitation dans le SBA16	90
4.4.3	Bilan des mesures	91
4.4.4	Tentative de comparaison à des modèles théoriques	93
5	Évaporation dans le silicium poreux	95
5.1	Influence des déformations et contraintes sur l'adsorption dans le silicium poreux	96
5.1.1	Adsorption dans des échantillons déformés ou sous contrainte	97
5.1.2	Différences entre les membranes et les couches supportés	101
5.1.3	Conclusion sur l'impact des effets mécaniques sur l'adsorption dans le silicium poreux	103
5.2	Mécanismes d'évaporation dans le silicium poreux	103
5.2.1	Impact de la longueur des pores sur l'allure des isothermes	103
5.2.2	Évaporation dans les pores longs	106

5.2.3	Structure du silicium poreux	111
Conclusion		117
A	Le modèle de Saam&Cole	121
A.1	Détermination du rayon des pores à partir du modèle de Saam&Cole	121
A.1.1	Tension de surface et compressibilité du film	122
A.2	Détermination de l'épaisseur des dépôts d'alumine en ALD	124
B	Propriétés capillaires des fluides confinés dans les mésopores	127
B.1	Définition de la quantité surfacique en excès (<i>surface excess amount</i>)	127
B.2	Quantités déterminées expérimentalement	128
B.3	Détermination du volume poreux	129
C	Compressibilité du liquide métastable	131
D	Mesures en volumétrie continue	133
Bibliographie		141

Introduction

Sous pression atmosphérique, on s'attend à ce que l'eau refroidie en dessous de 0°C devienne solide. Cependant, en prenant certaines précautions expérimentales, l'eau peut rester liquide (*surfusion*). Cet état d'équilibre est cependant précaire et la moindre fluctuation dans le système peut déclencher sa transition vers l'état solide. On parle alors d'état *métastable*. De manière analogue, un fluide à température constante peut rester à l'état liquide en-dessous de sa pression de saturation P_{sat} . En présence de fluctuations thermiques, des bulles de vapeur peuvent se former dans le liquide : c'est la *cavitation*. Si les bulles se forment dans le volume du liquide, on parlera de cavitation *homogène*. Dans le cas contraire, quand les bulles se forment sur des impuretés, défauts ou parois, la cavitation est *hétérogène*.

Ce phénomène est fréquemment rencontré dans la nature et peut être problématique. La sève dans les arbres atteint des pressions *négatives* (plus l'arbre est haut, plus le liquide est sous tension) et dans certaines conditions (sécheresse, gel-dégel) des bulles de cavitation peuvent apparaître et bloquer la circulation de la sève, entraînant ainsi la mort de l'arbre par embolie [31]. Les dépressions locales dans un liquide en écoulement au voisinage d'une turbine ou d'une pompe peuvent également créer des bulles de cavitation. Si elles se trouvent proches de parois solides, leur implosion peut générer un jet liquide très rapide pouvant endommager les parois [88]. Cependant, dans des conditions adéquates, la puissance du jet induit par l'implosion peut être utilisée pour nettoyer des surfaces [106], détruire des calculs rénaux [77] ou chasser du plancton [59].

Expérimentalement, il existe un grand nombre de méthodes pour rendre un liquide métastable. On peut les classer selon le chemin qu'elles empruntent : surchauffe du liquide au delà de sa température d'ébullition T_b à pression constante ou détente en dessous de sa pression de vapeur saturante P_{sat} à température constante. À partir d'un certain seuil de température ou de pression, l'écart à l'équilibre est tellement important que les fluctuations thermodynamiques dans le liquide permettent l'apparition de bulles de vapeur et le retour à l'équilibre du système. Usuellement, on parle d'ébullition lorsque le liquide est en surchauffe et de cavitation lorsqu'il est sous tension. Les mécanismes de formation des bulles étant similaires, on qualifie souvent la nucléation par surchauffe de cavitation [19]. La revue de Caupin et Herbert [25] détaille un certain nombre de méthodes propres à rendre un liquide métastable. Nous allons ici rappeler le principe de certaines d'entre elles et plus spécifiquement, les différentes méthodes utilisées récemment pour mettre un liquide sous tension.

En suivant la méthode de Berthelot, Angell et coll. ont étudié la cavitation dans l'eau contenue dans des inclusions de cristaux synthétiques [44, 108]. Les inclusions sont remplies d'eau ultra pure, qui est par la suite refroidie. Le liquide ne pouvant se contracter, il occupe un volume plus grand que son volume d'équilibre, ce qui le met sous

tension et permet à la cavitation d'avoir lieu.

Les ondes acoustiques peuvent également être utilisées pour réaliser une trempe en pression de courte durée [39, 51]. On observe alors la formation de bulles de cavitation, avec une probabilité qui dépend de l'amplitude de l'onde [51]. Pour l'heptane et l'éthanol, les seuils de cavitation sont proches de ceux prédits par la Théorie Classique de Nucléation (notée CNT dans la suite, voir Chapitre 1), qui est le modèle de cavitation le plus utilisé.

En s'inspirant des arbres dans lesquels la sève est métastable, Wheeler et Stroock [103] ont développé un système d'arbre artificiel pouvant mettre en tension un liquide par évaporation comme schématisé sur la figure 2. Une cavité macroscopique ($\varnothing \sim 10 \mu\text{m}$) dans laquelle on souhaite observer la cavitation est en contact avec un réservoir de vapeur par l'intermédiaire d'un matériau poreux, dont les pores ont un diamètre de quelques nanomètres. Lorsque la pression du réservoir de vapeur diminue, des ménisques se forment à l'intérieur des pores de la membrane poreuse, assurant ainsi l'équilibre mécanique du liquide et permettant de rendre le liquide *métastable* dans la cavité. Dans le cas de l'eau, lorsque la pression dans le liquide atteint une valeur de l'ordre de -20 MPa, on observe l'apparition de bulles de cavitation.

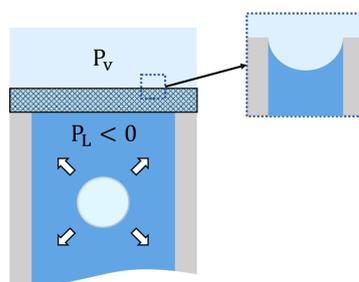


FIGURE 2 – Schéma d'un arbre artificiel : cavité remplie de liquide à une pression P_L en contact avec un réservoir de vapeur à une pression P_v via une membrane poreuse. L'encart représente un schéma des ménisques se formant dans la membrane et qui supportent l'écart de pression.

Les membranes poreuses utilisées dans les arbres artificiels servent uniquement à atteindre des pressions liquides suffisamment basses pour nucléer des bulles de cavitation. Il est cependant possible d'observer de la cavitation dans les membranes poreuses elles-mêmes, si les pores ont une géométrie appropriée. Comme par exemple lorsque les pores sont reliés au réservoir de vapeur par des constriction de petit diamètre : ces constriction jouent le rôle de la membrane poreuse dans les arbres artificiels. En fonction de la taille des constriction, l'évaporation du pore peut avoir lieu de deux manière différentes comme le montre la figure 3 : récession d'un ménisque à l'équilibre dans la constriction si elle est "large" (b) ou cavitation dans la cavité lorsque la constriction est "étroite" (c). Ce dernier processus d'évaporation a été mis en évidence directement avec l'hexane [36] : le seuil d'évaporation mesuré est indépendant du diamètre des constriction quand ces dernières sont suffisamment étroites.

De manière générale, la cavitation a été peu étudiée dans les matériaux poreux. Pourtant, certains d'entre eux présentent naturellement des constriction, comme les silices poreuses de type SBA16, et se vident brutalement à un seuil *bien défini* [70, 83]. Dans ce cas, la littérature évoque souvent la cavitation. Cependant, pour un matériau ordonné (type SBA16), un vidage brutal peut être simplement dû à la récession simultanée de tous les ménisques, les constriction ayant toutes le même diamètre. Pour un matériau désordonnée (type Vycor [14, 15, 75, 93]), ce vidage brutal peut être dû à un phénomène de percolation. En pratique, la discrimination des processus d'évaporation repose donc sur la valeur du seuil de pression auquel a lieu l'évaporation [84] : si il est proche des prédictions

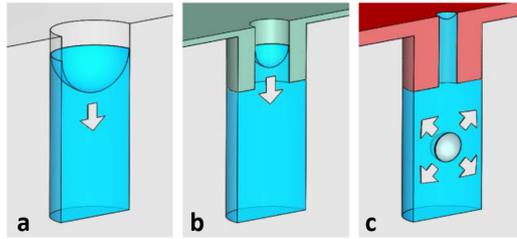


FIGURE 3 – Évaporation dans un pore cylindrique droit : (a) par récession à l'équilibre d'un ménisque. Évaporation dans un pore présentant une constriction au niveau de son ouverture : (b) récession à l'équilibre d'un ménisque dans la constriction, on remarquera que le liquide contenu dans la cavité est *métastable*. (c) Pour les constriction assez étroites, la pression du liquide contenu dans la cavité devient suffisamment négative pour que l'évaporation ait lieu par cavitation. D'après [36].

de la CNT, on s'accorde alors à penser qu'il s'agit de cavitation.

Les travaux de Grosman et Ortega [48] font figure d'exception : ils ont fabriqué un matériau avec des pores indépendants en forme d'encrier (cf. Fig3c) spécifiquement pour étudier la cavitation. Ils ont réussi à montrer que les cavités se vidaient alors que les constriction restaient pleines, apportant a priori une preuve directe de l'évaporation par cavitation dans les milieux poreux. Cependant, le seuil mesuré à 77.4 K dans l'azote est beaucoup plus élevé que celui prédit par la CNT.

Dans ce contexte, les objectifs de cette thèse sont les suivants :

- En poursuivant le travail commencé par Doebele et coll. [36], mettre au point un système simple pour fabriquer des échantillons avec des pores en encriers. La fabrication et la caractérisation des échantillons sont décrites dans le chapitre 2.
- Mettre au point un dispositif qui permette d'étudier en détail l'évaporation dans les matériaux poreux sur un large domaine de température (chapitre 3).
- Comparer en détails les prédictions de la CNT avec les seuils mesurés dans des pores de grand diamètre et pour lesquels on s'attend à ce que la cavitation ne soit pas affectée par la présence des parois (chapitre 4).
- Étudier l'effet du confinement sur la cavitation : que se passe-t-il quand le diamètre des pores est de l'ordre de grandeur de la taille du germe critique ? Des résultats préliminaires sont présentés dans le chapitre 4.
- Déterminer les mécanismes d'évaporation dans le silicium poreux, en particulier vérifier si les déformations élastiques jouent un rôle important et s'il est possible que la cavitation soit hétérogène (chapitre 5).

Au préalable, une brève revue des études existantes sur la cavitation dans les matériaux poreux sera présentée dans le chapitre 1, ainsi que les ingrédients et résultats de la CNT.

Chapitre 1

Cavitation homogène et cavitation dans les matériaux poreux

Dans ce chapitre, nous rappelons le cadre théorique de la Théorie Classique de la Nucléation avant de présenter les résultats déjà connus dans les matériaux poreux.

1.1 La Théorie Classique de Nucléation

La CNT^a a été développée au cours du XX^{ème} siècle [34]. Dans ce modèle, on considère que l'on peut décrire le germe de nucléation et son évolution dans la phase métastable par un modèle thermodynamique continu : le germe, supposé sphérique, est formé d'une phase vapeur, dont les propriétés sont identiques à celles de la vapeur à l'équilibre et dont l'interface liquide-vapeur est caractérisée par la tension de surface macroscopique.

Il est reconnu depuis longtemps que ce modèle n'est plus valide lorsque la tension imposée au liquide est si grande que l'on se rapproche de la spinodale, c'est-à-dire de la limite absolue de stabilité du liquide – limite absolue dont l'existence n'est pas prévue par le modèle. Près de la spinodale, la taille du germe critique devient de l'ordre de l'épaisseur de l'interface : pour calculer l'énergie de formation du germe, il est alors nécessaire d'utiliser les théories de la fonctionnelle de densité^b, ou de recourir à des méthodes purement numériques comme la dynamique moléculaire.

Malgré ses limitations, la CNT reste encore de par sa simplicité le cadre théorique le plus répandu pour analyser les résultats expérimentaux de cavitation. Dans le cas de l'eau, des travaux récents montrent même que son domaine de validité peut être étendu si on corrige la tension de surface macroscopique pour prendre en compte la courbure de l'interface liquide-vapeur [65]. Cependant, déterminer expérimentalement et théoriquement l'effet de la courbure est difficile.

a. Acronyme de Classical Nucleation Theory.

b. *Density Functional Theory* : DFT

1.1.1 Énergie de barrière

Considérons la formation d'une bulle de vapeur de rayon r dans un liquide *métastable* à une pression P_L inférieure à la pression de saturation P_{sat} . Le travail minimal à fournir pour créer une telle bulle prend en compte l'énergie pour créer le volume occupé par la bulle et celle pour créer l'interface liquide-vapeur dans le liquide

$$\Delta\Omega = \overbrace{4\pi r^2 \gamma}^{\text{surface}} - \underbrace{\frac{4}{3}\pi r^3 (P_v - P_L)}_{\text{volume}} \quad (1.1)$$

γ est la tension de surface macroscopique de l'interface liquide-vapeur et P_v la pression de vapeur à l'intérieur de la bulle, fixée par l'équilibre des potentiels chimiques ($\mu_v = \mu_L$). La notation $\Delta\Omega$ n'est pas anodine puisque ce travail correspond à la variation du grand potentiel lors de la création de la bulle, qui se fait à température et potentiel chimique fixés.

Le travail $\Delta\Omega$ dépend donc uniquement du rayon de la bulle r et de la pression du liquide P_L . Pour l'azote à 77.4 K, $P_v - P_L \approx -P_L$ et on peut représenter l'allure du travail minimal $\Delta\Omega$ en fonction de r pour différentes pressions P_L comme sur la figure 1.1.

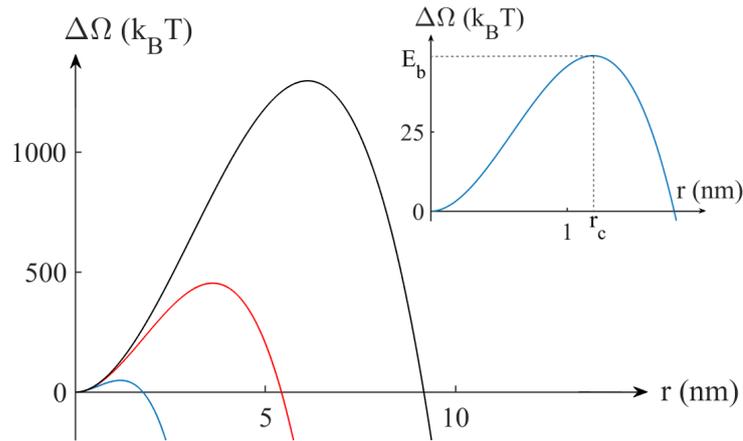


FIGURE 1.1 – Travail minimal à fournir pour créer une bulle $\Delta\Omega$ en fonction du rayon r de cette dernière pour différentes pressions liquide : -3 MPa (noir), -5 MPa (rouge) et -15 MPa (bleu). L'encart représente $\Delta\Omega(r)$ lorsque la pression du liquide est égale à -15 MPa, le travail à fournir pour nucléer une bulle de rayon critique r_c correspond au maximum de la fonction : l'énergie de barrière, notée E_b . k_b est la constante de Boltzmann.

$\Delta\Omega(r)$ présente un maximum en $r = r_c$ qui correspond à l'énergie de barrière E_b à franchir pour nucléer une bulle de rayon critique r_c :

$$E_b = \frac{16\pi\gamma^3}{3(P_v - P_L)^2} \quad (1.2)$$

r_c est tel que

$$r_c = \frac{2\gamma}{P_v - P_L} \quad (1.3)$$

On reconnaît la loi de Laplace qui traduit l'équilibre mécanique de la bulle de part et d'autre de l'interface liquide-vapeur.

Comme on peut le remarquer sur la figure 1.1, l'énergie de barrière dépend de la pression du liquide : plus le liquide est sous tension (pressions très négatives), plus l'énergie de barrière diminue et plus il est facile de nucléer une bulle. Pour connaître l'énergie de barrière franchissable par les fluctuations thermiques il est nécessaire de s'intéresser au taux de nucléation.

1.1.2 Taux de nucléation

Pour déterminer le taux de nucléation J , l'énergie de barrière ne suffit pas. En effet, de manière générale [54],

$$J = N\nu \exp\left(-\frac{E_b}{k_B T}\right) \quad (1.4)$$

où N est la densité de site de nucléation et ν une fréquence d'essai (fréquence de sortie du puits). En supposant qu'on peut réduire la dynamique du système à une unique coordonnée de réaction qui est le rayon du germe critique (supposé sphérique), Kagan a montré que la fréquence d'essai est pilotée par la dynamique de la bulle critique [34]. ν prend alors la forme générique :

$$\nu = \sqrt{\frac{\gamma}{k_B T}} A \quad (1.5)$$

où A est une vitesse caractéristique qui dépend du mécanisme limitant la dynamique de la bulle.

La plupart du temps on considère que $N \simeq \rho_L$, la densité moléculaire du liquide et c'est également le choix que nous avons fait dans cette thèse. Ce critère est assez *ad hoc* et Lifshitz [58] estime notamment que l'ordre de grandeur de N est borné par le volume critique de la bulle V_c et la densité du liquide : $1/V_c \lesssim N < \rho_L$. L'hypothèse $N = 1/V_c$ est notamment utilisée par Maris dans le cas de l'hélium [76], ainsi qu'Arvengas [2] et Bruot [22] pour des liquides organiques. Ces auteurs complètent cette hypothèse par une seconde qui est que la fréquence d'essai est égale à celle des fluctuations thermiques $k_B T/h$, h étant la constante de Planck. Cette expression donne d'ailleurs une estimation du préfacteur $J_0 = N\nu$ qui est assez proche des résultats de Kagan [34].

Revenons à la fréquence d'essai, dans la CNT on considère que la croissance de la bulle est contrôlée par l'évaporation/condensation à l'interface liquide-vapeur [11, 34] et on a :

$$A = (2k_B T/\pi m)^{1/2} \quad (1.6)$$

$$J_0^{\text{int}} = \rho_L \sqrt{\frac{\gamma}{RT}} \cdot \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi m}} \quad (1.7)$$

où m est la masse moléculaire du fluide.

Cependant, toujours d'après Kagan, les forces visqueuses et inertielles sont également susceptibles de contrôler la

croissance de la bulle [11], qui est décrite par l'équation de Rayleigh-Plesset [94]. Pour l'azote, ainsi que l'hélium dans la phase normale, les forces visqueuses sont le plus souvent le mécanisme limitant la croissance de la bulle. Comme dans la plupart des cas pour les fluides cryogéniques [7, 101], nous prendrons alors [11, 34] :

$$J_0^{\text{visq}} = \rho_L \frac{\gamma}{\eta} \sqrt{\frac{\gamma}{k_B T}} \frac{P_v^{\text{cav}}}{P_v^{\text{cav}} - P_L^{\text{cav}}} \quad (1.8)$$

où η est la viscosité du liquide.

C'est seulement près du point critique que la cinétique d'interface est limitante. La table 1.1 rassemble les valeurs typiques de J_0 dans nos expériences et pour l'azote en fonction de l'expression choisie pour J_0 : J_0^{Maris} ou J_0^{visq} .

J_0	65 K	90 K	120 K
J_0^{Maris}	$2 \cdot 10^{38}$	$9 \cdot 10^{37}$	$3 \cdot 10^{36}$
J_0^{visq}	$1 \cdot 10^{36}$	$1 \cdot 10^{38}$	$1 \cdot 10^{39}$

TABLE 1.1 – Valeurs typiques du préfacteur J_0 pour l'azote en fonction de la température. Ces valeurs ont été calculées selon l'expression de Maris [76] et à partir de l'équation 1.8.

1.1.3 Probabilité et seuil de cavitation

Assuré de l'expression de J , il est alors possible de déterminer la probabilité de cavitation en fonction des paramètres expérimentaux. Si l'on considère un système de volume V_{exp} pendant un temps τ_{exp} , la probabilité Σ qu'aucune bulle n'ait nucléé dans le système entre les instants t et $t + dt$ est régi par la relation suivante :

$$\Sigma(t + dt) = \Sigma(t)(1 - J V_{\text{exp}} dt) \quad (1.9)$$

En considérant qu'à l'instant $t = 0$ aucune bulle n'a été formée ($\Sigma(0) = 1$) et en intégrant l'équation 1.9 entre 0 et τ_{exp} , on obtient la probabilité de cavitation Π ,

$$\Pi = 1 - \exp(-J(P_L) V_{\text{exp}} \tau_{\text{exp}}) \quad (1.10)$$

Par convention, on définit le seuil de cavitation P_L^{cav} tel que la probabilité de cavitation Π est égale à 1/2. Dans ce cas, l'énergie de barrière peut être exprimée comme suit :

$$E_b = \ln\left(\frac{J_0 V_{\text{exp}} \tau_{\text{exp}}}{\ln 2}\right) k_B T \quad (1.11)$$

La combinaison des équations 1.2 et 1.11 donne alors la différence de pression $\Delta P^{\text{cav}} = P_v^{\text{cav}} - P_L^{\text{cav}}$ en fonction

c. $k_B T / (h V_C)$

des paramètres expérimentaux et thermodynamiques du système. L'interface liquide-vapeur de la bulle étant à l'équilibre thermodynamique, l'égalité des potentiels chimiques donne une deuxième relation reliant P_v^{cav} et P_L^{cav} . Loin du point critique, la vapeur a un comportement proche du gaz parfait et si l'on considère le liquide comme étant incompressible, on a :

$$\mu_v - \mu_{sat} = \mu_L - \mu_{sat} \quad (1.12)$$

$$RT \ln \left(\frac{P_v}{P_{sat}} \right) = \frac{1}{\rho_L} (P_L - P_{sat}) \quad (1.13)$$

Étant donné que l'un des objectifs de cette thèse est de tester précisément la CNT, nous avons utilisé l'équation d'état de la vapeur réelle [3]. Le potentiel chimique du liquide métastable est calculé en supposant que la compressibilité du liquide χ_T est constante, égale à celle du liquide à saturation. L'équation 1.13 devient

$$RT \ln \left(\frac{f_v}{f_{sat}} \right) = \frac{1}{\rho_L} (P_L - P_{sat}) \left[1 + \frac{\chi_T^{sat}}{2} (P_L - P_{sat}) \right]. \quad (1.14)$$

où f_v et f_{sat} sont respectivement les fugacités de la vapeur à la pression P_v et à saturation. En réalité, la compressibilité du liquide augmente avec la tension. Nous discutons de l'erreur induite par l'approximation $\chi_T = \chi_T^{sat}$ dans l'annexe C.

On remarque dans l'équation 1.11 que E_b dépend logarithmiquement de J_0 , V_{exp} et τ_{exp} . L'évaluation exacte de ces paramètres n'est donc pas utile mais il est important d'estimer correctement leur ordre de grandeur. Si V_{exp} et τ_{exp} sont assez facilement évaluables, choisir la bonne expression de J_0 peut être problématique. En effet, nous avons vu que les différentes évaluations de J_0 (voir Table 1.1) conduisent à des écarts de 1 ou 2 ordres de grandeurs. Pour les énergies de barrière, cela correspond à une variation de 2.5 à 5 $k_b T$, soit quelques pour cent sur la valeur du seuil de cavitation dans l'azote à 77.4K.

1.2 Mise en évidence de la cavitation dans différents liquides

Dans la plupart des expériences, le liquide est soumis à une tension contrôlée, et on observe – ou non – l'apparition de bulles. L'expression de Π (eq.1.10) montre que la probabilité de cavitation varie extrêmement vite avec l'écart à l'équilibre, si bien que le seuil de nucléation est en pratique bien défini. Ce seuil est souvent la seule quantité accessible expérimentalement. Nous comparerons donc d'abord la valeur du seuil mesurée pour des fluides simples à celle prédite par la CNT.

Quelques rares expériences permettent d'aller au-delà de la détermination du seuil, et donnent accès à la dépendance du taux de nucléation avec l'écart à l'équilibre. Nous verrons que cette dépendance permet de tester de manière plus complète la CNT et d'en déduire des informations sur la dépendance en courbure de la tension de

surface des bulles.

1.2.1 Seuil de cavitation

La pression de cavitation a été mesurée par des méthodes acoustiques pour différents fluides tels que l'hélium [8], l'eau [51] et certains alcanes [2] sur des gammes de température comprises entre les points triple T_t et critique T_c . Les seuils de cavitation mesurés ne sont pas toujours en accord avec les prédictions de la CNT. Les résultats obtenus dans l'eau étant assez différents des autres fluides, et encore aujourd'hui un sujet de recherche actif, nous ne les présenterons pas. La figure 1.2 présente les pressions de cavitation mesurées dans de l'éthanol pour des températures comprises entre -10°C et T_c .

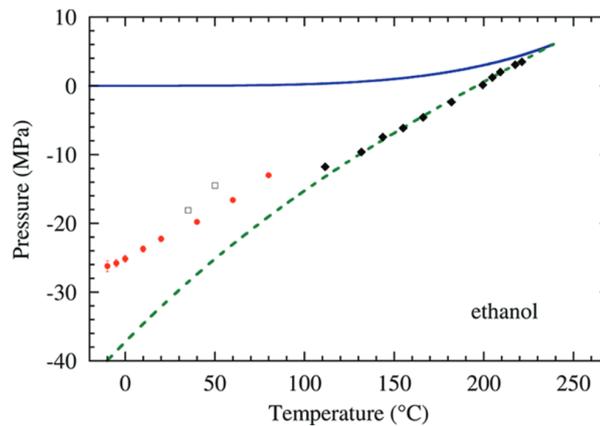


FIGURE 1.2 – Pressions de cavitation en fonction de la température pour de l'éthanol, d'après [2]. Ronds rouges, diamants noirs et carrés vides : données expérimentales ; courbe pointillée verte : prédictions CNT ; courbe bleue : pressions de saturation.

Proche du point critique, les points expérimentaux sont cohérents avec les prédictions de la CNT. Lorsque la température baisse, on observe une déviation progressive par rapport aux prédictions : les seuils mesurés sont plus élevés que les prédictions avec un écart de l'ordre de 30 - 36 % à basse température [2]. Un comportement similaire est observé également pour l'heptane, pour lequel un écart de l'ordre de 30 % est mesuré entre l'expérience et le modèle à basse température.

De tels résultats ont aussi été obtenus dans des fluides plus simples tels que l'argon [101], l'azote [7] et l'oxygène [6] en surchauffant le liquide. Un fil de platine immergé dans le liquide est traversé par des impulsions électriques de courtes durées ($\sim 10 - 20 \mu\text{s}$) qui provoque l'échauffement du liquide et la nucléation de bulles. Il s'agit ici d'une trempe en température. En répétant cette expérience pour différentes pressions liquides, on peut représenter le seuil de cavitation en fonction de la température comme le montre la figure 1.3. De même que pour les alcanes (Fig.1.2), proche du point critique les seuils expérimentaux sont cohérents avec les prédictions et une déviation de l'ordre 30 % est observée à basse température.

Les seuils mesurés loin du point critique dans des fluides de nature différente sont systématiquement plus élevés que ceux prédits par la CNT. Pour raccorder les prédictions de la CNT aux points expérimentaux, une augmentation de l'énergie de barrière de l'ordre de $20 k_B T$ serait nécessaire. Cela impose d'augmenter $J_0 V_{\text{ex}} \tau_{\text{exp}}$ de plusieurs ordres de grandeur. $V_{\text{ex}} \tau_{\text{exp}}$ est facile à déterminer, et on peut exclure une telle erreur, mais J_0 est moins bien

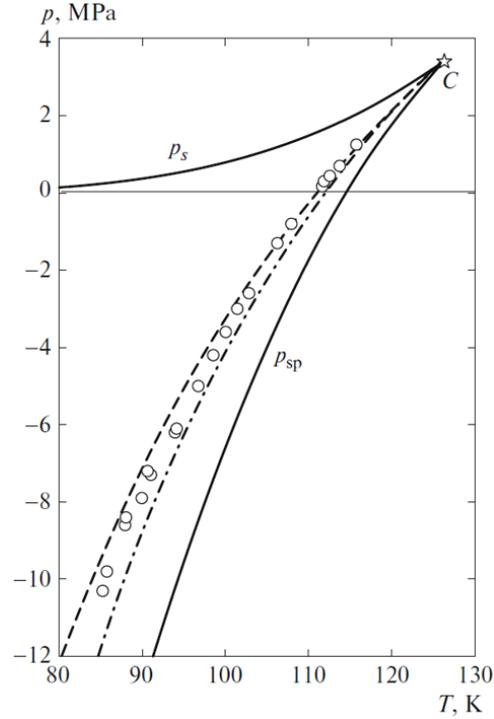


FIGURE 1.3 – Pressions de cavitation en fonction de la température pour de l’azote, d’après [7]. Cercles (\circ) : données expérimentales ; courbes pointillées : prédictions CNT pour différentes valeurs de la tension de surface ; courbes solides : pressions de saturation (p_s) et pressions spinodales (p_{sp}).

connu. Cependant, le fait que les prédictions soient correctes à haute température est une bonne indication que J_0 est correctement évalué dans ces expériences. D’autre part, rattraper l’écart entre mesures et prédictions nécessite de corriger J_0 d’une dizaine d’ordre de grandeur. Si on veut conserver l’expression de l’énergie de barrière définie par la CNT (eq.1.2), l’hypothèse la plus plausible est de supposer que la tension de surface effective de la bulle γ est plus petite que celle de l’interface plane γ_∞ . Cette conclusion n’est pas si surprenante ; à basse température le rayon critique des bulles est de l’ordre de 1 nm, *i.e.* comparable à l’épaisseur de l’interface liquide-vapeur de la bulle [8]. Il n’est donc pas légitime de prendre la tension de surface γ de la bulle égale à celle de l’interface plane γ_∞ puisque ses parois ne peuvent pas être considérées comme infiniment minces.

1.2.2 Dépendance de la tension de surface avec la courbure

En 1949, Tolman [98] suggère que la tension de surface dépend de la courbure. Pour une bulle ou une goutte sphérique de rayon r , il propose d’écrire la tension de surface sous la forme :

$$\gamma = \frac{\gamma_\infty}{1 + \frac{2\delta}{r}} \quad (1.15)$$

où δ est un paramètre ajustable appelé *longueur de Tolman* qui caractérise la structure de l’interface liquide-vapeur. À ce jour, il existe peu de résultats expérimentaux permettant de tester ce modèle et de déterminer δ . Les nombreuses études théoriques et numériques ont mis un certain temps avant de s’accorder sur le signe et l’ordre de grandeur de δ , qui est de l’ordre de 0.1σ , σ étant le diamètre moléculaire [85].

Pour comprendre la signification de δ , il est nécessaire de définir le rayon de la bulle. Si l'on choisit la définition usuelle, telle que l'interface liquide-vapeur de la bulle a une masse nulle (*Equimolar Dividing Surface* [41]), le rayon de la bulle est le rayon équimolaire R_E . Expérimentalement, R_E peut être déterminé à partir du théorème de nucléation [55] :

$$V_E = \frac{4}{3}\pi|R_E|^3 = \left| \frac{\partial E_b}{\partial \Delta P} \right| \quad (1.16)$$

avec $\Delta P \equiv P_L^{\text{cav}} - P_V^{\text{cav}}$.

On peut aussi choisir le rayon tel que la tension de surface (qui est l'excès de potentiel thermodynamique) soit minimale. Cette surface de séparation des deux phases est appelée "surface de tension" et son rayon R_s satisfait l'équation de Laplace :

$$\Delta P = \frac{2\gamma_s}{R_s} \quad (1.17)$$

où $\gamma_s = \gamma(R_s)$ est la tension de surface de l'interface liquide-vapeur de courbure $1/R_s$.

Par définition,

$$\delta \equiv R_E - R_s \quad (1.18)$$

Conformément à la convention usuelle, les rayons caractérisant une bulle sont négatifs. La valeur expérimentale du seuil de cavitation impose $\gamma < \gamma_\infty$, ce qui signifie que $\delta < 0$ et que $|R_E| < |R_s|$.

Soulignons que la longueur δ elle-même dépend a priori de la courbure. Quand on parle de "la" longueur de Tolman, cela correspond à la limite de δ à courbure nulle : δ_∞ . En première approximation, on fait souvent l'hypothèse que δ est constante et égale à δ_∞ . Dans cette limite, la mesure du seuil de nucléation suffit à déterminer γ et R_s [22] :

$$\gamma_s = \frac{\gamma_\infty}{1 + \frac{2\delta_\infty}{R_s}} \quad (1.19)$$

$$R_s = \left(\frac{3}{2\pi} \frac{E_b}{\Delta P} \right)^{1/3} \quad (1.20)$$

L'équation 1.20 est déterminée à partir de l'équation 1.2 en prenant γ_s comme tension de surface et utilisant la définition de R_s (eq.1.17). En combinant les équations 1.19 et 1.20, on peut alors en déduire δ_∞ :

$$\delta_{\infty} = \frac{\gamma_{\infty}}{\Delta P} \left(1 - \frac{3E_b \Delta P^2}{16\pi\gamma_{\infty}^3} \right) \quad (1.21)$$

On trouve alors que δ_{∞} est de l'ordre de -0.08σ dans l'éthanol et de -0.15σ dans l'heptane [22]. Pour l'azote à 90 K, nous déduisons des travaux de Baidakov [7] que $\delta_{\infty} \sim -0.3\sigma$.

1.2.3 Variation de la longueur de Tolman avec la courbure

La validité de l'approximation δ constant a été discutée théoriquement dès les années 2000 et des calculs de DFT montrent que l'on sort rapidement du domaine de validité dès que le rayon de la bulle est inférieur à 10σ [12, 85, 104]. Il est alors nécessaire de tenir compte de la dépendance de δ avec la courbure ($1/R_s$) [22] :

$$\delta(R_s) = \delta_{\infty} + \frac{c}{R_s} \quad (1.22)$$

où c est une constante. La tension de surface γ_s s'écrit alors :

$$\gamma_s = \frac{\gamma_{\infty}}{1 + \frac{2\delta_{\infty}}{R_s} + \frac{\delta_{\infty}^2 + c}{R_s^2}} + O(1/R_s^3) \quad (1.23)$$

Tester expérimentalement la nécessité d'une correction d'ordre 2 n'est possible que si la dépendance en pression de l'énergie de barrière est connue. Parmi les expériences de nucléation existantes, très peu ont accès à cette information, la cavitation acoustique est l'une d'entre elle. Le liquide est mis sous tension avec une onde acoustique focalisée dont la fréquence définit le temps (τ_{exp}) et le volume expérimental (V_{exp}) de nucléation, permettant ainsi de mesurer le taux nucléation en comptant le nombre de bulles nucléées [22]. Il est ainsi possible de déterminer R_E (eq.1.16) et avec la valeur des seuils, de calculer δ_{∞} et c . On se rend alors compte que les effets d'ordre 2 sont effectivement important dans l'éthanol.

En conclusion, le modèle simple de la CNT semble pouvoir prédire correctement les seuils de cavitation homogène, à condition de corriger la valeur de la tension de surface pour prendre en compte l'effet de la courbure de l'interface liquide-vapeur. Cela a déjà été démontré, en particulier dans le cas de l'eau [65]. Cependant, les données expérimentales sur cet effet de courbure sont pour l'instant très parcellaires, en particulier pour les fluides simples.

1.3 La cavitation dans les milieux mésoporeux

Les matériaux poreux ont de nombreuses applications telles que la purification de liquides, la séparation de gaz ou encore en tant que catalyseurs [87]. Ces applications reposent sur le phénomène d'adsorption, un phénomène au cours duquel des atomes/molécules de gaz se fixent sur une surface *via* des interactions de type Van der Waals. La capacité d'adsorption d'un matériau dépend de nombreux paramètres tels que la nature du fluide et du substrat, la pression du gaz, sa température, ... La représentation de la quantité adsorbée n^{ads} en fonction de la pression

relative d'équilibre du gaz P_v/P_{sat} est appelée *isotherme d'adsorption*. L'analyse de ces isothermes fournit un grand nombre d'informations sur les caractéristiques des matériaux poreux. Ces derniers sont classés en trois catégories en fonction du diamètre de leurs pores [95] :

- les matériaux dont les pores ont un diamètre supérieur à 50 nm sont appelés des *macroporeux* ;
- les matériaux dont les pores ont un diamètre compris entre 2 et 50 nm sont appelés des *mésoporeux* ;
- les matériaux dont les pores ont un diamètre inférieur à 2 nm sont appelés des *microporeux*.

Les matériaux mésoporeux, qui ont servi au cours de cette thèse, ont la particularité de présenter un comportement hystérétique lors des cycles d'adsorption, permettant de distinguer différents processus d'évaporation. C'est cette spécificité que nous avons exploitée pour étudier la cavitation dans un volume contrôlé.

1.3.1 Mise en évidence des différents processus d'évaporation sur les isothermes d'adsorption

La figure 1.4 montre une isotherme d'adsorption, mesurée avec de l'azote à 77.4 K sur un échantillon de silice mésoporeuse, qui est lue comme suit :

- En dessous d'une pression de $0.6P_{\text{sat}}$, le fluide s'adsorbe à la surface des pores et forme un film qui va croître avec la pression. Cette région est parfaitement réversible.
- Les ronds pleins compris entre 0.7 et $0.8P_{\text{sat}}$ correspondent à la condensation de la vapeur en liquide à l'intérieur des pores.
- Les ronds pleins au-delà de $0.8P_{\text{sat}}$ et ceux vides jusqu'à $0.7P_{\text{sat}}$ constituent ce qu'on appelle le *plateau de saturation*, les pores sont remplis de liquide.
- Les ronds vides entre 0.7 et $0.6P_{\text{sat}}$ correspondent à l'évaporation du liquide contenu dans les pores.

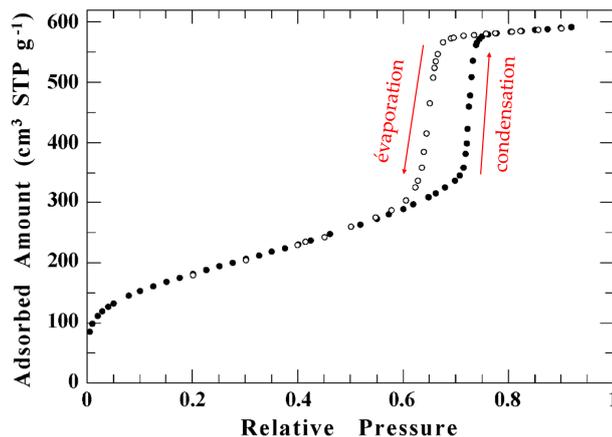


FIGURE 1.4 – Isotherme d'adsorption d'azote à 77.4 K dans du SBA-15. Les ronds pleins et vides sont mesurés respectivement lors de la condensation et de l'évaporation. Adaptée de [45].

Une telle isotherme est qualifiée de type IV(a) par l'IUPAC [95]. Les isothermes de type IV(a) présentent une hystérèse due à la *condensation capillaire* : la vapeur présente dans les pores condense à l'état liquide à une pression P_v inférieure à la pression de vapeur saturante P_{sat} . Avant la condensation, le film adsorbé à la surface des

pores est composé de plusieurs couches monoatomiques de molécules/atomes sur lesquelles s'appliquent des forces d'adsorption qui tendent à stabiliser le film et des forces de capillarité qui s'y opposent [87]. À partir d'une certaine épaisseur de film (et donc d'une certaine pression), ce dernier devient suffisamment *métastable* pour que des ponts liquides se forment et que les pores se remplissent [66]. Lorsque les pores sont saturés en liquide, diminuer la pression de vapeur entraîne la formation de ménisques à l'interface liquide-vapeur. L'évaporation pourra alors avoir lieu par récession des ménisques à l'intérieur des pores à l'*équilibre*. Les mécanismes de condensation et d'évaporation étant de nature différente, l'isotherme présente une hystérèse.

La forme de l'hystérèse ainsi que les seuils d'évaporation donnent des informations importantes sur le processus d'évaporation ayant lieu. L'IUPAC [95] définit trois types d'hystérèse différents présentés sur la figure 1.5. L'hystérèse de type H1 est caractéristique des matériaux mésoporeux ayant des pores uniformes ouverts à chaque extrémité, tels que les silices poreuses (Fig.1.4). Les branches de condensation et d'évaporation sont parallèles et leur inclinaison dépend de la distribution en diamètre des pores : si les pores ont un diamètre unique ces branches seront parfaitement verticales, au contraire plus la distribution en diamètre est large, plus les branches seront inclinées.

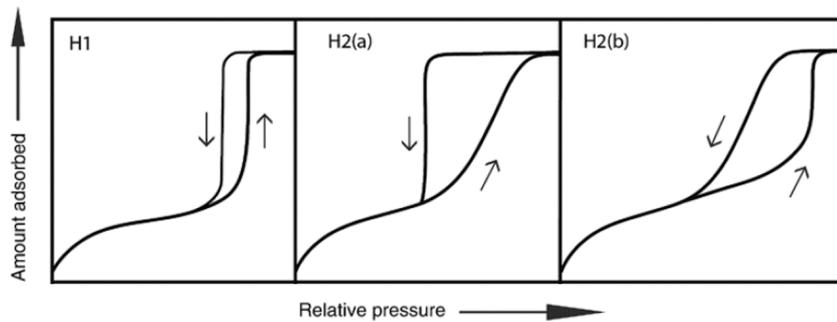


FIGURE 1.5 – Classification des hystérèses pour les isothermes de type IV(a). D'après [95].

En théorie [32], l'isotherme mesurée dans des pores uniformes, ouverts à seulement une extrémité, ne devrait pas présenter d'hystérèse. Cependant, si les pores ne sont pas uniformes, c'est-à-dire si les pores sont constitués d'une succession de cavités et de constriction comme schématisé sur la figure 1.6, il est également possible d'obtenir une hystérèse de type H1 : lors de la condensation, les constriction se remplissent en premier suite à la formation de ponts liquides, puis les cavités se remplissent à l'équilibre. À l'exception du tout début, la branche de condensation est donc liée aux diamètres des cavités. L'évaporation est quant à elle contrôlée par les constriction, qui bloquent le liquide métastable présent dans les cavités. Les constriction se vident à l'équilibre, déclenchant l'évaporation des cavités. La branche d'évaporation est liée aux diamètres des constriction. Si les distributions en diamètre des cavités/constriction ont des largeurs proches, les branches de condensation/évaporation seront parallèles, et on observera alors une hystérèse de type H1. Si les largeurs des distributions sont différentes, l'hystérèse ne sera plus symétrique et pourra ressembler à une hystérèse de type H2(b). Dans le cas où le diamètre des constriction est très étroit, il est même possible qu'une partie des pores se vide par cavitation et d'observer une "marche" de cavitation à la fin de la branche d'évaporation comme nous le verrons dans le chapitre 4.

Dans le cas où les cavités sont connectées les unes aux autres par des constriction particulièrement étroites qui isolent les cavités du réservoir de vapeur, on peut alors rencontrer un phénomène de *pore-blocking/percolation* qui



FIGURE 1.6 – Schéma d'un pore cylindrique composé de cavité et de constriction.

donnera une hystérèse de type H2(a) (voir Fig.1.5). Lors d'une évaporation par percolation, le vidage de l'ensemble des pores a lieu dès l'instant qu'un chemin de phase vapeur existe dans l'échantillon. La branche d'évaporation résultante sur l'isotherme d'adsorption est verticale et sa position dépend du diamètre des constriction.

Cependant, si les constriction sont très étroites, l'évaporation peut aussi avoir lieu par cavitation. Dans ce cas, le seuil d'évaporation n'est plus lié à la géométrie de l'échantillon et correspond au seuil de cavitation. On retrouve notamment ce type d'hystérèse sur les isothermes mesurées sur les verres poreux (Vycor [63]) et certaines silices poreuses (KIT-5 [68], SBA-16 [69, 70]).

Le choix de l'azote pour mesurer l'isotherme présentée sur la figure 1.4 n'est pas anodin. L'azote est le fluide le plus communément utilisé pour les mesures d'adsorption. C'est en effet un fluide simple, d'usage courant qui mouille parfaitement la plupart des surfaces. Selon la nature de la surface, son moment quadripolaire peut compliquer la nature de l'interaction fluide-substrat et fausser la détermination du diamètre des pores à partir de l'isotherme [95]. C'est pourquoi on lui préfère parfois l'argon, dont les molécules monoatomiques ont une symétrie sphérique. Nous avons utilisé majoritairement de l'azote au cours de cette thèse.

1.3.2 Cavitation dans les mésoporeux

La plupart des résultats concluant à l'évaporation par cavitation dans les mésopores reposent sur l'analyse d'isothermes présentant des hystérèses de type H2(a) [69, 70, 83, 84]. Cependant, un vidage brutal n'indique pas de manière non-ambiguë une évaporation par cavitation : il peut correspondre également au déblocage simultané des ménisques dans les constriction quand celles-ci sont de tailles identiques (cas des silices ordonnées) ou à un phénomène de *percolation* dans les systèmes de pores connectés et désordonnés. La plupart du temps [96], la discrimination se fait par la mesure du seuil d'évaporation : si ce dernier est proche des prédictions de la CNT (ou d'autres modèles [83, 84]), on considère qu'il s'agit de cavitation. Cette méthode peut être raffinée en mesurant des isothermes à plusieurs températures [68, 69, 70]. En effet, les seuils prédits pour la cavitation et pour la récession de ménisques ne dépendent pas de la température de la même manière. Il existe alors une température de transition T^* à laquelle le processus d'évaporation change. Cette température de transition dépend uniquement de la taille des constriction.

Par exemple, le KIT-5 est une silice mésoporeuse très ordonnée composée d'un réseau 3D de larges cavités reliées entre elles par des constriction dont le diamètre est facilement modifiable expérimentalement [68]. Ainsi, il est possible d'observer différents processus d'évaporation en fonction de la température et de la taille des constriction comme le montre la figure 1.7. Pour l'échantillon avec les constriction les plus étroites (●) l'évaporation a lieu par cavitation quelle que soit la température. Lorsque le diamètre des constriction augmente, les isothermes présentent une hystérèse de type H2(b) et on observe deux régimes d'évaporation sur la figure 1.7 : $T < T^*$ évaporation par

récession d'un ménisque dans les constriction et $T > T^*$ cavitation. Plus le diamètre des constriction est large, plus la température de transition est élevée comme attendu.

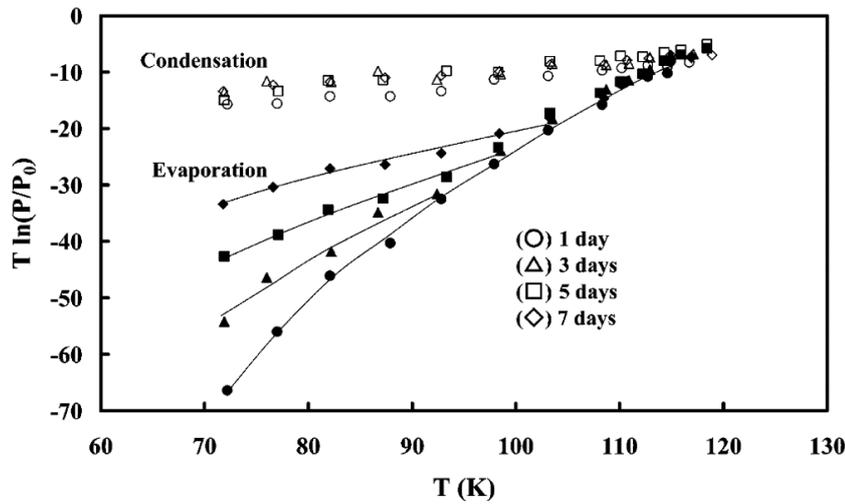


FIGURE 1.7 – Dépendance en température des seuils de condensation (symboles vides) et d'évaporation (symboles pleins) mesurés sur des échantillons de KIT-5 traité à 393 K pendant des périodes différentes. Plus le temps de traitement est long, plus les constriction sont larges. Les points ● correspondent à l'échantillon avec les constriction les plus étroites, pour lequel l'évaporation a lieu par cavitation dès 72 K. Le seuil mesuré à 77 K pour les plus petites constriction (●) est de $0.47P_{\text{sat}}$. D'après [68].

Une alternative à l'étude en température consiste à changer de fluide [83]. Si l'évaporation a lieu à l'équilibre par récession de ménisques dans les constriction, il est possible d'extraire la taille des constriction de la branche d'évaporation et ce indépendamment du choix du fluide. Ainsi, si le seuil mesuré sur une hystérèse de type H2(a) est proche des prédictions théoriques pour la cavitation et ne donne pas la même taille de constriction pour deux fluides différents, il est raisonnable de conclure qu'il s'agit de cavitation.

Jusqu'à présent, hormis les expériences sur le KIT-5, la cavitation a été mise en évidence presque exclusivement dans des silices ordonnées de type SBA16. Ces matériaux sont composés de cavités sphériques, dont le diamètre d est fixé entre 6.5 et 12 nm, reliées par des constriction de quelques nanomètres de diamètre. Pour déterminer l'énergie de barrière à franchir pour observer de la cavitation dans le volume d'une cavité ($V_{\text{exp}} = \pi d^3/6$) pendant ($\tau_{\text{exp}} =$) 1 s, on utilise l'équation 1.11 en prenant le préfacteur de l'équation 1.7 [69] pour de l'azote à 77.4 K. Pour une cavité de diamètre ~ 9 nm, l'énergie de barrière est de l'ordre de $36k_b T$ et donne à un seuil de cavitation de $\sim 0.37P_{\text{sat}}$. La figure 1.8 présente les isothermes mesurées avec de l'azote à 77.4 K sur des silices SBA-16 de diamètres inférieurs à 11 nm. Le seuil d'évaporation se situe autour de $0.48 \pm 0.01P_{\text{sat}}$, soit 29 % plus haut que le seuil prédit par la CNT. Les seuils de cavitation mesurés avec l'azote à 77.4 K se trouvent systématiquement au voisinage de cette valeur et ce pour d'autres matériaux que le SBA-16 : KIT-5 [68], MCM-48 [70] et FDU-1 [84]. On retrouve donc ici un écart entre l'expérience et les prédictions CNT de même ordre de grandeur que celui observé dans des volumes macroscopiques d'éthanol, d'heptane [22] et d'azote [7] loin de T_c .

Autour de 100 K, les seuils liquides mesurés dans un volume macroscopique d'azote par Baidakov et coll [7] et par Morishige et coll [68] dans des échantillons poreux de quelques nanomètres de diamètre sont cohérents entre eux et au voisinage de -4 MPa, correspondant à une pression de vapeur de $0.75P_{\text{sat}}$.

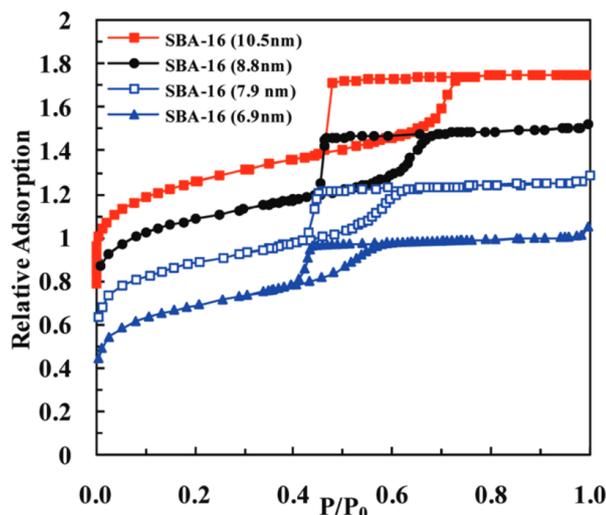


FIGURE 1.8 – Isothermes d’adsorption normalisée mesurée avec de l’azote à 77.4 K pour des silices SBA-16 de diamètre inférieur à 11 nm. Les isothermes ont été translattées artificiellement pour plus de clartés. D’après [83].

Compte tenu de la valeur du seuil mesuré à 77.4K dans les différents échantillons poreux, les bulles d’azote ont a priori un rayon de l’ordre du nanomètre, soit environ trois fois le diamètre moléculaire de la molécule^d. Il n’est donc pas étonnant de retrouver un seuil plus élevé que prédit par la CNT comme dans la section précédente.

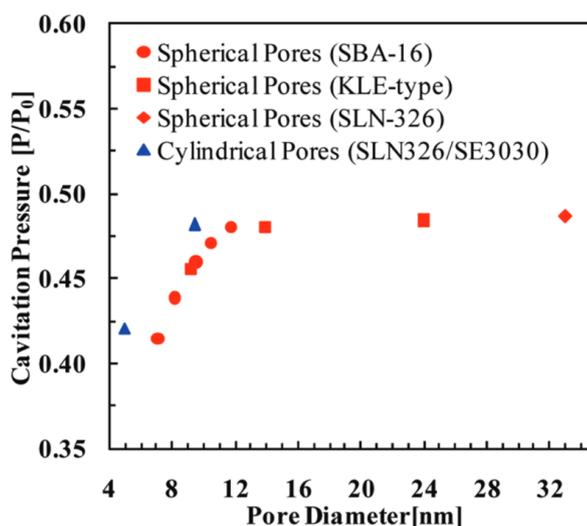


FIGURE 1.9 – Pressions relatives de cavitation en fonction du diamètre des pores pour différentes silices poreuses. D’après [83].

Les silices poreuses ont l’intérêt d’avoir une géométrie bien définie ce qui en fait des matériaux de choix pour étudier les processus de condensation et d’évaporation à l’échelle nanométrique. D’après la CNT, l’énergie de barrière et donc le seuil de cavitation dépendent faiblement du volume expérimental considéré (cf. eq 1.11). Effectivement, d’après la figure 1.9, quand le diamètre des pores diminue de 32 à 12 nm (soit un facteur 20 en volume), le seuil de cavitation varie peu. Cependant, pour des diamètres encore plus petits, le seuil de cavitation est notablement plus bas. Cela indique des effets de confinement : la taille de la cavité devenant comparable à la celle de la bulle, l’interaction fluide-parois augmente le coût énergétique pour former une bulle et devrait même

d. $\sigma_{N_2} = 3.65 \text{ \AA}$

totalemment empêcher sa formation lorsque le diamètre de la cavité est à peu près celui de la bulle.

En définitive, pour identifier clairement la cavitation dans les silices poreuses il est nécessaire de faire varier la température : à suffisamment haute température, la cavitation est toujours dominante, et le changement de régime est assez facile à identifier [68]. Cependant, plus la température est élevée et plus le rayon critique des bulles augmente, si bien que des effets de confinement peuvent apparaître. Pour l'instant, on ne sait que mesurer des seuils de nucléation dans les silices poreuses. Ces matériaux ne semblent donc pas être des systèmes idéaux pour l'étude de la cavitation homogène.

1.3.3 Vers une géométrie plus simple : les pores en encrier

Des études théoriques et expérimentales [84, 96] ont permis de montrer que pour un pore cylindrique en forme d'encrier, la taille du col joue sur le mécanisme d'évaporation. La figure 1.10 présente le schéma d'un tel pore avec un col large pour lequel l'évaporation a lieu par récession du ménisque dans le col (Fig.1.10a) : le col étant plus étroit que la cavité, le liquide contenu dans cette dernière est *métastable* et s'évaporera aussitôt que le col se vide. On ne distingue alors qu'un seul processus d'évaporation sur l'isotherme d'adsorption. Lorsque le col devient étroit, le liquide piégé dans la cavité se vide par cavitation (Fig.1.10b). Si le volume du col n'est pas négligeable devant celui de la cavité, on distinguera l'évaporation de la cavité puis du col sur l'isotherme d'adsorption : l'évaporation se fera en deux étapes.



FIGURE 1.10 – Illustration des mécanismes d'évaporation dans des pores cylindriques en forme d'encrier avec des cols larges (a) et étroits (b).

La taille critique du col r^* , en dessous de laquelle l'évaporation du pore se fera par cavitation, peut être estimée de manière élémentaire grâce à l'équation de Kelvin [97]. La pression de vapeur à l'interface liquide-vapeur d'un ménisque est reliée à son rayon de courbure - et donc au rayon du col r dans le cas d'un mouillage parfait - comme suit

$$\ln\left(\frac{P_v}{P_{\text{sat}}}\right) = -\frac{2\gamma}{\rho_l R T r} \quad (1.24)$$

R est la constante des gaz parfaits. En comparant le seuil prédit par l'équation de Kelvin au seuil de cavitation prédit par la CNT, on peut déterminer le rayon r^* tel que l'évaporation du col se fait à une pression plus basse que la cavitation. Pour l'azote à 77.4 K, on trouve expérimentalement que la cavitation a lieu autour de $0.48P_{\text{sat}}$, le rayon du col doit donc être plus petit que $r^* = 1.3$ nm pour observer de la cavitation. Expérimentalement [96]

et théoriquement en prenant en compte l'interaction fluide substrat [84], on trouve $r^* = 2$ nm. En jouant sur la taille du col, il est donc possible de changer le mécanisme d'évaporation du matériau, ce qui n'est pas facilement réalisable pour les silices poreuses.

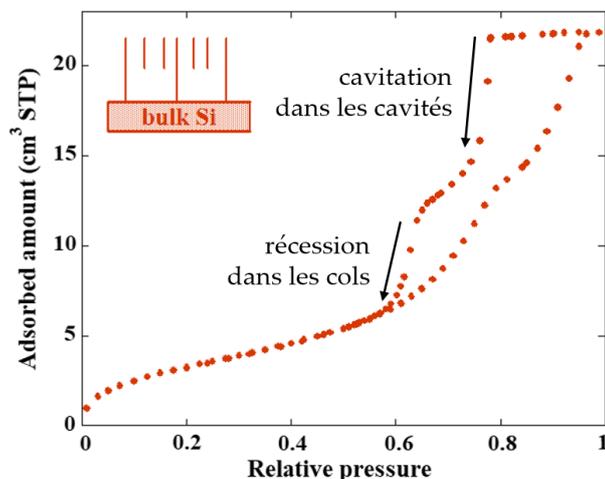
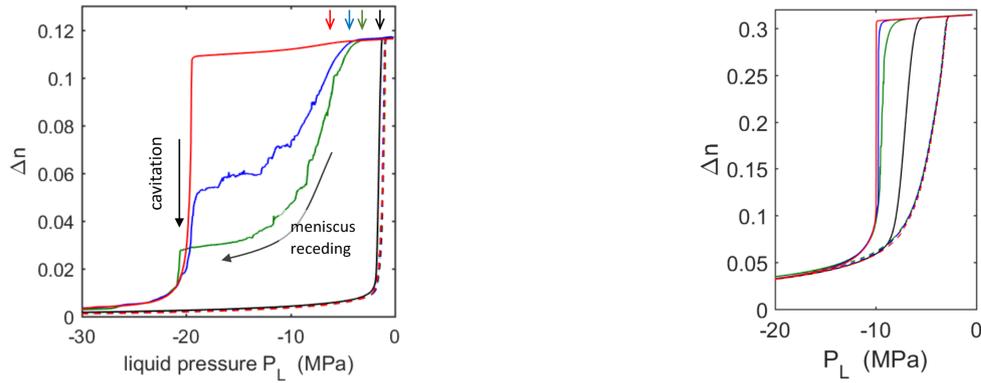


FIGURE 1.11 – Isotherme d'adsorption (azote, 77.4 K) mesurée sur un échantillon de silicium poreux avec des pores en forme d'encier. Adaptée de [48].

En 2011, Grosman et Ortega parviennent à fabriquer un matériau composé de pores indépendants en forme d'enciers avec du silicium et à distinguer séparément sur l'isotherme d'adsorption l'évaporation dans les cols et les cavités des pores [48]. Cette expérience a été interprétée comme étant la première observation directe de la cavitation dans les matériaux poreux. L'isotherme mesurée avec de l'azote sur un échantillon de silicium poreux avec des cavités de diamètres 26 ± 14 nm et des cols de diamètres 13 ± 6 nm est présentée sur la figure 1.11. Les cavités et les cols étant de même longueur (~ 20 μm), on distingue une évaporation en deux temps sur l'isotherme d'adsorption. La première évaporation a lieu à un seuil bien défini, $\sim 0.78P_{\text{sat}}$, qui correspond à l'évaporation des cavités. Un résultat similaire avait déjà été obtenu par Wallacher et coll. [102], qui avait mesuré un seuil d'évaporation de $\sim 0.6P_{\text{sat}}$ dans de l'azote à 77.2 K sur le même type d'échantillon. Ce seuil étant cependant assez éloigné de celui prédit par la CNT pour de la cavitation homogène ($\sim 0.4P_{\text{sat}}$), ils avaient interprété ce seuil comme étant dû au blocage de ménisques sur des petites constriction présentes dans les pores. Grosman et Ortega suggèrent quant à eux que l'évaporation a lieu par cavitation hétérogène, une hypothèse assez surprenante compte tenu du caractère parfaitement mouillant de l'azote sur la plupart des surfaces.

1.3.4 Comparaison silicium poreux - alumine poreuse

Les résultats obtenus par Wallacher et coll. [102] et Grosman et Ortega [48] ont remis en cause l'utilisation de la CNT pour prédire les seuils de cavitation dans les matériaux mésoporeux. Afin d'élucider ces résultats, Doebele et coll. [36] ont utilisé des échantillons de silicium poreux et d'alumine poreuse. L'alumine poreuse est un matériau avec une géométrie bien mieux définie que celle du silicium poreux, constitué de pores droits et indépendants, de diamètre suffisamment large (20 à 60 nm) pour que l'impact du confinement sur le seuil de cavitation soit négligeable. Ils ont mesuré des isothermes d'adsorption d'hexane à 18 °C en réduisant progressivement la taille de l'ouverture, c'est-à-dire la taille du col de l'encier.



(a) Alumine poreuse - diamètre moyen des pores 60 nm.

(b) Silicium poreux - diamètre moyen des pores 26 nm.

 FIGURE 1.12 – Isothermes optiques - épaisseur optique (μm) en fonction de la pression liquide - mesurées à l'hexane à 18 °C. Courbes noires : échantillons natifs ; courbes vertes \rightarrow bleues \rightarrow rouges : ouvertures réduites. D'après [36].

Les isothermes représentées sur la figure 1.12 montrent que, lors de la réduction des ouvertures, la branche d'évaporation se décale vers les basses pressions jusqu'à atteindre une limite à partir de laquelle tous les pores se vident à un seuil bien défini. Ce seuil est cohérent à $\sim 10\%$ près avec les prédictions de la CNT, $P_L^{\text{CNT}} \sim -23$ MPa, dans le cas de l'alumine poreuse (Fig. 1.12a). En revanche, le seuil est nettement plus élevé pour le silicium poreux, comme observé par Grosman et Ortega (Fig. 1.12b). Des expériences complémentaires [48] ont montré que le seuil d'évaporation dépend fortement des dimensions des cols et des cavités. Pour une géométrie de col fixe (diamètre $\langle d \rangle = 12$ nm et longueur $\ell = 20$ μm), on mesure un seuil d'évaporation allant de -12 MPa pour une cavité de dimension $\langle d \rangle = 26$ nm et $\ell = 4$ μm à -6 MPa pour $\langle d \rangle = 50$ nm et $\ell = 20$ μm [36]. Ce résultat, et le fait que l'hexane mouille parfaitement la plupart des surfaces, n'est pas cohérent avec une évaporation par cavitation, même hétérogène : il faudrait en effet supposer que les propriétés des surfaces internes des pores dépendent beaucoup de leurs longueurs.

Au delà de la simple mesure du seuil de cavitation, Doebele et coll. ont mesuré la dépendance du taux de nucléation en fonction de la pression. Pour un ensemble de pores indépendants ($\sim 10^{10}$ pores/ cm^2) cette mesure est simple et rapide : il suffit de tremper l'échantillon à une pression fixée et de suivre le vidage des pores en fonction du temps. Il n'est donc pas nécessaire d'effectuer plusieurs fois la trempe comme pour les expériences acoustiques [51], ce qui fait des systèmes poreux un outil puissant pour étudier la cavitation. Comme attendu pour un processus stochastique, le nombre de pores pleins décroît exponentiellement avec le temps et les taux de nucléation mesurés sont proches de ceux attendus. Pour la première fois, l'aspect stochastique et le caractère thermiquement activé de la cavitation sont démontrés dans les matériaux nanoporeux.

Bien que publiés en 2020, la plupart des résultats présentés ont été obtenus quelques mois avant que je ne démarre mon doctorat et sont majoritairement issus du travail de Doebele. J'ai contribué modestement à ces travaux en essayant de mesurer le taux de nucléation dans l'hexane à 18°C en fonction de la pression du liquide dans des échantillons de silicium poreux.

Dans le cas d'un processus activé, le seuil de cavitation dépend logarithmiquement de la durée de la trempe. Pour les échantillons de silicium, plutôt que de tremper le système à une pression P_L fixe et d'étudier la relaxation du nombre de pores pleins, nous imposons une rampe de pression $A = -dP_L/dt$. On peut montrer (voir Chapitre 4) que

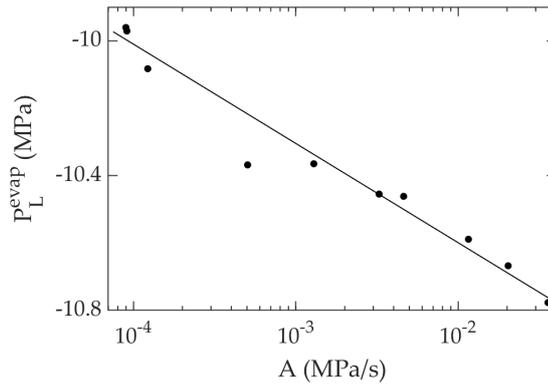


FIGURE 1.13 – Pressions d'évaporation mesurées dans l'hexane à 18°C sur un échantillon de silicium poreux (porosité 70% - longueur 20 μm) pour différentes rampes de pression. La ligne solide correspond à l'ajustement des points par une fonction affine.

cela revient à imposer une durée de trempe proportionnelle à A . On s'attend donc à ce que le seuil d'évaporation varie logarithmiquement avec A . C'est effectivement le cas comme le montre la figure 1.13, ce qui montre que l'évaporation est pilotée par un processus activé. On peut alors remonter à $\alpha = de_b/dP_L$ ($e_b = E_b/k_bT$ et la pente de $P_L^{\text{evap}} = f(\ln(A))$ est égale à $1/\alpha$). Cependant, la valeur de α que nous mesurons est 10 fois plus petite que celle prédite par la CNT et ne peut pas s'expliquer par un simple abaissement de la tension de surface. Une telle différence suggère que le silicium poreux ne se vide pas par cavitation homogène mais par un autre mécanisme d'évaporation activé.

Chapitre 2

Échantillons poreux

Pour étudier la cavitation, il est préférable que l'échantillon poreux soit formé de pores *indépendants*, pour éviter tout phénomène de vidage collectif.

Pendant longtemps, le silicium poreux a été considéré comme étant un tel système [30]. Cependant, des résultats récents obtenus aussi bien avec de l'azote [48] que de l'hexane [36] suggèrent que le mécanisme d'évaporation dans ces échantillons n'est pas de la cavitation homogène comme attendu.

L'alumine poreuse est un autre candidat de choix pour l'étude de la cavitation. Ayant une géométrie simple et des pores de dimension bien contrôlée, l'alumine poreuse était déjà un système modèle pour l'étude de la condensation capillaire [1]. Plus récemment, nous avons montré que l'hexane contenu à température ambiante dans ce système pouvait s'évaporer par cavitation à une pression cohérente avec les prédictions de la CNT [36].

Dans l'optique d'étudier la cavitation, mais également de comprendre le processus d'évaporation du silicium poreux, nous avons utilisé ces deux types d'échantillons. J'ai fabriqué les échantillons de silicium poreux à l'INSP et les échantillons d'alumine poreuse ont été fabriqués par Laurent Cagnon à l'Institut Néel de Grenoble.

Le principe de fabrication ainsi que les principales caractéristiques des échantillons sont décrits dans ce chapitre. La dernière section est consacrée à la formation des bouteilles d'encre que nous avons réalisée de la même manière pour les deux types d'échantillons.

2.1 Le silicium poreux

La découverte du silicium poreux est le fruit d'un accident expérimental qui a eu lieu dans les années 50. Le silicium est en effet le matériau le plus utilisé pour fabriquer des semi-conducteurs et c'est lors d'une étape d'électropolissage qu'Uhlir se rend compte qu'au lieu d'obtenir une surface lisse, des trous se propagent perpendiculairement à la surface [99]. Ce n'est cependant qu'à partir des années 70 que les premières applications du silicium poreux sont découvertes. Depuis, elles se sont multipliées et le silicium poreux est utilisé dans des domaines tels

que l'optique, l'électronique ou encore en biomédecine [89].

Le protocole que nous avons utilisé pour fabriquer les échantillons et que nous présentons dans la suite est utilisé depuis plus de 10 ans à l'INSP [46].

2.1.1 Méthode de fabrication

Le silicium poreux est préparé à partir de wafers de silicium fournis par *Siltronix*^a de diamètre 50.8 mm et d'épaisseur $275 \pm 25 \mu\text{m}$, dopés au bore (type p^+ avec une résistivité comprise entre 2.7 et 3.3 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$) et d'orientation (100) par attaque électrochimique dans une solution d'acide fluorhydrique. Les protocoles de fabrication des wafers ayant évolués depuis 2018, les échantillons que nous avons utilisés au cours de la thèse n'ont pas forcément les mêmes caractéristiques que ceux fabriqués par le passé. En effet, nous nous sommes rendu compte que les échantillons présentaient plus de défauts en surface (des petites tâches) suggérant une pollution des wafers. Nous avons donc essayé un autre fournisseur, *Neyco*, cependant le dopage des wafers n'étant pas uniforme, les échantillons formés ne l'étaient pas non plus et nous sommes repassés sur les wafers de *Siltronix*.

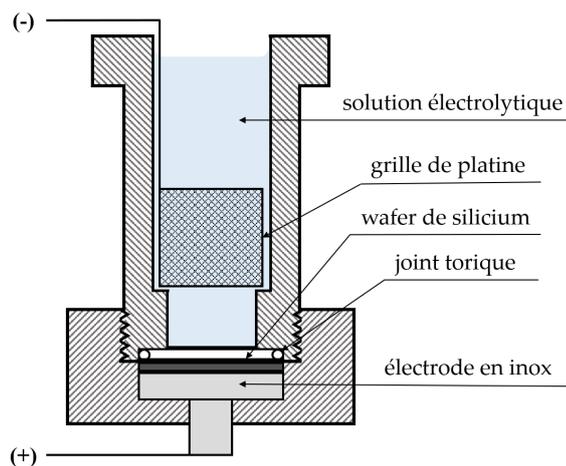


FIGURE 2.1 – Schéma de la cellule en téflon pour la préparation du silicium poreux.

2.1.1.a Nettoyage des wafers

Avant de procéder à l'attaque électrochimique, le wafer de silicium subit plusieurs étapes de nettoyage :

1. les impuretés organiques sont éliminées en effectuant un nettoyage par ultrasons du wafer dans une solution de trichloréthylène puis dans une solution d'acétone (5 min dans chaque solution).
2. Après avoir été rincé à l'éthanol, l'oxyde natif présent à la surface du wafer est éliminé en immergeant ce dernier dans une solution d'acide fluoridrique à 5% pendant une à deux minutes.
3. Enfin, le wafer est rincé avec de l'eau distillée puis séché sous jet d'azote.

L'ensemble de la verrerie utilisée est en téflon, un matériau que l'acide fluorhydrique ne mouille pas et n'attaque pas.

a. **SIL'TRONIX** Silicon Technologies, Archamps Technopole

2.1.1.b Cellule électrochimique

Une fois nettoyé, le wafer est placé dans une cellule en téflon présentée dans la figure 2.1. Le wafer est déposé sur une électrode en inox qui joue le rôle de l'anode et l'ensemble est serré sur un joint torique. Le serrage assure un bon contact électrique entre le wafer et l'électrode. La surface du wafer exposée à l'électrolyte est alors de 15.2 cm^2 .

La cathode est constituée d'une grille en platine qui assure l'uniformité de la répartition des lignes de champ et donc l'homogénéité de la couche poreuse. Un homogénéiseur (non présenté) permet d'évacuer l'hydrogène produit au cours de la réaction.

2.1.1.c Électrolyte, densité de courant et temps d'attaque

La cellule est remplie d'une solution d'acide fluorhydrique diluée (HF (40%) - éthanol - H_2O). L'anode et la cathode sont reliées à un générateur de courant qui permet d'imposer la densité de courant J traversant le wafer. Pendant toute la durée de l'attaque, on contrôle la tension qui est un indicateur de la qualité de formation de la couche poreuse. En jouant sur la concentration en HF de l'électrolyte et la densité de courant, il est possible d'obtenir des couches poreuses de porosités différentes.

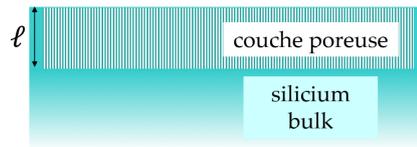


FIGURE 2.2 – Schéma d'un échantillon de silicium poreux.

La vitesse de croissance dépendant de la concentration de la solution ainsi que de la densité de courant, la longueur des pores dépend quant à elle du temps d'attaque. À la fin de l'attaque, l'électrolyte est remplacé par de l'éthanol pour rincer l'échantillon, et une fois sorti de la cellule ce dernier est séché sous jet d'azote. L'échantillon de silicium poreux ainsi obtenu est composé d'une couche poreuse d'épaisseur ℓ comprise entre 1 et $40 \mu\text{m}$ reposant sur un substrat de silicium massif comme décrit sur la figure 2.2. Les pores ne sont ouverts que d'un seul côté.

Le tableau 2.1 présente les caractéristiques des échantillons que nous avons fabriqués en fonction des conditions de formation.

J ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	HF :EtOH : H_2O (volume)	Porosité (%)	Diamètre (nm)	Vitesse de croissance ($\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$)
20	3 :1 :0	50	13 ± 6	1.1
50	1 :1 :0	70	26 ± 14	1.8
54.6	3 :4 :1	85	50 ± 28	1.8

TABLE 2.1 – Paramètres de fabrication et caractéristiques correspondantes des échantillons de silicium poreux. Les diamètres des pores sont issus de l'analyse des images obtenues par microscopie électronique en transmission (MET) en champ clair sur les différentes couches poreuses [46]. Une explication détaillée de la méthode d'analyse se trouve dans la section 2.1.2.

2.1.1.d Contrôle des échantillons

Contrôle de la porosité – Des travaux antérieurs à la thèse [46] ont permis de déterminer un critère simple pour contrôler la fabrication des échantillons. Il est possible de mesurer la porosité Φ et l'épaisseur ℓ de la couche poreuse en effectuant trois pesées avec une microbalance de précision $2 \mu\text{g}$: avant la fabrication de l'échantillon (m_1), une fois la couche poreuse formée (m_2) et après dissolution la couche poreuse avec de la soude concentrée (m_3). On déduit alors respectivement Φ et ℓ des équations 2.1 et 2.2.

$$\Phi = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \quad (2.1)$$

$$\ell = \frac{m_1 - m_3}{\rho_{\text{Si}} S} \quad (2.2)$$

ρ_{Si} est la densité du silicium ($2.321 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) et S la surface de la couche poreuse (15.2 cm^2).

Cette méthode détruit l'échantillon et n'est donc pas réalisée systématiquement. Elle a cependant été effectuée un grand nombre de fois et connaissant les valeurs moyennes de $\Delta m = m_1 - m_2$ pour chaque porosité et pour une couche poreuse de $20 \mu\text{m}$ d'épaisseur, nous pouvons contrôler rapidement avec seulement deux pesées la qualité des échantillons.

Les échantillons de silicium ayant tendance à s'oxyder avec le temps (les liaisons Si-H se transforment en Si-OH), ces mesures doivent être effectuées peu de temps après la fabrication. La durée d'oxydation est de l'ordre d'un mois, au delà la structure de l'échantillon est stable. L'oxydation a tendance à modifier légèrement le diamètre des pores, ce qu'on observe directement sur les isothermes qui sont décalées vers des pressions environ 0.8 % plus basses, correspondant à un décalage des diamètres de l'ordre de 3 % pour les échantillons de porosité 70%.

Tension lors de l'attaque – La densité de courant et la concentration de l'électrolyte fixent la quantité de silicium dissout lors de l'attaque. La valeur initiale de la tension U_{ini} et son évolution au cours de l'attaque sont des paramètres plus discriminants que les pesées pour la qualité de la couche poreuse. De manière générale, pendant les premières minutes de l'attaque la tension diminue de quelques dizaines de mV avant de remonter. La table 2.2 rassemble les valeurs initiales, la variation de la tension ainsi que la durée de décroissance et la vitesse de remontée, en fonction de la porosité de la couche pour les échantillons synthétisés à partir des anciens lots de wafers *Siltronix* (< 2018) et des nouveaux.

Wafers	Porosité (%)	U_{ini} (V)	ΔU_{dec} (V)	Δt_{dec} (min)	Vitesse de remontée (V/min)
Anciens	50	-0.75	-0.05	~ 20 - 30	10^{-3}
	70	-4.3	-0.1	~ 5	$4.4 \cdot 10^{-3}$
	85	-7	-0.1	~ 1	$2.5 \cdot 10^{-2}$
Nouveaux	70	-4.2 → -4.5	~ -0.05	~ 2	$8.8 \cdot 10^{-3}$
	85	-8.4 → -7	-0.02	< 1	$2.7 \cdot 10^{-2}$

TABLE 2.2 – Caractéristiques de la tension aux bornes du générateur de courant en fonction de la porosité et de la nature des wafers.

La valeur initiale de la tension est dépendante du lot de wafer pour les échantillons formés au cours de la thèse mais reste dans le même ordre de grandeur que ce qui avait été mesuré sur les anciens lots. Les variations de tension sont globalement de plus faible amplitude et plus rapides, et dépendent moins du lot. Il est possible que les paramètres des couches fabriquées au cours de la thèse soient un peu différents de ceux déterminés sur les couches fabriquées avant 2018. Nous pouvons cependant contrôler l'ordre de grandeur de la tension, son sens de variation et surtout l'aspect final de l'échantillon pour juger de la qualité de ce dernier.

2.1.2 Morphologie du silicium poreux à partir des vues de microscopie

2.1.2.a Préparation des échantillons pour les observations MET et MEB

Les pores étant formés parallèlement à la surface du wafer, leur forme et leur distribution en taille peuvent être déterminées à partir de vues MET. Pour cela, les échantillons doivent être préparés de telle sorte à ce que la couche poreuse ne mesure que quelques centaines de nanomètre d'épaisseur. Elle doit donc être détachée de son substrat : une fois les pores formés, la densité de courant est fortement augmentée pendant quelques secondes ce qui permet de dissoudre le silicium entre le bas des pores et le substrat sans a priori changer les dimensions des pores. En effet, la durée de l'étape de dissolution étant très courte, elle ne devrait pas modifier la distribution en taille des pores [30]. La membrane^b de silicium poreux ainsi formée est ensuite affinée grossièrement de manière mécanique puis finement en utilisant une sonde ionique focalisée (*Focused ion beam*) pour former un cratère autour duquel les vues sont prises. On obtient alors une image telle que celle présentée dans la figure 2.3a.

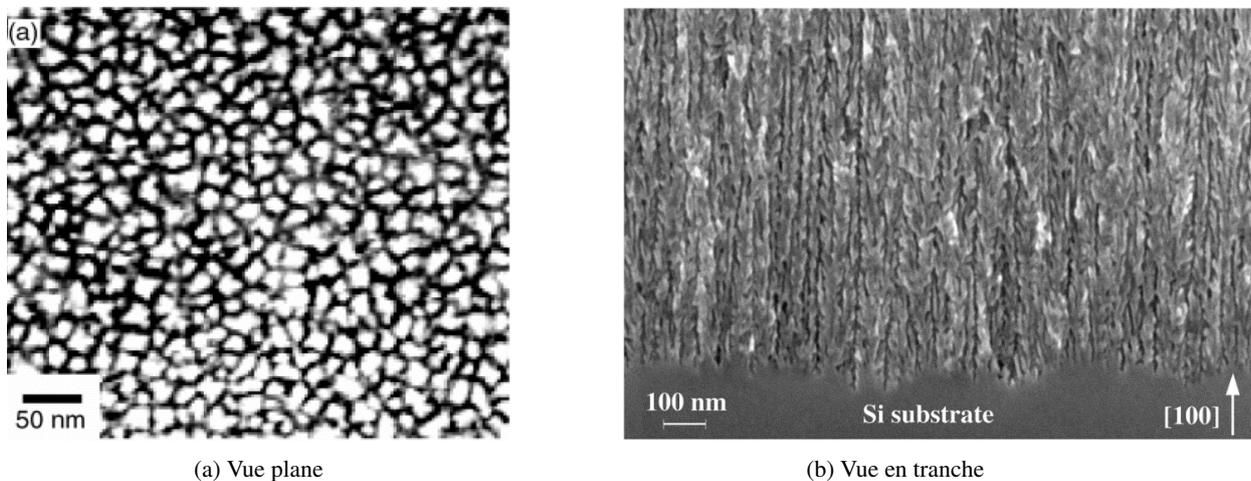


FIGURE 2.3 – (a) Vue plane d'une membrane de silicium poreux de porosité 50% et d'épaisseur $20\ \mu\text{m}$ réalisée en MET, d'après [29]. (b) Vue en tranche d'une couche supportée de porosité 50% et d'épaisseur $100\ \mu\text{m}$ réalisée en MEB, d'après [47].

Les vues en tranche sont obtenues sur des couches supportées (*i.e* la couche poreuse est toujours attachée au substrat de silicium) qui sont clivées de manière à exposer les pores sur leur longueur. Des vues des échantillons sont ensuite réalisées en microscopie à balayage (MEB) comme présenté sur la figure 2.3b.

b. Dans la suite, le terme membrane réfèrera systématiquement à une couche poreuse détachée de son substrat.

2.1.2.b Analyse des vues MET

On remarque à première vue sur la figure 2.3a que les pores ont une sections polygonales avec des parois qui semblent d'épaisseur constante égale à ~ 5 nm. Il n'est cependant pas possible d'exploiter les vues en tranches (voir 2.3b) pour valider cette hypothèse. En effet, on ne peut pas savoir si la structure observée dépend du clivage de l'échantillon ou si elle est préexistante. Il n'est pas non plus possible d'en tirer des informations sur la présence de constriction ou de connexions entre pores.

Pour analyser les vues planes et en tirer la distribution en taille des pores, un traitement est nécessaire. Les vues sont dans un premier temps transformé en image binaire (Fig.2.4b) en prenant un seuil tel que les parois des pores aient toutes la même épaisseur et donnent la même porosité que celle mesurée sur la vue non traitée (Fig.2.3a). Le fait que les vues planes des figures 2.3a et 2.4a donnent les même porosités que celles mesurées par pesée confirme selon Grosman et Ortega [46] que les parois des pores sont d'épaisseur constante.

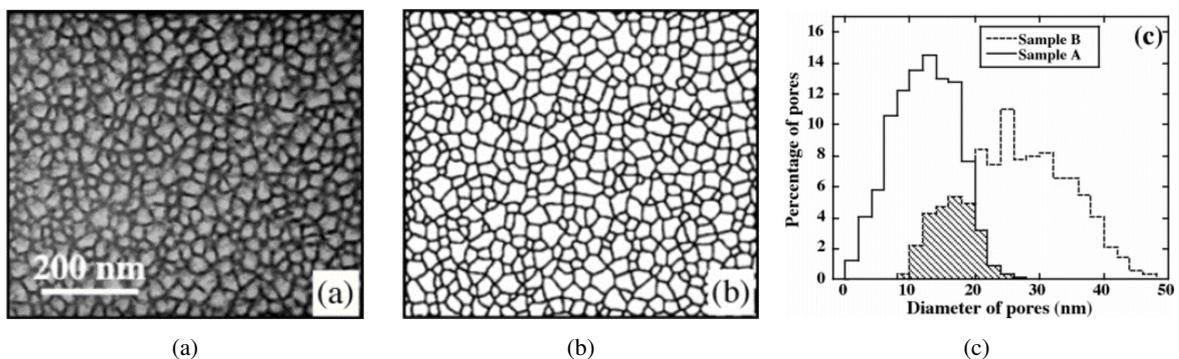


FIGURE 2.4 – (a) Vue plane MET d'un échantillon de porosité 70%. (b) Image binaire. (c) Distribution en diamètre des pores pour des échantillons de porosité 50% (*Sample A*) et 70% (*Sample B*). D'après [46].

Il est ensuite possible de mesurer la section transverse et le périmètre des pores avec un logiciel de traitement d'image [29]. Les dimensions des pores alors extraites correspondent aux diamètres des pores cylindriques ayant les mêmes sections. Des résultats similaires sont obtenus à partir du périmètre et suggèrent que les pores ont une forme plutôt régulière. La figure 2.4c montre les distributions en taille des pores pour deux échantillons de porosité 50 et 70% obtenues avec cette méthode. Les distributions en taille des pores pour les deux porosités sont larges et dépendent des conditions de préparation (plus simplement de la porosité). Les diamètres moyens indiqués dans la table 2.1 ont été déterminés avec ce type d'analyse [29, 46]. Il est important de préciser que cette large distribution en taille des pores aura un impact très faible lors de l'étude de la cavitation.

La qualité des vues obtenues en MET et en MEB ayant grandement augmentée ces dernières années, nous avons synthétisé au cours de la thèse des membranes et des couches supportées de porosité 70% et d'épaisseur $20 \mu\text{m}$ avec l'espoir d'en savoir plus sur la structure des échantillons. Les vues que nous avons obtenues sont présentées sur la figure 2.5. Qualitativement la vue plane ressemble à celle mesurée en 2008 par Grosman et Ortega (Fig.2.4a) et a sans doute une distribution en taille semblable^c.

La vue en tranche (Fig.2.5b) ressemble beaucoup à celle de la figure 2.3b. Cependant, Étienne Rolley a réalisé

c. À première vue, les diamètres des pores sont cohérents avec ceux mesurés par Grosman et Ortega [46], nous n'avons donc pas jugé utile de déterminer la distribution en taille des pores une nouvelle fois

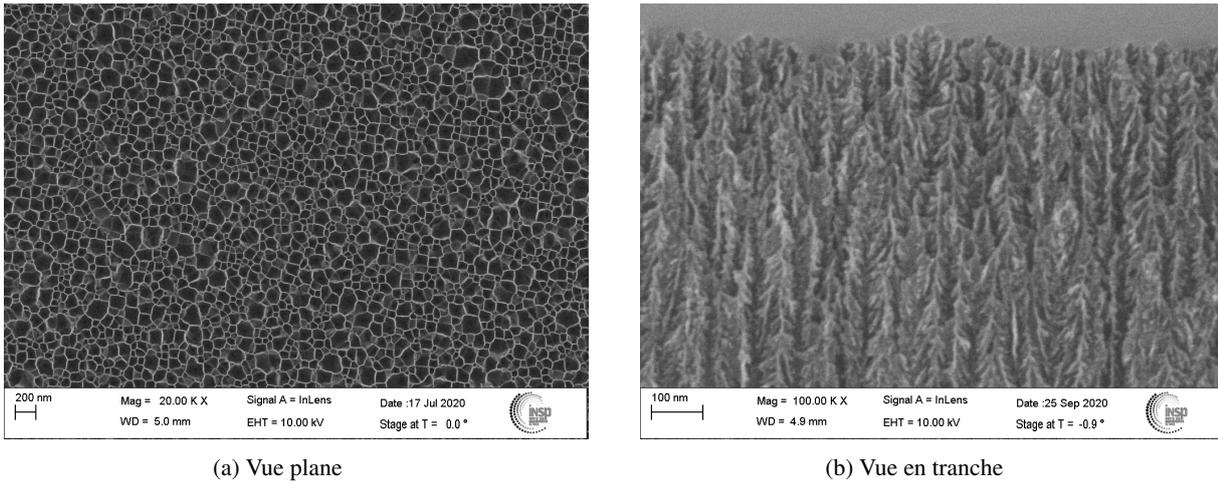


FIGURE 2.5 – Vues d’une membrane de silicium poreux de porosité 70% : (a) en MET, (b) en microscopie à balayage (MEB). Réalisées par Dominique Demaille.

des vues MEB de la tranche d’un échantillon de porosité 85% présentées sur la figure 2.6 et obtient des résultats quelque peu différents : si la vue du fond des pores (Fig.2.6a) ressemble à celle de la figure 2.3b, celle au niveau de leur ouverture (Fig.2.6b) montre des contours de pores plus nets. Les vues en tranche semblent dépendre de la manière dont l’échantillon a été clivé et ne peuvent donc pas être exploitées.

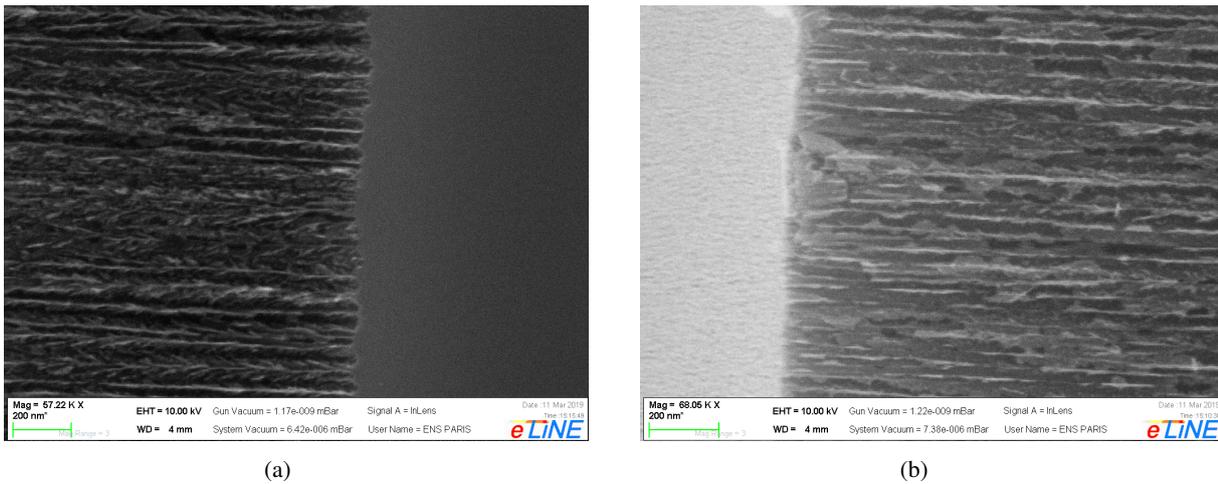


FIGURE 2.6 – Vues en tranche d’un échantillon de silicium poreux de porosité 85% et d’épaisseur 20 μm réalisées au MEB en 2019 au LPENS : (a) fond des pores, (b) ouverture des pores.

2.1.3 Distribution en taille des pores à partir des isothermes

Comme nous l’avons vu dans le chapitre précédent, l’allure des isothermes, et plus particulièrement la forme de l’hystérèse, dépend de la structure des pores. Lorsque les pores sont droits, la condensation a lieu de manière *métastable* par formation de ponts liquides et l’évaporation se fait à l’*équilibre*. Les branches du cycle d’hystérésis sont donc parallèles et peuvent être simplement décrite par l’équation de Kelvin (cf. eq.1.24) : les diamètres issus des deux branches sont censés être identiques.

En présence de constriction, les pores ressemblent au schéma en encart de la figure 2.7a, et les processus de condensation sont quelque peu différents : lors de la condensation, le liquide condense en premier dans les constric-

tions par formation de ponts liquides, puis les cavités se remplissent à l'*équilibre* par déplacement d'un ménisque hémisphérique. L'évaporation est contrôlée par les constriction, dans lesquelles le ménisque recule à l'équilibre : les cavités métastables s'évaporent dès qu'elles ont un accès au réservoir de vapeur. Dans cette représentation simple, la condensation dans les cavités et l'évaporation dans les constriction ont lieu à l'équilibre, les pressions des branches de condensation et d'évaporation de l'hystérèse sont donc liées respectivement aux distributions de diamètres des cavités et des constriction.

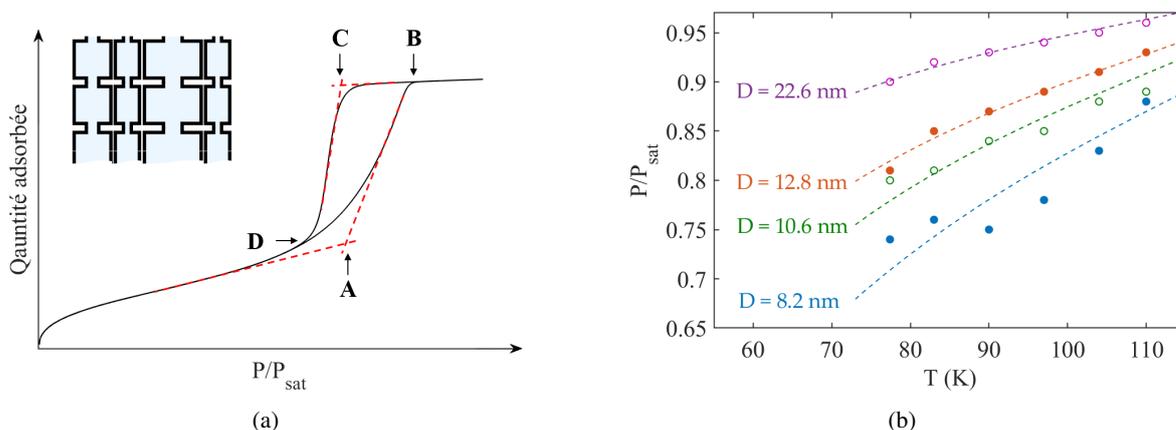


FIGURE 2.7 – (a) Isotherme d'adsorption d'un échantillon de silicium poreux. Les points **A** et **B** désignent le début et la fin de la condensation respectivement. Les points **C** et **D** le début et la fin de l'évaporation. Le schéma en encart représente une assemblée de pores composés de constriction et de cavités de tailles variées. (b) Pressions définies aux points **A** (\circ : plus petites cavités), **B** (\circ : plus grandes cavités), **C** (\bullet : plus grandes constriction) et **D** (\bullet : plus petites constriction) en fonction de la température pour un échantillon de silicium poreux (porosité 70% et épaisseur 20 μm). Les lignes en pointillées représentent les pressions prédites par le modèle de Saam & Cole en fonction de la température pour différents diamètres de pores.

On peut alors définir quatre points qui correspondent au début et à la fin des deux branches de l'hystérèse comme décrit sur la figure 2.7a, et dont les pressions donnent les valeurs extrêmes des diamètres des cavités et des constriction. L'analyse des branches de condensation et d'évaporation avec l'équation de Kelvin est assez rudimentaire et ne tient pas compte notamment de la présence d'un film à la surface des pores. Nous présentons dans la suite deux méthodes pour extraire le diamètre des cavités et des constriction des branches de l'hystérèse : la méthode de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) utilisée dans les travaux de Grosman et coll. [29, 46] et le modèle de Saam & Cole [33] que nous avons utilisé au cours de la thèse.

2.1.3.a Modèles utilisés pour analyser les isothermes

Barrett-Joyner-Halenda – L'hypothèse de base de la méthode BJH est la suivante : l'évaporation ou la condensation dans un pore de rayon R_{pore} est contrôlée par le déplacement d'un ménisque qui se raccorde sur un film à l'équilibre d'épaisseur t comme schématisé sur la figure 2.8. La pression de la vapeur P_v en équilibre avec le ménisque est alors reliée au rayon du pore R_{pore} et à l'épaisseur du film t par l'équation de Kelvin modifiée :

$$\ln\left(\frac{P_v}{P_{\text{sat}}}\right) = \frac{2\gamma}{\rho_L RT(R_{\text{pore}} - t)} \quad (2.3)$$

L'épaisseur d'équilibre du film t est déterminée en utilisant un potentiel d'interaction fluide-substrat empirique,

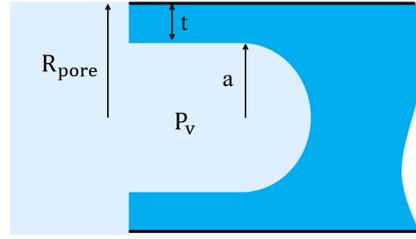


FIGURE 2.8 – Schéma d'un pore cylindrique de rayon R_{pore} sur les parois duquel un film d'épaisseur t est adsorbé et en équilibre avec la vapeur de pression P_v . $a \equiv R_{\text{pore}} - t$ est un rayon définissant l'épaisseur du film.

ajusté sur l'épaisseur des films adsorbés sur des surfaces planes non-poreuse ou macroporeuse [87]. En effet, l'épaisseur du film dans des mésopores suffisamment larges est supposée être la même que celle sur une surface plane (non poreuse/macroporeuse) et peut être déterminée en utilisant différentes approches : Langmuir, Brunauer-Emmett-Teller (BET), Frenkel-Halsey-Hill (FHH), ... [60]. Nous présentons ici la théorie BET [21] qui a été utilisée par Coasne et coll.[29] pour déterminer la distribution en taille des pores du silicium poreux.

L'isotherme mesurée sur une surface plane non poreuse^d permet de mesurer le nombre de molécules adsorbées dans une couche monoatomique n_m^{ads} , *i.e.* la capacité d'adsorption de la surface, en utilisant l'équation BET [87] :

$$\frac{P_v/P_{\text{sat}}}{n^{\text{ads}}(1 - P_v/P_{\text{sat}})} = \frac{1}{n_m^{\text{ads}}C} + \frac{C-1}{n_m^{\text{ads}}C} P_v/P_{\text{sat}} \quad (2.4)$$

n^{ads} représente la quantité adsorbée et C est un paramètre exponentiellement relié à l'énergie d'adsorption de la monocouche. C est en général compris entre 50 et 150 pour des isothermes de type IV (comme celles mesurées sur le silicium poreux), en présence de sites d'adsorption très énergétiques ou de microporosité, ce paramètre est généralement plus élevé [91]. On cherche en général à mesurer n_m^{ads} sur des surfaces planes non poreuses ayant des paramètres C proches de ceux de la surface poreuse qu'on cherche à étudier. Pour des valeurs de C faibles (< 50), la mesure de n_m^{ads} peut être difficile, cette difficulté constitue la principale faiblesse cette méthode.

En représentant $n^{\text{ads}}/n_m^{\text{ads}}$ en fonction de la pression relative, on remonte alors à l'épaisseur du film t qui peut être modélisée comme suit selon Halsey [60] :

$$t = a \left[\frac{1}{\ln(P_{\text{sat}}/P_v)} \right]^{1/b} \quad (2.5)$$

Un ajustement donne le préfacteur a et l'exposant b : l'adsorption d'azote à 77 K sur une surface oxydée donne $a = 6.0533 \text{ \AA}$ et $b = 3.0$ [60]. Le modèle d'Halsey considère que l'épaisseur du film dépend essentiellement de la pression d'équilibre et très peu de la nature du matériau. C'est pourquoi les valeurs de a et b sont supposées ne dépendre que de la nature du fluide adsorbé et de la température. L'épaisseur du film t est alors connue pour chaque pression.

Enfin, l'isotherme mesurée sur le matériau poreux est transformée pour représenter la quantité adsorbée n^{ads} en

d. De type II selon la classification IUPAC [95].

fonction de l'épaisseur du film (adsorbé sur une surface plane non poreuse) t . Cette représentation est appelée t -plot et dans le cas des isothermes mesurée sur le silicium poreux, la zone réversible d'adsorption ($0.1P_{\text{sat}} < P_v < 0.5P_{\text{sat}}$ sur la figure 2.9a) correspond à une portion linéaire dont la pente permet de déterminer la surface spécifique du film S_{BET}^e .

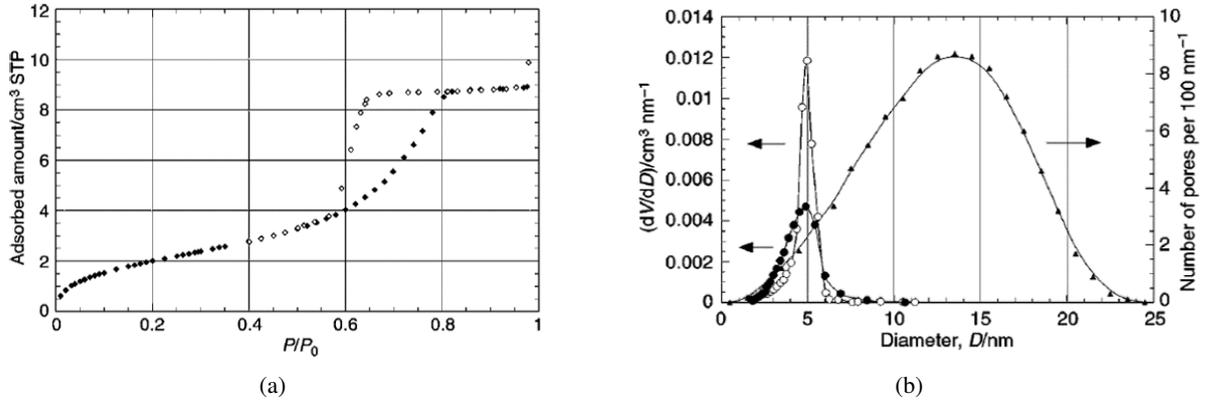


FIGURE 2.9 – (a) Isothermes d'adsorption d'azote à 77.4 K pour un échantillon de silicium poreux (porosité 51% et épaisseur 21 μm). (b) Distribution en taille des pores d'une membranes de silicium poreux (porosité $\sim 50\%$ - épaisseur $\sim 20 \mu\text{m}$). Les triangles sont issus de l'analyse des vues planes MET et les ronds pleins et vides de l'analyse respective des branches de condensation et d'évaporation de l'isotherme d'adsorption mesurée à l'azote à 77.4 K. D'après [29].

À partir de l'isotherme et connaissant S_{BET} , on peut déterminer le volume spécifique de fluide V_p qui serait contenu dans des pores de rayon compris entre r et $r + dr^f$:

$$V_p = \left(\frac{\bar{r}}{\bar{r}_K} \right)^2 \left[\Delta V_{\text{liq}} - \Delta t S_{\text{BET}} \right] \quad (2.6)$$

où \bar{r}_K et \bar{r} sont des valeurs moyennes issues de l'équation 2.3 : connaissant $t = f(P_v/P_{\text{sat}})$, $r_K = r - t$ et r sont calculés à $(P_v/P_{\text{sat}})_i$ et $(P_v/P_{\text{sat}})_{i+1}$, puis l'on prend la valeur moyenne de ces deux calculs (on en déduit aussi dr). ΔV_{liq} et Δt sont respectivement le volume spécifique de liquide condensé ou évaporé mesuré sur l'isotherme et la variation d'épaisseur du film entre $(P_v/P_{\text{sat}})_i$ et $(P_v/P_{\text{sat}})_{i+1}$. La quantité dV_p/dr (ou dV_p/dD si on prend le diamètre des pores D) en fonction de r (D) donne alors la distribution en taille des pores comme sur la figure 2.9b (ronds vides et pleins).

Saam & Cole – Le modèle de Saam & Cole est entièrement théorique et plus lourd mathématiquement que la méthode BJH. L'énergie Ω nécessaire pour créer un film liquide d'épaisseur t défini par un rayon a dans un pore cylindrique de rayon R_{pore} ($t = R_{\text{pore}} - a$, voir Fig.2.8) est calculée dans l'hypothèse où l'énergie d'interaction fluide-substrat $U(a)$ est de type Van der Waals non retardé [33] :

$$U(a) = \frac{3\pi\alpha_{f/s}}{2R_{\text{pore}}^3} f(a/R_{\text{pore}}) \quad (2.7)$$

e. Le rapport de la surface interne des pores sur la quantité adsorbée dans le film.

f. On effectue en réalité des pas de pression et on calcule à chaque pas r et t .

où $f(a/R_{\text{pore}}) = 1/2F\left[3/2, 5/2; (a/R_{\text{pore}})^2\right]$, F étant une fonction hypergéométrique et $\alpha_{f/s}$ est le potentiel d'interaction entre le fluide et le substrat [33]. Les valeurs de ce potentiel pour certains systèmes fluide/substrat peuvent être trouvée dans l'article de Cheng [27].

L'énergie libre du film ^g peut s'exprimer en fonction de $y = a/R_{\text{pore}}$ comme suit [16] :

$$\Omega(y) = \int_0^y \gamma \left(-2 \frac{R_{\text{pore}}}{R_e} + \frac{R_*^2}{R_{\text{pore}}^2} f(x) \right) x dx + 2\pi\gamma r y \quad (2.8)$$

$R_e = -2\gamma_\infty / (\Delta\rho k_B T \ln(f_v/f_{\text{sat}}))$ est le rayon du ménisque se formant dans le pore à l'équilibre lorsque $U = 0$, et $\Delta\rho = \rho_L - \rho_V$ est la différence de densité entre le liquide et la vapeur. $R_* = \sqrt{3\pi\alpha_{f/s}\Delta\rho/\gamma_\infty}$ est une longueur qui représente le rapport entre l'attraction du substrat et les forces capillaires.

Le rayon a_{eq} est alors déterminé en minimisant l'énergie libre $\Omega(y)$ et revient à résoudre :

$$\frac{R_{\text{pore}}^2}{R_*^2} y_{\text{eq}} = f(y_{\text{eq}}) y_{\text{eq}}^2 - 2 \int_0^{y_{\text{eq}}} f(x) x dx \quad (2.9)$$

En considérant que le film est à l'équilibre chimique et mécanique, on peut déterminer la fugacité associée à la présence de ce film [33] :

$$\frac{f_v}{f_{\text{sat}}} = \exp\left(-\frac{1}{k_B T} \left(U(a_{\text{eq}}) + 2 \frac{\gamma_\infty}{\Delta\rho a_{\text{eq}}} \right)\right) \quad (2.10)$$

L'ensemble des calculs menant aux équations 2.8, 2.9 et 2.10 sont détaillés dans l'annexe A.

Le potentiel d'interaction $\alpha_{\text{N}_2/\text{PoSi}}$ de l'azote sur le silicium poreux n'est pas tabulé, cependant celui sur le quartz l'est. Les parois du silicium poreux ayant une structure proche de celle du quartz, on considère que

$$\alpha_{\text{N}_2/\text{PoSi}} \simeq \alpha_{\text{N}_2/\text{SiO}_2} = 4400 \text{ K} \cdot \text{\AA}^3.$$

On remarque que l'équation 2.10 ne donne pas directement la pression de vapeur en contact avec les pores mais sa fugacité. En effet, l'équation 2.3 suppose que la vapeur se comporte comme un gaz parfait et que le liquide est incompressible, une hypothèse parfaitement raisonnable pour l'azote à 77.4 K qui a été prise par Grosman et coll. lors de l'analyse des isothermes. Cependant au cours de la thèse, nous avons mesuré des isothermes bien au delà de 77.4 K et nous avons pris en compte la compressibilité du liquide et la fugacité de la vapeur dans l'expression des potentiels chimiques.

g. Exprimée ici en unité de longueur du cylindre.

2.1.3.b Résultats des différentes analyses sur le silicium poreux

Résultats BJH sur les échantillons de Grosman et coll. – Comme le montre la figure 2.9b, les distributions en taille issues des branches de condensation (●) et d'évaporation (○) de l'isotherme mesurée sur une membrane de silicium poreux de porosité 50% et d'épaisseur 20 μm sont très différentes celle déterminée à partir des vues MET (▲). En effet, les distributions issues des isothermes sont beaucoup plus étroites et donnent un diamètre moyen plus petit d'environ 8 nm par rapport à celui obtenu par microscopie. Les surfaces spécifiques issues de l'analyse BET sont également plus petites (d'un facteur ~ 2) que celles déduites des vues MET, aussi bien pour des échantillons de porosité 50 que 70% [46].

On remarque que les distributions issues des branches de condensation et d'évaporation se superposent sur la figure 2.9b, ce qui est un argument fort pour valider l'analyse BET. Cependant, il faut noter que cette superposition est liée à l'hypothèse de Coasne et coll. que les pores sont droits. Dans ce cas, le ménisque lors de la condensation est cylindrique et le facteur 2 dans l'équation de Kelvin (eq.2.3), correspondant au déplacement d'un ménisque hémisphérique, doit être remplacé par un facteur 1. Si au contraire les pores ne sont pas droits, *i.e.* si des constriction sont présentes, les ménisques à la condensation et l'évaporation sont toujours hémisphériques.

De manière générale, les distributions issues de la méthode BJH pour des pores de diamètres inférieurs à 10 nm ont tendance à donner des distributions de même largeur mais de tailles de pores plus petites que celles qui serait obtenues par d'autres méthodes telles que la NLDFT (*Non Linear Density Function Theory*). En effet, la méthode BJH ne tient pas compte des effets de courbures importants dans les pores étroits [60]. Cependant, ces écarts sont de l'ordre de quelques nanomètres sur le diamètre et ne peuvent expliquer ni l'écart sur le diamètre moyen, ni la différence de largeur par rapport à la distribution issue de l'analyse des vues MET. Ce résultat est très surprenant, le modèle BJH étant censé donner des résultats corrects pour des pores aussi larges que ceux du silicium.

Diamètres issus de l'analyse Saam & Cole – Les isothermes mesurées sur les échantillons de silicium poreux synthétisés au cours de la thèse sont identiques à celles présentées dans les différents papiers de Grosman et coll. et ce quelle que soit la porosité de l'échantillon. Nous n'avons donc pas cherché à extraire à nouveau la distribution en taille des pores avec la méthode BJH mais nous avons vérifié que les diamètres issus des isothermes avec le modèle de Saam & Cole sont comparables avec ceux indiqués dans leurs précédents papiers.

Nous supposons ici que les pores ne sont pas droits et ressemble au schéma de la figure 1.6 (remis en encart de la figure 2.7a). Les branches de condensation et d'évaporation des isothermes donnent alors respectivement les diamètres des cavités et des constriction comme expliqué précédemment.

Pour un même échantillon sur lequel des isothermes ont été mesurées à plusieurs températures, on mesure les pressions au début et à la fin des branches de condensation et d'évaporation, correspondant aux points **A**, **B**, **C** et **D** décrit sur la figure 2.7a. Ces pressions sont ensuite représentées en fonction de la température et ajustées avec les pressions d'évaporation prédites par le modèle de Saam & Cole pour un cylindre dont le rayon est notre paramètre d'ajustement. La figure 2.7b montre les ajustements réalisés pour un échantillon de silicium poreux de porosité 70% et d'épaisseur 20 μm .

L'erreur principale de cette méthode vient de l'évaluation des pressions aux points **A**, **B**, **C** et **D** qui est au plus de $0.02P_{\text{sat}}$ et représente une erreur de 1 ou 2 nm sur le rayon. Compte tenu du fait que les pores ne sont pas

cylindriques, l'accord est satisfaisant. En particulier, la dépendance en température est tout à fait compatible avec le modèle de Saam & Cole. Les diamètres issus de cette analyse sont présentés dans la table 2.3.

Porosité (%)	$\varnothing_{\text{moy.}}^{\text{cond.}}$ (nm)	$\varnothing_{\text{moy.}}^{\text{evap.}}$ (nm)
50	8.2 ± 2	6 ± 0.6
70	16.6 ± 6	10.5 ± 2.3
85	39.4 ± 19	17.8 ± 4.6

TABLE 2.3 – Diamètres moyens issus des branches de condensation et d'évaporation des isothermes mesurées à l'azote pour des échantillons de silicium poreux de porosité variable et d'épaisseur 20 μm . Seuls les diamètres indiqués pour l'échantillon de porosité 85% ont été déterminés sur une unique isotherme à l'azote à 77.4 K.

Pour l'échantillon de porosité 50%, le diamètre moyen issu de la branche d'évaporation avec la méthode BJH (voir Fig.2.9b) est de 5 ± 0.5 nm, tandis que la méthode Saam&Cole donne un diamètre moyen de 6 ± 0.6 nm. Ces valeurs sont très proches et leur différence s'explique principalement par la méthode choisie pour définir l'épaisseur d'équilibre du film. Dans l'hypothèse où des constriction sont présentes, le ménisque de l'interface liquide-vapeur lors de la condensation est hémisphérique, c'est pourquoi les diamètres issus de la branche de condensation sont plus élevés que ceux déduits par Coasne et coll., qui se trompent éventuellement d'un facteur 2. Pour conclure, remarquons que les diamètres des pores obtenus par imagerie sont cohérents avec les diamètre des cavités obtenus par l'analyse Saam & Cole, à condition d'admettre l'existence de constriction.

2.1.4 Existence de connections et de constriction dans le silicium poreux

L'image qui prévaut au début des années 2000 est que le silicium est formé de pores droits indépendants. Mais d'une part, une telle structure est incompatible avec une isotherme de type H2 [95], et d'autre part nous venons de voir que dans cette hypothèse, les dimensions des pores obtenues par imagerie ne sont pas cohérentes avec celles déduites d'une analyse BET. Cette incohérence a motivé une série d'expériences destinées à trancher sur l'existence ou non de constriction le long des pores et/ou de connexions entre pores.

2.1.4.a Connexions entre pores

Mesures de diffusion – L'absence de connexion entre les pores a été mise en évidence via une expérience de diffusion [30]. Sur la moitié d'un échantillon de silicium poreux (porosité 51% et pores 21 μm), une couche d'aluminium de 500 nm d'épaisseur est déposée, puis recuite à 450°C sous atmosphère d'argon pour assurer la bonne adhésion du dépôt. L'échantillon est ensuite oxydé à 300 °C sous atmosphère de dioxygène enrichi en ^{18}O (99%) à 12 mbar pendant une heure. Là où le dioxygène pénètre se forme une couche d'oxyde de silicium d'environ 1 nm d'épaisseur à la surface des parois.

Par spectroscopie Rutherford (*Rutherford Backscattering Spectroscopy* : RBS), il est alors possible de détecter la présence de ^{18}O dans les pores ouverts et ceux sous le dépôt d'aluminium. Les spectres α obtenus montre alors l'absence d'oxygène dans ces derniers. Ce résultat a permis de conclure que si des connexions étaient présentes, ces dernières n'était pas assez nombreuses pour être à l'origine d'un phénomène de percolation.

Des expériences plus récentes de diffusion par des techniques de résonance magnétique nucléaire (RMN) [81,

56] suggèrent cependant qu'il y a bien des connexions entre pores. Les expériences de Puibasset et coll. [81] ont été réalisées sur des échantillons de silicium poreux de porosité 50% fabriqués à l'INSP et montrent que le coefficient de diffusion transverse à l'axe des pores est non nul et environ 20 fois plus petit que celui mesuré parallèlement à l'axe. La longueur caractéristique de diffusion transverse est de l'ordre du micromètre, soit bien plus grande que le diamètre moyen des pores, et ne peut s'expliquer que par la présence d'interconnexions vraisemblablement étroites et peu nombreuses.

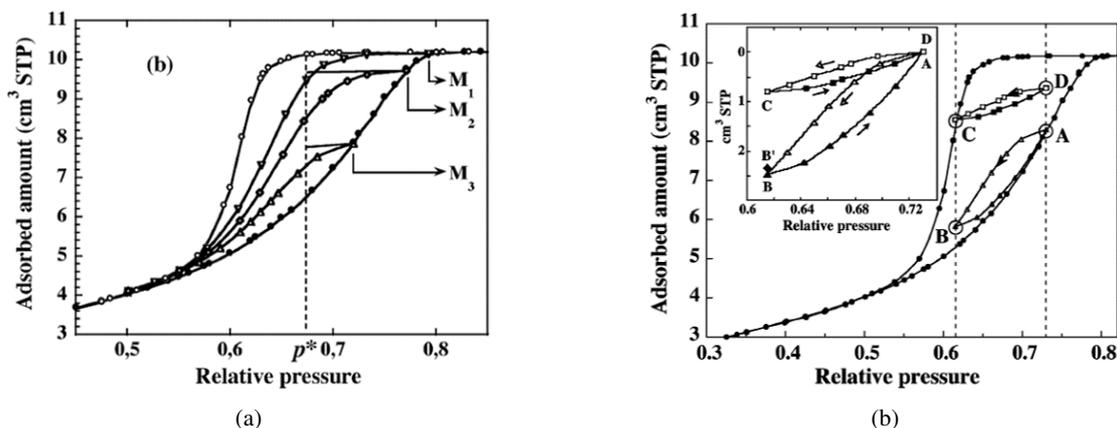


FIGURE 2.10 – Isotherme d'adsorption d'azote à 77.4 K pour un échantillon de silicium poreux (porosité 51% et épaisseur 21 μm) (a) avec trois *scanning curve* de désorption et (b) avec deux *subloops* mesurées entre les mêmes pressions. D'après [46].

Couplage entre pores – Bien que les pores ne soient a priori pas connectés, la forme des isothermes d'adsorption remet en cause leur indépendance. Pour élucider ce point, il est nécessaire d'étudier les phénomènes d'adsorption/désorption à l'intérieur de l'hystérèse. Pour cela, il est possible de mesurer des *scanning curve* de désorption avec de l'azote à 77.4 K. Au lieu de remplir complètement les pores en augmentant la pression jusqu'à atteindre le plateau de saturation, il est possible de s'arrêter en n'importe quel point de la branche de condensation et d'inverser le processus en diminuant la pression. Seuls certains pores sont alors remplis et vidés. En répétant ce procédé en différents points de la branche de condensation, on obtient un réseau de *scanning curve* se situant dans l'hystérèse comme sur la figure 2.10a. La pression p^* indiquée sur la figure est une pression choisie arbitrairement pour laquelle le matériau, préalablement entièrement rempli, n'a pas commencé à se vider. En prenant un modèle de pores indépendants [28], quel que soit l'état de remplissage du matériau, les pores pleins ne sont pas censés se vider à une pression plus élevée que p^* . On constate toutefois que le seuil d'évaporation dépend du remplissage global du matériau et est plus élevé que p^* , ce qui indique que les pores ne se vident pas indépendamment les uns des autres. Ces *scanning curve* ressemblent d'ailleurs étrangement à celle obtenues sur le Vycor dont les pores sont connectés.

Un autre résultat qui remet en cause l'indépendance des pores est celui présenté sur la figure 2.10b. Les boucles entre les points AB et CD sont appelées des *subloops* et permettent d'évaluer le remplissage des pores pour deux états de remplissage global différents du poreux mais dans la même gamme de pression ($p_A = p_D$ et $p_B = p_C$). La mesure des boucles ABA et CDC repose sur le même principe que celui des *scanning curve*. Toujours selon un modèle de pores indépendants, ces *subloops* devraient se superposer lorsque l'on fait coïncider les points A et D (voir encart Fig.2.10b). Puisque ce n'est pas le cas, ce résultat renforce l'idée d'un couplage entre les pores à

l'évaporation.

En conclusion, il est clair qu'il existe un couplage entre pores, qui pourrait être responsable de la forme de type H2 des isothermes. Ce couplage pourrait être simplement dû à des connexions mises en évidence par les expériences de diffusions RMN [56, 81], mais un autre mécanisme a été suggéré par Grosman et Ortega [47]. Selon eux, le couplage pourrait provenir des déformations élastiques lors de l'adsorption : le vidage d'un pore modifie le champ de déformation des parois communes avec les pores voisins. Cette déformation change à son tour la tension de surface solide-fluide, ce qui modifie le grand potentiel des pores voisins et peut ainsi induire leur évaporation. Ce couplage déformation/adsorption sera discuté dans le chapitre 5.

2.1.4.b Constrictions le long des pores

L'un des premiers arguments en faveur des pores droits repose sur les vues planes MET. Étant donné que ces vues sont réalisées sur des membranes d'une centaine de nanomètres d'épaisseur, soit une dizaine de fois le diamètre moyen des pores, le fait d'observer des parois bien définies et d'épaisseur constante suggère l'absence de constriction [30].

Remarquons qu'il est cependant possible que des constriction de faibles hauteurs soient effectivement présentes mais qu'elles occupent un volume très faible par rapport à celui du pore [46]. Des expériences complémentaires sont alors nécessaires pour déterminer la position de ces constriction, *i.e.* si elles sont distribuées aléatoirement ou proche de la surface.

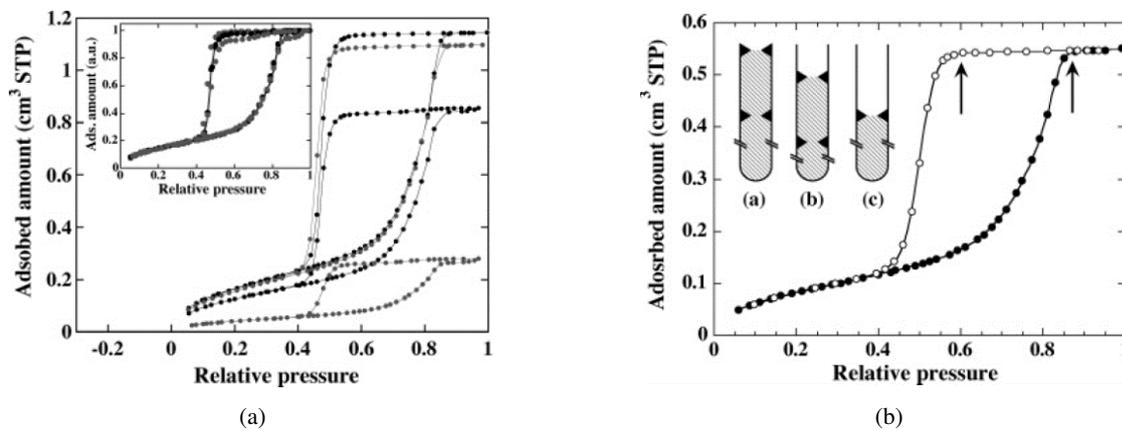


FIGURE 2.11 – (a) Isothermes d'adsorption de krypton à 77.4 K pour un échantillon de silicium poreux (porosité 51% et épaisseur 21 µm) natif et aminci (épaisseur 18.6, 12.9, 4.3 µm). L'encart montre les isothermes normalisées. (b) Isotherme d'adsorption de krypton à 77.4 K pour un échantillon de même porosité mais d'épaisseur 1 µm. L'encart présente trois configurations de pores différentes. D'après [46].

Grosman et Ortega ont mesuré plusieurs séries d'isotherme d'adsorption avec du krypton à 77 K^h sur des échantillons de silicium poreux de porosité 50% et d'épaisseur variable [46]. Les résultats de cette étude sont présentés sur la figure 2.11 et la superposition quasi parfaite des isothermes exclue selon eux l'existence de constriction le long des pores. Cette preuve est cependant assez indirecte et les résultats sont également compatibles avec une distance moyenne entre constriction nettement inférieure au micron.

h. L'utilisation du krypton à 77K permet d'utiliser la technique volumétrique pour mesurer des isothermes avec une meilleure sensibilité que l'azote.

2.2 L'alumine poreuse

Si les expériences d'adsorption sur le silicium poreux datent des années 80 [13], celles sur l'alumine poreuse sont plus récentes [1]. Ce matériau présente des pores de géométrie beaucoup plus simple et de distribution en taille plus étroite que le silicium poreux, facilitant l'étude de phénomènes tels que la condensation capillaire. L'adsorption d'hexane dans ce système a récemment été étudiée [35] et a permis de montrer qu'il s'agissait d'un système adapté pour étudier la cavitation [36].

2.2.1 Principe de fabrication

2.2.1.a Pores larges

Les échantillons d'alumine poreuse sont fabriqués à l'institut Néel de Grenoble par Laurent Cagnon suivant la méthode développée par Masuda et coll. [64]. Les détails de fabrication des alumines poreuses peuvent être trouvés dans les travaux de Doebele [35, 36]. Nous allons simplement en rappeler le principe dans cette partie.

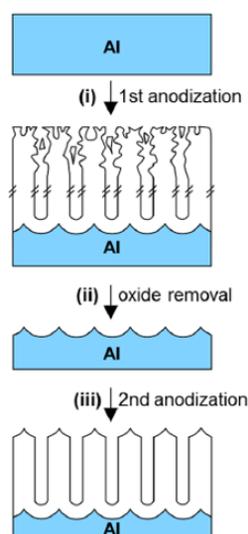


FIGURE 2.12 – Illustration du processus de fabrication des alumines poreuses. D'après [57].

Un disque d'aluminium préalablement poli (mécaniquement et chimiquement), est anodisé une première fois dans une solution d'acide oxalique ou d'acide sulfurique à potentiel et température constants pendant 17 et 24 heures respectivement. La couche d'alumine poreuse ainsi formée présentant des pores désorganisés, elle est dissoute dans une solution de $\text{CrO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$ à 50°C . Une deuxième anodisation, dans la même solution que la première, permet de former les nouveaux pores à l'emplacement des anciens mais de manière organisée cette fois. Ces étapes sont illustrées sur la figure 2.12. Enfin, le substrat d'aluminium peut être dissous dans une solution d'acide chlorhydrique et de chlorure de cuivre et donne un échantillon d'alumine poreuse avec des pores ouvert seulement d'un côté. Pour former une membrane et avoir des pores ouverts des deux côtés, l'échantillon flotte sur une solution d'acide phosphorique qui dissout la barrière en bas des pores. Nous qualifierons dans la suite les échantillons de "sulfurique" ou "oxalique" suivant la solution choisie pour l'anodisation.

Le diamètre et la vitesse de croissance des pores dépendent de la température, de la nature et de la concentration de la solution ainsi que du potentiel d'anodisation. La durée de la première anodisation joue uniquement sur l'étendue des domaines sur lesquels les pores sont ordonnés. La durée de la seconde anodisation contrôle directement la longueur des pores. La table 2.4 résume les conditions expérimentales et les principales caractéristiques des échantillons d'alumine poreuse oxaliques et sulfuriques.

Solution	Concentration (mol · L ⁻¹)	Temp. (°C)	Pot. (V)	Porosité (%)	Diamètre (nm)	Vitesse de croissance (μm · h ⁻¹)
C ₂ H ₂ O ₄	0.5	15	40	32	60 ± 9	8
H ₂ SO ₄	0.3	0	25	13	25 ± 4	4

TABLE 2.4 – Paramètres de fabrication et caractéristiques correspondantes des échantillons d'alumine poreuse. Les diamètres et porosités indiqués sont issus de l'analyse des vues planes MEB pour des membranes oxalique et sulfurique d'épaisseurs respectives 57 et 76 μm [36]. La méthode d'analyse est décrite dans la section suivante.

Afin d'assurer une bonne thermalisation des membranes d'alumines dans les expériences interférométriques (voir chapitre suivant), les deux dernières étapes de dissolution ont été supprimées par la suite, si bien que les membranes d'alumine sont solidaires du support aluminium. De plus, et toujours dans le cadre des expériences interférométriques, nous avons systématiquement travaillé avec des couches d'épaisseur inférieure à 40 μm pour lesquelles le contraste des interférences est bien meilleur que celui des couches d'épaisseur supérieure.

2.2.1.b Pores étroits

Pour étudier l'influence du diamètre des pores sur la cavitation, nous avons cherché à travailler avec des échantillons composés de pores de plus en plus étroits (< 10 nm). Pour cela, Laurent Cagnon a fabriqué des échantillons suivant la méthode de Zhang [107]. Avant l'anodisation, le disque d'aluminium est recuit pendant 2 heures à 500°C et poli électrochimiquement. La double anodisation est ensuite réalisée à 5.5 V dans une solution d'acide sulfurique (3.5 mol·L⁻¹) à 0°C. Le diamètre des pores attendu est alors autour de 5 nm.

Les échantillons ainsi formés semblent avoir des pores de diamètre compris entre 9 et 13 nm. Nous avons estimé ces diamètres à partir de la branche de condensation des isothermes mesurée à l'azote selon la méthode de Saam&Cole décrit plus haut. Ces diamètres sont cohérents à première vue avec ceux estimés à partir des vues planes MEB réalisées sur ces échantillons.

2.2.2 Caractérisation des échantillon d'alumine poreuse

Les pores sont formés perpendiculairement à la surface du disque, sont quasi cylindriques et s'arrangent selon un réseau hexagonal. La figure 2.13 présente des vues MEB d'une membrane d'alumine poreuse issues de la thèse de Doebele [35].

2.2.2.a Caractérisation par analyse des vues MEB

Les caractéristiques importantes des alumines poreuses dans le cadre des phénomènes d'adsorption, telles que les diamètres des pores, peuvent être déterminées à partir des vues MEB. Les vues planes donnent accès aux

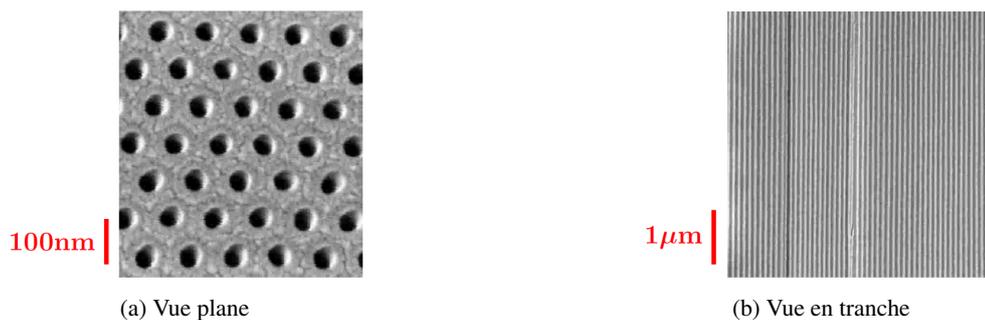


FIGURE 2.13 – Vues d’une membrane d’alumine poreuse. D’après [35].

diamètres des pores et à la porosité, tandis que les vues en tranche, obtenue après avoir clivé un échantillon en deux, permettent de déterminer la longueur des pores mais aussi de contrôler l’évolution du diamètre en différents points de ce dernier.

L’alumine étant isolante, il est nécessaire de réaliser un dépôt d’or à la surface des échantillons afin d’éviter un effet de charge électronique lors des prises de vues MEB. Les dépôts réalisés ayant une épaisseur de 2 nm, les diamètres déduits des vues planes sont sous-estimés de 4 nm. L’analyse de ces vues, réalisée à l’aide du logiciel *ImageJ*, est détaillée dans la thèse de Doebele [35].

On trouve ainsi que les diamètres mesurés en haut et en bas des pores ont des distributions de largeur environ 2 nm et les diamètres moyens des deux faces (haut : D_{p^+} , bas : D_{p^-}) diffèrent de quelques nanomètres. Les pores sont légèrement coniques, plus ouvert en haut qu’en bas [35]. Connaissant les diamètres moyens en haut et en bas des pores, ainsi que la distance inter-pores D_{int} , on peut calculer la porosité Φ de la membrane en considérant que l’évolution du diamètre le long du pore suit un profil linéaire :

$$\Phi = \frac{\pi}{6\sqrt{3}} \left(\frac{D_{p^+}^2 + D_{p^-}^2 + D_{p^+}D_{p^-}}{D_{int}^2} \right) \quad (2.11)$$

Cependant, cette méthode n’est utilisable que dans le cas d’une membrane. Si le substrat d’aluminium et l’alumine en bas des pores ne sont pas dissouts, il n’est pas possible de déterminer D_{p^-} et donc de déterminer la porosité et le volume moyen des pores qui est un paramètre important de la CNT. De plus, il a été montré que les pores, en plus d’être coniques, étaient corrugués (présence de constriction le long du pore). Il n’est donc pas possible d’utiliser uniquement les vues MEB pour déterminer le volume moyen des pores. On mesure alors la quantité d’hexane liquide pouvant être condensée dans les pores et connaissant leur nombreⁱ et le volume molaire du liquide, on remonte au volume moyen des pores [36]. On peut ainsi déterminer leur diamètre moyen avec une erreur estimée à 15%, la longueur des pores étant mesurée sur les vues en tranche MEB. Les valeurs obtenues par cette méthode sont présentées dans la table 2.4.

2.2.2.b Caractérisation à partir des isothermes - mise en évidence de la corrugation des pores

L’analyse détaillée des isothermes grâce au modèle numérique développé par Doebele [35] a permis de montrer que les pores d’une membrane d’alumine oxalique d’épaisseur 64 μm étaient coniques et corrugués. Les isothermes

i. Ce nombre est estimé à partir de la distance inter-pore et de la surface totale de l’échantillon.

que nous avons mesurés sur les échantillons d'alumine poreuse sont similaires à celles mesurées par Doebele, suggérant qu'indépendamment de leur longueur, les pores d'alumine poreuse sont toujours coniques et corrugés. De même que pour le silicium poreux, nous décrivons donc les pores de l'alumine comme une succession de cavités et de constriction (voir Fig. 1.6 et encart Fig.2.7a). Nous suivons ensuite la même méthode que pour le silicium poreux et nous déduisons les diamètres des constriction et des cavités à partir des branches du cycle d'hystérèse. Le potentiel d'interaction de l'azote sur l'alumine n'étant pas tabulé, nous avons dû le déterminer autrement.

Azote/Alumine - Connaissant le potentiel d'interaction de l'azote sur le quartz α_{N_2/SiO_2} [27] et les constantes d'Hamaker de l'alumine A_{Al} et du quartz A_{SiO_2} [53], le potentiel d'interaction de l'azote sur l'alumine $\alpha_{N_2/Al}$ est déterminé comme suit :

$$\alpha_{N_2/Al} = \alpha_{N_2/SiO_2} \times \sqrt{\frac{A_{Al}}{A_{SiO_2}}} \quad (2.12)$$

On trouve alors $\alpha_{N_2/Al} = 6700 \text{ K} \cdot \text{\AA}^3$. Cependant, en mesurant la pression correspondant à la fin de la branche de condensation et au début de la branche d'évaporation pour différentes températures^j, nous avons trouvé que le modèle de Saam&Cole donne un meilleur ajustement de l'évolution des pressions en fonction de la température avec un potentiel de $7700 \text{ K} \cdot \text{\AA}^3$. Nous prendrons systématiquement cette valeur de potentiel pour l'azote sur l'alumine poreuse dans la suite.

Les diamètres déduits à partir de cette méthode sont donnés dans la table 2.5.

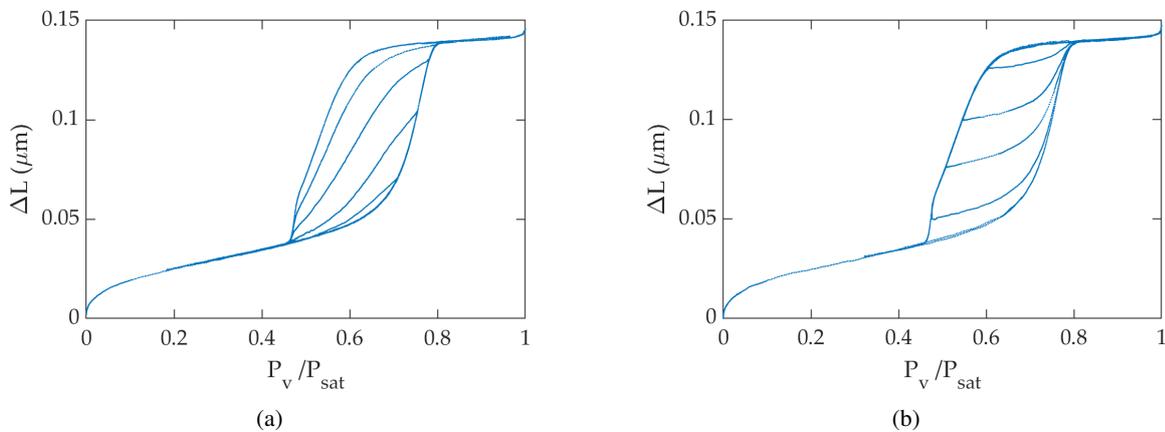


FIGURE 2.14 – *Scanning curve* optiques mesurées sur l'échantillon d'alumine poreuse A323 ($\langle\phi\rangle = 10 \text{ nm}$ - Table 2.5) : (a) désorption et (b) condensation.

Nous avons également mesuré des *scanning curve* [46] avec le dispositif interférométrique (voir Chapitre suivant) sur certains échantillons d'alumine poreuse comme présenté sur la figure 2.14. Ces isothermes permettent de suivre le remplissage et le vidage de certaines portions de pores et de tester de manière plus sévère le modèle numérique développé par Doebele pour analyser les isothermes. Nous nous contentons ici de montrer les isothermes, leur analyse n'ayant pas encore aboutie.

j. Ces deux points correspondent au remplissage et au vidage des pores ayant le plus grand diamètre. On regarde pour chaque température la condensation et l'évaporation du même type de pore.

2.2.2.c Caractérisation par interférométrie

Les membranes d'alumine étant transparentes, monolithiques et de faibles épaisseurs, il est possible de déterminer la longueur des pores ℓ et la porosité de l'échantillon Φ par interférométrie. Le principe et les détails de la méthode interférométrique sont décrits dans le chapitre suivant.

Les mesures interférométriques donnent accès à l'épaisseur optique de l'échantillon $L = 2n_{\text{eff}}\ell$ par interférométrie, n_{eff} étant son indice optique effectif. En utilisant un modèle de milieu effectif tel que celui de Bruggeman [62], il est possible de relier l'indice optique de l'échantillon aux indices du liquide n_L et du substrat n_{Al} , à la fraction de fluide dans les pores f et la porosité Φ de l'échantillon. En mesurant l'épaisseur optique de la couche quand cette dernière est vide ($f = 0$) L_0 et pleine ($f = 1$) L_1 , il est alors possible de déterminer ℓ et Φ :

$$\begin{cases} L_0^4 + 2(n_{\text{Al}}^2(2 - 3\Phi) + 3\Phi - 1)L_0^2\ell^2 + 8n_{\text{Al}}^2\ell^4 = 0 \\ L_1^4 + 2(n_{\text{Al}}^2(2 - 3\Phi) + (3\Phi - 1)n_L^2)L_1^2\ell^2 + 8n_{\text{Al}}^2n_L^2\ell^4 = 0 \end{cases} \quad (2.13)$$

Pour un échantillon de silicium poreux, nous avons vérifié que ce modèle de milieu effectif prédit la valeur de l'indice effectif à 10% près (voir paragraphe 3.2.1.b). Dans le cas de l'alumine, où la porosité et le contraste d'indice est plus faible, l'accord est sans doute meilleur.

Lors des mesures interférométriques, seule une petite partie de l'échantillon est éclairée ($\sim 12 \text{ mm}^2$). Connaissant la densité de pores qui est mesurée facilement sur les images MEB, on peut déterminer le volume moyen d'un pore et son diamètre. Les caractéristiques déduites à partir de cette méthode sont données dans la table 2.5.

Acide	Éch	ℓ Théo. (μm)	ℓ Opt. (μm)	Φ Opt. (%)	$\langle \varnothing \rangle$ Opt. (nm)	\varnothing cond. (S&C) (nm)	\varnothing évap. (S&C) (nm)
Sulfurique	A305*	100	100.5	27.4	39.5	43.4 ± 6.8	31.9 ± 7.9
	A307	6	3.2	6.3	18.9	16.6 ± 1.6	10.9 ± 2
	A311	40	43.9	10.8	24.8	23.6 ± 2.4	16.3 ± 3.3
	A312*	20	22	9.9	23.8	21.7 ± 2.3	14.7 ± 3
	A313	10	6.6	7.4	20.6	18.8 ± 2	11.7 ± 1.7
	A314*	1	1.1	4.4	15.8	15.7 ± 1.9	9.9 ± 1.3
Oxalique	A315	10	10.8	12.3	26.5	32.9 ± 3.9	26.9 ± 5.9
	A316	5	5.4	11.5	39.5	32.6 ± 2.4	24.7 ± 4.3
Zhang	A318	-	7.2	20.7	-	10.6 ± 2	6.8 ± 1
	A323	-	3.2	17.2	-	10.4 ± 2	6.2 ± 1

TABLE 2.5 – Caractéristiques des échantillons d'alumine poreuse étudié pendant la thèse obtenues par interférométrie et à partir des isothermes. Les diamètres indiqués pour les échantillons avec * ont été extrait à partir d'une seule isotherme azote à 77.4 K. Pour l'échantillon A305, la longueur des pores a été mesurée en MEB et nous trouvons $\ell_{\text{A305}} = 90 \mu\text{m}$.

Seul l'échantillon A305 est une membrane, cet échantillon ayant été particulièrement dur à thermaliser, nous avons par la suite travaillé uniquement avec des couches poreuses solidaires de leur substrat d'aluminium. Les longueurs théoriques indiquées dans la table 2.5 sont déduites à partir des vitesses de croissance des pores de la table 2.4, excepté la membrane A305 pour laquelle l'épaisseur a pu être déterminée à partir des vues en tranche

MEB. Les longueurs déduites par interférométrie sont proches de celle attendue en moyenne, les écarts observés peuvent être dû à un problème lors de la synthèse des échantillons ou plus simplement au modèle de Bruggeman. Les diamètres calculés par interférométrie et issus de l'analyse des branches de condensation des isothermes sont relativement proches, l'écart entre ces valeurs est principalement dû aux modélisations de natures complètement différentes que nous utilisons pour les déterminer. N'ayant pas mesuré d'isotherme sur des échantillons ayant les mêmes longueurs que ceux caractérisés par MEB et dont les diamètres/porosités sont indiqués dans la table 2.4, nous ne pouvons pas comparer nos mesures à ces dernières. Cependant, on peut noter que le diamètre et la porosité de la membrane sulfurique d'épaisseur $76 \mu\text{m}$ semblent compris entre les valeurs déterminées pour les échantillons A305 et A311 dont les épaisseurs sont proches de $76 \mu\text{m}$. On constate également que le diamètre moyen des pores, mesuré aussi bien par interférométrie qu'à partir de l'isotherme, dépend de la longueur des pores. Ce résultat semble indiquer que l'anodisation dans l'axe des pores s'accompagne également d'une attaque transverse à l'axe.

2.3 Formation des bouteilles d'encre

Les échantillons de silicium poreux et d'alumine poreuse natifs sont composés de pores indépendants (même si cette vision est controversée dans le cas du silicium), à peu près droits qui sont censés se vider par récession du ménisque. Afin de favoriser l'évaporation par cavitation, ces pores doivent être transformés en bouteille d'encre. Pour cela, il est possible de former ce qu'on appelle des couches *duplex* comme sur la figure 2.15 [48]. Nous avons préféré utiliser une méthode plus simple qui consiste à réaliser plusieurs dépôts de couche mince atomique (ALD : Atomic Layer Deposition) d'alumine à la surface des échantillons (Fig.2.15 à gauche). Étant donné que ces dépôts sont faits de manière continue, l'alumine ne pénètre l'intérieur du pore que sur quelques nanomètres et seule son ouverture est réduite, laissant le reste du pore inchangé.

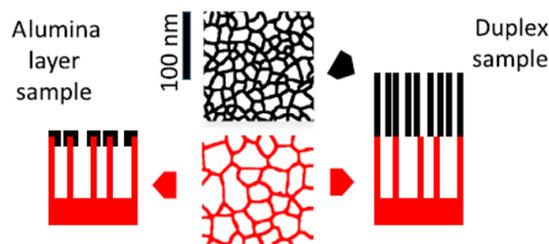


FIGURE 2.15 – À droite, schéma d'un échantillon de silicium poreux avec une couche *duplex*. Au centre, vue plane schématique des couches inférieure (rouge, porosité 70 %) et supérieure (noire, 50 %). À gauche, schéma d'un échantillon de silicium poreux avec un dépôt superficiel d'alumine par ALD. D'après [36].

2.3.1 Par voie chimique

Aussi bien pour le silicium poreux que pour l'alumine poreuse, il est possible de former des pores en forme d'encrier directement lors de la fabrication des échantillons.

Silicium poreux – Dans le cas du silicium poreux, la formation des pores en forme d'encrier revient à former deux couches poreuses l'une sur l'autre, d'où le nom de couche *duplex* (voir Fig.2.15). La porosité de la couche inférieure est plus grande que celles de la couche supérieure, ce qui permet effectivement d'avoir de larges cavités

connectées au réservoir de vapeur par des ouvertures plus étroites (voir Table 2.1). Pour ce faire, une première couche de porosité 50 % est formée, puis l'électrolyte et la densité de courant sont changés et l'échantillon est à nouveau attaqué. A l'issue de la première attaque, les parois des pores sont passivées, si bien que, en première approximation, la deuxième attaque a lieu au fond des pores et n'altère pas la première couche [48]. L'épaisseur des deux couches dépend des temps respectifs des deux attaques. Si l'évaporation a lieu par cavitation homogène, l'épaisseur de la couche supérieure ne doit pas jouer sur le seuil de cavitation. De même, la porosité et la longueur des pores de la couches inférieures, qui jouent sur le volume des pores, devraient jouer faiblement (voir chapitre précédent).

L'intérêt de ce type d'échantillon est qu'il permet de distinguer facilement la condensation et l'évaporation dans les deux couches sur les isothermes mesurées (à l'azote à 77.4 K [48] et à l'hexane à température ambiante [36]).

Alumine poreuse – Les étapes pour la fabrication des pores en forme d'encrier dans l'alumine poreuse sont résumées sur la figure 2.16. En partant du même protocole que pour former des pores droits, des pores de 40 nm de diamètre sont créés dans une solution d'acide oxalique (Fig.2.16a).

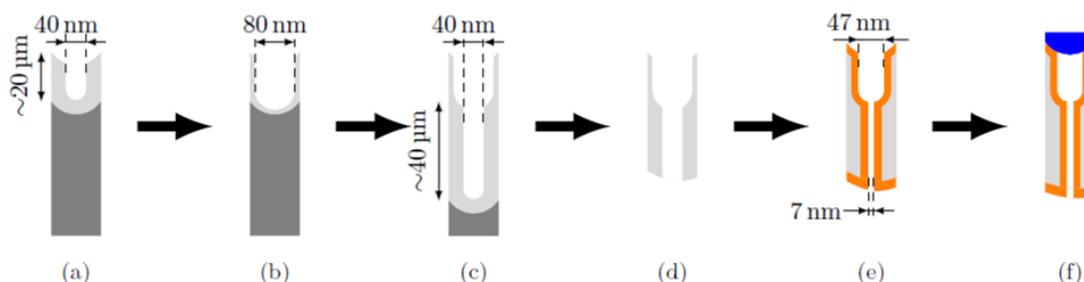


FIGURE 2.16 – Étapes des synthèses des pores en forme de bouteille d'encre pour un échantillon d'alumine poreuse. L'aluminium est en gris, l'alumine obtenue par anodisation en gris clair et celle provenant des dépôts ALD en orange. Les pores sont fermés avec un oxyde d'indium-étain en bleu. D'après [35].

L'échantillon est ensuite plongé dans une solution d'acide phosphorique, élargissant ainsi le diamètre des pores de 40 nm à 80 nm (Fig.2.16b). L'échantillon est alors à nouveau anodisé et le fond des pores est creusé avec un diamètre de 40 nm (Fig.2.16c). Le substrat d'aluminium ainsi que le fond des pores sont ensuite retirés (Fig.2.16d). En réalisant un dépôt ALD à l'intérieur des pores, il est possible de réduire leur diamètre (Fig.2.16e). Ces dépôts reposent sur le même principe que celui décrit plus bas, cependant les temps d'exposition des précurseurs sont plus longs afin qu'ils aient le temps de diffuser sur toute la longueur du pore. Enfin, le dessus des pores est fermé par un dépôt d'oxyde d'indium-étain (Fig.2.16f). On obtient alors les pores présentés sur la figure 2.17.

2.3.2 Par dépôt ALD

2.3.2.a Principe des dépôts ALD

Les dépôts ALD sont fréquemment utilisés pour former des couches minces d'épaisseur contrôlée notamment à la surface de semi-conducteurs [40]. Comme pour la majorité de ces dépôts, la création d'une couche d'alumine repose sur la répétition d'une séquence de deux réactions, dont le procédé a été développé dans les années 90 sur des substrats de silicium et d'alumine [73].

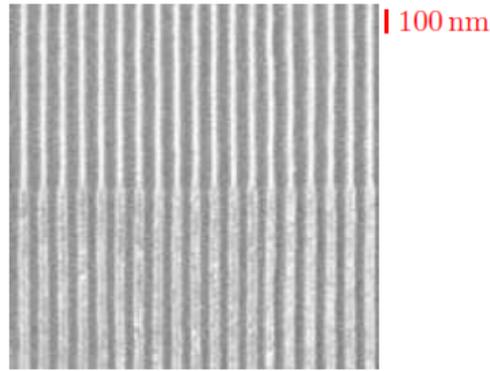


FIGURE 2.17 – Vue en tranche MEB d'un échantillon d'alumine poreuse avec des pores en encriers. D'après [35].

Le substrat est successivement mis en présence de deux précurseurs à l'état de vapeur : du triméthylaluminium (TMA) $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ qui forme une monocouche de $\text{Al}(\text{CH}_3)_2$ à la surface du substrat. Puis de l'eau qui oxyde la monocouche de $\text{Al}(\text{CH}_3)_2$ en une monocouche d'alumine Al_2O_3 . En répétant cette séquence, des monocouches se forment successivement à la surface des précédentes avec un taux de croissance de l'ordre de $1 \text{ \AA}/\text{cycle}$, jusqu'à atteindre l'épaisseur désirée.

Le temps d'exposition très court de chaque précurseur a été choisi de telle sorte à ce que le dépôt se fasse uniquement en surface, les précurseurs n'ayant pas le temps de diffuser dans les pores. En principe, en réalisant un tel dépôt sur une couche poreuse, le rayon des pores devraient être réduit de l'épaisseur du dépôt et réduire l'ouverture des pores comme schématisé sur la figure 3 en introduction. La figure 2.18 montre des images MEB d'une membrane d'alumine poreuse ayant des pores de 30 nm de diamètre à l'état natif avant et après 100 cycles de dépôts d'alumine réalisés en ALD. Il est également possible d'exposer l'échantillon plus longtemps à chaque précurseur afin de former la couche à l'intérieur des pores.

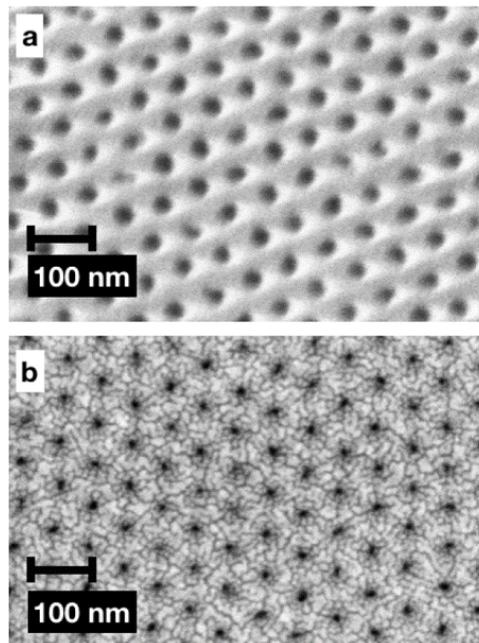


FIGURE 2.18 – Vue plane MEB d'un échantillon d'alumine poreuse avec des pores de diamètre 30 nm à l'état natif (a) et après 100 cycles de dépôts d'alumine par ALD (b). D'après [36].

2.3.2.b Mise en oeuvre expérimentale

Pour réaliser les dépôts d'alumine, nous avons utilisé un réacteur commercial *ANRIC-AT400*. L'échantillon est placé dans une chambre à 175°C sous atmosphère d'azote à 300 mTorr. Les précurseurs sont contenus dans des préchambres de 12 mL reliées à la chambre par des valves dont la durée d'ouverture est fixée à 0.65 s. Nous appellerons ces ouvertures de courte durée *pulse* dans la suite.

Pour former une monocouche, l'échantillon est exposé au TMA, introduit dans la chambre en deux pulses. Après avoir purgé la chambre pendant 10 s, l'eau déionisée est introduite en deux pulses également. La chambre est à nouveau purgée pendant 14 s. Dans ces conditions, un cycle forme une monocouche de 1 Å d'épaisseur. Ce taux de croissance a été vérifié par une mesure unique en réflectométrie après 400 cycles sur une surface de silicium. Quelle que soit la température de la chambre ou le temps d'exposition des précurseurs, l'épaisseur de la couche est censée être proportionnelle au nombre de cycles [105].

Obtenir une couche d'épaisseur bien définie n'est pas critique dans notre cas. Cependant, nous avons voulu optimiser les dépôts de manière à réduire suffisamment l'ouverture des pores pour observer de la cavitation, sans toutefois les boucher ou trop changer le volume poreux et ceci en un seul passage dans l'appareil. Pour cela, nous avons estimé l'épaisseur d'un dépôt en analysant avec le modèle de Saam & Cole la branche de désorption des isothermes obtenues avec de l'azote à 77.4 K sur différents échantillons d'alumines poreuse avant et après réduction de l'ouverture des pores. Nous trouvons que en dessous de quelques dizaines de cycles, la croissance de la couche n'est pas linéaire. Ce n'est qu'après une centaine de cycles qu'un régime de croissance continue semble être atteint avec un taux de croissance proche de celui attendu (1 Å/cycle). Un tel comportement a déjà été observé sur des surfaces planes et est cohérent avec un modèle de croissance en îlot [38, 82]. Les points expérimentaux et des détails supplémentaires se trouvent dans l'annexe A.

2.3.2.c Bouchage inattendu des échantillons de silicium poreux

Connaissant l'épaisseur d'alumine déposée par cycle ainsi que la dimension des pores de silicium poreux, nous avons estimé lors de nos premières expériences le nombre de cycles nécessaires pour réduire de moitié l'ouverture des pores. De manière étonnante, 65 cycles sont suffisant pour boucher complètement les pores d'un échantillon de silicium poreux de porosité 70%, ayant des pores de diamètre moyen égal à 26 nm. Un résultat similaire est obtenu pour un échantillon de porosité 85% ($\langle \phi \rangle = 50$ nm) avec un dépôt de 160 cycles, suggérant la présence de constriction proches de l'entrée des pores. En nous fiant à l'étalonnage effectué pour les dépôts d'alumine sur des échantillons d'alumine poreuse, nous avons pu estimer le diamètre de ces constriction : 10.9 et 18 nm pour des échantillons de porosités respectives 70 et 85 %. Ces valeurs sont très proches de celles déterminées à partir de la branche d'évaporation des isothermes mesurées sur ces échantillons (voir table 2.3).

Antérieurement à la thèse, Étienne Rolley a essayé de faire des dépôts conformes d'alumine dans les pores du même échantillon que la figure 2.6 (85% - 20 μ m). Les pores de cet échantillon ayant des dimensions comparables à celles de l'échantillon de la figure 2.16, on s'attend à ce que le dépôt se fasse sur toute la longueur des pores. Cependant, et comme le montre la vue de la figure 2.19, il semble que le dépôt (zone claire) n'ait pénétré que

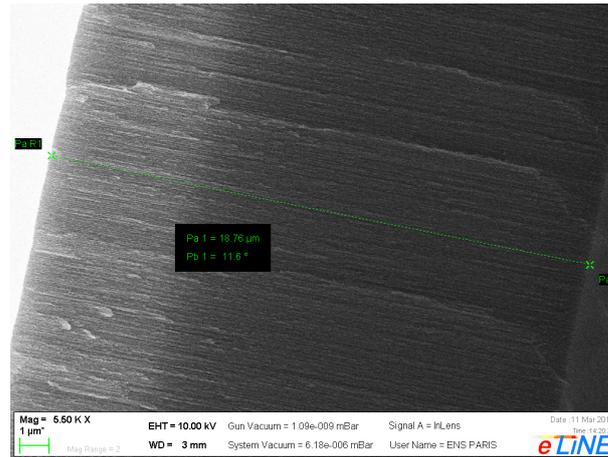


FIGURE 2.19 – Vue en tranche d’un échantillon de silicium poreux de porosité 85% et d’épaisseur 20 μm après un essai de dépôt conforme d’alumine réalisée au MEB en 2019 au LPENS.

sur quelques micromètres tout au plus. Il est bien sûr possible que la différence de coloration des deux zones soit simplement dû à un effet de charge. Cependant, en supposant que ce ne soit pas le cas et que la zone claire correspond bien au dépôt d’alumine, la faible pénétration du dépôt suggère la présence de constriction à quelques microns de l’entrée des pores et assez étroites pour limiter la diffusion des précurseurs.

Chapitre 3

Dispositifs Expérimentaux

Nous avons choisi d'étudier la cavitation par le biais des isothermes d'adsorption qui sont un outil usuel de caractérisation des matériaux mésoporeux. L'analyse des branches de condensation et d'évaporation permet notamment d'avoir accès aux tailles caractéristiques des pores, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent. Il existe plusieurs méthodes pour mesurer ces isothermes, les plus courantes étant la gravimétrie et la volumétrie [95, 87]. Il est également possible d'utiliser différents fluides à condition qu'ils mouillent le matériau, comme les alcanes à température ambiante ou l'azote à basse température. Ce dernier est le plus communément utilisé pour caractériser les matériaux poreux et nous avons utilisé principalement ce fluide pour nos mesures.

À l'INSP nous avons réalisé des mesures volumétriques pour mesurer des cycles d'adsorption sur des échantillons de silicium poreux et de silice poreuse avec de l'azote et de l'argon, pour des températures comprises entre les points triple T_t et critique T_c respectifs de chaque fluide. Cette méthode donne directement la quantité de gaz adsorbée dans les pores mais sa sensibilité dépend du volume mort expérimental. Il n'est donc pas possible de mesurer des isothermes pour des échantillons ayant des volumes poreux trop faibles (inférieurs à 10^{-3} cm³ à 77.4 K par exemple), ce qui est le cas des alumines poreuses en général.

Les échantillons de silicium poreux et d'alumine poreuse étant monolithiques et transparents, il est possible d'utiliser une technique interférométrique pour déterminer la quantité de fluide adsorbée dans les pores [24]. Cette méthode est extrêmement sensible et indépendante du volume mort, ce qui permet de mesurer des isothermes pour de faibles volumes poreux (moins de 10^{-9} cm³). Un premier dispositif existait au LPENS pour mesurer des isothermes optiques d'adsorption à température ambiante avec de l'hexane. Dans les premiers mois de la thèse, j'ai participé à la mise en place d'un nouveau dispositif pour travailler avec l'azote entre 65 et 124 K.

3.1 Mesures volumétriques

Le principe des mesures volumétriques est décrit sur la figure 3.1 : les vannes V_1 et V_2 permettent respectivement d'introduire et d'extraire du gaz dans le manifold de volume V_m calibré et maintenu à une température régulée

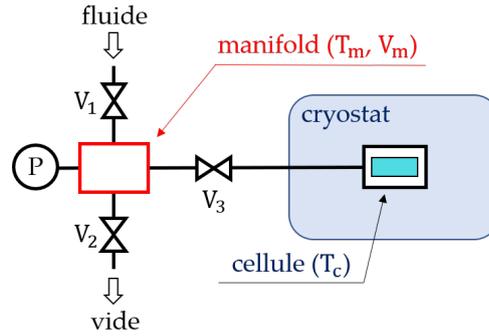


FIGURE 3.1 – Schéma de principe du dispositif volumétrique. Le manifold est un ensemble de tuyaux, vannes et manomètres dont le volume V_m est connu et maintenu à température fixée T_m , proche de l'ambiante. La cellule, dans laquelle est placé l'échantillon, se trouve dans un cryostat à température fixée T_c .

T_m légèrement au dessus de la température ambiante. En mesurant la pression du gaz P_v^i au sein du manifold, nous avons accès à la quantité de matière présente dans ce dernier. La vanne V_3 permet de libérer ce gaz vers une cellule contenant l'échantillon et placée dans un cryostat à température fixée T_c . Le gaz subit alors une détente et lorsque l'équilibre est atteint, la pression P_v^f , est à nouveau mesurée dans le manifold. Il est alors possible de déterminer la quantité de gaz admise dans la cellule, n^{adm} , si l'on connaît l'équation d'état du gaz :

$$n^{\text{adm}} = \frac{V_m}{RT_m} \left(\frac{P_v^i}{z_i} - \frac{P_v^f}{z_f} \right) \quad (3.1)$$

où z est le facteur de compressibilité^a du gaz, fonction de la pression et de la température, et égal à 1 dans le cas d'un gaz parfait.

Connaissant le volume accessible au gaz dans la cellule V_a , on calcule simplement la quantité adsorbée n^{ads} dans l'échantillon :

$$n^{\text{ads}} = n^{\text{adm}} - \frac{P_v^f V_a}{z_c RT_c} \quad (3.2)$$

On peut alors tracer $n^{\text{ads}} = f(P_v^f)$ et obtenir une isotherme d'adsorption. À 77 K, l'azote a un comportement proche de celui du gaz parfait ($z \approx 1$). Il est le fluide le plus communément utilisé pour les mesures volumétriques, notamment dans les nombreux appareils commerciaux qui mesurent automatiquement les isothermes d'adsorption.

En réalité, la quantité mesurée expérimentalement n'est pas directement la quantité adsorbée mais une quantité adsorbée en excès [95]. Cette distinction n'a pas d'importance compte tenu de notre exploitation des isothermes. Elle nous permet néanmoins de vérifier que le liquide contenu dans des pores nanométriques a bien des propriétés macroscopiques, ce qui justifie l'emploi de la CNT pour analyser la cavitation dans un tel liquide. Une explication plus détaillée sur la quantité adsorbée en excès, ainsi que la preuve expérimentale des propriétés macroscopiques du liquide contenu dans les nanopores, se trouvent en annexe B.

a. Les valeurs de z sont tabulées dans le programme Refprop de NIST.

3.1.1 Dispositif

La cellule est un cylindre creux en cuivre dont les parois sont épaisses d'une dizaine de millimètres. L'étanchéité du chapeau de la cellule est assurée par un joint d'indium serré par des brides en inox qui permettent à la cellule de supporter une pression de 100 bars. Elle est en contact avec une tête froide *ARS DE-204AF-T*, dont le refroidissement est assuré par l'enthalpie de détente d'hélium circulant dans le circuit haute pression d'un compresseur *ARS-4HW*. La cellule est isolée par un vide secondaire et protégée du rayonnement 300 K par un écran en cuivre thermalisé sur un des échangeurs du circuit de refroidissement.

Un appareil *LakeShore 335* permet de contrôler la température de la cellule à l'aide de deux diodes silicium placées sur la tête froide (*Scientific Instrument SI 410A BOBBIN*) et contre la cellule (*LakeShore DT-670-SD*). Durant les premières semaines de la thèse la stabilité en température était inférieure à 10 mK. Suite à une panne au niveau de la tête froide, la stabilité en température est désormais de l'ordre de 20 mK.

Le reste du dispositif est un appareil commercial *micromeritics HPVA II*. Le manifold, l'ensemble des vannes et les capteurs de pression sont régulés en température. Les manomètres ont une plage de lecture de 1000 torr (*SETRA VACTRON 760*) et 100 bar (*Druck UNIK 5000*) avec une résolution de 0.01 torr et 1 mbar respectivement. Nous avons ajouté une sonde *Pt1000* qui permet de mesurer à tout instant la température réelle du manifold qui varie de moins d'un degré au cours des expériences. La connexion entre la cellule et le manifold est assurée par un tuyau de 2 mm de diamètre partant de la cellule et s'enroulant autour de la tête froide avant d'être relié à une série de tuyau de diamètres variables et inférieurs à 6 mm. La partie du tuyau dans le vide d'isolement est entourée d'une tresse en cuivre afin d'imposer le profil de température entre la cellule à basse température et la partie du tuyau à température ambiante. Ce profil dépend seulement de la température de la cellule et de celle du tuyau entre le manifold et le cryostat, qui est également régulée.

L'utilisation de l'équation 3.2 impose de connaître précisément la température et le volume des différents éléments présents entre le manifold et la cellule, ce qui est compliqué dans notre cas. Une alternative consiste à mesurer la quantité de gaz admise dans la cellule avec (n_e^{adm}) et sans échantillon (n_b^{adm}). La quantité adsorbée par l'échantillon est alors déduite de l'équation 3.3.

$$n^{ads} = n_e^{adm} - n_b^{adm} + \frac{P_v^f V_p}{z_c RT_c} \quad (3.3)$$

où V_p est le volume poreux de l'échantillon. Même calculée de cette manière, n^{ads} n'est pas directement la quantité adsorbée mais une quantité en excès (voir Annexe B).

Enfin, nous avons réécrit intégralement les programmes de commande des vannes et de mesure de la pression avec *LabView* afin de contrôler complètement toutes les étapes du cycle et de pouvoir suivre la pression à tout instant.

3.1.2 Obtention des isothermes

À chaque nouvel échantillon, la cellule et le manifold sont rincés à l'hélium ou l'azote à température ambiante avant d'être pompés pendant plusieurs heures. Cette étape permet d'éliminer des fluides résiduels adsorbés dans l'échantillon et dans l'ensemble cellule/manifold. Entre deux cycles d'adsorption, l'ensemble cellule/manifold est également pompé pendant 1 heure minimum.

3.1.2.a Données brutes

On mesure un point de l'isotherme de la manière suivante :

1. la vanne V_1 est ouverte brièvement pour introduire du gaz dans le manifold. La vanne V_2 est ensuite ouverte brièvement en plusieurs pas jusqu'à atteindre la pression de consigne P_v . Il est ensuite nécessaire d'attendre que la pression se stabilise. On considère que la pression est stable lorsque $|dP_v/dt| < 5 \cdot 10^{-5} \text{ bar} \cdot \text{s}^{-1}$. Après avoir attendu minimum 120 s (temps nécessaire pour calculer $|dP_v/dt|$) et vérifié le critère de stabilité, la pression est mesurée^b (P_v^i).
2. La vanne V_3 est ouverte. On attend minimum trois minutes (une minute supplémentaire par rapport à la détente du gaz) et le critère de stabilité est vérifié avant de mesurer à nouveau la pression (P_v^f). En général, ce critère de stabilité est le même que précédemment.
3. La température du manifold est mesurée.

On obtient alors un tableau de donnée avec l'ensemble des pressions, dérivées temporelles et températures mesurées au cours de l'expérience.

Nous avons utilisé le dispositif volumétrique pour mesurer des isothermes d'adsorption sur des échantillons de silice poreuse présentant des micropores et se vidant par cavitation. Nous avons remarqué que lors du remplissage/vidage des micropores et de l'évaporation des mésopores par cavitation, la relaxation de la pression dans le manifold était plus longue. Pour laisser le temps aux microporosités de se remplir/vider, nous avons durci le critère de stabilisation : $|dP_v/dt| < 10^{-5} \text{ bar} \cdot \text{s}^{-1}$. Pour étudier la relaxation en pression dans le cas de la cavitation, nous avons fait varier le critère de stabilisation de telle sorte à laisser le système relaxer plus ou moins longtemps. Le temps de stabilisation par point peut alors atteindre jusqu'à 24 heures.

3.1.2.b Traitement des données et obtention des isothermes

Une des particularités de notre dispositif est le fait que le volume mort de la vanne V_3 dépend de son état ouvert ou fermé. Le volume du manifold est donc différent quand on mesure P_v^i et P_v^f . Pour en tenir compte, nous corrigeons la quantité admise, avec ou sans échantillon, au point i de la manière suivante :

$$n'_{(e,b)}{}^{\text{adm}}(i) = n_{(e,b)}^{\text{adm}}(i) - a_{(e,b)} P_{v(e,b)}^f (i - 1) \quad (3.4)$$

b. La pression dévie en général de maximum quelques dizaine de mbar par rapport à la consigne.

où a est un facteur empirique de l'ordre de 10^{-2} cc STP · bar⁻¹. Ce paramètre est déterminé de telle sorte à ce que l'adsorption et la désorption se superposent parfaitement en tout point en l'absence d'échantillon et dans les zones réversibles lorsqu'il y a un échantillon. On obtient alors des courbes telles que présentées par la figure 3.2a.

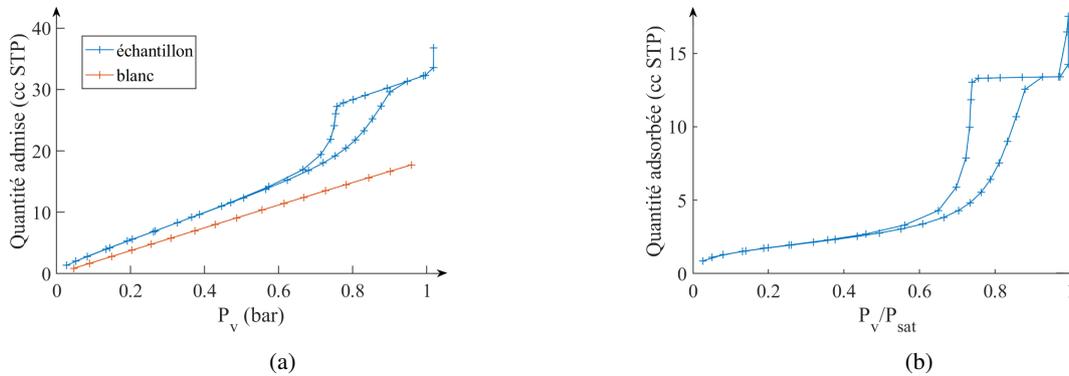


FIGURE 3.2 – Résultats obtenus avec de l'azote à 77.4 K pour un échantillon de porosité 70% avec des pores longs de 20 μ m dont les ouvertures ont été réduites : (a) quantités admises en fonction de la pression finale P avec échantillon (bleu) et sans (rouge). (b) Isotherme d'adsorption obtenue par différence entre les deux courbes.

La référence ou "blanc", $n_b^{adm} = f(P_v^f)$, est ajustée par une fonction polynomiale d'ordre 2 à 4, l'ordre augmentant avec la température ^c. Le paramètre a_b de l'équation 3.4 est alors ajusté de telle sorte à minimiser l'erreur sur l'ajustement. Il est ensuite possible d'utiliser l'équation 3.3 pour obtenir l'isotherme d'adsorption présenté sur la figure 3.2b. La quantité $P_v^f V_p / z_c R T_c$, non représentée ici, contribue en réalité très peu dans l'équation 3.3 ce qui est logique compte tenu de la faible valeur du volume poreux V_p (quelques dizaines de mm³) par rapport au volume de la cellule (quelques cm³).

Il est possible de déterminer le volume poreux des échantillons de silicium poreux natifs à partir des plateaux de saturation des isothermes d'adsorption mesurées par volumétrie (voir Annexe B).

3.1.3 Sensibilité

La sensibilité du dispositif dépend de la proportion de fluide condensé dans l'échantillon par rapport à la quantité totale introduite dans la cellule. À 77 K, pour un échantillon de silicium poreux de porosité 70% avec des pores de 20 μ m de long dont les ouvertures ont été réduites, la fraction de fluide condensé dans les pores représente environ 40 % de la quantité totale de fluide introduite dans la cellule (voir Fig.3.2a). On remarque d'ailleurs que l'hystérèse est déjà visible sur le signal brut sur la figure 3.2a. Il faut cependant retirer le blanc pour obtenir la forme réelle de l'isotherme (voir Fig.3.2b). Si l'écart entre le blanc et l'expérience est trop faible comparé à la quantité totale de gaz introduite, l'isotherme peut être difficile à obtenir comme montré par la figure 3.3. Nous pouvons cependant noter qu'il est possible d'extraire les pressions de condensation et d'évaporation de cette isotherme, même si la forme de l'isotherme à basse pression n'est absolument pas raisonnable.

Pour un volume poreux plus grand (> 20 mm³), il serait possible de mesurer des isothermes à des températures plus élevées. Inversement, plus le volume poreux diminue, plus la température limite jusqu'à laquelle on peut mesurer une isotherme diminue.

c. Si l'azote était un gaz parfait, un ajustement linéaire serait suffisant à toute température.

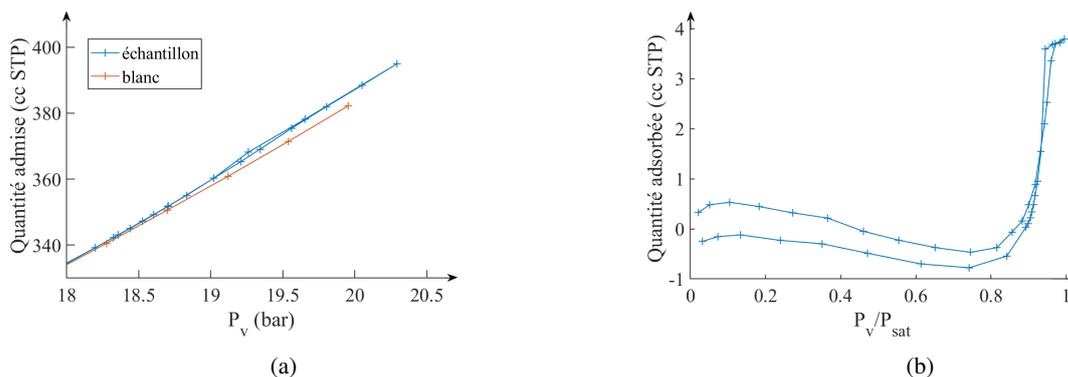


FIGURE 3.3 – Résultats obtenus avec de l’azote à 116 K pour un échantillon de porosité 70% avec des pores longs de 20 μm dont les ouvertures ont été réduites : (a) quantités admises en fonction de la pression finale P avec échantillon (bleu) et sans (rouge). (b) Isotherme d’adsorption obtenue par différence entre les deux courbes. À saturation, la quantité adsorbée représente environ 1% de la quantité de fluide introduite dans la cellule.

3.2 Mesures interférométriques

Les échantillons d’alumine et de silicium que nous avons utilisés sont monolithiques et transparents dans le visible et proche infra-rouge. Il est donc possible d’utiliser l’interférométrie optique pour déterminer la fraction de fluide présent dans la couche poreuse [23, 24, 74]. Nous commençons par expliquer le principe des mesures interférométriques puis nous décrivons le dispositif expérimental que nous avons mis en place pour mesurer des isothermes à l’azote.

3.2.1 Principe des mesures interférométriques

3.2.1.a Mesure de l’épaisseur optique

L’échantillon est placé dans une cellule régulée en température munie d’une fenêtre optique. Le fluide y est introduit de manière continue et sa pression de vapeur P_v est mesurée à chaque instant.

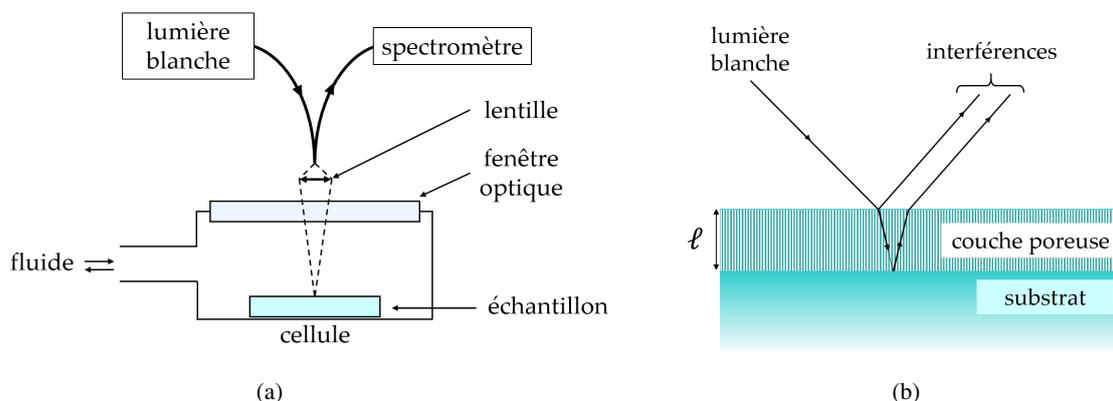


FIGURE 3.4 – (a) Schéma du dispositif. (b) Principe de la mesure interférométrique en lumière blanche pour une couche poreuse avec substrat.

L’échantillon est illuminé en lumière blanche par une lampe tungstène et un faisceau de fibres optiques. La zone illuminée forme approximativement une disque de diamètre 4 mm, le nombre de pores sur lesquels l’adsorption

est mesurée est donc beaucoup plus petit que par volumétrie, mais reste néanmoins important ($> 10^8$). La lumière réfléchi est récupérée par une seconde fibre et analysée par un spectromètre haute résolution (*Ocean Optics HR4000*) comme schématisé sur la figure 3.4a.

Des interférences se forment alors entre les faisceau réfléchis par les deux faces de l'échantillon comme illustré par la figure 3.4b. Elles engendrent des oscillations dans le spectre réfléchi, présentées sur la figure 3.5, dont la période dépend de l'épaisseur optique de la couche poreuse $L = 2n_{\text{eff}}\ell$, où n_{eff} et ℓ sont respectivement l'indice optique et l'épaisseur géométrique de la couche. L'intensité réfléchi I peut être écrite en fonction du nombre d'onde $\sigma \equiv 1/\lambda$: $I(\sigma) = A\cos(2\pi L\sigma + \phi) + B$, A et B dépendent des trois indices optiques et de l'absorption de la couche poreuse et varient donc lentement avec la longueur d'onde λ . La transformée de Fourier du spectre permet alors d'accéder à tout instant à l'épaisseur optique notée L_{FFT} de la couche poreuse, qui dépend de la quantité de fluide adsorbée.

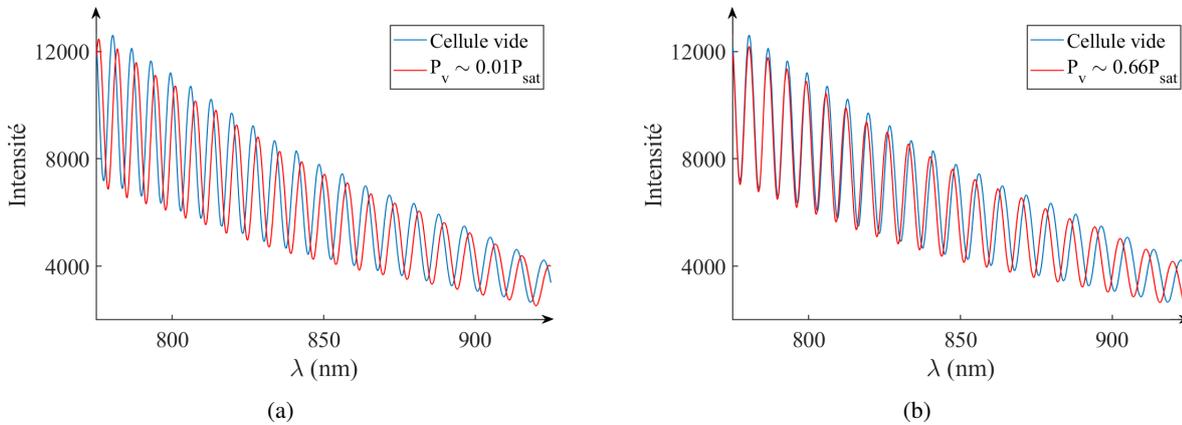


FIGURE 3.5 – Spectres optiques pour un échantillon de silicium poreux (porosité 70% - longueur $20 \mu\text{m}$) à pression nulle (courbe bleue) et en présence d'azote à 77.78 K à une pression P_v (courbe rouge). Pour cet échantillon, $L(P_v = 0) = 96.08 \mu\text{m}$ et $\Delta L_M = 6.83 \mu\text{m}$. (a) $P_v = 0.01P_{\text{sat}}$, $\Delta L = 0.53 \mu\text{m}$, (b) $P_v = 0.66P_{\text{sat}}$, $\Delta L = 1.54 \mu\text{m}$

L'indice optique n_{eff} de la couche poreuse dépend de la quantité de fluide adsorbée et donc de la pression P_v . Lorsque n_{eff} augmente avec P_v , la fréquence des oscillations du spectre augmente également. Cet effet est facilement observable sur la figure 3.5b, lorsque la pression atteint $0.66P_{\text{sat}}$ la variation relative de L est de 1,6%. Cependant, pour des variations plus faibles de L , de l'ordre de 0.05 % par exemple comme montré sur la figure 3.5a, la variation de fréquence est difficilement détectable. L'ordre d'interférence L/λ étant élevé, il est toutefois possible de mesurer le déphasage du spectre. Cette méthode est bien plus sensible que la mesure de la fréquence mais nécessite une analyse du signal plus compliquée qu'une simple FFT (*Fast Fourier Transform*).

La première partie de ce traitement consiste à calculer la moyenne du spectre par interpolation *spline* et à la lui retirer. Le signal issu de cette opération est en suite filtré avec un filtre de Bessel dont les longueurs de coupures L_{low} et L_{high} sont choisie de telle sorte à isoler le fondamental du signal. En pratique, nous prenons $L_{\text{low}} \sim L_{\text{FFT}}/2$ et $L_{\text{high}} \sim 2L_{\text{FFT}}$. Le signal filtré est ensuite ajusté par une fonction sinusoidale multipliée par une enveloppe parabolique permettant de mesurer la phase du signal à tout instant. Cette mesure est d'autant plus sensible qu'il y a un grand nombre de franges.

La variation de la phase lors d'un cycle donne directement accès à la variation d'épaisseur optique ΔL .

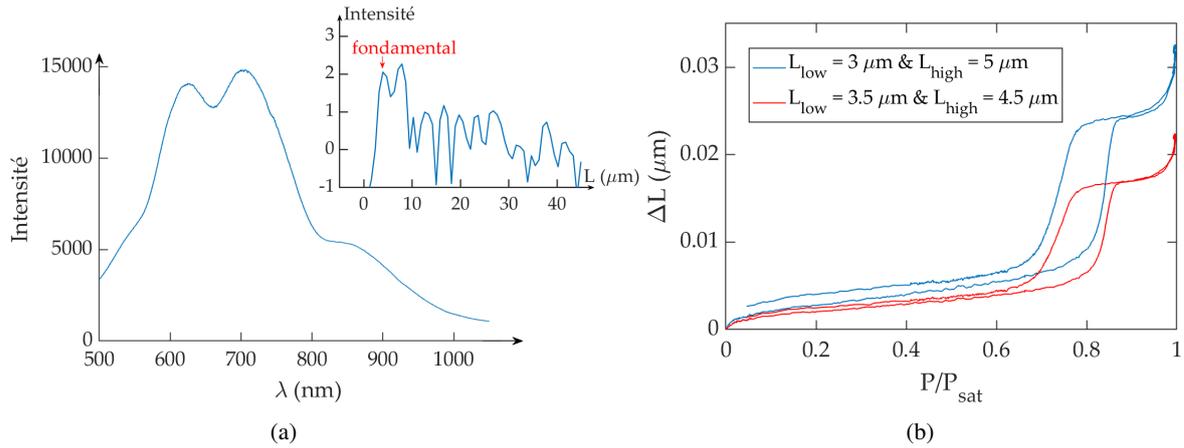


FIGURE 3.6 – (a) Spectre optique mesuré sur l'échantillon d'alumine poreuse A314 ($\ell \simeq 1 \mu\text{m}$ Tab.2.5) à pression nulle. La transformée de Fourier du spectre est présentée en encart et met en évidence deux pics correspondant au fondamental ($L_{\text{fond}} \sim 4.2 \mu\text{m}$) et à la première harmonique des oscillations du spectre. (b) Isothermes optiques (azote - 77.411 K) obtenues à partir du déphasage pour des longueurs de coupe différentes [$L_{\text{low}}, L_{\text{high}}$] : [3, 5] courbe bleue et [3.5, 4.5] courbe rouge.

Pour les couches poreuses très minces ($\ell < 2 - 3 \mu\text{m}$), le traitement est délicat pour deux raisons : 1) la définition de la ligne de base (moyenne du spectre) est difficile (voir Fig.3.6a); 2) lorsque le spectre présente peu de franges, le fondamental et la première harmonique du spectre étant très proches et souvent mal séparées, le choix des fréquences de coupe joue sur les variations d'épaisseur optique mesurées en fonction de la pression comme on peut le voir sur la figure 3.6b. ΔL peut varier de quelques pour cent suivant le domaine spectral sur lequel le signal est ajusté, mais sans que cela ne change la forme de l'isotherme.

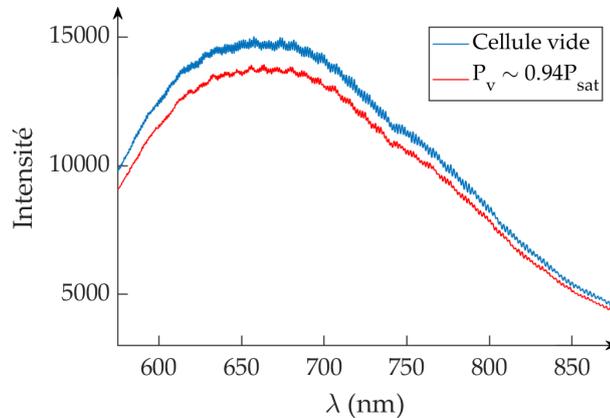


FIGURE 3.7 – Spectres optiques pour un échantillon d'alumine poreuse A305 ($\ell \simeq 100 \mu\text{m}$ Tab.2.5) à pression nulle (courbe bleue) et en présence d'azote à 77.78 K à une pression P_v (courbe rouge). Pour cet échantillon, $L(P_v = 0) = 334.65 \mu\text{m}$ et $\Delta L_M = 10.2 \mu\text{m}$.

Le contraste des franges d'interférence diminue au moment de la condensation et de l'évaporation, ce qui est cohérent avec les mesures de transmission réalisées à l'hexane sur les membranes d'alumine poreuse [35]. Cette diminution de contraste est problématique pour suivre la phase du signal à partir des spectres d'interférence obtenus sur les membranes d'alumine poreuse épaisses^d comme le montre la figure 3.7 (vide : courbe bleue et lors de la condensation à $\sim 0.94P_{\text{sat}}$ courbe rouge). La perte de contraste est cependant moins marquée sur les échantillons minces.

d. La surface de ces échantillons n'étant pas lisse, le contraste des franges d'interférence est dès le départ très faible.

La figure 3.10 présente l'isotherme optique pour le même échantillon que celui utilisé pour obtenir les spectres de la figure 3.5.

3.2.1.b Relation entre l'épaisseur optique et la quantité adsorbée

La mesure de l'épaisseur optique $L = 2n_{\text{eff}}\ell$ est extrêmement précise, mais la grandeur physique pertinente reste la quantité adsorbée n^{ads} .

Pour des matériaux rigides tels que l'alumine et le silicium, il est raisonnable de supposer que l'épaisseur ℓ varie très peu au cours d'un cycle. En effet, l'alumine poreuse et le silicium poreux sont des matériaux rigides. Le module élastique M_{\parallel} minimum pour ces deux types d'échantillon est de 8 GPa, et correspond à celui mesuré dans du silicium poreux de porosité 85%. On s'attend donc à ce que les déformations ϵ induites par l'adsorption soient de l'ordre de $\epsilon \sim P_L/M_{\parallel} \sim 1\%$. Les variations d'épaisseur optique dues aux déformations sont donc négligeables par rapport à celle dues à l'adsorption en elle-même. Les variations de L sont donc directement contrôlées par les variations de l'indice optique de la couche n_{eff} . Ce dernier peut-être converti en fraction de liquide f présent dans les pores suivant un modèle de milieu effectif prenant en compte le matériau de l'échantillon, le liquide et la vapeur.

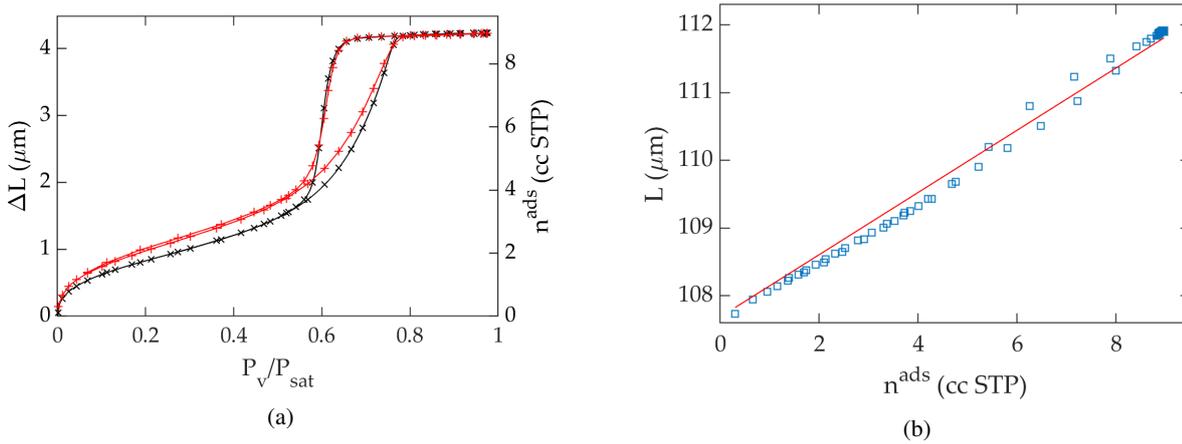


FIGURE 3.8 – (a) Isothermes optique et volumétrique pour un même échantillon de porosité 50% avec des pores longs de $20 \mu\text{m}$ mesurées à 77.4 K avec de l'azote. Les croix noires (\times) représentent les points interpolés sur l'isotherme optiques à partir des pressions de l'isotherme volumétrique. (b) Épaisseur optique en fonction de la quantité adsorbée. Les carrés bleus représentent les points expérimentaux et la droite rouge l'ajustement linéaire.

De nombreux modèles de milieux effectifs permettent de faire cette conversion (Maxwell Garnet, les modèles de Bruggeman, ... [62]) et il n'est pas facile de déterminer quel est le modèle pertinent. Par ailleurs, tous ces modèles imposent de connaître précisément les indices optiques du liquide n_L et du matériau de l'échantillon n_{ech} ainsi que sa porosité Φ . On peut négliger la variation de la porosité Φ avec la pression liquide P_L au même titre qu'on néglige celle de l'épaisseur ℓ . En revanche, la variation de l'indice du liquide, même faible, n'est pas négligeable. Cette dépendance est d'ailleurs responsable de l'inclinaison du plateau de saturation observé sur la figure 3.10. Dans l'hypothèse où la variation d'épaisseur optique ΔL est proportionnelle à la quantité adsorbée n^{ads} , l'inclinaison du plateau permet d'estimer la borne supérieure de la compressibilité χ_T du liquide métastable et de la comparer à sa valeur à saturation χ_T^{sat} . Nous avons ainsi pu vérifier que l'expression du potentiel chimique du liquide (eq.1.14) était valide en prenant χ_T constante et égale à χ_T^{sat} (voir Annexe C).

Nous avons donc préféré déterminer expérimentalement la relation entre L et n^{ads} . Nous avons mesuré des isothermes d'adsorption volumétrique et optique pour un même échantillon de silicium poreux de porosité 50% et de pores long de $20 \mu\text{m}$ avec de l'azote à 77.4 K. Les deux isothermes sont présentées sur la figure 3.8a et se superposent correctement.

Nous avons ensuite comparé nos mesures avec le modèle de milieux effectifs de Bruggeman, valide en principe pour un matériau isotrope, mais souvent utilisé pour le silicium poreux [24]. Ce modèle prédit une dépendance quasi linéaire de l'indice optique effectif n_{eff} avec la fraction de fluide [62] :

$$(1 - \Phi) \frac{\varepsilon_{\text{ech}} - \varepsilon_{\text{eff}}}{\varepsilon_{\text{ech}} + 2\varepsilon_{\text{eff}}} + \Phi f \frac{\varepsilon_{\text{L}} - \varepsilon_{\text{eff}}}{\varepsilon_{\text{L}} + 2\varepsilon_{\text{eff}}} + \Phi(1 - f) \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\text{eff}}}{\varepsilon_0 + 2\varepsilon_{\text{eff}}} = 0 \quad (3.5)$$

où ε_{ech} , ε_{L} et ε_{eff} correspondent respectivement aux constantes diélectriques de l'échantillon, du liquide et du milieu effectif.

Pour une longueur d'onde de 850 nm et pour un échantillon de silicium poreux de porosité 50 % et d'épaisseur $20 \mu\text{m}$ dans lequel est adsorbé de l'azote à 77.4 K, l'équation 3.5 donne^e :

$$\Delta L = 2\Delta n_{\text{eff}} \ell = 4.56f \quad (3.6)$$

Comme le montre la figure 3.8b, on trouve expérimentalement que la dépendance de l'épaisseur optique L avec la quantité adsorbée n^{ads} dans les pores est quasi linéaire comme prédit par le modèle de Bruggeman. Un ajustement linéaire donne $\Delta L = 4.12f$, le coefficient mesuré est environ 10% plus petit que celui attendu. L'incertitude sur Φ ne peut expliquer cet écart, ce qui signifie que le modèle de Bruggeman n'est pas très adapté à notre système (fortement anisotrope). Cependant l'écart n'est que de 10%, ce qui justifie son utilisation pour déterminer la porosité des échantillons d'alumine poreuse.

Si on ne cherche pas une détermination absolue de la quantité adsorbée, la figure 3.8b montre que L est proportionnelle à n^{ads} à quelques pour cent près. Cela signifie qu'il est tout à fait justifié de mesurer la pression de cavitation sur une isotherme optique.

Comme nous le verrons dans le chapitre 4, l'analyse de la forme de la branche d'évaporation lors de la cavitation permet de mesurer précisément le taux de cavitation en fonction de la pression. L'amplitude de l'évènement de cavitation étant nettement plus petite que la variation totale d'épaisseur optique (voir Fig.4.11a), nous considérons que la variation d'épaisseur optique est proportionnelle à la quantité adsorbée dans ce domaine.

Enfin, il est important de remarquer deux aspects importants des mesures interférométriques :

- Il est possible de faire des mesures presque continues (fréquence d'acquisition de quelques centaines de mHz), ce qui est utile pour suivre une évolution.
- Il suffit d'une mesure pour avoir l'indice effectif de la couche poreuse (et donc la quantité adsorbée) : il n'est pas nécessaire de repartir de la pression nulle ou que la cellule soit pompée pendant des heures entre

e. $n_{\text{Si}} = 3.63$ (partie imaginaire négligée) et $n_{\text{N}_2} = 1.2$

chaque isotherme comme en volumétrie. On peut donc explorer très rapidement n'importe quelle zone de l'isotherme.

3.2.2 Dispositif expérimental

Un premier dispositif interférométrique était en place au LPENS pour travailler à température ambiante avec de l'hexane. Dans ce système, la régulation en température est assurée par un bain thermostaté qui sert de source froide à un module Peltier. La température de consigne est 18 °C, légèrement en dessous de l'ambiante. L'élément essentiel, qui contrôle l'introduction et le pompage du fluide est une vanne pointeau commandée (*Pfeiffer EVF116*), bien adaptée au domaine de pression utilisé (la pression de vapeur saturante de l'hexane est de 148 mbar à 18 °C). Deux manomètres *Edwards Barocel* de 10 et 100 mbar permettent de mesurer la pression dans la cellule. Ce dispositif a été utilisé en particulier pour l'étude du couplage adsorption/déformation (voir Chapitre 5).

Pour l'étude de la cavitation, il est important de pouvoir faire varier la température sur une large gamme, ce qui est impossible avec l'hexane. Pendant la première année de la thèse, nous avons donc intégralement construit un nouveau dispositif cryogénique pour utiliser l'azote comme fluide.

La figure 3.9 présente un schéma du dispositif.

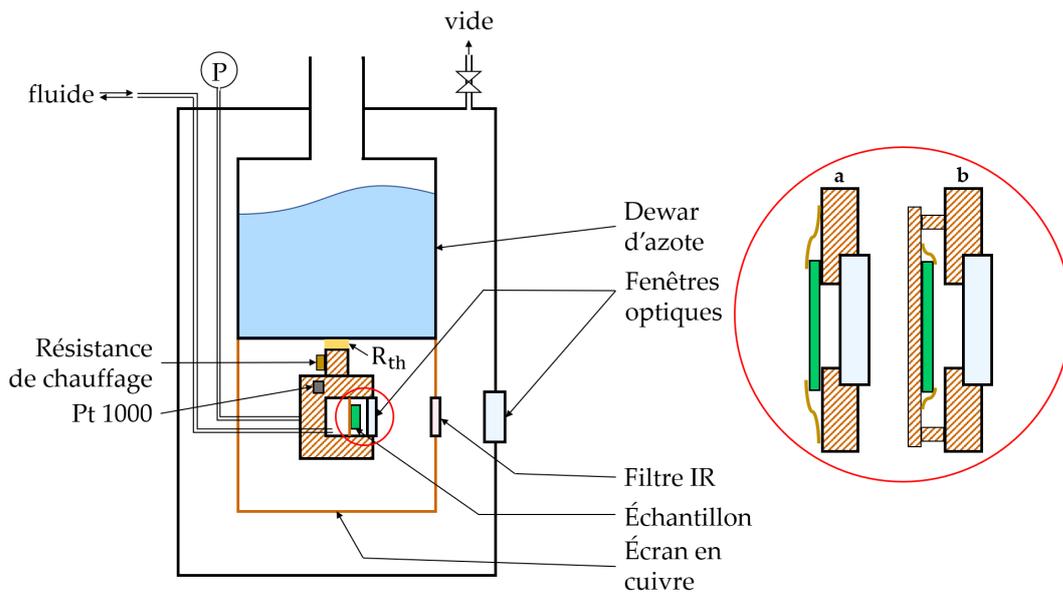


FIGURE 3.9 – Schéma du dispositif cryogénique mis en place pendant la thèse. L'encart dans le cercle rouge présente les deux manières de plaquer l'échantillon (en vert) dans la cellule : **a**) directement sur la cellule au bord de la fenêtre ou **b**) sur une plaque de cuivre attachée à la cellule par des entretoises en cuivre.

La cellule en cuivre est accrochée au fond d'un réservoir d'azote liquide par une pièce métallique de résistance thermique R_{th} 2.84 K/W, le tout isolé par un vide secondaire. La valeur de R_{th} a été optimisée afin de pouvoir travailler entre 65 et 126 K. La température de la cellule est régulée par une résistance de chauffage de 50.2 Ω placée proche de la pièce métallique d'attache et alimentée par une boucle PID. Un écran de cuivre muni d'un filtre infrarouge limite le rayonnement 300 K. Une sonde *Pt1000* plaquée sur le côté de la cellule et étalonnée contre la pression de vapeur saturante d'azote permet de mesurer la température de la cellule via un pont de résistance *Lake-*

shore 370. Le réservoir d'azote étant généralement à une température autour de 80 K, il est nécessaire de pomper le réservoir pour travailler entre 65 et 80 K. La stabilité en température est de l'ordre de 2 mK et l'autonomie du cryostat est de l'ordre d'une dizaine d'heures.

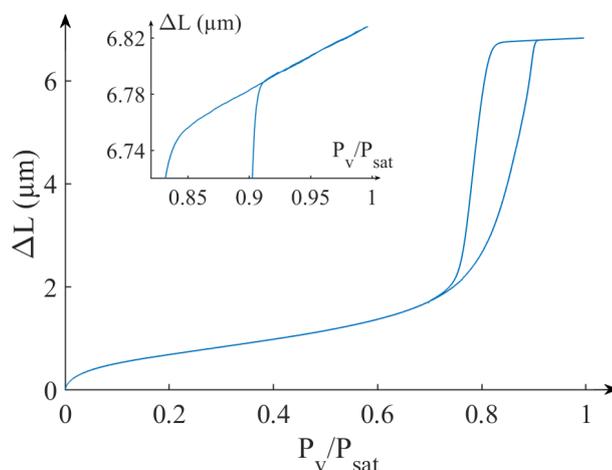


FIGURE 3.10 – Isotherme optique mesurée à l'azote à 77.78 K pour un échantillon de silicium poreux de porosité 70% et d'épaisseur 20 μm . Zoom sur le plateau de saturation en encart.

Les échantillons sont fixés dans la cellule par des ressorts souples, plaqués soit contre la paroi de la cellule elle-même au bord de la fenêtre optique (silicium poreux - Fig.3.9 a), soit sur une plaque de cuivre fixée à la cellule par des entretoises en cuivre (alumine poreuse sur substrat d'aluminium - Fig.3.9 b). Un moyen simple pour vérifier l'impact du flux lumineux incident (éclairage de la fibre ou queue non filtrée du rayonnement 300 K) sur la température des échantillons, consiste à mesurer les isothermes en des points plus ou moins éloignés de leur point de fixation. Il s'avère que la température est très uniforme pour les échantillons de silicium poreux. En revanche, il y a de forts gradients thermiques dans les couches d'alumine poreuse si elle ne repose pas entièrement sur un support cuivre. Nous n'avons jamais très bien compris pourquoi, car l'alumine n'a en principe pas de bande d'adsorption dans le visible ou proche infra-rouge. Nous avons ajouté un filtre sur l'écran intermédiaire, mais cela n'a pas suffi. En définitive, nous nous sommes limités à des échantillons attachés à leur substrat aluminium, qui se thermalisent très facilement (la couche poreuse d'alumine a une épaisseur de l'ordre de la dizaine de microns). Les échantillons sont ainsi moins fragiles et peuvent être fixés sans risque sur la plaque de cuivre.

La vanne pointeau ne supportant que les basses pressions, elle ne peut pas être utilisée pour la manipulation du fluide jusqu'au point critique ($T_c = 126.19 \text{ K}$ et $P_c = 33.958 \text{ bar}$). Nous avons donc construit un ensemble de vannes haute pression comme schématisé sur la figure 3.11 : l'admission (vannes V_5 et V_7) et le pompage (vannes V_6 et V_4) du fluide est assuré par des débitmètres commerciaux Brooks 5800 D_1 , D_2 et D_3 de plages respectives 3, 100 et 4000 $\text{cc STP} \cdot \text{min}^{-1}$ montés en parallèle, un seul débitmètre n'étant pas suffisant du fait de leur faible dynamique (50). L'usage de débitmètres commerciaux ne nous empêche pas d'atteindre des valeurs de dP/dt suffisamment faibles, le volume mort de la cellule étant très important ($\sim 60 \text{ cm}^3$).

Ces débitmètres ne permettent toutefois pas de mesurer la quantité adsorbée dans les échantillons, même pour ceux ayant un volume poreux important, ce qui n'a rien d'étonnant : il faut des volumes morts très faibles pour faire de la volumétrie.

Les vannes V_1 , V_2 et V_3 servent à isoler respectivement les débitmètres D_1 , D_2 et D_3 , afin de limiter l'impact de

potentielles fuites.

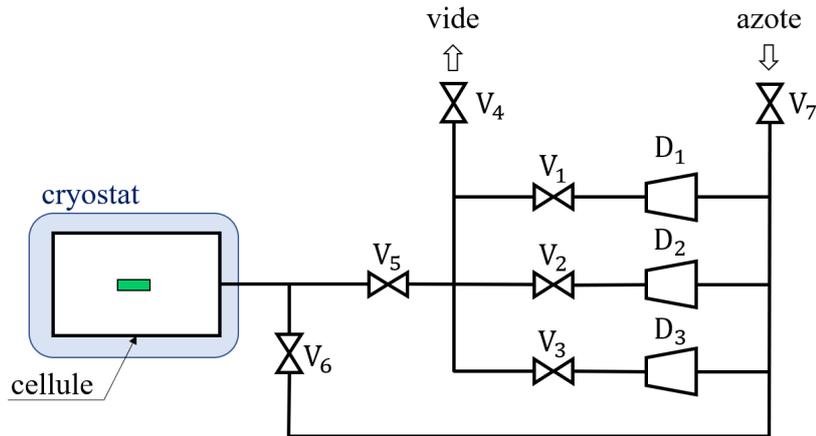


FIGURE 3.11 – Schéma du manifold du dispositif cryogénique mis en place pendant la thèse.

La pression dans la cellule est mesurée via une ligne spécifique avec un volume mort minimale de manière à éviter les gradients de pression engendrés par l'écoulement du fluide. Deux manomètres, un *MKS Baratron* 1000 torr et un *Keller* 30 bar sont placés au bout de cette ligne.

Nous avons écrit un programme *LabView* qui pilote l'ensemble du manifold (vannes et débitmètres, voir Fig.3.11). Lors d'un cycle, le débit est choisi de telle sorte à ce qu'il soit suffisamment faible pour que l'isotherme n'en dépende pas. Les valeurs typiques que nous avons utilisées sont les suivantes :

1. Au tout début du cycle, lorsque la pression est inférieure à $0,1P_{\text{sat}}$, le débit est fixé à $0,5 \text{ cc STP} \cdot \text{min}^{-1}$.
2. Dans les parties réversibles de l'isotherme (Fig.3.10 : $P_v < 0,7P_{\text{sat}}$), le débit est augmenté et fixé entre 5 et $80 \text{ cc STP} \cdot \text{min}^{-1}$ en fonction de la température, et donc de la pression de saturation à atteindre.
3. Lors de la condensation (Fig.3.10 : $0,7P_{\text{sat}} < P_v < 0,9P_{\text{sat}}$) et de l'évaporation (Fig.3.10 : $0,84P_{\text{sat}} > P_v > 0,7P_{\text{sat}}$), le débit est considérablement réduit et est compris entre 1 et $20 \text{ cc STP} \cdot \text{min}^{-1}$.

En définitive, la durée d'un cycle complet est de l'ordre de 3 heures.

La température effective de la cellule est en générale quelques dizaines de mK plus haute ou plus basse que la température de consigne. Pour la déterminer, nous mesurons à chaque cycle la pression de vapeur saturante dans la cellule.

Chapitre 4

Cavitation dans les nanopores

Nous avons étudié l'effet d'un bouchage partiel de l'ouverture des pores dans plusieurs échantillons de silicium poreux et d'alumine poreuse. Nous obtenons ainsi une signature claire de la cavitation, qui est un processus d'évaporation d'autant plus important que la température est élevée.

Nous avons mesuré systématiquement le seuil de cavitation en fonction de la température. Dans la limite où les bulles critiques sont petites devant la taille des pores, la CNT rend bien compte des mesures à condition de faire l'hypothèse que la tension de surface γ dépend de la courbure de l'interface liquide-vapeur. Au-delà de la simple mesure du seuil, la mesure du taux de nucléation en fonction de l'écart à l'équilibre nous a permis de caractériser la dépendance de γ avec la courbure : cette dépendance est qualitativement en accord avec les résultats de calculs de DFT pour des fluides de type Lennard-Jones.

Par ailleurs, nous avons cherché à mettre en évidence des effets de confinement, ce qui était l'objectif initial de la thèse. Pour cela nous avons travaillé avec des échantillons composés de pores de plus en plus étroits. N'ayant pas réussi à fabriquer des échantillons d'alumine poreuse avec des pores de diamètres inférieurs à la dizaine de nanomètre, nous avons aussi utilisé des silices poreuses de diamètre moyen de 6 nm (SBA16, fourni par Bénédicte Lebeau). Nous observons un décalage des seuils de cavitation vers des pressions liquides plus petites à mesure que le diamètre des pores diminue ou que nous nous rapprochons du point critique. Ce décalage semble être essentiellement contrôlé par le rapport entre le rayon du germe critique et le rayon du pore. Nous ne présentons ici qu'une analyse préliminaire de ces résultats.

4.1 Observation directe de la cavitation dans les nanopores

4.1.1 Effet qualitatif du dépôt ALD sur la forme des isothermes

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1 (section 1.3.3), le mécanisme d'évaporation dans des pores en forme d'encrier dépend de la taille des cols. Les échantillons d'alumine poreuse et de silicium poreux présentant

tous des pores ayant des distributions en taille plus ou moins large, les enciers formés par dépôts ALD successifs d'alumine à la surface des échantillons ont des cols également distribués en taille. Ainsi, certains enciers ont des cols suffisamment étroits pour caviter tandis que les autres se vident par récession du ménisque à l'intérieur du col. Ces deux processus d'évaporation ont une signature expérimentale claire : l'évaporation dans les enciers à cols "larges" dépend de la taille des cols et se caractérise sur les isothermes d'adsorption par une branche d'évaporation progressive dont l'inclinaison dépend de la distribution en taille des cols. Les enciers à cols "étroits" se vident tous à un seuil bien défini et la branche d'évaporation est raide. Si un échantillon est composé à la fois d'enciers à cols "large" et "étroits", il est possible de distinguer sur l'isotherme d'adsorption les deux catégories de pores : la branche d'évaporation est en deux morceaux comme sur la courbe **bleue** de la figure 4.1. Entre $0.7P_{\text{sat}}$ et $0.5P_{\text{sat}}$, l'évaporation a lieu par récession des ménisques dans les constriction à l'entrée des pores. La marche autour de $0.5P_{\text{sat}}$ correspond à l'évaporation du reste des pores par cavitation.

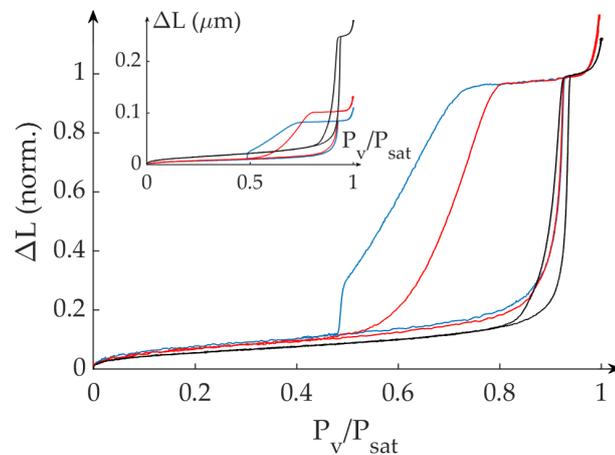


FIGURE 4.1 – Isothermes optiques d'adsorption normalisée (azote 77.4 ± 0.04 K) pour l'échantillon d'alumine poreuse A316 (Table 4.1) natif (noire), après 130 cycles d'alumine en ALD (rouge) et 170 cycles (bleue). L'encart représente les isothermes non normalisées.

Les trois isothermes normalisées représentées sur la figure 4.1 ont été mesurées sur l'échantillon d'alumine poreuse A316 (voir Table 4.1) natif, après un dépôt de 130 cycles d'alumine en ALD (courbe rouge) et de 170 cycles (courbe bleue). Un dépôt de 130 cycles d'alumine en ALD devrait réduire l'ouverture des pores de 26 nm en théorie et permettre d'avoir des cols avec un diamètre maximum de 3 nm, soit suffisamment étroits pour observer de la cavitation. Cependant, comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 2 (section 2.3.2.b), nous ne retrouvons pas expérimentalement le taux de croissance théorique $1 \text{ \AA}/\text{cycle}$ (voir annexe A). En utilisant le modèle de Saam&Cole sur la branche d'évaporation de l'isotherme mesurée après dépôt (courbe rouge), nous trouvons que les pores ont une ouverture comprise entre 6 et 12 nm de diamètre, soit à peine plus que le diamètre de 4 nm en dessous duquel on s'attend à avoir de la cavitation. En réalisant un dépôt supplémentaire de 40 cycles (courbe bleue), le diamètre maximal des ouvertures est réduit de 3 nm et certaines ouvertures sont suffisamment étroites pour que les pores cavitent.

Une preuve *directe* que cette marche est bien due à de la cavitation pourrait être obtenue en augmentant progressivement l'épaisseur du dépôt : on s'attend alors à ce que la hauteur de la marche augmente progressivement, sans que sa position ne change. C'est ce qui a été mis en œuvre par Doebele et coll. [36] sur des membranes

d'alumine poreuse et un échantillon de silicium poreux à l'hexane. Cela nécessite un temps considérable et nous avons donc déposé directement une épaisseur d'alumine permettant d'observer de la cavitation. Cependant, nous n'avons pas toujours réussi à déposer du premier coup l'épaisseur d'alumine nécessaire pour avoir une marche de cavitation d'amplitude suffisante, nous avons alors pu constater que la position de la marche n'était pas modifiée par les dépôts supplémentaires.

L'échantillon après un dépôt total de 170 cycles d'alumine (courbe **bleue**) présentant une "marche" de cavitation, il est possible d'en déduire un seuil de cavitation. En effet, la marche représente l'évolution de la fraction de pores pleins en fonction de la pression de vapeur. Par analogie avec la probabilité de cavitation, le seuil de cavitation est défini à la moitié de cette marche. Pour l'échantillon d'alumine poreuse *A316*, on mesure un seuil de cavitation dans l'azote à 77.426 K de $0.486P_{\text{sat}}$. Ce seuil est cohérent avec celui de $0.487P_{\text{sat}}$ mesuré dans les silices poreuses de dimensions comparables avec le même fluide et à la même température [83]. Le seuil prédit par la CNT étant autour de $0.402P_{\text{sat}}$ ^a, on trouve un décalage d'environ 20%, comparable à celui mesuré dans d'autres fluides [6, 7, 51, 101]. Un point unique n'étant pas suffisant pour tester la CNT, nous avons reproduit l'expérience à plusieurs température, jusqu'à la fermeture du cycle d'hystérésis.

4.1.2 Quelques détails sur la modification des isothermes par le dépôt ALD

Ce qui nous intéresse est essentiellement de pouvoir identifier et caractériser un événement de cavitation, c'est-à-dire la position de la "marche" de cavitation, ainsi que sa forme comme nous le verrons par la suite. Nous n'avons donc pas cherché à comprendre en détail le processus de dépôt ALD mais nous présentons ici quelques unes de ses caractéristiques.

Réduction effective de l'ouverture des pores – Les isothermes mesurées sur les échantillons natifs permettent de déterminer au moins approximativement le diamètre typique des constriction D_c dans les pores. Pour qu'une large fraction de pores cavite, nous déposons alors un nombre de cycle N pour que l'épaisseur nominale correspondante e ($\approx N \times 0.1$ nm) soit telle que le diamètre après dépôt, $D_c - 2e$ soit de l'ordre de 4 nm.

Cette règle empirique fonctionne assez bien pour la majorité des échantillons que nous avons utilisés, des dépôts de 45 et 25 cycles sont respectivement suffisant pour qu'une partie des pores des échantillons *A313* ($D_c = 11.7 \pm 1.7$ nm) et *A318* ($D_c = 6.8 \pm 1$ nm) se vide par cavitation. Néanmoins, elle n'explique pas les observations faites sur l'échantillon *A316* par exemple. On remarque dans l'encart de la figure 4.1 que le dépôt correspondant à 130 cycles (courbe **rouge**) a réduit de moitié le volume accessible au fluide, alors même qu'il n'y a pas de signal de cavitation visible. Ceci est étrange car si la distribution en taille est continue, et si la moitié des pores a une taille initiale suffisamment petite pour qu'ils se bouchent, on s'attend à ce qu'il existe une large fraction de pores qui après dépôt ait une ouverture assez étroite pour se vider par cavitation.

Par ailleurs, nous constatons sur la figure 4.1 que la branche de condensation est décalée après les dépôts. Ce décalage correspond à une diminution d'environ 10% du diamètre moyen des cavités. Vu le rapport d'aspect de l'échantillon et les temps caractéristiques d'exposition des précurseurs lors des dépôts, il est peu probable que l'alumine ait pénétré suffisamment pour réduire le diamètre des cavités.

a. $J_0 \sim 2 \cdot 10^{37} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, $\tau_{\text{exp}} \sim 36 \text{ s}$, $V_{\text{exp}} \sim 4.6 \cdot 10^{-21} \text{ m}^3 \rightarrow E_b \sim 43k_b T$

La diffusion des précurseurs et la formation du dépôt restent donc partiellement incomprises.

Vieillessement des dépôts d'alumine – Nous nous sommes rendu compte assez rapidement que les dépôts d'alumine s'altéraient au cours du temps. Il semblerait que le dépôt gonfle et bouche les ouvertures les plus étroites, occasionnant une perte de signal comme le montre la figure 4.2. Les deux isothermes qui y sont représentées ont été mesurées 2 et 22 jours après le dépôt de 25 cycles d'alumine en ALD sur l'échantillon d'alumine poreuse A318. Le décalage des deux isothermes au niveau des plateaux de saturation et de la zone réversible d'adsorption est de l'ordre de 19% (Fig.4.2a) et correspond au volume poreux perdu. Les dépôts se faisant essentiellement à la surface de l'échantillon, la superposition quasi parfaite des deux isothermes normalisées présentées sur la figure 4.2b indique que les dimensions typiques des pores se vidant par cavitation n'ont pas changé.

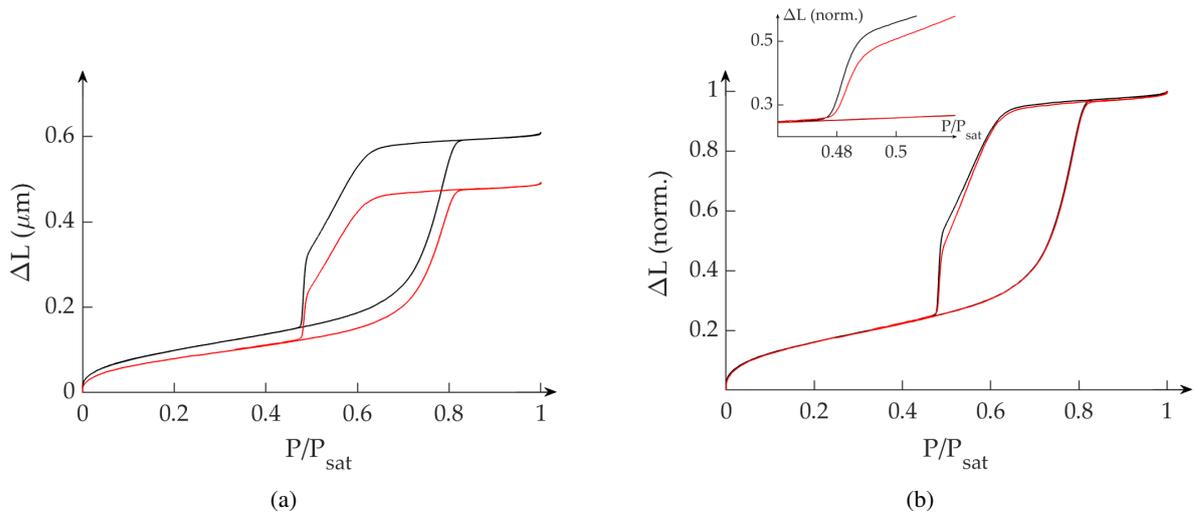


FIGURE 4.2 – Isothermes optiques (azote à 77.54 ± 0.07 K) mesurées à 20 jours d'intervalle (t_0 : courbe noire; $t_0 + 20$ jours : courbe rouge) sur l'échantillon d'alumine poreuse A318 après un dépôt de 25 cycles d'alumine en ALD. (a) Épaisseur optique en μm et (b) épaisseur optique normalisée, encart : zoom sur les marches de cavitation.

L'amplitude relative de la marche de cavitation passe de 25% à 20% et se décale d'environ 0.5% en pression (encart Fig. 4.2b). Le volume de liquide cavitant étant inchangé, le décalage en pression est dû vraisemblablement à la différence de température entre les deux isothermes mesurée respectivement à 77.469 K (courbe noire) et 77.615 K (courbe rouge). D'après la CNT, avec un tel écart en température, on s'attend à ce que le seuil relatif de cavitation soit décalé d'environ 0.6%. La branche d'évaporation de la courbe rouge sur la figure 4.2b démarrant au même point que la courbe noire mais étant légèrement plus raide, il est probable que les constriction les plus larges n'aient pas bougé et qu'une partie des moins larges aient rétréci suffisamment pour caviter compensant la perte des pores avec les constriction les plus étroites.

Que ce soit dans l'azote que nous utilisons (pur à plus de 99.8%) ou dans l'air en contact avec l'échantillon avant pompage, une faible proportion d'eau est présente et semble à l'origine du gonflement. Nous avons notamment essayé de mesurer des isothermes avec de l'eau sur l'échantillon PDF2906 après dépôt d'alumine. Lorsque nous avons recommencé à mesurer des isothermes à l'azote sur l'échantillon, l'isotherme à 77.4 K ne présentait plus de marche de cavitation et nous avons perdu près de 60% du signal d'adsorption. Le vieillissement de l'échantillon en a été dramatiquement accéléré et nous avons perdu de plus en plus de signal à chaque isotherme comme le montre la figure 4.8. L'évolution rapide du dépôt d'alumine directement exposé à l'eau est cohérente avec l'hypothèse

que l'eau, résiduelle après pompage ou présente dans l'azote gazeux, altère le dépôt d'alumine. Ce constat nous a poussé à réaliser nos mesures le plus rapidement possible pour limiter l'altération des échantillons.

Les dépôts seront toujours indiqués en nombre de cycles et non en épaisseur pour deux raisons :

1. Comme nous venons de le discuter, le taux de croissance des couches d'alumine n'est sans doute pas uniforme et égal à $1 \text{ \AA}/\text{cycle}$ comme attendu. Nous revenons sur ce point dans l'annexe A.2, où nous estimons l'épaisseur du dépôt en fonction du nombre de cycles ALD à partir des isothermes mesurées sur des échantillons d'alumine poreuse.
2. Le dépôt d'alumine sur l'échantillon de silicium poreux *PDF2906* a été réalisé par Laurent Cagnon avec un protocole similaire à celui décrit dans la section 2.3.2. Cet échantillon, de porosité 85 % et d'épaisseur $2 \mu\text{m}$, a été fabriqué dans le but de faire des dépôts conformes à l'intérieur des pores afin d'en réduire le diamètre et d'étudier les effets du confinement sur la cavitation. Les temps d'exposition des précurseurs sont donc plus longs que lors des dépôts en surface. L'échantillon a été découpé en quatre quarts et des dépôts de 20, 40 et 80 cycles d'alumine ont été réalisés sur trois d'entre eux. Les isothermes optiques mesurées avec de l'azote à 77.78K sur le quart natif et celui après un dépôt de 20 cycles d'alumine sont présentées sur la figure 4.3. Les branches de condensation étant parfaitement superposées, le dépôt n'a pas pénétré dans l'échantillon et semble s'être déposé uniquement en surface. De manière assez étonnante, l'allure de l'isotherme est très différente de celles mesurées jusqu'ici sur des échantillons de silicium poreux d'épaisseur plus importante et ressemble à celles présentées sur la figure 4.1. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre suivant consacré à la structure du silicium poreux.
L'isotherme mesurée sur le quart avec un dépôt de 40 cycles est similaire à la courbe rouge de la figure 4.3, cependant la variation d'épaisseur optique est environ 70 fois plus petite : l'échantillon est pratiquement bouché. Le dépôt de 80 cycles a quant à lui complètement bouché l'échantillon.

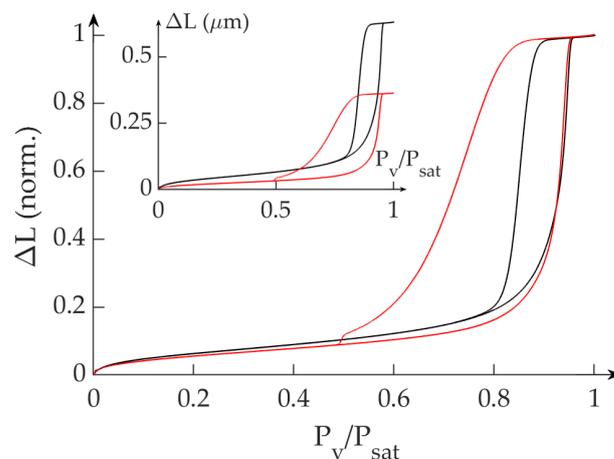


FIGURE 4.3 – Isothermes optiques d'adsorption normalisée (azote 77.78 K) pour l'échantillon de silicium poreux *PDF2906* (porosité 85 % et épaisseur $2 \mu\text{m}$) natif (noire) et après un dépôt d'alumine de 20 cycles longues expositions réalisé par Laurent Cagnon (rouge). L'encart représente les isothermes non normalisées.

4.1.3 Influence de la température sur la cavitation

4.1.3.a Effet sur la forme de l'isotherme

La figure 4.4 représente les pressions d'évaporation calculées pour l'azote en fonction de la température : en trait continu le seuil de cavitation, en trait pointillé l'évaporation à l'équilibre dans un pore cylindrique. Au dessus d'une température de transition T^* qui dépend du diamètre du pore, l'évaporation a lieu par cavitation ; tandis qu'à basse température, l'évaporation se fait par récession d'un ménisque. Nos échantillons ayant des ouvertures dont la distribution en taille est large, plus la température augmente, plus les pores sont susceptibles de caviter : l'amplitude de la "marche" de cavitation augmente avec la température.

La température au dessus de laquelle tous les pores se vident par cavitation correspond à la température de transition des ouvertures les plus larges. On peut ainsi avoir une estimation de leur taille.

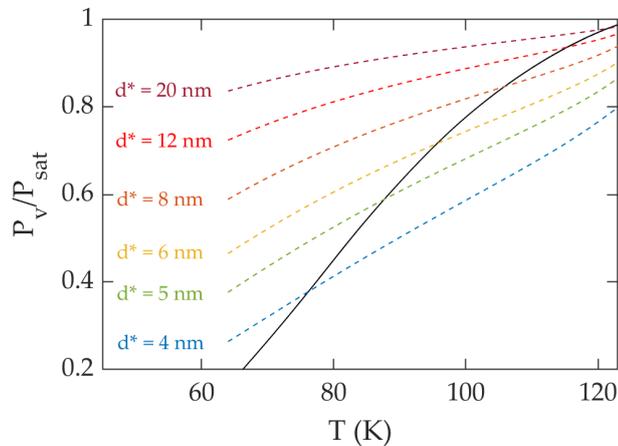


FIGURE 4.4 – Pressions relatives d'évaporation (P_v/P_{sat}) dans l'azote en fonction de la température par cavitation (courbe solide noire) et par récession de ménisque selon le modèle de Saam&Cole (courbes pointillées) pour différents diamètres de constriction. Les prédictions de la CNT ont été calculées selon la méthode de la section 4.2.

4.1.3.b Résultats pour quatre échantillons avec des tailles de pores différentes

Les figures 4.5, 4.6, 4.7 et 4.8 rassemblent les isothermes optiques mesurées sur des échantillons de silicium poreux et d'alumine poreuse sur lesquels de l'alumine a été déposée pour réduire l'ouverture des pores et favoriser l'évaporation par cavitation. La table 4.1 rassemble les caractéristiques principales de ces échantillons.

Échantillon	PDF 2906	A316	A313	A318
$\langle \varnothing \rangle$ (nm)	50	33	19	11
ℓ (μm)	2	5.4	7	8
V_{exp} (m^3)	$3.9 \cdot 10^{-21}$	$2.5 \cdot 10^{-21}$	$9 \cdot 10^{-22}$	$2.5 \cdot 10^{-22}$
Cycles alumine	20*	170	45	25

TABLE 4.1 – Dimensions, volume expérimental du système et nombre de cycles pour les dépôts alumines pour les échantillons d'alumine poreuse et de silicium poreux. Caractéristiques détaillées : Tables 2.3 et 2.5. * dépôt réalisé par Laurent Cagnon.

A313 ($\varnothing \approx 19$ nm) – Les isothermes mesurées sur l'échantillon d'alumine A313 après un dépôt de 45 cycles d'alumine en ALD (Fig.4.5) ont été obtenues dans les dix jours qui ont suivi le dépôt pour en limiter le vieillisse-

ment. Ces isothermes s'échelonnent parfaitement en température^b et la proportion de pores qui cavitent (la hauteur de la "marche" de cavitation) augmente avec la température comme attendu. Pour l'échantillon *A313*, la totalité des pores cavitent au-dessus de 110 K, d'après la figure Fig.4.4 on trouve que le diamètre maximal des constriction est de 10.2 nm.

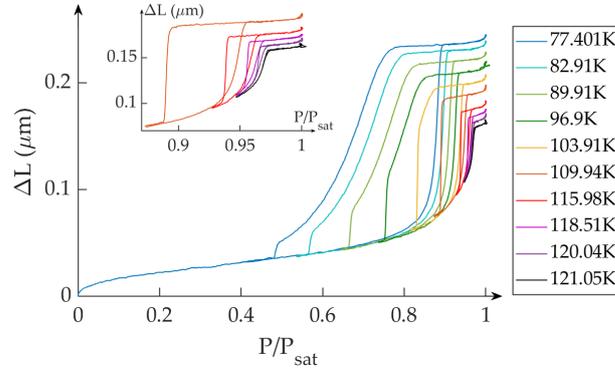


FIGURE 4.5 – Isothermes optiques mesurées à l'azote sur l'échantillon *A313* (Table 2.5) : dépôt d'alumine de 45 cycles en ALD. L'encart montre les isothermes mesurées aux plus hautes températures avant la fermeture du cycle d'hystérésis.

A318 (∅ ≈ 11 nm) – L'échantillon *A318*, dont les isothermes sont représentées sur la figure 4.6, a la particularité d'avoir à l'état natif des constriction suffisamment étroites pour qu'une partie des pores cavite à basse température. Nous avons donc déposé 25 cycles d'alumine en ALD à la surface de l'échantillon pour qu'une plus grande proportion de pores cavite. Les isothermes en traits pleins ont été mesurées sur l'échantillon après dépôt et celles en pointillés à l'état natif.

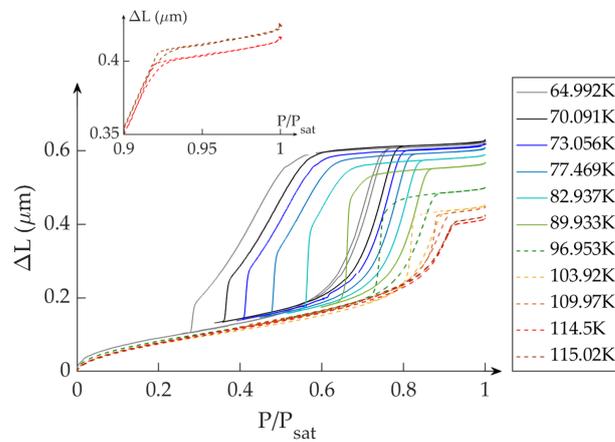


FIGURE 4.6 – Isothermes optiques mesurées à l'azote sur l'échantillon *A318* (Table 2.5) : les courbes en traits pleins ont été mesurées sur l'échantillon après un dépôt de 25 cycles en ALD et les courbes en pointillées (au dessus de 90 K) ont été mesurées sur l'échantillon natif. L'encart montre les isothermes mesurées aux plus hautes températures avant la fermeture du cycle d'hystérésis.

Le dépôt n'ayant pas bouché de pores, nous avons représenté les isothermes sans les normaliser. Elles ne s'échelonnent pas parfaitement mais la proportion de pores qui cavitent et la position relative des plateaux de saturation en fonction de la température sont cohérentes. En l'absence de dépôt, les constriction ont un diamètre

b. Le volume poreux ne changeant pas et la densité du liquide diminuant avec la température, la quantité de matière présente à l'état liquide dans les pores diminue aussi. Le plateau de saturation diminue donc aussi avec la température.

maximum d'environ 8 nm et tous les pores devraient caviter autour de 100 K (voir Fig.4.4) ce qui est le cas. À basse température ($T \leq 90\text{K}$), la marche de cavitation est toutefois de faible amplitude et le bas de la marche est arrondi par de possibles effets de confinement (seuls le fond des pores ou les pores les plus étroits cavitent).

A316 ($\varnothing \simeq 33 \text{ nm}$) – Les isothermes représentées sur la figure 4.7 ont été mesurées sur l'échantillon A316 après deux dépôts successifs d'alumine de 130 et 40 cycles en ALD. Étant donné que nous avons dû bouger la fibre une fois lors des mesures et que le dépôt a vieilli assez rapidement, la variation d'épaisseur optique a été normalisée pour plus de lisibilité. Un dépôt supplémentaire de 30 cycles en ALD a été réalisé par la suite pour observer de la cavitation en-dessous de 77.4 K. Ce dépôt supplémentaire nous a fait perdre une bonne partie du signal d'adsorption mais nous a quand même permis de mesurer des seuils de cavitation qui sont reportés dans la figure 4.9.

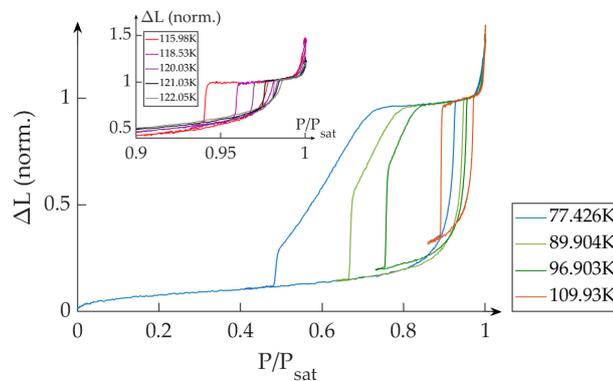


FIGURE 4.7 – Isothermes optiques mesurées à l'azote sur l'échantillon A316 (Table 2.5) après un dépôt d'alumine de 170 (130+40) cycles en ALD. L'encart montre les isothermes mesurées aux plus hautes températures avant la fermeture du cycle d'hystérésis.

PDF2906 ($\varnothing \simeq 50 \text{ nm}$) – Comme nous l'avons expliqué plus haut, le dépôt d'alumine sur l'échantillon PDF2906 a été réalisé à l'institut Néel par Laurent Cagnon. Hormis l'isotherme à 77.78 K, toutes les autres isothermes représentées sur la figure 4.8 ont été mesurées en l'espace d'une semaine, après que nous ayons essayé de mesurer une isotherme avec de l'eau. La position des différentes isothermes en fonction de la température témoigne de l'évolution rapide de la couche d'alumine déposée sur l'échantillon suite à cette tentative.

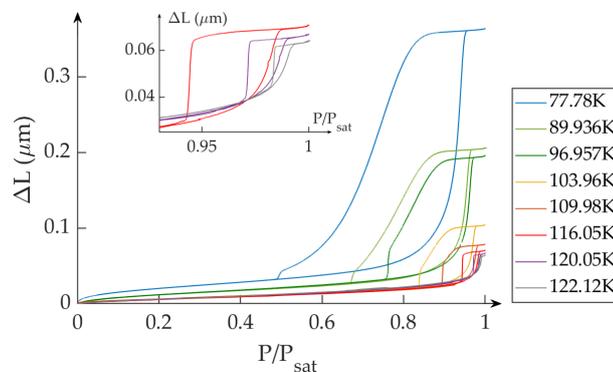


FIGURE 4.8 – Isothermes optiques mesurées à l'azote sur l'échantillon PDF2906 : porosité 85% (Table 2.3), épaisseur $2 \mu\text{m}$, dépôt d'alumine 20 cycles longues expositions réalisé par Laurent Cagnon. L'encart montrent les isothermes mesurées aux plus hautes températures avant la fermeture du cycle d'hystérésis.

4.2 Pression de cavitation - Comparaison à la CNT

À partir des isothermes présentées sur les figures ci-dessus ainsi que d'autres isothermes, nous avons déterminé les seuils de cavitation en fonction de la température (voir figure 4.9). Les courbes représentent les seuils prédits par la CNT.

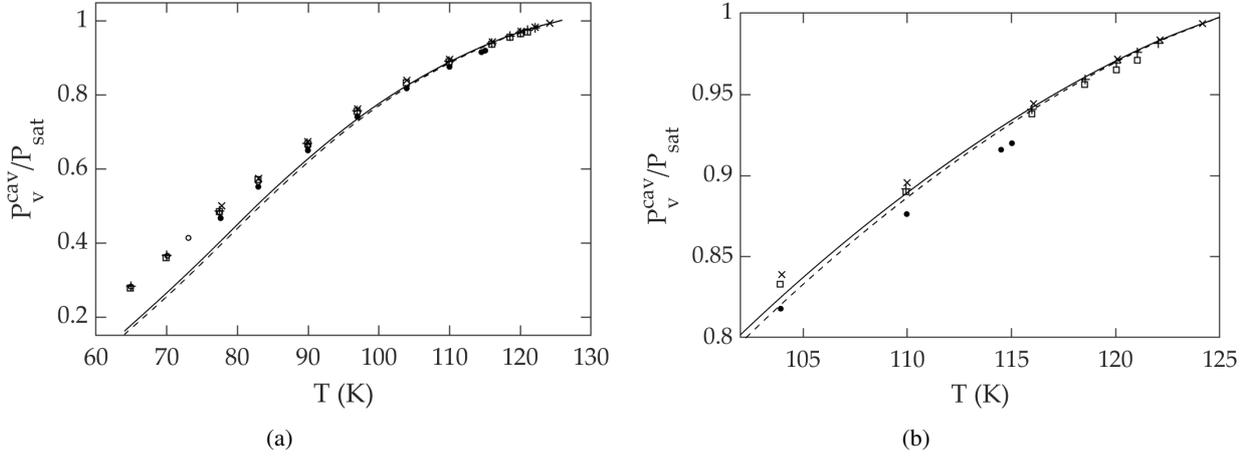


FIGURE 4.9 – Pressions relatives de cavitation ($P_v^{\text{cav}}/P_{\text{sat}}$) mesurées dans l'azote en fonction de la température dans des échantillons de silicium poreux et d'alumine poreuse : \times PDF2906 ; $+$ A316 ; \square A313 ; \circ A318 et \bullet A318 (natif). Ligne continue : prédictions de la CNT pour l'échantillon PDF2906. Ligne pointillée : prédictions de la CNT pour l'échantillon A318.

En principe, la CNT permet de calculer les seuils de cavitation à partir des expressions de l'énergie de barrière et de l'égalité des potentiels chimiques :

$$E_b = \frac{16\pi\gamma^3}{3(P_v - P_L)^2} = \ln\left(\frac{J_0^{\text{visq}} V_{\text{exp}} \tau_{\text{exp}}}{\ln 2}\right) k_B T \quad (4.1)$$

$$RT \ln\left(\frac{f_v}{f_{\text{sat}}}\right) = \frac{1}{\rho_L} (P_L - P_{\text{sat}}) \left[1 + \frac{\chi_T^{\text{sat}}}{2} (P_L - P_{\text{sat}})\right] \quad (4.2)$$

Cependant, J_0^{visq} dépend lui-même de P_v et P_L . Sachant d'une part que l'écart entre la prédiction CNT et la valeur expérimentale P^{cav} est de l'ordre de 20 %, et d'autre part que J_0^{visq} est en argument d'une fonction logarithme, nous avons choisi d'évaluer J_0^{visq} en utilisant la valeur expérimentale de P_v^{cav} . Cette manière de faire n'est pas auto-cohérente, puisqu'on utilise les valeurs expérimentales pour déterminer les prédictions de la CNT. Cependant, on obtient ainsi une valeur "théorique" extrêmement proche de la détermination exacte : nous avons évalué l'écart sur P_v^{cav} à 77.4 K et il n'est que de 0.5 %.

La dépendance du préfacteur J_0^{visq} avec la température est représentée sur la figure 4.10a. À une température donnée, les seuils de cavitation mesurés dans les différents échantillons varient peu (moins de 7% à 77.4K), il n'est donc pas étonnant que les préfacteurs calculés soient proches les uns des autres et suivent la même tendance.

Les autres paramètres intervenant dans la CNT sont le volume expérimental V_{exp} dans lequel la bulle est nucléée et le temps de nucléation τ_{exp} . De même que J_0^{visq} , V_{exp} et τ_{exp} étant en argument d'une fonction logarithme dans

l'équation 4.1, les déterminer précisément n'est pas nécessaire. C'est pourquoi on suppose que les pores sont des cylindres de longueur égale à celle de la couche poreuse et de diamètre correspondant au diamètre moyen déterminé à partir des branches de condensation des isothermes. Les volumes expérimentaux que nous avons pris pour chaque échantillon sont donnés dans la table 4.1. Entre l'échantillon le plus large (*PDF2906*) et le plus étroit (*A318*), le volume V_{exp} diminue environ d'un facteur 15.

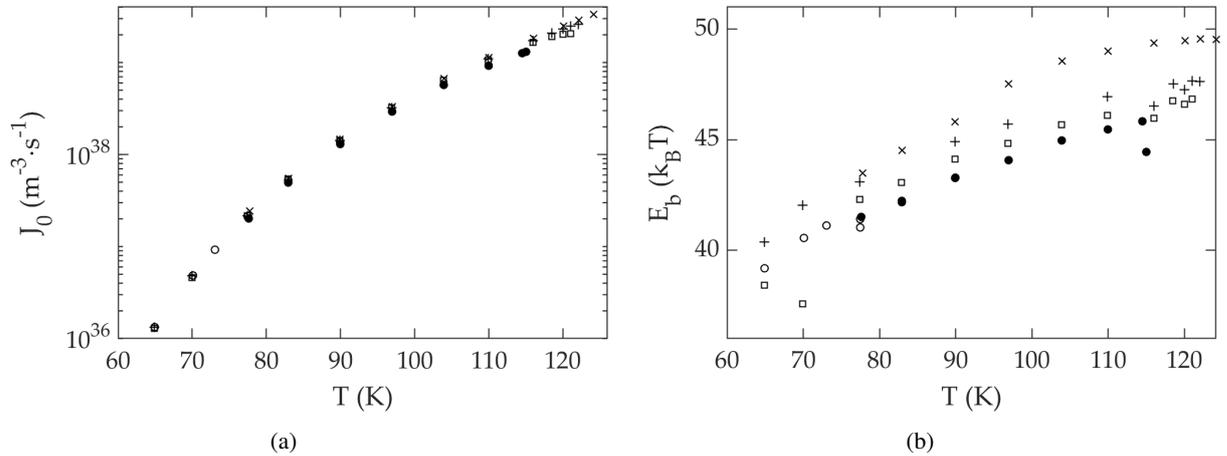


FIGURE 4.10 – Dépendance en température (a) du préfacteur visqueux du taux de nucléation (Eq.1.8) et (b) de l'énergie de barrière $\ln(J_0^{\text{visq}} V_{\text{exp}} \tau_{\text{exp}} / \ln 2)$ pour les échantillons *PDF2906* (x), *A316* (+), *A313* (□), *A318* (○) et *A318 natif* (●).

Le temps de nucléation est déterminé à partir de la rampe de pression et de la largeur de la marche de cavitation (cf.4.3.1.a). De manière générale, nous avons adapté le débit volumique de pompage, et donc la rampe de pression, pour avoir des temps de nucléation comparables à chaque température.

De plus, presque toutes les isothermes à une même température ont été mesurées avec la même rampe de pression^c. Le temps de nucléation est alors de l'ordre de quelques dizaines de secondes et varie peu d'un échantillon à un autre. Le préfacteur J_0^{visq} du taux de nucléation étant également indépendant de l'échantillon, le volume expérimental du système est le facteur qui influe le plus sur l'énergie de barrière E_b des différents échantillons. Cette énergie de barrière est représentée en fonction de la température sur la figure 4.10b. Elle est calculée avec les valeurs de τ_{exp} mesurées pour chaque évaporation. Si V_{exp} était le seul facteur à changer d'un échantillon à l'autre, les courbes seraient simplement translatées les unes par rapport aux autres.

En toute rigueur, puisque l'énergie de barrière dépend de l'échantillon, les prédictions de la CNT pour P_v^{cav} en dépendent également. C'est pourquoi, nous avons donc calculé les prédictions de la CNT pour les échantillons *PDF2906* et *A318* qui ont respectivement les énergies de barrière les plus grandes et les plus petites (cf. Fig.4.10b).

En conclusion, à haute température ($T < 116$ K), les prédictions de la CNT sont parfaitement cohérentes avec les seuils de cavitation mesurés dans les échantillons les plus larges (*PDF2906* et *A316*). La cavitation dans les nanopores peut donc être décrite par la CNT et l'expression de J_0 semble correcte. À 116 K, le rayon critique des bulles de cavitation est de l'ordre de 3.8 nm^d.

Cependant, à basse température les seuils expérimentaux dévient des prédictions et la cavitation est plus facile que

c. Exception faite du *PDF2906* pour lequel les rampes étaient plus lentes.

d. $r_c = 2\gamma_\infty / (P_v^{\text{cav}} - P_L^{\text{cav}})$ (eq.1.3 - Chapitre 1). Tous les rayons critiques (ou de bulles) indiqués dans la suite sont calculés de cette manière.

prévue. Cette observation a déjà été faite dans différents liquides [2, 6, 101] et les seuils que nous mesurons sont proches de ceux obtenus par surchauffe d'azote [7]. À 77.4 K, le rayon critique de la bulle est de l'ordre de 1.3 nm et le seuil mesuré est environ 22% plus élevé que le seuil théorique. Si l'on reste dans le cadre de la CNT, et que l'on conserve l'expression de l'énergie de barrière (eq.4.1), ce décalage implique que la tension de surface diminue avec la courbure de la bulle. Nous discutons de la dépendance en courbure de la tension de surface des bulles de cavitation dans la section 4.3.

Pour les échantillons avec les pores les plus étroits (A318), les prédictions de la CNT (courbe pointillée Fig.4.9b) ne sont pas cohérentes avec les seuils mesurés (●) à hautes température également : on observe l'effet inverse, la cavitation est plus difficile qu'attendue. La rayon des bulles devenant comparable à celui des pores, nous pensons qu'il s'agit d'effets de confinement. Nous revenons sur ce point dans la section 4.4.

4.3 Dépendance de l'énergie de barrière avec la pression

Jusqu'à présent, nous avons seulement analysé les seuils de nucléation. Cependant, les isothermes optiques contiennent bien plus d'information, en effet l'épaisseur optique normalisée représente la fraction de pores pleins, moyennée sur plus de 10^8 pores. En analysant la branche d'évaporation d'une isotherme, mesurée avec une rampe de pression constante, on peut ainsi déterminer le taux de nucléation en fonction de la pression en une *unique* mesure. Ce taux peut aussi être obtenu directement en mesurant la relaxation de l'épaisseur optique à une pression de vapeur fixée en fonction du temps.

Ces mesures permettent d'obtenir directement la dépendance de l'énergie de barrière avec l'écart à l'équilibre.

4.3.1 Forme des isothermes : analyse de la marche de cavitation

4.3.1.a Rampe de pression et probabilité de cavitation

Si à $t = 0$, un système de volume V_{exp} subit une trempe à une pression fixe P_L , la probabilité qu'une bulle soit nucléée pendant un temps τ_{exp} est régi par l'équation 1.10. Cela n'est plus vrai si la pression décroît en fonction du temps avec une certaine rampe $A = -dP_L/dt$ ($A > 0$). En revanche, quel que soit le passé du système, la probabilité $\Sigma(t)$ qu'un pore n'ait pas cavité à la date t vérifie toujours l'équation d'évolution :

$$\frac{d\Sigma(t)}{dt} = -J(t)V_{\text{exp}}\Sigma(t) \quad (4.3)$$

Le taux de nucléation $J(t) = J_0 \exp(-e_b(t))$ dépend implicitement du temps puisque l'énergie de barrière adimensionnée $e_b = E_b/k_B T$ en dépend également *via* la pression. En supposant que l'on peut linéariser $e_b(P_L)$ au voisinage d'un état référence de pression P_L^* , où aucun pore n'a encore cavité, on peut écrire :

$$e_b(P_L) = e^* + \alpha(P_L - P_L^*) \quad (4.4)$$

où α est la dérivée de e_b par rapport à P_L . En réexprimant l'équation 4.3 en fonction de la variable P_L , on obtient :

$$-A \frac{d \ln \Sigma}{d P_L} = -J_0 V_{\text{exp}} \exp[-e^* - \alpha(P_L - P_L^*)] \quad (4.5)$$

En intégrant l'équation 4.5 entre P_L^* et P_L , on trouve :

$$\begin{aligned} \Sigma(P_L) &= \exp \left[-\frac{V_{\text{exp}}}{A\alpha} J_0 \exp[-e^* - \alpha(P_L - P_L^*)] \right] \\ &= \exp[-\ln 2 \exp[-\alpha(P_L - P_L^{\text{cav}})]] \end{aligned} \quad (4.6)$$

Si on est capable de mesurer $\Sigma(P_L)$, on obtient donc directement la pression de cavitation P_L^{cav} et α . La forme de $\Sigma(P_L)$ permet de tester si la linéarisation de $e_b(P_L)$ est licite ou non.

On peut remarquer que l'équation 4.6 s'écrit également

$$\Sigma(P_L) = \exp \left[-\frac{V_{\text{exp}}}{A\alpha} J_0 \exp[-e_b(P_L)] \right],$$

on aurait la même expression si on avait trempé brutalement le système à une pression P_L pendant un temps $1/A\alpha$. C'est ce qui nous a permis d'évaluer τ_{exp} dans la section précédente :

$$\tau_{\text{exp}} = \frac{1}{A\alpha} \text{ avec } \alpha = \left. \frac{\partial e_b}{\partial P_L} \right|_{\text{CNT}}.$$

le fait d'évaluer τ_{exp} à partir de l'expression CNT de l'énergie de barrière induit une erreur de l'ordre de la dizaine de pour cent, qui est sans conséquence puisque τ_{exp} intervient dans des facteurs logarithmiques.

4.3.1.b Analyse de la forme des isothermes

En l'absence de film sur les parois des pores, et dans l'hypothèse où tous les pores se vident par cavitation, la branche d'évaporation mesurée sur une isotherme devrait avoir la même forme que celle de $\Sigma(P_L)$. La réalité n'est pas aussi simple puisque le film est toujours présent et qu'une partie des pores peut se vider par récession d'un ménisque. Il est donc nécessaire de traiter l'isotherme pour comparer la forme de la marche de cavitation à celle de $\Sigma(P_L)$.

Supposons que l'épaisseur optique soit la moyenne de l'épaisseur optique pour un échantillon plein ΔL_p et pour un échantillon "vide"^e ΔL_v , pondérée par le nombre de pores dans chaque état. Soit $N(P_v)$ le nombre de pores encore pleins à la pression P_v et N_t le nombre total de pores, $N(P_v)/N_t$ se déduit directement de l'isotherme comme schématisé sur la figure 4.11a :

$$\frac{N(P_v)}{N_t} = \frac{\Delta L_p}{\Delta L_p + \Delta L_v} \quad (4.7)$$

Supposons d'abord que les pores se vident uniquement par récession. Dans l'intervalle de pression dP_v , le

e. Seul le film à l'équilibre est présent dans les pores.

nombre dN_r de pores qui se vident de cette manière s'écrit :

$$dN_r = \frac{dN}{dP_v} dP_v = a_r^v dP_v \quad (4.8)$$

Le coefficient a_r^v peut être déterminé au dessus de P_v^{cav} dans la région où la cavitation est effectivement négligeable. Le domaine de pression où a lieu la cavitation étant très réduit, on peut considérer que a_r^v est constant dans ce domaine. En l'absence de cavitation, on aurait donc $N'(P_v)$ pores pleins, correspondant à la courbe en pointillés rouge sur la figure 4.11b.

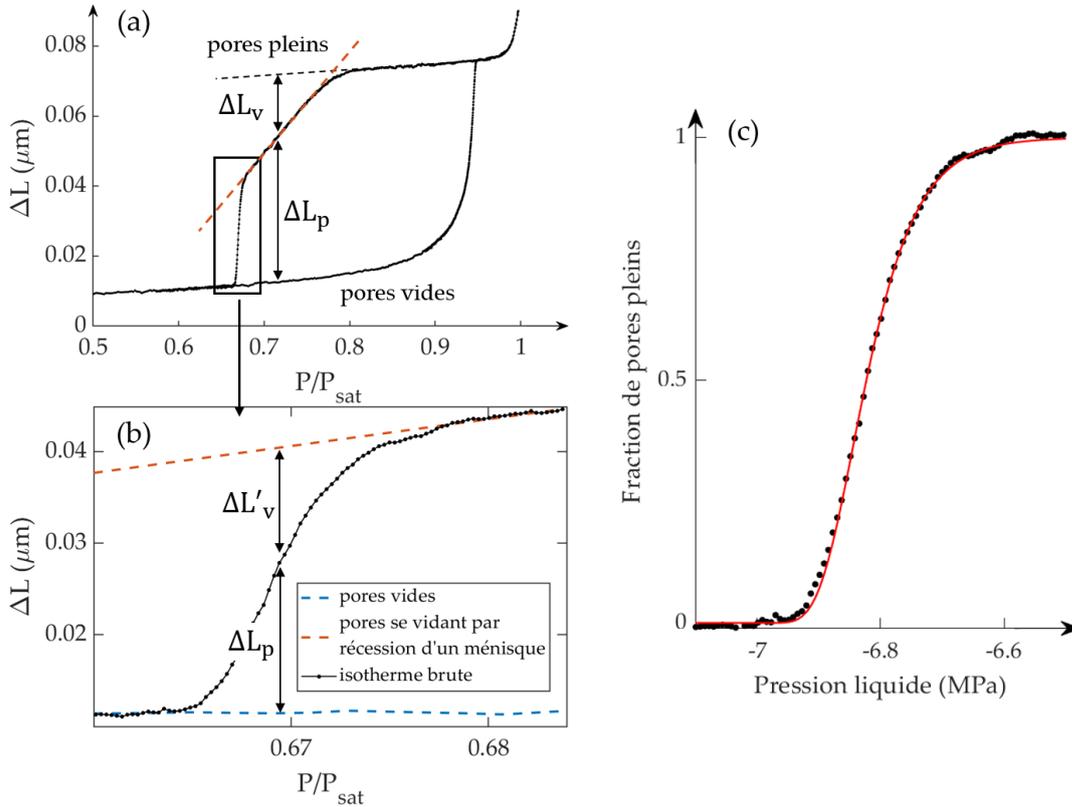


FIGURE 4.11 – (a) Isotherme optique (azote 90 K) mesurée sur l'échantillon A316. (b) Zoom sur la marche de cavitation, les courbes pointillées représentent l'évolution en fonction de la pression des pores se vidant par récession d'un ménisque N_r (rouge) et "vides" avant la condensation N_v (bleue). (c) Fraction de pores pleins en fonction de la pression liquide : • points expérimentaux et courbe solide (rouge) ajustement par la double exponentielle de l'équation 4.6.

À cause de la cavitation, le nombre réel de pores pleins est $N(P_v) < N'(P_v)$. On définit alors $\Psi(P_v) = N/N'$, le rapport entre le nombre réel de pores pleins et celui qu'on aurait sans cavitation. Ψ se détermine facilement à partir de l'isotherme et de l'extrapolation du domaine où le vidage est contrôlé par la récession (voir Fig.4.11b) :

$$\Psi(P_v) = \frac{\Delta L_p}{\Delta L_p + \Delta L'_v} \quad (4.9)$$

À une température donnée, si tous les pores encore pleins ont la même probabilité de caviter, la cavitation a pour seul effet de diminuer dN_r d'un facteur Ψ : $dN_r = \Psi(P_v) (a_r^v dP_v)$. Si on choisit comme variable la pression P_L du liquide métastable, on peut aussi écrire $dN_r = \Psi(P_L) (a_r^L dP_L)$. La variation totale par cavitation et récession

du nombre de pores pleins dans l'intervalle de pression dP_L s'écrit alors :

$$dN \equiv \left(J(P_L) \frac{N}{A} + a_r^L \Psi \right) dP_L \quad (4.10)$$

On en déduit :

$$\begin{aligned} \frac{d\Psi}{dP_L} &= \frac{d}{dP_L} \left(\frac{N}{N'} \right) \\ &= \frac{1}{N'} \cdot \frac{dN}{dP_L} - \frac{1}{N'} \Psi \cdot \frac{dN'}{dP_L} \\ &= -\frac{1}{N'} J(P_L) \frac{N}{A} - \frac{1}{N'} a_r^L \Psi + \frac{1}{N'} \Psi a_r^L \\ &= -\frac{J(P_L)}{A} \Psi \end{aligned} \quad (4.11)$$

$\Psi(P_L)$ obéit donc à la même équation que $\Sigma(P_L)$. Les ronds noirs (\bullet) de la figure 4.11c représente $\Psi(P_L)$, la fraction de pores pleins lors de la cavitation en fonction de la pression liquide, mesurée sur l'échantillon *A316* dans l'azote à environ 90 K. La courbe solide rouge correspond à l'ajustement de nos points par la double exponentielle de l'équation 4.6. Les paramètres de cet ajustement sont P_L^{cav} , α et a_r^L que l'on autorise à varier un peu autour de la valeur déterminée sur l'isotherme.

En exploitant les isothermes mesurées sur les différents échantillons entre 65 K et 110 K, pour lesquelles la branche d'évaporation présente une marche de cavitation, nous pouvons déterminer P_L^{cav} et α en fonction de la température. En réalité, P_L^{cav} a déjà été mesuré sur les isothermes en prenant la pression qui correspond au milieu de la marche de cavitation. Les pressions de cavitation que nous trouvons avec l'ajustement sont extrêmement proches de celles mesurées précédemment.

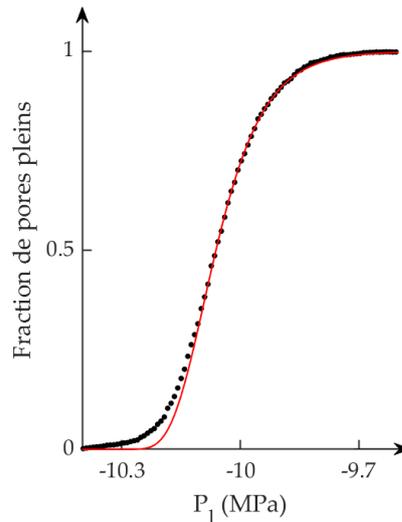


FIGURE 4.12 – Fraction de pores pleins en fonction de la pression liquide mesurée dans l'azote à 83 K sur l'échantillon *A318* : \bullet points expérimentaux et courbe solide (rouge) ajustement par la double exponentielle de l'équation 4.6. L'ajustement est fait sur le domaine $\Psi > 0.2$.

À basse température, $\Psi(P_L)$ présente toujours la forme caractéristique de double exponentielle (eq.4.6), avec

une asymétrie visible : le pied de la courbe plus raide que l'épaule. En revanche, à haute température, nous n'arrivons pas toujours à ajuster nos points avec une double exponentielle, comme le montre la figure 4.12 (A318 - 83 K). De manière systématique, nous observons que plus les pores sont étroits, plus le domaine de température où l'ajustement est correct diminue. Nous pensons qu'il s'agit d'un effet de confinement : plus la température est élevée, plus le rayon critique des bulles augmente et plus l'effet du potentiel fluide-substrat est important. La cavitation dans les pores les plus étroits est alors plus difficile, ce qui se traduit par une courbe qui s'arrondit. En pratique, nous nous sommes limités à des températures telles que $r_c \lesssim 10R_{\text{pore}}$ pour lesquelles l'ajustement par la double exponentielle est satisfaisant. Dans le contre exemple de la figure 4.12, $r_c = 3 \text{ nm}$ et $R_{\text{pore}} = 4.5 - 6.5 \text{ nm}$.

4.3.2 Relaxation après trempe en pression

Nous avons également mesuré la relaxation du nombre de pores pleins après une trempe en pression. La dépendance du temps de relaxation avec la pression permet elle aussi de déterminer le paramètre α . Ces mesures avaient deux objectifs :

- Confirmer les mesures obtenues par l'analyse des isothermes. La mesure du temps de relaxation est en effet plus simple car nous n'avons pas besoin de soustraire la partie de la branche d'évaporation correspondant à la récession des ménisques.
- Mesurer α à des températures où l'ajustement par la double exponentielle n'est pas possible. En effet, nous constatons que le pied de la marche de cavitation est modifié, c'est-à-dire la fin de l'évaporation. En utilisant uniquement le début de la relaxation, nous espérons éventuellement explorer un domaine de J et de E_b suffisant pour aller au-delà du premier ordre dans le développement de $E_b(P_L)$.

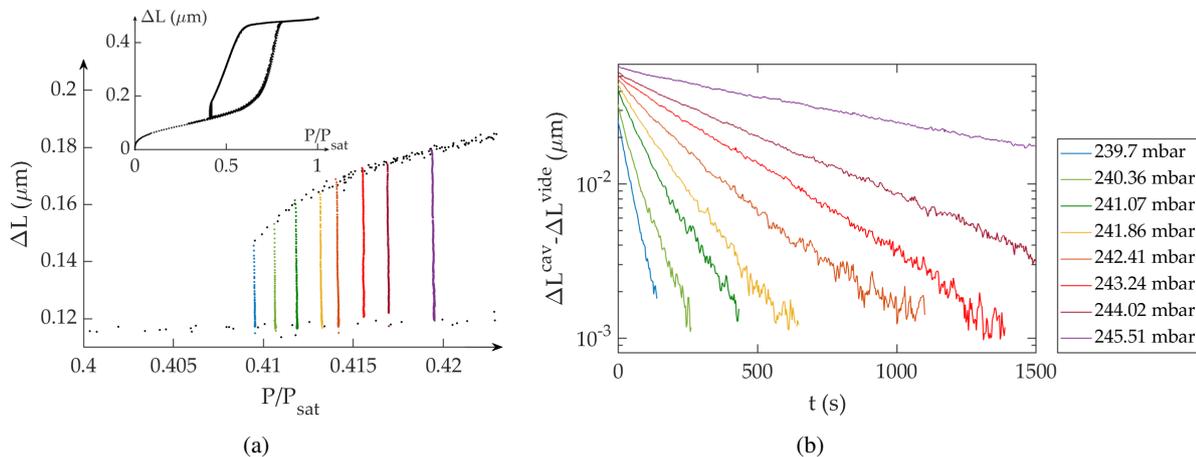


FIGURE 4.13 – (a) Zoom sur la marche de cavitation de l'isotherme mesurée dans l'azote à 73 K sur l'échantillon A318 lors de trempes à diverses pressions. L'encart représente l'isotherme en entier. (b) Variations d'épaisseur optique de la marche de cavitation ΔL^{cav} mesurées sur (a) et auxquelles on a retiré la variation d'épaisseur optique des pores "vides" $\Delta L^{\text{cav}} \approx 0.12 \mu\text{m}$, représentées en échelle logarithmique en fonction du temps.

Pour effectuer une trempe, nous nous contentons de stopper le pompage et de fermer la cellule lorsqu'on a atteint une pression P_v qui se trouve dans le domaine de pressions où les pores cavitent. Nous mesurons ensuite l'évolution de l'épaisseur optique, et donc de la fraction de pores encore pleins, au cours du temps. Le volume mort de la cellule (60 cm^3) étant très important, la variation totale de pression au cours d'une relaxation est de l'ordre

de 0.04 % à 73 K comme à 83 K. L'épaisseur optique, et donc la fraction de pores pleins, diminue de manière exponentielle au cours du temps comme le montre la figure 4.13b : le processus de vidage est bien stochastique^f. Lorsque l'ensemble des pores est vide, l'échantillon est à nouveau rempli et on réalise une nouvelle trempe à une pression différente. La figure 4.13a montre un zoom sur la marche de cavitation de l'isotherme mesurée à 73 K et pour laquelle plusieurs trempes ont été réalisées.

En ajustant les courbes $\Delta L(t)$ par une exponentielle décroissante, nous obtenons le temps de nucléation $\tau_{\text{exp}}(P_L)$ ^g et connaissant le volume expérimentale V_{exp} , nous pouvons calculer le taux de nucléation $J = \ln 2 / (\tau_{\text{exp}} V_{\text{exp}})$ pour différentes pressions. L'évolution du taux de nucléation en fonction de la pression de cavitation, comme représenté sur la figure 4.14, nous permet enfin de déterminer α (la pente de la ligne rouge). Nous trouvons par cette méthode $\alpha = -8.36 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}^{-1}$, dont la valeur est proche de celle déterminée par analyse de l'isotherme : $-8.25 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}^{-1}$.

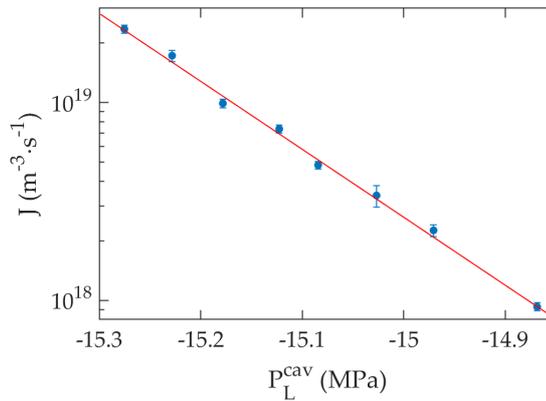


FIGURE 4.14 – Taux de nucléation J en fonction de la pression liquide de cavitation P_L^{cav} mesurés à partir des relaxations sur l'échantillon A318 à 73 K.

Les mesures de relaxation étant très longues (plus de 24 heures pour certaines), nous sommes confrontés à un certain nombre de difficultés techniques :

- À 73 K, comme à 83 K, nous avons mesuré à chaque remplissage de l'échantillon la pression de saturation dans la cellule et trouvé une variation de la température de 7-8 mK entre les différentes relaxations : la température n'est pas stable au cours de l'expérience.
- L'état de remplissage du réservoir d'azote a également été source de problèmes : la quantité d'azote liquide diminuant au cours du temps, le réservoir d'azote auquel est fixé la cellule se dilate de l'ordre d'une fraction de millimètre. La position de la cellule par rapport au faisceau évolue donc au cours du temps et les multiples cycles de condensation/évaporation sur l'isotherme finissent par ne plus se superposer parfaitement, compliquant l'analyse de l'expérience.
- Le domaine de pressions dans lequel la cavitation a lieu étant très réduit et ne possédant pas de manomètre assez précis pour faire des mesures au-delà de 1.2 bar, nous n'avons pas pu reproduire cette expérience au delà de 83 K.
- Enfin, l'autonomie du cryostat nous empêche de mesurer des relaxations trop lentes.

Néanmoins, ces mesures confirment celles obtenues par analyse des isothermes. Nous avons également réussi

f. Cela confirme de manière indirecte que l'épaisseur optique est proportionnelle à la quantité de fluide adsorbée.

g. La pression de vapeur est convertie en pression liquide en utilisant l'équation 4.2.

à mesurer le coefficient α sur l'échantillon *A318* à 83 K, bien que les relaxations ne soient pas parfaitement exponentielles. Nous ne pouvons cependant pas déterminer α par relaxation au delà de cette température.

4.3.3 Interprétation des résultats

4.3.4 Bilan des mesures

Les valeurs de α mesurées dans les différents échantillons par analyse des isothermes et par relaxation ont été normalisées par la valeur prédite par la CNT (avec encore une fois l'hypothèse de l'égalité des potentiels chimiques des deux phases) et sont représentées sur la figure 4.15.

$$\alpha_{CNT} = \frac{d}{dP_L} \left(\frac{16\pi\gamma^3}{3(P_V - P_L)^2} \right) = \frac{32\pi\gamma_\infty^3}{3(P_V^{cav} - P_L^{cav})^3} \frac{\rho_L - \rho_V}{\rho_L} \quad (4.12)$$

Le facteur $1/(1 - \rho_V/\rho_L)$ est une petite correction à basse température. La valeur exacte des densités et la légitimité de l'hypothèse d'équilibre chimique des deux phases n'est donc pas problématique. L'incertitude sur α provient essentiellement des ajustements. Comme pour les seuils P_V^{cav} (voir Fig.4.9), les valeurs expérimentales α s'écartent des prédictions de la CNT à basse température. Le fait que $\alpha < \alpha_{CNT}$ est qualitativement cohérent avec une tension de surface effective γ inférieure à γ_∞ . Par ailleurs, au vu de la figure 4.15, on peut supposer que $\alpha \approx \alpha_{CNT}$ pour $T > 110$ K ce qui est cohérent avec le fait que le seuil de cavitation est correctement prédit par la CNT pour $T > 116$ K (voir Fig.4.9).

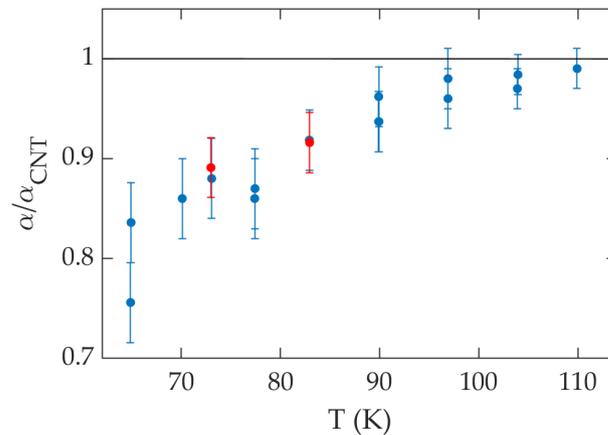


FIGURE 4.15 – α/α_{CNT} en fonction de la température. Les points bleus ont été déduits de l'analyse de la forme des isothermes mesurées sur quatre échantillons différents (*PDF2906*, *A316*, *A313* et *A318*) et les points rouges à partir des expériences de relaxation.

4.3.5 Rayons d'une bulle

Comme nous l'avons vu au chapitre 1, on peut définir deux rayons pour une bulle : le rayon équimolaire R_E et le rayon "de tension" R_S . Ce dernier vérifie la relation de Laplace et peut être calculé à partir des seuils de cavitation et de l'énergie de barrière (cf eq.1.20) :

$$R_s = \left(\frac{3}{2\pi} \frac{E_b}{\Delta P^{\text{cav}}} \right)^{1/3} \quad (4.13)$$

où $\Delta P^{\text{cav}} \equiv P_L^{\text{cav}} - P_V^{\text{cav}}$.

La mesure de α permet de calculer R_E à partir du théorème de nucléation (cf eq.1.16) :

$$R_E = \left(\frac{3}{4\pi} k_B T \alpha \right)^{1/3} \quad (4.14)$$

On trouve que $|R_E|$ varie de 1 à 3 nm entre 65 et 110K.

4.3.5.a Tension de surface au premier ordre en courbure

Dans la limite où la courbure est petite ($|R_s| > 10\sigma_{\text{LJ}}^h$ [104]), on s'attend à ce que :

$$\gamma_s = \frac{\gamma_\infty}{1 + \frac{2\delta_\infty}{R_s}} + \mathcal{O}(1/R_s^2) \quad (4.15)$$

où δ_∞ est une constante que l'on peut exprimer en fonction de R_s et donc déterminer à partir du seuil de cavitation expérimental (cf. eq.1.21) :

$$\delta_\infty = \frac{\gamma_\infty}{\Delta P^{\text{cav}}} \left(1 - \frac{3E_b \Delta P^{\text{cav}2}}{16\pi\gamma_\infty^3} \right) \quad (4.16)$$

δ_∞ est alors fonction de ΔP^{cav} et de E_b , et dépend donc implicitement du préfacteur J_0 du taux de nucléation (cf. eq.4.1).

On peut également exprimer δ_∞ en fonction R_E :

$$\delta_\infty = \frac{2\gamma_\infty}{\Delta P^{\text{cav}}} - R_E \quad (4.17)$$

Cette expression ne dépend que des grandeurs mesurées expérimentalement : ΔP^{cav} et R_E (α).

Si l'ordre 1 était suffisant pour décrire l'impact de la courbure des bulles sur nos mesures, les valeurs de δ_∞ obtenues par les expressions des équations 4.16 et 4.17 devraient coïncider. La figure 4.16 montre les valeurs ainsi obtenues en fonction de la température et de toute évidence, l'ordre 1 n'est pas suffisant pour rendre compte des résultats expérimentaux.

La détermination de δ_∞ à partir de R_s (eq.4.16) présuppose de connaître le préfacteur J_0 du taux de nucléation. Dans la littérature, il subsiste des divergences quant à l'expression et la valeur de J_0 , nous avons donc fait varier ce paramètre pour voir s'il est possible de réconcilier les deux expressions de δ_∞ en modifiant J_0 de manière

h. σ_{LJ} est la distance intermoléculaire pour laquelle le potentiel de Lennard-Jones est nul. On appelle également ce paramètre "diamètre cinétique" et pour l'azote, $\sigma_{\text{LJ}} = 3.65 \text{ \AA}$.

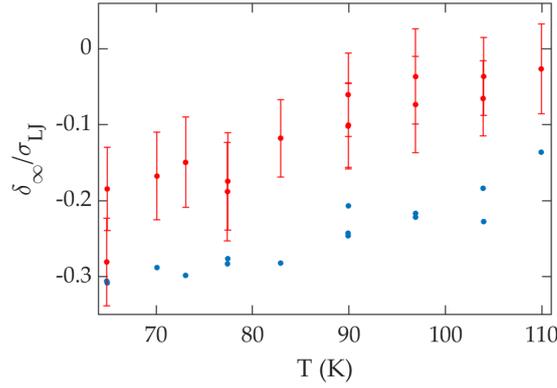


FIGURE 4.16 – δ_∞ (normalisée par σ_{LJ}) en fonction de la température déterminé : • à partir de P_v^{cav} et de J_0 (eq.4.16) et • à P_v^{cav} et de R_E (α , eq.4.17). Les barres d'erreur indiquées sont calculées à partir des barres d'erreur de α .

raisonnable. Nous avons trouvé qu'il est nécessaire de multiplier J_0 par un facteur 10^4 à 65 K et par un facteur 100 à 110K pour faire coïncider les deux déterminations de δ_∞ . Nous n'avons pas trouvé de justification à une telle modification de J_0 . Par ailleurs, le fait que les prédictions soient compatibles avec les résultats pour des températures supérieures à 116 K est une forte indication que l'estimation que nous utilisons pour J_0 est correcte.

4.3.5.b Tension de surface au deuxième ordre en courbure

Un développement à l'ordre 1 en courbure de la tension de surface n'est donc pas suffisant pour décrire les résultats que nous obtenons expérimentalement. Ce n'est pas très surprenant compte tenu de la valeur de $|R_E|$ qui varie de 0.1 à $0.3\sigma_{LJ}$. Pour obtenir les corrections d'ordre 2, nous suivons l'analyse de Bruot et Caupin [22]. On pose :

$$\delta(R_s) = \delta_\infty + \frac{c}{R_s} \quad (4.18)$$

où c est une constante. La tension de surface γ_s s'écrit alors :

$$\gamma_s = \frac{\gamma_\infty}{1 + \frac{2\delta_\infty}{R_s} + \frac{\delta_\infty^2 + c}{R_s^2}} + O(1/R_s^3) \quad (4.19)$$

δ_∞ et $\delta_\infty^2 + c$ sont solutions du système défini par les équations 1.17, 1.18 et 4.19 :

$$\begin{cases} 1 + \frac{2\delta_\infty}{R_s} + \frac{\delta_\infty^2 + c}{R_s^2} = \frac{2\gamma_\infty}{R_s \Delta P^{\text{cav}}} \\ \delta_\infty + \frac{c}{R_s} = R_E - R_s \end{cases} \quad (4.20)$$

On trouve alors :

$$\begin{cases} \delta_\infty = -\frac{R_s}{2} [1 - \sqrt{\Delta}] \\ \delta_\infty^2 + c = R_s^2 \left[\frac{2\gamma_\infty}{R_s \Delta P^{\text{cav}}} - \sqrt{\Delta} \right] \end{cases} \quad (4.21)$$

avec

$$\Delta = 1 - 4 \frac{R_E}{R_s} + \frac{8\gamma_\infty}{R_s \Delta P_{\text{cav}}}.$$

Dans la littérature, les papiers théoriques s'inspirent des travaux de Helfrich [50] pour développer la tension de surface à l'ordre 2 en courbure [104]. La tension de surface s'exprime alors en fonction κ , la constante de rigidité de l'interface liquide-vapeur :

$$\gamma_s = \gamma_\infty \left[1 - \frac{2\delta_\infty}{R_s} + \frac{\kappa}{\gamma_\infty R_s^2} \right] + O(1/R_s^3) \quad (4.22)$$

Les expressions 4.19 et 4.22 étant équivalentes, par identification on a :

$$\delta_\infty^2 + c = 4\delta_\infty^2 - \frac{\kappa}{\gamma_\infty} \quad (4.23)$$

Ayant extrait δ_∞ et $\delta_\infty^2 + c$ de nos mesures expérimentales, et en utilisant l'équation 4.23, il est alors possible de les comparer avec les valeurs obtenues par simulation dans des fluides de type Lennard-Jones [85, 104]. Les différentes approches numériques (DFT, MD, ...) utilisent des longueurs de coupure différentes dans l'expression du potentiel de Lennard-Jones qui jouent énormément sur les valeurs numériques de δ_∞ et κ , et qui sont d'ailleurs déterminées avec une incertitude importante. Elles s'accordent néanmoins sur l'ordre de grandeur de $\delta_\infty \simeq -0.1\sigma_{\text{LJ}}$ et prédisent des variations en température faibles de δ_∞ et κ . De plus, elles montrent que dès que la bulle a un rayon inférieur à $10\sigma_{\text{LJ}}$, soit 3.65 nm pour l'azote, l'approximation $\delta = \delta_\infty$ n'est plus valable et les effets d'ordre 2 en courbure doivent être pris en compte. Cette conclusion concerne la totalité de nos points. Nous avons choisi de représenter sur la figure 4.17 nos points expérimentaux avec les résultats obtenus par deux variantes de calculs de DFT [85, 104].

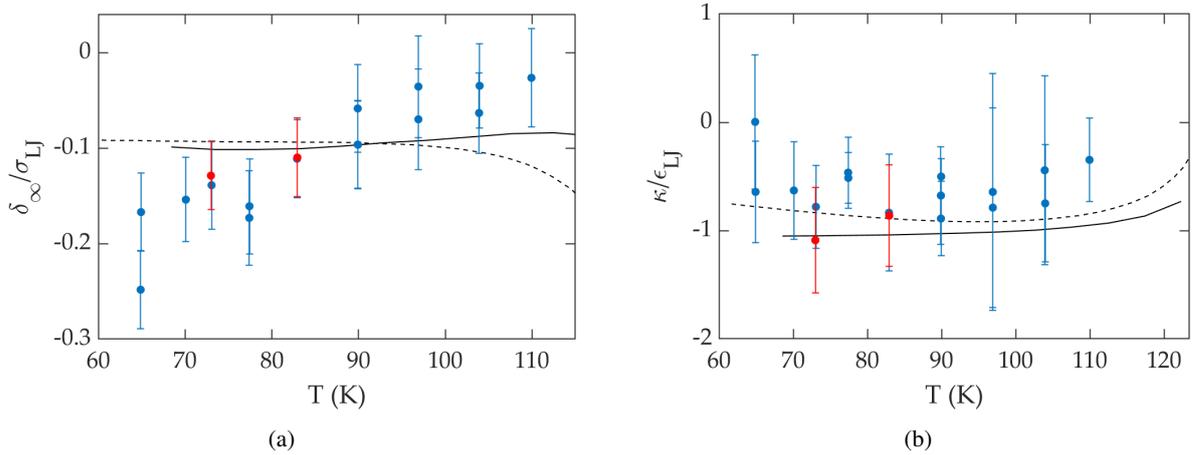


FIGURE 4.17 – (a) δ_∞ (normalisée par σ_{LJ}) et (b) κ (normalisé par ϵ_{LJ}) calculés à partir de 4.21 en fonction de la température. Les points bleus ont été déduits de l'analyse des isothermes et les points rouges à partir des expériences de relaxation. Les courbes continues sont issus des travaux de Wilhelmssen et coll. [104] et les courbes pointillées des travaux de Rehner et Gross [85].

L'ordre de grandeur de $\delta_\infty \simeq -0.1\sigma_{\text{LJ}}$ et $\kappa \simeq -0.6\epsilon_{\text{LJ}}$ ⁱ est cohérent avec celui prédit par les simulations numériques. Si κ semble varier relativement peu avec la température comme prédit par les simulations numériques,

i. ϵ_{LJ} est l'énergie du puits de potentiel de Lennard-Jones, égale à $97.82k_{\text{B}}$ dans le cas de l'azote [104].

la dépendance de δ_∞ avec la température est plus importante que prévu. Notons que les valeurs de δ_∞ que nous mesurons sont indépendantes du choix de J_0 , ce qui n'est pas le cas de κ . Si J_0 est multiplié par un facteur 100, les valeurs de κ sont en moyenne 3 fois plus petites qu'avec le J_0 initial.

À ce jour, il existe un certain nombre de résultats expérimentaux dans l'eau [4] et dans l'éthanol [22] mettant en évidence les effets de courbure sur la tension de surface. Ces fluides ne sont cependant pas aussi simple que l'azote ou l'argon qui peuvent être décrits de manière satisfaisante en prenant un potentiel de type Lennard-Jones. Les seuls résultats existants pour les fluides simples sont des mesures de seuil de cavitation qui ne permettent pas de tester la dépendance de γ avec la courbure. Les résultats que nous avons obtenus devraient permettre de tester les différents modèles numériques utilisés sur les fluides de type Lennard-Jones, dans un large domaine de température.

4.4 Effets de confinement

Comme nous l'avons remarqué sur la figure 4.9, pour les pores de petits diamètres et/ou à haute température, les seuils de cavitation mesurés se décalent vers des pressions *plus basses* que celles prédites par la CNT. Cette déviation, signe que la cavitation devient plus difficile dans le pore, est très probablement dû à des effets de confinement : le diamètre des bulles n'est plus négligeable devant celui des pores. Dans cette partie, nous présentons les résultats que nous avons obtenus dans les alumines poreuses et dans de la silice poreuse, qui mettent en évidence des effets de confinement sur les bulles de cavitation.

4.4.1 Échantillon de silicium et d'alumine poreuse

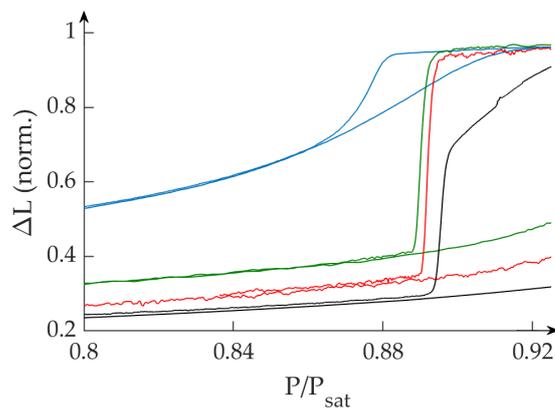


FIGURE 4.18 – Branches de cavitation des isothermes optiques normalisées mesurées avec de l'azote à 109.96 ± 0.02 K pour les échantillons : A318 (courbe bleue), A313 (courbe verte), A316 (courbe rouge) et PDF2906 (courbe noire).

La figure 4.18 présente les branches de cavitation des isothermes optiques normalisées mesurées sur les trois échantillons d'alumine poreuse et l'échantillon de silicium poreux avec de l'azote à 109.96 ± 0.02 K. Le décalage des branches de cavitation, bien que visible, est de l'ordre du pour cent. L'échantillon de silicium poreux PDF2906 a les pores les plus larges ($\langle \varnothing \rangle \approx 50$ nm) et ne présente a priori pas d'effets de confinement, le rayon critique des bulles à 110 K est environ de 3 nm. Si l'on prend cet échantillon comme référence, l'écart mesuré par rapport

aux échantillons *A316* et *A313* est de l'ordre de 0.5%. Un tel écart est plus vraisemblablement dû à la différence de volume V_{exp} et de temps τ_{exp} , et donc d'énergie de barrière, entre les différents échantillons qu'à un effet de confinement. En effet, à cette température, τ_{exp} est 10 fois plus grand pour le cycle mesuré sur l'échantillon *PDF2906* que pour ceux mesurés sur les échantillons d'alumine poreuse.

En revanche, la branche de l'échantillon *A318* est décalée de plus de 2%. Ce décalage ne peut pas être expliqué par les valeurs de τ_{exp} et V_{exp} , ou par un petit écart de température.

De manière générale, l'effet du confinement est d'autant plus grand que la température est élevée et que le diamètre du pore est petit. Nous ne pouvons cependant pas dépasser 115 K pour l'échantillon *A318* (pores les plus étroits $\langle \varnothing \rangle \simeq 11$ nm) : au-delà l'évaporation est réversible. À cette température, le décalage du seuil expérimental par rapport à celui prédit par la CNT est de l'ordre du pour cent. Nous sommes également limités au niveau de la taille des pores, nous n'avons pas réussi à trouver de protocole pour synthétiser des échantillons avec des pores de diamètre plus petit que la dizaine de nanomètres.

Nous avons essayé de réaliser des dépôts d'alumine conforme à l'intérieur des pores d'alumine poreuse et de silicium poreux, mais ces tentatives n'ont pas été fructueuses. Les pores des échantillons ne sont pas parfaitement cylindrique et des constriction sont présentes le long des pores (voir Chapitre 2), ces dépôts ont le plus souvent bouché les échantillons. Nous avons donc décidé de changer de matériau poreux et de travailler sur un système bien caractérisé ayant de petites cavités reliées par des constriction étroites : la silice poreuse SBA16.

4.4.2 Cavitation dans le SBA16

L'échantillon que nous avons utilisé nous a été synthétisé par Bénédicte Lebeau à l'institut de Science des Matériaux de Mulhouse et est constitué de cavités sphériques de diamètre moyen 6 ± 1 nm qui cavitent dès 64 K comme le montre la figure 4.19.

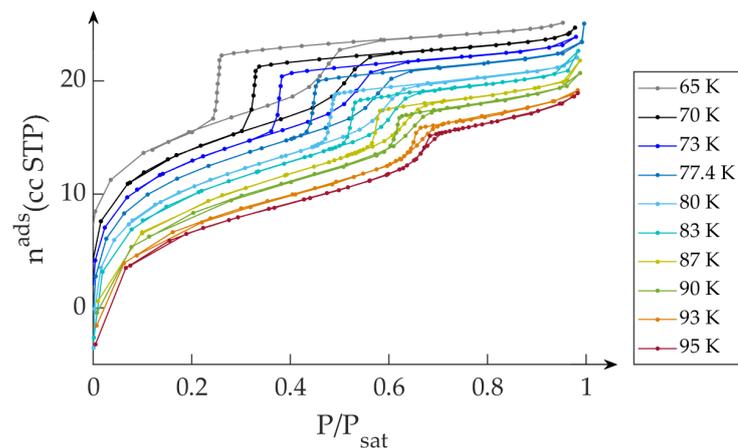


FIGURE 4.19 – Isothermes volumétriques (azote) mesurées à différentes températures sur un échantillon de SBA16. La position relative des isothermes, ainsi que la variation totale de quantité adsorbée de chaque isotherme, sont artificielles : un blanc "fictif" a été utilisé et les isothermes ont été décalées pour plus de lisibilité.

L'échantillon étant composé de grain dont la taille est de l'ordre de $1 \mu\text{m}$, nous avons fabriqué un "poudrier" fermé par un filtre avec des pores de $0.22 \mu\text{m}$, qui est placé dans la cellule volumétrique. Nous avons également rajouté un filtre avec des pores de $60 \mu\text{m}$ de diamètre entre le manifold et la cellule par sécurité. Le volume mort

du dispositif ayant changé suite à ces modifications, nous ne pouvons pas utiliser les blancs mesurés pour les échantillons de silicium poreux. Les isothermes représentées sur la figure 4.19 ont donc été obtenues en retirant un blanc "fictif". Comme nous l'avons vu dans le chapitre 3 (voir Fig.3.2a), à basse température la quantité admise en l'absence d'échantillon (le blanc) dépend quasi linéairement de la pression avec un coefficient β proportionnel au volume mort de la cellule. Connaissant approximativement le volume mort de la cellule (en prenant en compte la présence du poudrier vide) et l'ordre de grandeur de β grâce aux blancs déjà réalisés, nous pouvons estimer ce coefficient pour les isothermes mesurées sur le SBA16 et l'ajuster pour avoir des isothermes avec une forme cohérente avec celle attendue (un plateau de saturation plat). Ce traitement n'a bien entendu aucun impact sur la détermination des seuils de cavitation.

La détermination empirique des références fait que le décalage des isothermes les unes par rapport aux autres n'est pas significatifs. Dans la figure 4.19, nous avons donc positionné arbitrairement les isothermes dans le seul but d'améliorer la lisibilité.

Les isothermes que nous mesurons sont très semblables à celles mesurées par Rasmussen et coll. sur le même type d'échantillon [83]. A 77.4 K, nous trouvons un seuil de cavitation de $0.445P_{\text{sat}}$ comparable à celui mesuré dans des silices avec des cavités de diamètre 8 nm. Cependant, ce seuil est plus élevé que celui trouvé par Rasmussen et coll., qui est de l'ordre de $0.42P_{\text{sat}}$ lorsque les cavités ont un diamètre de 7 nm. Si l'on se réfère à leurs mesures (cf. Fig.1.9), on s'attend à ce que le seuil de cavitation dans l'échantillon de SBA16 soit autour de $0.4P_{\text{sat}}$. Cet écart peut s'expliquer par la méthode utilisée pour déterminer le diamètre des cavités : Rasmussen analyse la branche de condensation des isothermes via une approche NLDFT (*Non Linear Density Fonctionnal Theory*). Cette analyse a tendance à donner des diamètres plus grands que ceux déterminé en utilisant BJH [60], qui est la méthode classique utilisée par la plupart des appareils commerciaux d'adsorption lors de la caractérisation des échantillons poreux. Bien qu'ayant utilisé le modèle de Saam&Cole pour déterminer le diamètre des cavités à partir des branches de condensation, nous trouvons le même diamètre que celui donné par l'analyse BJH de l'appareil commercial. Compte tenu du seuil de cavitation mesuré, il est possible nous ayons légèrement sous-estimé le diamètre des cavités.

4.4.3 Bilan des mesures

Les écarts entre les seuils P_v^{cav} mesurés d'un échantillon à l'autre sont petits. Nous avons donc choisi de représenter $(P_L^{\text{cav}} - P_{\text{sat}})/P_c$ en fonction de la température réduite $t = (T_c - T)/T_c$. La synthèse de nos mesures est représentée sur la figure 4.20. La variation d'ensemble est contrôlée par le comportement critique de la tension de surface, mais ce qui nous intéresse ici est le décalage par rapport à une situation de référence sans confinement. Nous ne pouvons pas utiliser les prédictions de la CNT comme références puisque en dessous de 115 K, il est nécessaire de corriger la tension de surface. Il est plus simple d'utiliser les seuils mesurés pour l'échantillon PDF2906 comme références (à 122 K, soit $t \approx 0.03$, le rayon critique des bulles $r_c = 7$ nm est encore petit devant le diamètre moyen des pores). Les points normalisés par rapport à cette référence sont représentés sur la figure 4.21 en fonction de la température ou du rapport du rayon des bulles sur celui des pores R_s/R_{pore} ^j. On

j. Le rayon des bulles est déterminé à partir $2\gamma_\infty/\Delta P^{\text{cav}}$. Il est noté R_s puisqu'il satisfait l'équation de Laplace, bien que nous prenions ici γ_∞ et non pas γ_s , ce qui engendre une erreur sur les rayons d'au plus quelques pour cent, qui diminue quand la température augmente.

constate que c'est la valeur R_s/R_{pore} qui semble être le critère déterminant pour décider si le système est confiné ou non.

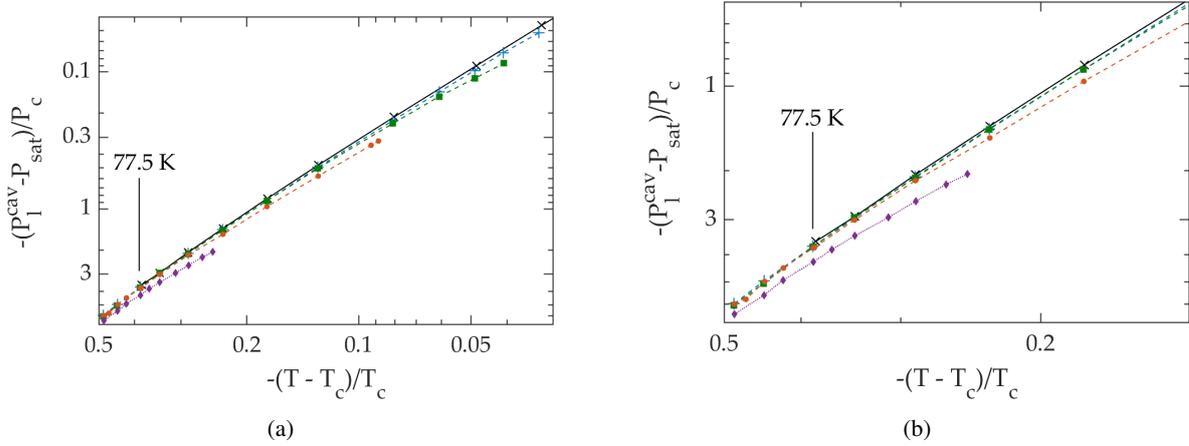


FIGURE 4.20 – Différence de pressions entre le seuil de cavitation et à saturation normalisée par la pression critique $-(P_L^{\text{cav}} - P_{\text{sat}})/P_c$ en fonction de la température réduite $(T_c - T)/T_c$ pour les échantillons *PDF2906* (×), *A316* (+), *A313* (■), *A318* (●) et de *SBA16* (◆).

Contrairement aux échantillons d'alumine poreuse qui ont des paramètres V_{exp} et τ_{exp} comparables à ceux du *PDF2906*, ces paramètres sont très différents pour le *SBA16*, ce qui fausse un peu la comparaison. En effet, le volume poreux est environ $4 \cdot 10^4$ fois plus faible et les temps de nucléation sont beaucoup plus longs. A 77.4 K par exemple, le temps de nucléation est de l'ordre de 40 s pour les échantillons d'alumine poreuse et pour le *PDF2906*, tandis que pour le *SBA16*, l'évaporation a lieu en 5 pas d'environ 24 min, soit $\tau_{\text{exp}} \approx 7000$ s. Le produit $V_{\text{exp}} \tau_{\text{exp}}$ est donc 100 fois plus petit pour le *SBA16* que que dans le cas des alumines poreuses ou du *PDF2906*.

Il faut donc calculer l'impact du changement de $V_{\text{exp}} \tau_{\text{exp}}$ sur le seuil de cavitation. En utilisant les mêmes hypothèses que précédemment pour J_0 et en utilisant l'équation 4.1, on trouve que l'énergie de barrière à 77.4 K pour le *SBA16* est de l'ordre de $37k_B T$, contre $43 k_B T$ pour l'échantillon *PDF2906*. À température fixée, l'énergie de barrière E_b varie comme $1/\Delta P^2$: on peut donc calculer l'effet d'une variation de E_b sur le seuil. Pour une variation de $6k_B T$, on s'attend donc à mesurer une variation du seuil de l'ordre de $0.03P_{\text{sat}}$ (en prenant la valeur macroscopique de la tension de surface γ_∞), or on mesure un écart presque deux fois plus important : $0.055P_{\text{sat}}$. Cela revient à dire que le décalage observé entre le *PDF2906* et le *SBA16* sur la figure 4.20 est dû environ pour moitié au paramètre $V_{\text{exp}} \tau_{\text{exp}}$: il reste un écart important (un peu écrasé en échelle logarithmique) bien supérieur aux incertitudes.

Pour vérifier l'effet de τ_{exp} , et donc de E_b , sur le seuil, nous avons répété l'expérience à 77.4 K avec un temps de nucléation τ_{exp} trois fois plus petit. Nous mesurons alors un seuil de $0.441P_{\text{sat}}$, environ plus petit de $0.004P_{\text{sat}}$ par rapport à celui mesuré précédemment. Pour une telle variation de τ_{exp} , on s'attend à ce que l'énergie de barrière varie de $1k_B T$ et à une variation du seuil de $0.005P_{\text{sat}}$ (la variation de E_b en $\ln(\tau_{\text{exp}})$ n'est pas spécifique à la CNT : elle est générique pour tout modèle stochastique). L'effet du changement de τ_{exp} sur le seuil est donc conforme à celui attendu, ce qui valide la manière dont nous comparons les résultats pour des systèmes avec des valeurs de V_{exp} et τ_{exp} différents.

Il est important de noter que notre raisonnement suppose que les cavités du *SBA16* sont indépendantes les unes des autres. Même si les constriction entre les cavités sont étroites et les isolent les unes des autres en bloquant les

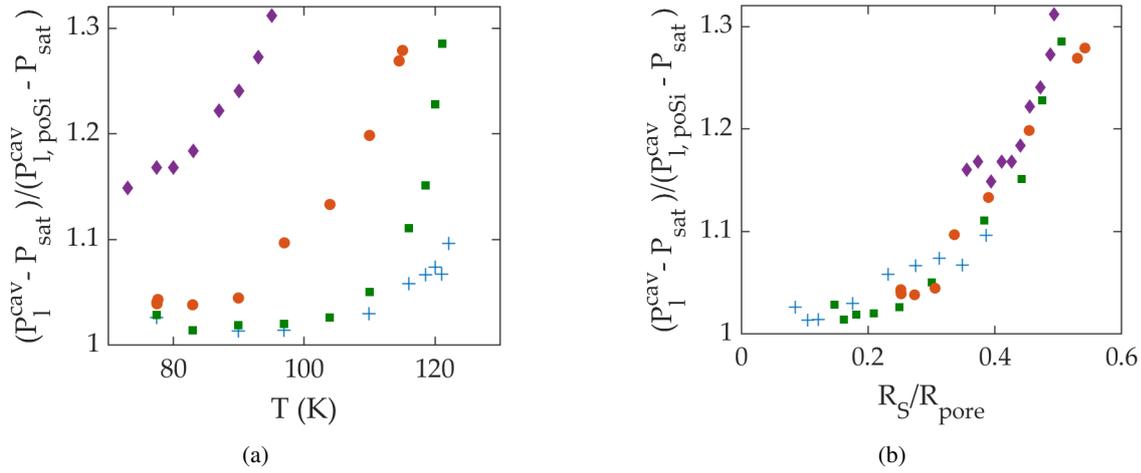


FIGURE 4.21 – $P_L^{\text{cav}} - P_{\text{sat}}$ mesuré sur les échantillons *A316* (+), *A313* (■), *A318* (●) et de *SBA16* (◆), normalisé par rapport aux seuils mesurés dans le silicium poreux *PDF2906* en fonction (a) de la température et (b) du rapport du rayon de la bulle sur celui du pore R_s/R_{pore} . Sont représentées les données brutes, qui ne prennent pas en compte le fait que le paramètre $V_{\text{exp}} \tau_{\text{exp}}$ est différent pour le *SBA16*. Pour corriger l'effet de ce paramètre, il faudrait grosso modo diviser par un facteur 2 les valeurs de $P_L^{\text{cav}} - P_{\text{sat}}$ mesurées sur le *SBA16*. Cela ne changerait pas qualitativement l'aspect des graphiques compte tenu de la dispersion des points.

ménisques, il est possible que la cavitation d'une cavité à une autre soit anti-corrélée.

4.4.4 Tentative de comparaison à des modèles théoriques

Les approches théoriques pour étudier le confinement sur la cavitation sont essentiellement de deux types. La première approche consiste à calculer tout d'abord l'énergie de barrière E_b en fonction de la pression liquide P_L , le plus souvent de manière semi-macroscopique : l'interface liquide-vapeur est caractérisé uniquement par son énergie de surface et l'interaction fluide-substrat est prise en compte uniquement par la pression de disjonction [53]. Il reste alors à choisir le potentiel d'interaction (de type Van der Waals [16] ou exponentiel [67]) et la géométrie des pores (sphériques ou cylindrique). La pression de cavitation est alors calculée pour une valeur constante de E_b (environ $50k_bT$), choisie pour être cohérente avec les résultats expérimentaux. Pour des pores de l'ordre de la dizaine de nanomètre, un modèle semi-macroscopique pour E_b est raisonnable, le fait de fixer E_b de manière assez arbitraire constitue le point faible de ces modèles.

La seconde approche, purement numérique, consiste à utiliser la dynamique moléculaire. La difficulté est alors d'avoir assez de précision et/ou d'atteindre des échelles spatiales et temporelles comparables aux valeurs expérimentales [80].

Ici, nous nous bornerons à faire une première comparaison avec les prédictions du modèle développé par Bonnet et Wolf (BW) [16] (pores cylindriques et potentiel de type Van der Waals). Nous avons calculé les valeurs de $P_L^{\text{cav}} - P_{\text{sat}}$ prédit par le modèle et nous les avons normalisé par celles obtenues dans le *PDF2906* pour les représenter sur la figure 4.22 en fonction de la température et du rapport R_s/R_{pore} . Les seuils ont été calculés en prenant un potentiel d'interaction de $4400 \text{ K} \cdot \text{Å}^3 \text{ k}$. Pour les échantillons d'alumine poreuse et de silicium poreux, nous avons pris une énergie de barrière constante de $46k_bT$ qui correspond à la valeur moyenne de E_b pour les échantillons et les températures utilisés (voir Fig.4.10b). Pour le *SBA16*, les seuils de cavitation ont été calculés avec une énergie

k. Potentiel d'interaction calculé par Cheng et Cole [27] pour l'azote sur le quartz.

de barrière de $38 k_B T$ pour tenir compte de la valeur du produit $V_{\text{exp}} \tau_{\text{exp}}$.

Dans tous les cas, le modèle prédit un effet plus faible qu'observé (voir Fig.4.22) et ne rend pas compte du regroupement (voir Fig.4.21b). Notons que si on fait confiance à l'évaluation de E_b , celle-ci augmente avec la température, ce qui a tendance à diminuer encore l'effet du confinement dans le modèle BW.

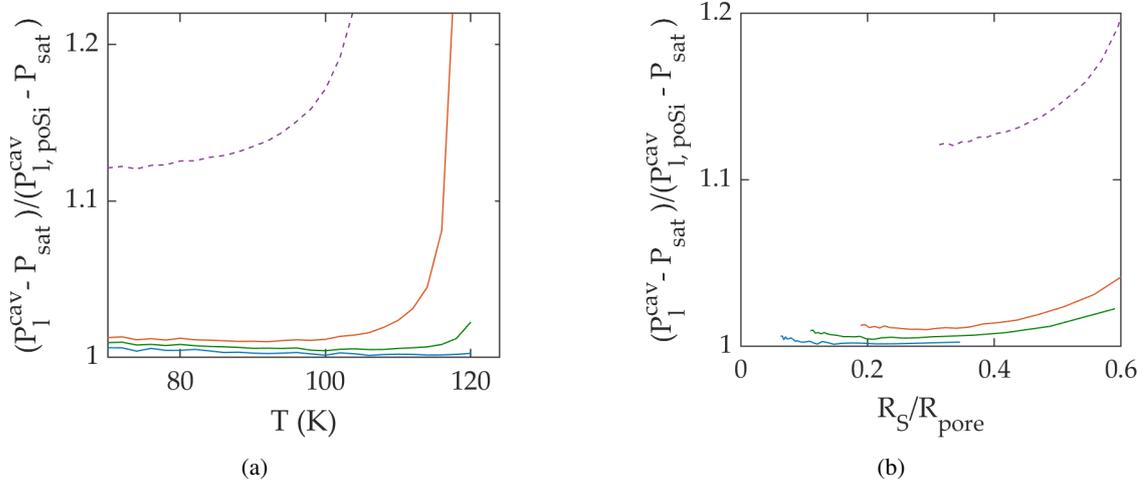


FIGURE 4.22 – $P_L^{\text{cav}} - P_{\text{sat}}$ prédit par le modèle BW pour les échantillons A316 (courbe bleue), A313 (courbe verte), A318 (courbe orange) et de SBA16 (courbes violette : solide $E_b = 46 k_B T$ et pointillée $E_b = 38 k_B T$), normalisé par rapport aux seuils mesurés dans le silicium poreux PDF2906 en fonction (a) de la température et (b) du rapport du rayon de la bulle sur celui du pore R_S / R_{pore} . Potentiel d'interaction : $\alpha_{\text{N}_2 / \text{SiO}_2} = 4400 \text{ K} \cdot \text{\AA}^3$.

Comme souligné plus haut, une des faiblesses du modèle tient à la difficulté à déterminer l'énergie de barrière. Nous avons utilisé l'équation 4.1, avec un préfacteur J_0 dominé par la dissipation visqueuse (eq.1.8). Cependant, lorsque la bulle atteint un diamètre comparable à celui du pore, sa dynamique est nécessairement modifiée par la présence des parois, ce qui est susceptible de diminuer la fréquence de sortie du puits (fréquence d'essai). Par ailleurs, l'expression que nous avons utilisée pour évaluer E_b suppose que le nombre de sites de nucléation est égal au nombre de molécules liquide dans les pores. Cette hypothèse est fautive quand le confinement est important, car les germes atteignent une taille critique uniquement lorsqu'ils sont loin des parois (milieu du pore) [80]. Le volume "utile" est alors nettement réduit. Ces deux effets ont tendance à diminuer E_b et pourraient expliquer au moins partiellement le désaccord observé entre le modèle et les résultats expérimentaux, mais les quantifier demanderait un travail théorique, et sans doute numérique, important.

Une autre piste consiste à explorer d'autres potentiels fluide-substrat. Un potentiel de type Van der Waals a le mérite de la simplicité et son origine physique est bien comprise. Cependant les mesures d'adsorption dans les silices poreuses sont le plus souvent ajustées par un potentiel empirique de forme exponentielle. Il serait intéressant d'utiliser ce potentiel dans une approche de type BW pour voir si cela permet d'avoir un meilleur accord avec les expériences.

Chapitre 5

Évaporation dans le silicium poreux

Dans le chapitre 2 (section 2.1.4), nous avons vu que les expériences menées à l'INSP pour caractériser la structure du silicium poreux montrent directement ou indirectement que les pores sont droits et indépendants. Dans cette hypothèse, plusieurs résultats sont difficilement explicables :

- La forme triangulaire de l'hystérèse^a (surtout visible pour les faibles porosités) suggère l'existence d'effets collectifs qui ne peuvent être présents sans couplages entre éléments indépendants (les pores ou les sections de pores délimitées par des constriction) [30].
- Le décalage entre les isothermes mesurées sur des couches poreuses supportées (toujours attachées au substrat de silicium) et des membranes (couches détachées du substrat) de même porosité/épaisseur [47].
- L'évaporation très similaire à la cavitation quand l'ouverture des pores est réduite, mais à un seuil beaucoup plus haut que celui prédit par la CNT, que ce soit pour l'azote [48] ou l'hexane [36].

Pour expliquer ces observations, Grosman et Ortega propose une hypothèse séduisante et audacieuse qui est l'existence d'effets élastiques dans le silicium poreux. Ces effets ne sont pas directs, en effet la modification des dimensions des pores est trop petite pour induire des effets mesurables dans un matériau, qui même poreux, reste très rigide. Au contraire, ces déformations induiraient un changement des énergies de surface solide-fluide (effet Shuttleworth [92]), énergies qui interviennent dans l'expression du potentiel thermodynamique du système (matrice poreuse + fluide adsorbé). Dans cette hypothèse, il existe un couplage mécanique indirect entre pores qui peut expliquer la forme de l'hystérèse.

Le décalage des isothermes mesurées sur des couches supportées/membranes s'explique quant à lui par un désaccord de maille entre la couche poreuse et le silicium massif : les couches supportées subissent une contrainte externe qui n'existe pas pour les membranes.

Enfin, l'évaporation dans les pores en enciers serait dû à de la cavitation hétérogène : les contraintes induites par les forces capillaires lors de l'évaporation modifieraient le coefficient d'étalement jusqu'à rendre le silicium non mouillant.

a. De type H2.

Une telle hypothèse est difficile à tester expérimentalement. Des expériences récentes ont mis en évidence l'existence de déformations associées aux forces capillaires exercées par le fluide adsorbé [42, 49] et ont permis de déterminer les constantes élastiques macroscopiques du silicium poreux [86]. Cependant, passer des déformations globales aux déformations à l'échelle des parois séparant les pores nécessite de connaître précisément la géométrie des pores.

Pour vérifier si le décalage entre les isothermes mesurées sur des couches supportées ou des membranes est dû à des effets purement mécaniques, nous avons étudié expérimentalement l'impact d'une contrainte *externe* et *contrôlée* sur l'adsorption. Les dispositifs utilisés et les résultats de cette étude sont présentés dans la section 5.1 et permettent de conclure qu'il n'y a pas d'effet mécanique mesurable sur l'adsorption.

Nous avons alors cherché à comprendre en détail les mécanismes d'évaporation dans le silicium poreux, et en particulier celui ressemblant à de la cavitation hétérogène lorsque l'ouverture des pores est réduite. Pour cela, nous avons étudié un grand nombre d'échantillons dans un large domaine de température. Comme discuté dans la section 5.2, l'ensemble des résultats est cohérent avec l'existence à la fois de constriction le long des pores et de connexions entre pores.

5.1 Influence des déformations et contraintes sur l'adsorption dans le silicium poreux

Les déformations mécaniques induites par l'adsorption jouent un rôle important dans le séchage du béton, le gonflement du charbon, ... Les mécanismes de base à l'origine de ces déformations sont maintenant bien compris pour une grande variété de matériaux et se traduisent le plus souvent par un gonflement lorsque la quantité adsorbée augmente [43]. Réciproquement, on s'attend à ce que l'adsorption soit modifiée si on impose à la matrice poreuse des déformations ou contraintes extérieures [100]. Cet effet inverse est facilement observable dans les matériaux présentant des déformations importantes lors de l'adsorption comme les polymères [26], les aérogels [52] et les MOF (*metal-organic framework*) [72]. L'impact de contraintes externes sur l'adsorption a été également mis en évidence quantitativement dans le charbon [37], un matériau plus rigide dans lequel les déformations induites par l'adsorption sont de l'ordre de 10^{-2} .

En revanche, les variations d'adsorption induites par les déformations/contraintes dans le silicium poreux et les silices poreuses sont en général négligées, il s'agit en effet de matériaux encore plus rigides que le charbon, dans lesquels les forces capillaires engendrent des déformations au plus de l'ordre de 10^{-3} lors de l'adsorption (cf. [42, 49, 86] pour le silicium poreux et [9, 78, 90] pour les silices poreuses).

En 2009, Grosman et Ortega [47] obtiennent pourtant un résultat surprenant : comme le montre la figure 5.1, des isothermes d'adsorption différentes sont mesurées sur des échantillons de silicium poreux dont la couche poreuse est toujours attachée au substrat de silicium (couche supportée) et pour lesquels la couche poreuse a été détachée (membrane). Selon eux, ce décalage des isothermes est dû au désaccord de maille entre la couche poreuse et le substrat de silicium [10], ce qui induirait des contraintes pour la couche supportée, contraintes qui sont relaxées

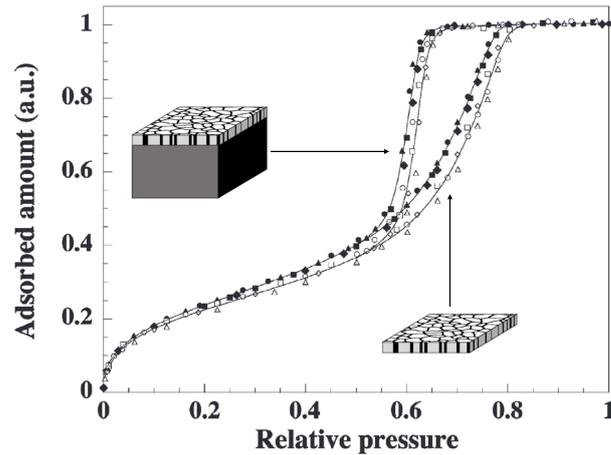


FIGURE 5.1 – Isothermes d’adsorption normalisées (azote 77.4 K) mesurées sur plusieurs couches poreuses attachées au substrat de silicium (■, ●, ▲ et ◆) – schéma encart en haut à gauche – et les membranes correspondantes (□, ○, △ et ◇) – schéma encart en bas à droite. Porosité 50%, épaisseur 20 μm . D’après [47].

pour les membranes. Ces contraintes macroscopiques engendreraient elles-mêmes des contraintes de surface au niveau des parois entre les pores, modifiant *in fine* l’énergie de surface solide-fluide.

Une des faiblesses de cette interprétation tient au fait que les isothermes de la figure 5.1 sont mesurées sur des échantillons différents : la membrane ayant subi une étape de fabrication supplémentaire (voir Chapitre 2). Nous avons donc mis au point des dispositifs qui permettent de contrôler une contrainte ou une déformation extérieure imposée à un seul échantillon.

5.1.1 Adsorption dans des échantillons déformés ou sous contrainte

5.1.1.a Adsorption dans les couches supportées déformées

La couche poreuse étant plus flexible que le substrat de silicium, déformer l’ensemble (substrat + couche poreuse) revient à imposer la déformation à la couche poreuse elle-même. En plaçant l’échantillon sur un téton et en appuyant dessus à l’aide d’une bride en forme d’anneau, on impose une courbure à la couche poreuse telle que la déformation biaxiale au centre ϵ_{\perp} atteint environ 10^{-3} . Sur la figure 5.2 sont présentés le schéma de l’expérience ainsi que les isothermes optiques mesurées à 18 °C avec de l’hexane sur un échantillon de silicium poreux de porosité 70% et d’épaisseur 20 μm (voir Table 2.1). L’isotherme **bleu** correspond à l’échantillon au repos, qui à cause du désaccord de maille [10] est naturellement légèrement courbé ($\epsilon \sim 10^{-5}$). L’isotherme **rouge** a été mesurée sur ce même échantillon après une augmentation de la déformation biaxiale de $\epsilon_{\perp} = 8.3 \cdot 10^{-4}$. Les déformations ont été mesurées en utilisant l’échantillon comme un élément d’un interféromètre et en mesurant les franges d’égale épaisseur avant et après déformation.

Les deux courbes se superposent quasiment parfaitement : $|\Delta L(P_v, \epsilon_{\perp}) - \Delta L(P_v, 0)| / \Delta L_M^b$ varie au maximum de $2 \cdot 10^{-3}$ et la position de l’hystérèse est décalée au maximum de $2 \cdot 10^{-3} P_{\text{sat}}$. Ces variations sont de l’ordre de la reproductibilité des expériences et *un ordre de grandeur plus petit* que les effets mesurés par Grosman et Ortega [47].

b. $L_M = L(P_{\text{sat}}) - L(0)$

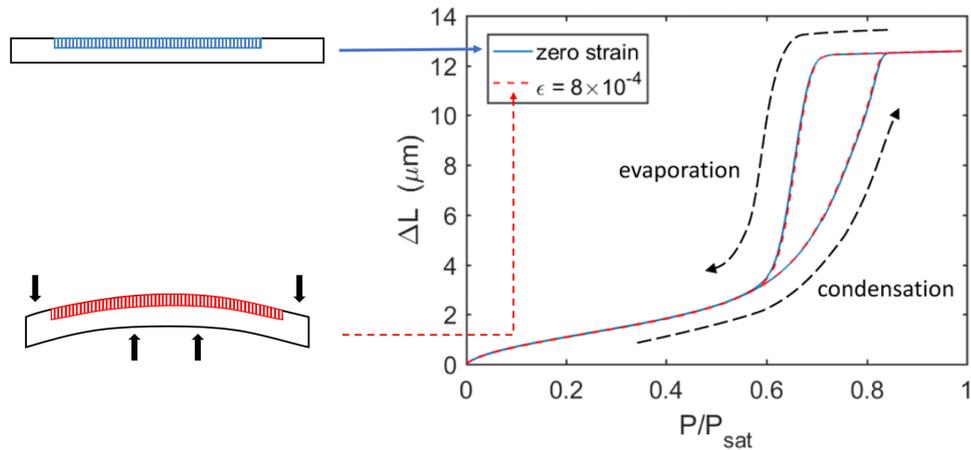


FIGURE 5.2 – À droite, isothermes optique d'adsorption (hexane 18 °C) mesurées sur un échantillon de silicium poreux de porosité 70% et d'épaisseur 20 μm avant et après déformation (d'après [17]). À gauche, schémas de la couche poreuse avant (bleu) et après (rouge) déformation.

Les résultats présentés ici ont été obtenus au cours du stage précédant la thèse.

5.1.1.b Adsorption dans les membranes sous contrainte

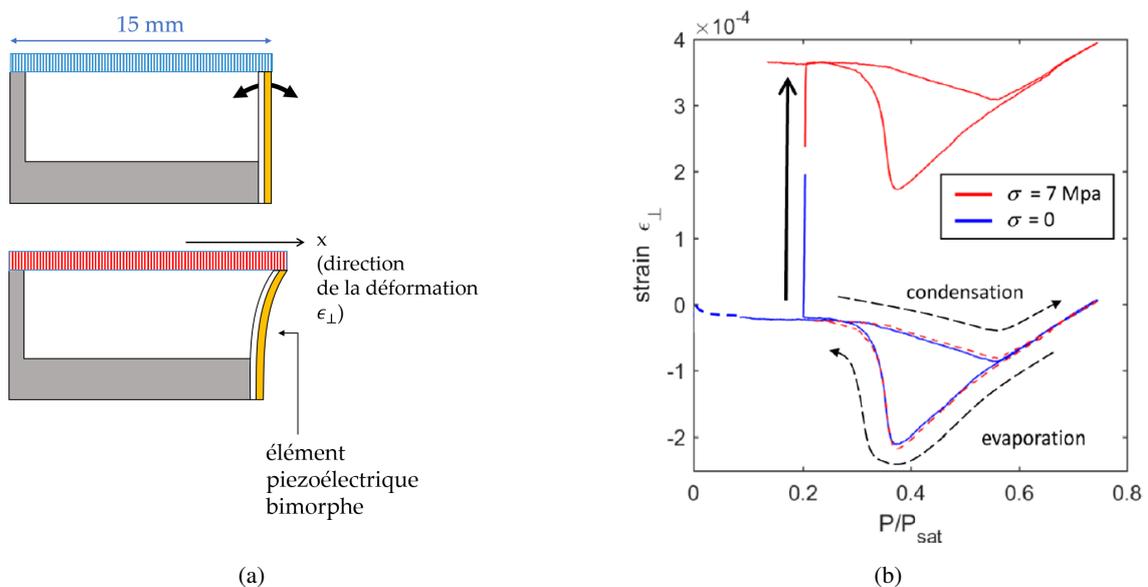


FIGURE 5.3 – (a) Schéma du dispositif expérimental : bleu au repos et rouge sous contrainte. (b) Isothermes de déformation mesurées avec du *n*-heptane (18 °C) sur une membrane de porosité 50% et d'épaisseur 50 μm . La déformation ϵ_{\perp} est mesurée dans la direction d'application de la contrainte σ_{\perp} et est représentée en fonction de la pression de vapeur réduite. L'isotherme bleue a été mesurée en l'absence de contrainte et l'isotherme rouge après l'actionnement du piezo bimorphe (flèche noire) ($\sigma_{\perp} = 7 \text{ MPa}$). La courbe rouge pointillée correspond à la translation de cette deuxième isotherme de $-3.9 \cdot 10^{-4}$. D'après [17].

Pour mesurer les effets des contraintes sur l'adsorption, nous avons utilisé une membrane de porosité 50% et d'épaisseur 50 μm , ayant une surface de $10 \times 15 \text{ mm}^2$. L'un des côtés courts est collé sur un cadre fixe tandis que le côté opposé est collé sur une céramique piezoélectrique bimorphe. La rigidité du bimorphe étant nettement plus petite que celle de la membrane, la tension appliquée au piezo contrôle la force F dirigée selon le côté long de la membrane, et donc la contrainte σ_{\perp} exercée sur la membrane. Un schéma de l'expérience est représenté sur la

figure 5.3a.

La réponse du bimorphe a été calibrée avant l'expérience et la contrainte peut atteindre au maximum 10 MPa. Durant un cycle d'adsorption, la déformation ϵ_{\perp} selon F est mesurée à l'aide d'une caméra, ce qui permet d'obtenir ϵ_{\perp} en fonction de la pression de vapeur réduite. On obtient ainsi une isotherme "mécanique" pour différentes valeurs de σ_{\perp} .

On remarque que le rapport d'aspect de la membrane est très proche de 1, la contrainte et la déformation de la membrane ne sont donc pas réellement uniaxiales mais cela ne nous empêche pas de tirer des conclusions qualitatives de nos résultats.

La figure 5.3b montre les isothermes de déformation mesurées avec du *n*-heptane à 18° sur la membrane libre (courbe **bleue**) et soumise à une contrainte de $\sigma_{\perp} = 7$ MPa (courbe **rouge**). La forme de ces isothermes reflète l'évolution des forces capillaires au cours du cycle d'adsorption [49]. Le seul effet de la contrainte sur la membrane est la translation *globale* de l'isotherme. En effet, si on translate l'isotherme sous contrainte de $-3.9 \cdot 10^{-4}$ (courbe **rouge** pointillée), cette dernière se superpose quasi parfaitement sur l'isotherme libre. En particulier, le décalage en pression du cycle d'hystérèse est inférieur à $2 \cdot 10^{-3} P_{\text{sat}}$.

La déformation étant au plus de l'ordre de quelques micromètres, sa mesure est extrêmement sensible à de petites dérives de position de la caméra et de la cellule. C'est sans doute pour cela que les deux isothermes ne se superposent pas parfaitement sur la figure 5.3b.

Par ailleurs, afin d'observer des effets de contrainte, nous avons mesuré par interférométrie les variations de quantité adsorbée à pression de vapeur fixe lorsqu'une contrainte externe de 7 MPa est appliquée à la membrane. La variation mesurée, $|\Delta L(P_v, \sigma_{\perp}) - \Delta L(P_v, 0)| / \Delta L_M$, est plus petite que la résolution expérimentale, comme lorsque l'échantillon est déformé.

Ces mesures ont été réalisées avant le début du stage et de la thèse.

5.1.1.c Comparaison avec les mesures de déformation et contrainte induite par l'adsorption

Les expériences montrent donc qu'il n'y a pas d'adsorption (mesurable) induite par déformation/contrainte mécanique. Nous allons montrer que ce résultat est cohérent avec l'amplitude de l'effet direct, c'est-à-dire de la déformation/contrainte induite par l'adsorption, qui a été mesurée dans le silicium poreux par adsorption d'heptane [49, 86].

Si on ne s'intéresse pas aux détails de l'adsorption à l'échelle du pore, il est possible d'utiliser l'approche thermodynamique simple de Brochard et coll. [20]. Nous prenons comme système l'ensemble de la matrice poreuse élastique et du fluide contenu dans les pores, le tout à température fixée.

Lorsque la contrainte σ_{\perp} transverse à l'axe des pores est biaxiale, la déformation ϵ_{\perp} est identique dans les deux directions perpendiculaires à celle des pores. Soit f l'énergie libre de Helmholtz de ce système par unité de volume non déformé, df s'écrit :

$$df = \sigma_{\parallel} d\epsilon_{\parallel} + 2\sigma_{\perp} d\epsilon_{\perp} + \mu dn \quad (5.1)$$

avec μ le potentiel chimique du fluide et n le rapport de la quantité de matière de fluide n^{ads} sur le volume non déformé V_0 . Si la contrainte est uniaxiale et perpendiculaire à l'axe des pores, df est inchangée hormis pour le facteur 2 qui disparaît du second terme dans l'équation 5.1.

En utilisant les relations de Maxwell associées à $(f - \mu n)$, on peut relier les variations de n à la déformation biaxiale ϵ_{\perp} de la matrice poreuse :

$$\left. \frac{\partial n}{\partial \epsilon_{\perp}} \right|_{\epsilon_{\parallel}, \mu} = -2 \left. \frac{\partial \sigma_{\perp}}{\partial \mu} \right|_{\epsilon_{\parallel}, \epsilon_{\perp}} \quad (5.2)$$

En supposant que le fluide a un comportement de gaz parfait, que le liquide est incompressible de masse volumique ρ_L et que les pores sont suffisamment larges, on a

$$\mu(P_v) - \mu(P_{\text{sat}}) = RT \ln \left(\frac{P_v}{P_{\text{sat}}} \right) = \frac{1}{\rho_L} (P_L - P_{\text{sat}}).$$

L'équation 5.2 devient alors :

$$\left. \frac{\partial n^{\text{ads}}}{\partial \epsilon_{\perp}} \right|_{\epsilon_{\parallel}, \mu} = -2V_0\rho_L \left. \frac{\partial \sigma_{\perp}}{\partial P_L} \right|_{\epsilon_{\parallel}, \epsilon_{\perp}} \quad (5.3)$$

Expérimentalement, on a accès à $(n^{\text{ads}}(P_v, \epsilon_{\perp}) - n^{\text{ads}}(P_v, 0))/n_M^{\text{ads}}$ avec $n_M^{\text{ads}} = n^{\text{ads}}(P_{\text{sat}}, 0)$. Si l'on néglige la variation de volume entre l'échantillon vide et saturé, $n_M^{\text{ads}} = \Phi_0\rho_L V_0$, Φ_0 représentant la porosité dans l'état de référence. On a alors :

$$\frac{n^{\text{ads}}(P_v, \epsilon_{\perp}) - n^{\text{ads}}(P_v, 0)}{n_M^{\text{ads}}} = -\frac{2}{\Phi_0} \left. \frac{\partial \sigma_{\perp}}{\partial P_L} \right|_{\epsilon_{\parallel}, \epsilon_{\perp}} \epsilon_{\perp} \quad (5.4)$$

Et de manière similaire, si l'on mesure l'évolution de n^{ads} lorsque l'échantillon est soumis à une contrainte uniaxiale σ_{\perp} , on obtient :

$$\frac{n^{\text{ads}}(P_v, \sigma_{\perp}) - n^{\text{ads}}(P_v, 0)}{n_M^{\text{ads}}} = \frac{1}{\Phi_0} \left. \frac{\partial \epsilon_{\perp}}{\partial P_L} \right|_{\epsilon_{\parallel}, \sigma_{\perp}} \sigma_{\perp} \quad (5.5)$$

Les termes de droite des équations 5.4 et 5.5 peuvent être obtenues en mesurant la réponse mécanique de l'échantillon lors d'un cycle d'adsorption. La contrainte biaxiale dans les couches supportées peut-être calculée à partir de la courbure de l'échantillon en fonction de la pression de vapeur réduite [49, 86]. Les isothermes de contraintes ($\sigma_{\perp} = f(P_v/P_{\text{sat}})$) ainsi mesurées avec de l'heptane sur des échantillons de porosité 50% (courbe **bleue**) et 70% (courbe **rouge**) sont représentées sur la figure 5.4. La détermination des coefficients de réponse à partir de ces isothermes n'a de sens que dans les parties réversibles : en-dessous et au-dessus du cycle d'hystérèse. La table 5.1 regroupe les valeurs déduites dans le régime basse pression ($P_v < 0.05 P_{\text{sat}}$) et au niveau du plateau de saturation.

Ces coefficients ne dépendent pas de la nature du fluide [86] et peuvent donc être utilisés aussi bien avec

Porosité (%)	50		70	
$\frac{\partial \sigma_{\perp}}{\partial P_L} \Big _{\epsilon_{\parallel}, \epsilon_{\perp}}$	Basse pression	Saturation	Basse pression	Saturation
	$7 \cdot 10^{-3}$	-0.2	$3 \cdot 10^{-3}$	-0.4

TABLE 5.1 – Coefficients mécaniques mesurés avec de l’heptane sur des couches supportées de silicium poreux de porosité 50% et 70 %.

l’heptane que l’hexane. Les valeurs que nous trouvons indiquent qu’un échantillon au repos se contracte à basse pression et gonfle à saturation [49].

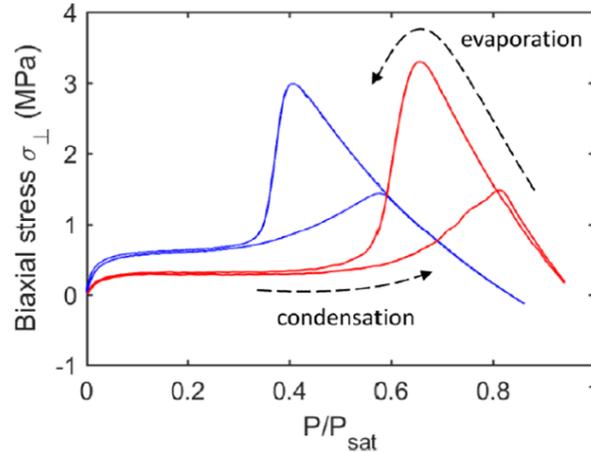


FIGURE 5.4 – Contrainte biaxiale transverse en fonction de la pression de vapeur réduite (fluide : heptane 18 °C). **Bleue** : porosité 50%, **Rouge** : porosité 70% . La valeur absolue de $\partial \sigma_{\perp} / \partial P_L \Big|_{\epsilon_{\parallel}, \epsilon_{\perp}}$ est maximale dans la région des basses pressions et au niveau du plateau de saturation. D’après [17].

À partir de l’équation 5.4, on peut alors estimer l’impact de déformations externes sur les isothermes d’adsorption. Dans le cas le plus favorable (échantillon de porosité 70% saturé), $(n^{\text{ads}}(P_v, \epsilon_{\perp}) - n^{\text{ads}}(P_v, 0)) / n_M^{\text{ads}} \sim \epsilon_{\perp}$: la quantité adsorbée à saturation devrait augmenter très peu lorsque l’échantillon est déformé. Lorsque la déformation de l’échantillon atteint le maximum réalisable expérimentalement^c, soit $\epsilon \sim 10^{-3}$, l’amplitude de l’effet est à peine comparable à la résolution expérimentale^d. À basse pression, l’effet est encore plus faible puisque la variation de N est environ deux fois plus petite. Des ordres de grandeur similaires sont obtenus pour l’adsorption induite par les contraintes.

En conclusion, l’amplitude des contraintes induite par l’adsorption correspond à une adsorption induite par les déformations trop faible pour être mesurée, ce qui est cohérent avec nos résultats expérimentaux.

5.1.2 Différences entre les membranes et les couches supportés

Les effets mécaniques ne peuvent donc pas expliquer le décalage entre les isothermes mesurées avec l’azote sur une membrane et une couche supportée de même porosité et épaisseur (50% - 20 μm) observé par Grosman et Ortega. Par acquis de conscience, nous avons vérifié que l’existence d’un décalage était indépendant de la nature du fluide en mesurant des isothermes optiques avec de l’hexane sur le même type d’échantillon (voir Fig.5.5a). Nous trouvons un décalage en pression réduite de l’ordre de 5%, similaire à celui mesuré avec l’azote à 77.4 K par

c. Au delà, l’échantillon casse.

d. On a montré dans le chapitre 3 que $\Delta L \propto n^{\text{ads}}$.

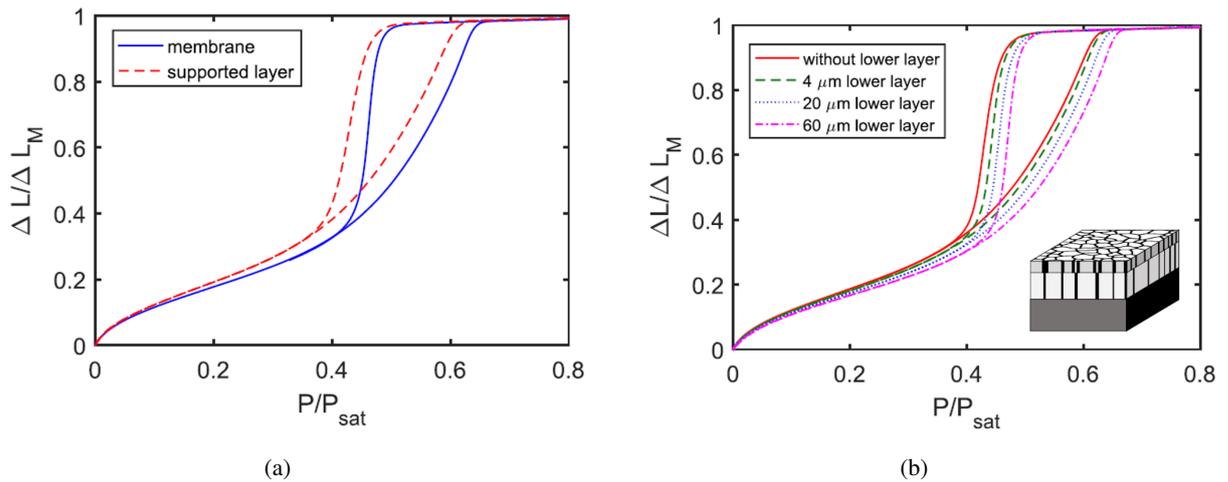


FIGURE 5.5 – Isothermes d’adsorption normalisées mesurées avec de l’hexane (18 °C) sur une couche poreuse de porosité 50% et d’épaisseur 20 μm . (a) Membrane vs couche supportée. (b) Couche supérieure d’un échantillon duplex avec une couche inférieure de porosité 70% et d’épaisseur variable. Encart en bas à droite : schéma d’une couche *duplex*.

Grosman et Ortega.

Afin d’aller plus loin, nous avons également fait varier progressivement le couplage entre la couche poreuse et le substrat en utilisant des couches *duplex* (voir encart Fig.5.5b) : une couche poreuse de porosité 70% et d’épaisseur variable est formée sous la couche de porosité 50% qui nous intéresse. La figure 5.5b présente les isothermes optiques mesurées sur la couche supérieure (50%) pour différentes épaisseurs de la couche inférieure (70%). À mesure que l’épaisseur de la couche inférieure augmente, l’hystérèse se décale vers des pressions plus élevées et la quantité adsorbée à basse pression diminue légèrement : une couche supportée découplée du substrat se comporte à peu près comme une membrane.

Lorsque l’épaisseur de la couche inférieure augmente, la variation de contrainte dans la couche supérieure est toujours très inférieure à la contrainte imposée par le piezo bimorphe. Le décalage des isothermes ne peut donc pas être dû aux effets mécaniques. Il n’est pas non plus dû à un changement des conditions limites de la couche poreuse puisque tous les échantillons ont des pores avec des extrémités similaires. La seule explication possible est que la structure de la couche supérieure change lorsqu’on forme la couche inférieure.

L’épaisseur de la couche inférieure est proportionnelle au temps d’attaque, si bien que plus elle est épaisse, plus la couche supérieure est en contact longtemps avec l’électrolyte utilisé pour faire l’attaque. De manière équivalente, lors du détachement des couches poreuses, les membranes sont soumises à une forte densité de courant pendant quelques minutes. Il est possible que la dissolution du silicium se poursuive lors de ces étapes et augmente légèrement la dimension transverse moyenne des pores. Si on utilise simplement l’équation de Kelvin (eq.1.24), le décalage en pression de 5% observé entre la couche simple et la couche *duplex* la plus épaisse correspond à une augmentation de l’ordre de 10% du diamètre moyen des pores. La porosité des échantillons étant indépendante de l’épaisseur de la couche [46], cette explication n’est pas envisageable. Nous supposons plutôt que lors de la formation de la couche inférieure des échantillons *duplex* ou du détachement de la membrane, l’électrolyte dissout une partie des défauts sur la surface interne des pores. Le diamètre effectif du pore augmente donc sans changer si-

gnificativement la porosité. Des images MET haute résolution pourrait permettre de vérifier cette hypothèse. Nous n'avons malheureusement pas eu le temps de le faire au cours de la thèse.

5.1.3 Conclusion sur l'impact des effets mécaniques sur l'adsorption dans le silicium poreux

Nos résultats ont permis de montrer que les effets de couplage entre les déformations/contraintes et l'adsorption sont négligeables dans le silicium poreux. Le décalage observé entre les isothermes mesurées sur une couche supportée et une membrane est vraisemblablement dû à de subtils changements dans la structure interne des pores lors de la création de la membrane.

Il est donc vraisemblable que des effets mécaniques ne peuvent expliquer non plus les caractéristiques de l'évaporation observés dans des pores natifs et en "encriers". Nous avons donc entrepris des mesures systématiques pour caractériser cette évaporation.

5.2 Mécanismes d'évaporation dans le silicium poreux

Dans cette partie, nous présentons les expériences que nous avons réalisées afin de proposer une structure pour le silicium poreux cohérente avec les isothermes mesurées. Dans un premier temps, nous avons étudié l'impact de la longueur des pores en forme d'encrier sur l'allure des isothermes mesurées à 77.4 K avec de l'azote. Nous avons ensuite mesuré des isothermes sur une large gamme de température pour des échantillons avec des pores longs de 2 et 20 μm . Les résultats obtenus pour l'échantillon de 2 μm (*PDF2906*) ont déjà été présentés dans le chapitre précédent : ils sont compatibles avec des pores se vidant indépendamment et les seuils de cavitation mesurés sont cohérents avec les prédictions de la CNT. Pour comprendre l'évaporation dans les pores longs, nous avons rassemblé les résultats de plusieurs expériences : premièrement, en comparant l'évaporation d'azote et d'hélium 4 (un fluide parfaitement mouillant), nous avons conclu que l'évaporation ne pouvait avoir lieu par cavitation hétérogène. Deuxièmement, au-delà d'une certaine température, le processus d'évaporation change aussi bien pour les échantillons natifs que pour les encriers. À haute température, l'évaporation a lieu par cavitation homogène, tandis qu'à basse température elle correspond à une récession de ménisque. Troisièmement, et grâce au dispositif interférométrique, nous avons pu mettre en évidence la présence de corrélations spatiales de longue portée entre les pores lorsque leur ouverture a été réduite et montrer le caractère collectif de l'évaporation.

5.2.1 Impact de la longueur des pores sur l'allure des isothermes

5.2.1.a Pores natifs

Pour les échantillons natifs, d'anciennes mesures par volumétrie [47] montrent que l'épaisseur de la couche poreuse ne joue pas sur l'allure des isothermes mais décale l'hystérèse en pression de l'ordre de quelques pour cent et abaisse la quantité adsorbée à basse pression lorsque $\ell > 30 \mu\text{m}$ pour les échantillons de porosité 50%. En dessous de 30 μm , les isothermes se superposent aux incertitudes de mesures près.

Le dispositif interférométrique, bien plus sensible, nous permet de montrer qu'en dessous de $40\ \mu\text{m}$ l'hystérèse est en réalité décalée de quelques pour cent comme le montre la figure 5.6. Il est difficile d'interpréter la position relative des isothermes mesurées sur les échantillons avec des pores courts ($1\ \mu\text{m}$ Fig.5.6a et $2\ \mu\text{m}$ Fig.5.6b) par rapport à celles mesurées sur les échantillons de $5\ \mu\text{m}$, et la position de la branche de condensation de l'isotherme bleue sur la figure 5.6a, puisque le délai entre la fabrication des échantillons et la mesure des isothermes^e n'est pas le même : à peine quelques jours après la fabrication pour les pores courts contre quelques semaines pour les plus longs. Cependant, le décalage entre les pores longs ($\ell \geq 20\ \mu\text{m}$) et les pores courts ($\ell \leq 5\ \mu\text{m}$) est du même ordre de grandeur que celui observé entre les couches supportées et les membranes mentionné dans la section précédente.

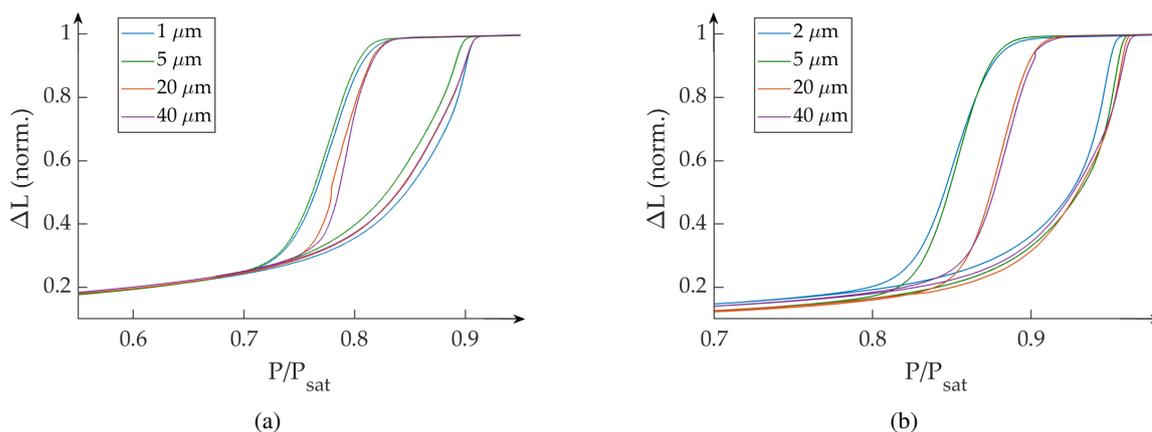


FIGURE 5.6 – Isothermes optiques normalisées mesurées avec de l'azote à $77.6 \pm 0.02\ \text{K}$ sur des échantillons natifs de porosité (a) 70% et (b) 85% pour différentes longueurs de pores.

En utilisant le modèle de Saam & Cole, nous trouvons que les diamètres issus des branches de condensation/évaporation pour les différentes longueurs de pore varie d'environ 7% pour le 70% et 18% pour le 85%. De telles variations sont trop importantes pour être cohérentes avec le fait que la porosité de la couche ne dépend pas de la longueur des pores. Les temps d'attaque étant très courts (moins de 3 min) pour les couches les moins épaisses, il est possible que les pores présentent plus de défauts que les pores des couches plus épaisses.

5.2.1.b Pores à ouvertures réduites

Si l'allure des isothermes ne dépend pas de la longueur des pores lorsque les échantillons sont à l'état natif, ce n'est pas le cas lorsque l'ouverture des pores de ces mêmes échantillons est réduite. La figure 5.7 montre les isothermes mesurées sur les mêmes échantillons que la figure 5.6a mais après avoir déposé de l'alumine en ALD (voir table 5.2).

L'isotherme mesurée sur l'échantillon d'épaisseur $\ell = 1\ \mu\text{m}$ (courbe bleue Fig.5.7) est en tout point similaire à celle mesurée à la même température sur l'échantillon PDF2906 (85% - $2\ \mu\text{m}$) présentée dans le chapitre précédent (Fig.4.8). L'évaporation a lieu en deux étapes : progressivement par récession d'un ménisque dans les constriction les plus larges puis par cavitation à un seuil P_c autour de $0.49P_{\text{sat}}$ proche de ceux mesurés dans le chapitre précédent à la même température.

L'allure des isothermes mesurées sur les échantillons avec des pores "longs" (5, 20 et $40\ \mu\text{m}$ Fig.5.7) est très

e. Le échantillons de silicium poreux vieillissent en l'espace de quelques semaines comme mentionné dans le chapitre 2, les liaisons Si-H s'oxydent en Si-OH et le diamètre des pores change légèrement.

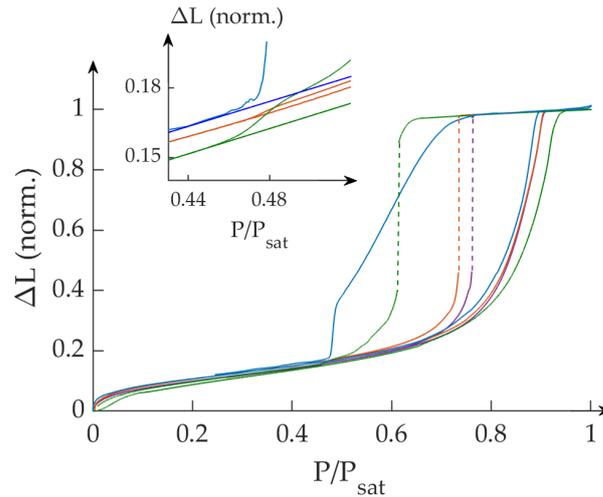


FIGURE 5.7 – Isothermes optiques normalisées mesurées à 77.8K avec de l'azote pour quatre échantillons de silicium poreux de porosité 70%. **Bleue** : $\ell = 1 \mu\text{m}$; **verte** : $\ell = 5 \mu\text{m}$; **orange** : $\ell = 20 \mu\text{m}$ et **violette** : $\ell = 40 \mu\text{m}$ (voir la table 5.2 pour les dépôts d'alumine). L'encart permet de voir une seconde évaporation autour de $0.48P_{\text{sat}}$, cohérente avec le seuil prédit par la CNT.

différente de celle des isothermes mesurées sur les échantillons à pores courts. L'évaporation a lieu à un seuil bien défini $P_p > P_c$, qui dépend de la longueur des pores. On retrouve ce comportement sur toutes les isothermes mesurées avec de l'azote à 77 K sur des échantillons de porosité 70 et 85% avec des pores en encriers de longueur comprise entre 4 et 60 μm . De manière générale, P_p augmente lorsque la longueur et le diamètre moyen des pores augmentent. Cependant, il dépend très peu de l'épaisseur du dépôt d'alumine et donc de l'ouverture des pores. La grande sensibilité des mesures interférométriques nous permet d'observer une seconde évaporation d'amplitude beaucoup plus faible que la première à un seuil plus bas que P_p comme le montre l'encart de la figure 5.7. Le seuil de ce deuxième évènement, proche de P_c , est autour de $0.48P_{\text{sat}}$ et suggère qu'une fraction des pores se vide par cavitation homogène.

Figure	Fluide	Porosité	ℓ (μm)	Réduction ouverture (alumine)
5.7	N ₂	70%	1	20 cycles ALD
5.7	N ₂	70%	5	55 cycles ALD
5.7, 5.10	N ₂	70%	20	55 cycles ALD
5.7	N ₂	70%	40	55 cycles ALD
5.8, 5.9a	N ₂	70%	20	55 cycles ALD
D.1, 5.9b	⁴ He	70%	20	8 × 2 nm [36]
5.11	C ₆ H ₁₄	70%	20	8 × 2 nm [36]
5.16	N ₂	85%	20	60 à 160 cycles ALD

TABLE 5.2 – Nombre et nature des dépôts d'alumine réalisés sur les différents échantillons de silicium poreux utilisés dans la section 5.2.

L'influence de la longueur et du diamètre des pores sur le seuil d'évaporation dans les échantillons de silicium poreux avec des pores "longs" et des ouvertures réduites n'est pas cohérent avec une évaporation par cavitation hétérogène. Pour réfuter complètement cette hypothèse, nous avons mesuré des isothermes pour différentes températures aussi bien avec de l'azote que de l'hélium 4 qui est un fluide parfaitement mouillant. Les isothermes à l'hélium ont été mesurées à l'institut Néel avant mon arrivée en thèse (détails en annexe D).

5.2.2 Évaporation dans les pores longs

Cette partie concerne uniquement les échantillons dont les pores ont une longueur supérieure ou égale à $5 \mu\text{m}$. L'influence de la température sur l'allure des isothermes et les seuils d'évaporation mesurés dans l'azote sur un échantillon avec des pores courts – *PDF2906* (85%, $2 \mu\text{m}$) – a déjà été présentée dans le chapitre précédent (voir Fig.4.8).

5.2.2.a Pores à ouvertures réduites

Au commencement de la thèse, seul l'appareil volumétrique était apte à mesurer des isothermes en température. C'est pourquoi nous l'avons utilisé pour mesurer les isothermes présentées sur la figure 5.8, obtenues pour un échantillon de silicium poreux de porosité 70% avec des pores de $20 \mu\text{m}$ de long sur lequel un dépôt d'alumine de 55 cycles en ALD a été réalisé. Bien que fabriqué le même jour et dans les mêmes conditions, ce n'est pas le même échantillon que celui utilisé dans la figure 5.6 (courbe orange).

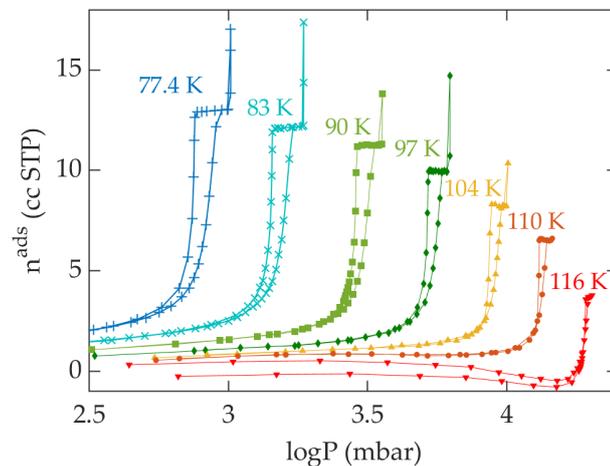


FIGURE 5.8 – Dépendance en température des isothermes d'adsorption mesurées avec de l'azote sur un échantillon de silicium poreux de porosité 70% avec des pores de $20 \mu\text{m}$ de long sur lequel un dépôt d'alumine de 55 cycles en ALD a été réalisé. L'isotherme mesurée à 116 K à une forme non physique qui est dû à la faible sensibilité des mesures volumétriques à haute température (voir section 3.1.3 et figure 3.3), cela ne nous empêche cependant pas d'en tirer un seuil d'évaporation.

Quelle que soit la température, l'évaporation a lieu à un seuil bien défini. Contrairement aux isothermes optiques de la figure 5.7, la sensibilité du dispositif volumétrique ne nous permet pas de détecter une seconde évaporation par cavitation.

Des expériences similaires ont été réalisées avec de l'hélium 4 en utilisant un autre échantillon de porosité 70% et d'épaisseur $20 \mu\text{m}$ (détails en Annexe D). Les seuils d'évaporation mesurés dans l'azote et l'hélium sur les deux échantillons de silicium poreux sont représentés en fonction de la température sur la figure 5.9, les diamants noirs (◆) correspondent à l'évaporation principale, tandis que les croix (×) correspondent à la seconde évaporation. Les courbes solides sur les figure 5.9a et 5.9b représentent les prédictions de la CNT pour une énergie de barrière constante de $46k_B T$. L'objectif de ces mesures n'étant pas de tester la CNT mais d'identifier les processus d'évaporation ayant lieu dans le silicium poreux, la valeur de l'énergie de barrière que nous avons prise correspond à la valeur médiane de l'énergie de barrière déterminée en fonction de la température pour un volume poreux de l'ordre

de 10^{-20} m^3 ^f. Les courbes en pointillées correspondent aux pressions d'équilibre dans un cylindre de 9 nm de diamètre. Ces pressions ont été calculées à partir du modèle de Saam & Cole en prenant le potentiel d'interaction α_{g/SiO_2} défini pour chaque gaz sur le quartz [27].

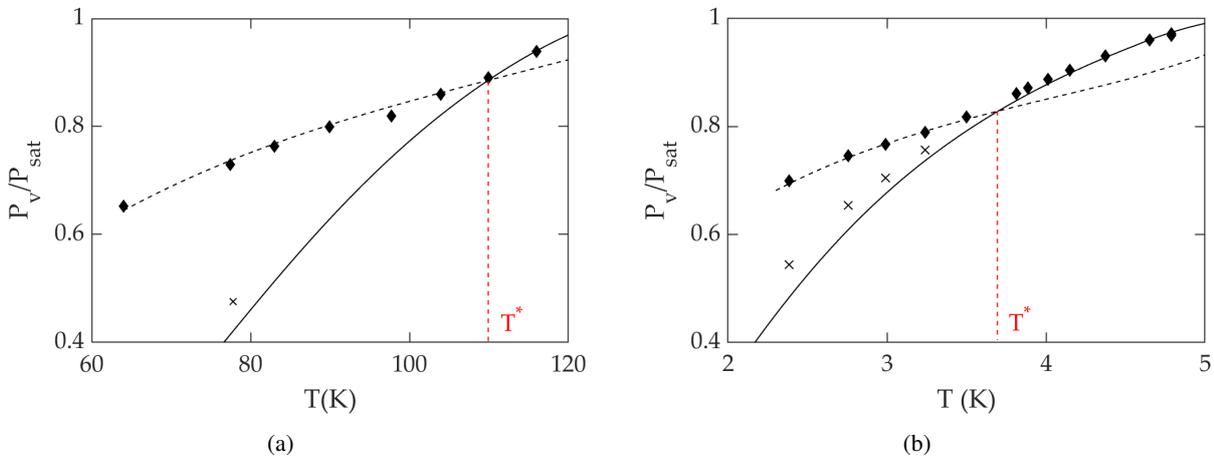


FIGURE 5.9 – Dépendance en température du seuil relatif d'évaporation (P_v/P_{sat}) dans l'azote (a) et dans l'hélium (b) mesuré sur des échantillons de silicium poreux de porosité 70% et d'épaisseur $20 \mu\text{m}$ avec des dépôts d'alumine différents. Les diamants noirs (\blacklozenge) correspondent à l'évaporation principale, tandis que les croix (\times) correspondent à l'évaporation d'une petite fraction de pores par cavitation homogène, la croix de la figure (a) a été mesurée sur l'encart de la figure 5.7. Les courbes solides représentent les seuils prédits par la CNT en prenant une énergie de barrière constante égale à $46k_b T$ et les courbes pointillées les seuils théoriques selon le modèle de Saam & Cole pour la récession d'un ménisque dans un cylindre de diamètre 9 nm. T^* est la température de transition entre les deux processus d'évaporation.

La comparaison entre les seuils expérimentaux et les courbes théoriques démontre l'existence d'une température de transition T^* , dont l'existence avait déjà été mise en évidence pour les silices mésoporeuses ordonnées [68]. Au dessus de T^* , le seuil d'évaporation est proche des seuils de cavitation mesurés dans le chapitre précédent (voir Fig.4.9). En dessous de T^* , le seuil d'évaporation P_p s'éloigne beaucoup des prédictions de la CNT et coïncide, aussi bien pour l'azote que pour l'hélium, avec les seuils théoriques correspondant à la récession à l'équilibre d'un ménisque dans un cylindre de diamètre 9 nm, suggérant l'existence d'ouverture ayant ces dimensions dans le silicium poreux. Les seuils mesurés lors de la seconde évaporation sont quant à eux cohérents avec les prédictions de la CNT (on retrouve le même type d'écart entre l'expérience et le modèle qu'au chapitre précédent à basse température) et montrent qu'une petite fraction des pores se vide par cavitation homogène.

Les mesures interférométriques reposent sur l'analyse en continu du spectre de la lumière réfléchie comme décrit dans le chapitre 3. Nous avons également la possibilité de traiter en direct ce spectre et d'en faire la FFT. Nous pouvons donc suivre l'évolution du spectre et de sa transformée de Fourier en fonction de la pression dans la cellule, et donc plus particulièrement au cours de l'évaporation. La figure 5.10 montre le spectre lumineux, et sa transformée de Fourier, mesurés sur l'échantillon de porosité 70% et d'épaisseur $20 \mu\text{m}$ (Fig.5.7 courbe orange) au cours de l'évaporation d'azote à 77.78 K. Avant l'évaporation (point A sur l'encart de la figure 5.10a) et après (point C sur l'encart de la figure 5.10a), la transformée de Fourier du spectre présente un unique pic à une épaisseur optique correspondant à l'échantillon soit saturé (L_p), soit vide (L_v).

f. Ce volume a été estimé de la même manière que pour l'échantillon PDF2906 du chapitre précédent.

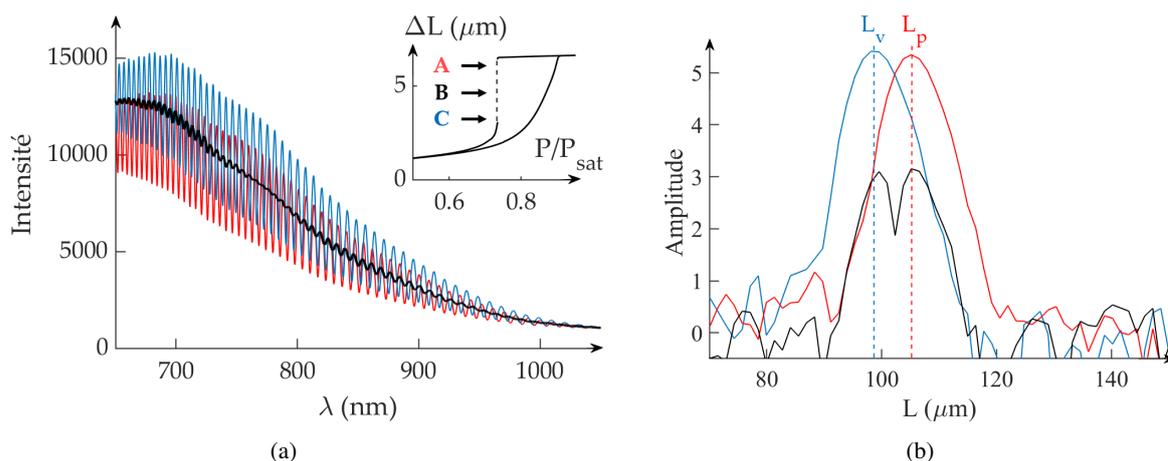


FIGURE 5.10 – (a) Spectre de la lumière réfléchie et (b) sa transformée de Fourier lors de l'évaporation d'azote à 77.78 K dans l'échantillon de la figure 5.7 (courbe orange). L'encart en (a) représente l'isotherme optique correspondante et les points : **A** échantillon saturé juste avant l'évaporation (ligne pointillée), **B** durant l'évaporation et **C** à la fin de l'évaporation (ligne solide).

Dans le cas où les pores se vident de manière indépendante, on s'attend à ce que le pic se translate continument de l'état saturé à l'état vide. En effet, la distance entre les pores est beaucoup plus petite que la longueur d'onde lumineuse, le spectre de la lumière réfléchie mesure donc la densité de fluide moyenne sur un grand nombre de pores et devrait varier de manière continue durant l'évaporation puisque les diamètres des pores voisins ne sont pas corrélés. On observe effectivement une telle translation à l'état natif dans les pores du même échantillon, et dans les échantillons de porosité 85% et d'épaisseurs différentes, comme le montre la figure 5.14. Le comportement dans les pores en enciers est cependant complètement différent. Comme le montre la figure 5.10b, le spectre au point B (encart de la figure 5.10a) est une combinaison linéaire des deux pics précédents : au cours de l'évaporation, l'amplitude du pic L_p diminue tandis que celle du pic L_v augmente. Ce dédoublement du pic, que l'on retrouve dans l'apparition de battements au niveau du spectre (Fig.5.10a) signifie que l'évaporation est corrélée sur une distance au moins égale à la longueur d'onde, c'est-à-dire beaucoup plus grande que la distance entre pores, mettant directement en évidence la nature collective de l'évaporation entre pores voisins.

Nous avons vérifié la présence de ces corrélations de longue portée lors de l'évaporation en filmant directement le vidage des pores. Nous avons préféré faire cette expérience d'imagerie à température ambiante car d'une part l'indice optique de l'hexane est plus élevé que celui de l'azote, ce qui augmente le contraste entre les zones pleines et vides, et d'autre part la distance de travail est réduite dans le dispositif à température ambiante. On atteint facilement une résolution spatiale de 1 micron. La figure 5.11 montre une série d'images prise lors de l'évaporation du même échantillon que celui utilisé pour les mesures hélium présentées sur les figures D.1 et 5.9b. De manière évidente, on remarque que des paquets de pores voisins se vident simultanément et que les zones évaporées se propagent latéralement au cours du temps à partir de quelques points initiaux. La longueur de corrélation de ces motifs est de l'ordre de $10 \mu\text{m}$, soit deux ordres de grandeur plus grande que la distance moyenne entre les pores.

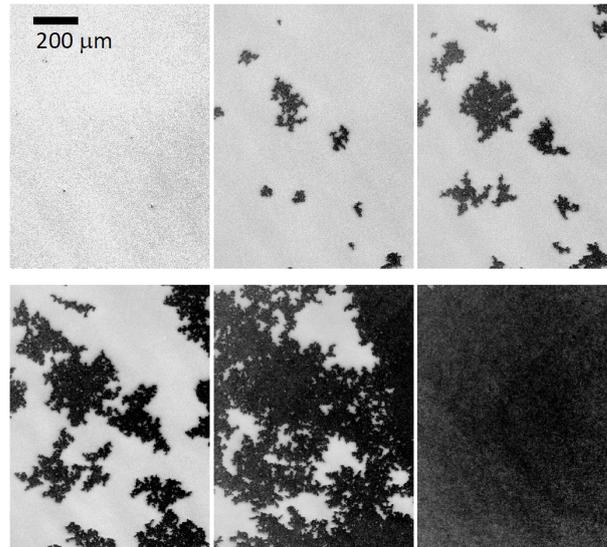


FIGURE 5.11 – Images successives prises lors de l'évaporation d'hexane à 18°C contenu dans le même échantillon que celui utilisé pour les mesures hélium (voir Figs.D.1 et 5.9b). Le contraste entre zones sombres (pores vides) et zones claires (pores pleins) est dû à la différence d'indice effectif entre ces deux régions, qui induit une différence des coefficients de réflexions. Le contraste réel est de l'ordre de 1% : il est très fortement accentué dans les images ci-dessus. La pression relative au milieu de l'évaporation est de $0.58P_{\text{sat}}$ et change de $7 \cdot 10^{-4}P_{\text{sat}}$ d'une image à une autre.

5.2.2.b Pores natifs

Comme nous l'avons vu, l'allure des isothermes mesurées à basse température sur les échantillons natifs est très différente de celle sur les isothermes mesurées lorsque l'ouverture des pores est réduite. Cependant, à plus haute température, l'allure de ces isothermes change et la branche d'évaporation se fait plus raide comme on peut le voir sur la figure 5.12.

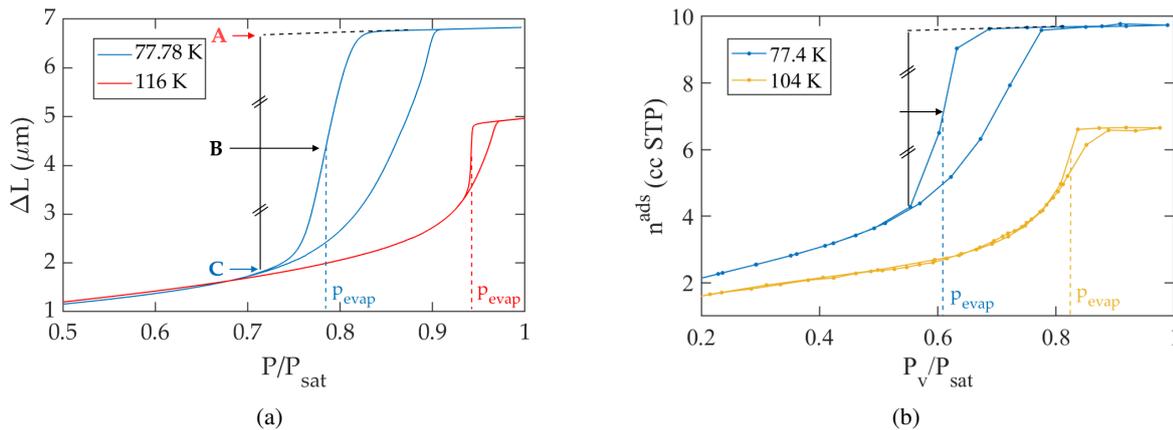


FIGURE 5.12 – (a) Isothermes optiques mesurées à l'azote sur le même échantillon que celui de la figure 5.7 (70% - 20μm courbe orange) à l'état natif à 77.78 K (bleue) et 116 K (rouge). (b) Isothermes volumétriques mesurées à l'azote sur un échantillon de porosité 50% et d'épaisseur 20 μm à 77.4 K (bleue) et 104 K (jaune). Les points **A**, **B** et **C** sur la figure (a) correspondent au début, au milieu et à la fin (fermeture du cycle d'hystérésis) de l'évaporation. Les lignes solides et pointillées définissent le milieu de l'évaporation, *i.e.* le point **B**, qui permet de définir p_{evap} .

À basse température, l'évaporation n'étant pas aussi raide, on définit la pression d'évaporation à mi-hauteur de la branche comme décrit par le point **B** sur la figure ???. L'évolution en fonction de la température du seuil

d'évaporation est représentée sur la figure 5.13 pour des échantillons natifs de porosité 70% et d'épaisseur $20\ \mu\text{m}$ (même échantillons que ceux de la figure 5.7 – courbe orange – et de la figure 5.8 avant dépôt).

Comme pour l'échantillon après dépôt d'alumine (voir Fig.5.9), il existe une température de transition T^* pour l'échantillon natif : à haute température ($T > T^*$) l'évaporation a lieu par cavitation, tandis qu'en dessous de $T^* \approx 114\ \text{K}$, l'évaporation se fait à l'équilibre par récession d'un ménisque dans une ouverture effective de diamètre $D_{\text{eff}} = 10.9\ \text{nm}$. Cette valeur est plus grande que celle trouvée après le dépôt d'alumine sur le même échantillon $d_{\text{eff}} = 9\ \text{nm}$.

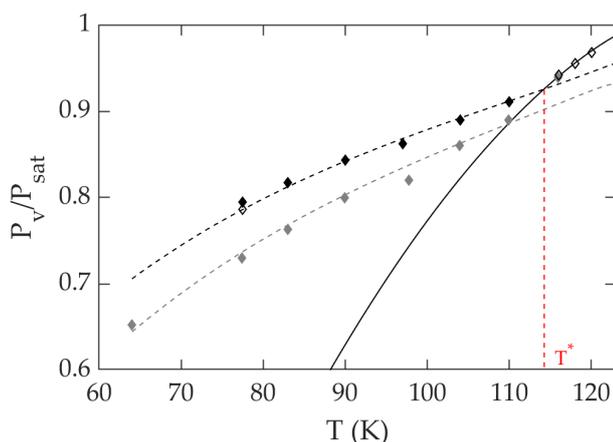


FIGURE 5.13 – Dépendance en température du seuil d'évaporation mesuré sur le même échantillon que la figure 5.7 (courbe orange) et sur le même échantillon que la figure 5.8, avant le dépôt d'alumine. Les symboles noirs pleins (◆) correspondent aux seuils mesurés par volumétrie sur l'échantillon natif de la figure 5.8 et les symboles noirs vides (◇) à ceux mesurés sur l'échantillon natif de la figure 5.7 (courbe orange) par interférométrie. Les symboles gris correspondent aux seuils mesurés sur l'échantillon avec les ouvertures de pores réduites et la courbe pointillée grise est la même que sur la figure 5.9a. La courbe solide noire représente les prédictions de la CNT pour la même énergie de barrière que précédemment ($46k_B T$) et la courbe noire en pointillés aux pressions d'équilibre dans un cylindre de diamètre $10.9\ \text{nm}$.

Cette différence suggère que l'évaporation à basse température ne suit pas le même chemin pour les échantillons natifs et ceux avec des pores en encriers. Ce qui est directement confirmé par l'évolution du spectre lumineux mesuré sur l'échantillon natif lors de l'évaporation.

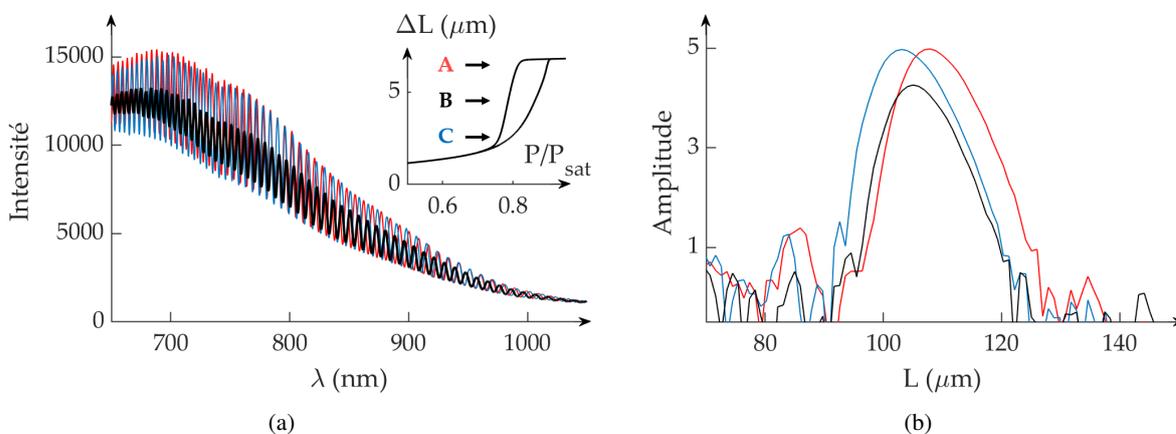


FIGURE 5.14 – (a) Spectre de la lumière réfléchie et (b) sa transformée de Fourier lors de l'évaporation d'azote à $77.78\ \text{K}$ dans le même échantillon que la figure 5.7 (70% - $20\ \mu\text{m}$ courbe orange) mais natif. L'encart en (a) représente l'isotherme optique correspondante et les points : **A** échantillon saturé juste avant l'évaporation, **B** durant l'évaporation et **C** à la fin de l'évaporation.

En effet, comme le montre la figure 5.14, il n'y a pas de battement dans le spectre lumineux ou de dédoublement du pic dans sa transformée de Fourier. Il n'y a donc pas de corrélations longue portée entre les pores lors de l'évaporation dans les échantillons natifs.

Nous avons également mesuré la pression d'évaporation d'azote en fonction de la température dans un échantillon natif de porosité 50% et d'épaisseur $20\ \mu\text{m}$ (voir Fig.5.12b) et comme le montre la figure 5.15, nous trouvons le même comportement que pour l'échantillon de porosité 70%. Nous trouvons une température de transition de $T^* \approx 97\ \text{K}$ et un diamètre effectif des ouvertures $D_{\text{eff}} = 6.2\ \text{nm}$. Pour l'échantillon natif de 85%, nous avons seulement mesuré la pression d'évaporation à $77.4\ \text{K}$ et nous trouvons $D_{\text{eff}} = 18\ \text{nm}$. Les valeurs de D_{eff} déterminées ainsi sont proches des diamètres moyens mesurés sur les branches d'évaporation des isothermes (table 2.3).

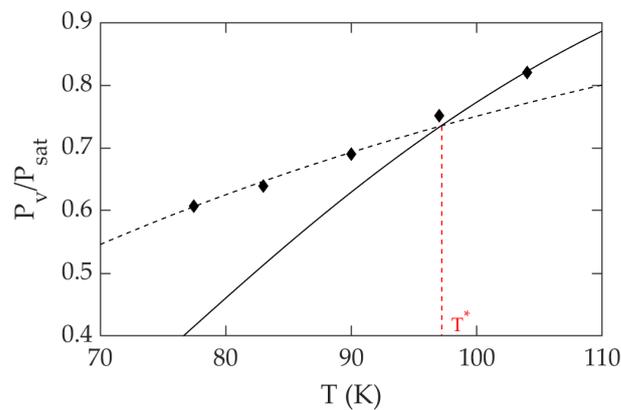


FIGURE 5.15 – Dépendance en température du seuil relatif d'évaporation mesuré sur un échantillon natif de porosité 50% et d'épaisseur $20\ \mu\text{m}$. La courbe solide noire représente les prédictions de la CNT pour la même énergie de barrière que précédemment ($46k_B T$) et la courbe noire en pointillés aux pressions d'équilibre dans un cylindre de diamètre $6.2\ \text{nm}$.

5.2.3 Structure du silicium poreux

Les résultats que nous venons de présenter semblent s'opposer à l'idée selon laquelle le silicium poreux est une assemblée de pores droits parallèles et indépendants. Nous allons prendre le temps dans cette partie d'analyser nos résultats pour proposer une structure du silicium cohérente avec nos mesures mais aussi avec celles réalisés il y a plus longtemps.

Pour les échantillons avec des pores longs en forme d'encrier, au dessus de la température de transition T^* , les pores se vident par cavitation comme attendu (voir Fig.4.4). Le fait que les pores des échantillons natifs se vident également par cavitation au-delà d'une température de transition T^* (plus élevée que celle mesurée dans les pores en enciers) est cependant plus surprenant. L'explication la plus simple est que les pores ne sont pas droits et que des constriction natives jouent le même rôle que les dépôts d'alumine à l'entrée des pores, contrôlant l'évaporation par récession de ménisques en dessous de T^* . La présence de constriction distribuées le long des pores est également suggérée par les mesures RMN du coefficient de diffusion le long des pores [56, 81] et les mesures de perméabilité [81]. Les valeurs de ces deux grandeurs sont plus petites que celles attendues pour des pores droits.

D_{eff} est alors un diamètre caractéristique de ces constriction. Cette interprétation est par ailleurs soutenue par l'épaisseur d'alumine t_b (déposée en ALD) nécessaire pour boucher complètement les pores et que nous avons déjà évoqué dans le chapitre 2. En supposant que des constriction existent proche de l'entrée des pores, on s'attend à ce que

$$D_{\text{eff}} \sim 2 t_b \quad (5.6)$$

Jusqu'à présent, l'épaisseur réelle du dépôt d'alumine nous avait peu intéressé. Cependant pour vérifier l'équation 5.6, il est nécessaire de pouvoir l'estimer. À partir des isothermes mesurées sur des échantillons d'alumine poreuse native et après dépôt d'alumine, nous avons pu déterminer l'épaisseur du dépôt en fonction du nombre de cycles ALD réalisés (voir Annexe A). Le diamètre minimal des constriction est déterminé à partir du nombre minimum de cycle nécessaire pour boucher l'échantillon. Pour un échantillon de porosité 70% et d'épaisseur 20 μm , 65 cycles ALD, correspondant à un dépôt de l'ordre de $t_b \sim 4$ nm, sont suffisant pour boucher l'échantillon. Pour un échantillon de porosité 85% et d'épaisseur 20 μm , le volume accessible est fortement réduit après trois dépôts successifs de 120, 20 et 20 cycles comme le montre la figure 5.16, soit un dépôt de $t_b \sim 9$ nm. Les valeurs de t_b sont donc cohérentes avec celles de D_{eff} .

La table 5.3 rassemble les valeurs des différents diamètres effectifs déterminés pour les différentes porosités.

porosité (%)	$\langle \varnothing \rangle$ (nm)	$\langle \varnothing^{\text{evap.}} \rangle$ (nm)	D_{eff} (nm)	T^* (K)	d_{eff} (nm)
50 %	13	6	6.2	97	-
70 %	26	10.5	10.9	114	9
85 %	50	17.8	18	121	12

TABLE 5.3 – Diamètre moyen des pores $\langle \varnothing \rangle$ (voir table 2.1), diamètre moyen à l'évaporation $\langle \varnothing^{\text{evap.}} \rangle$ (voir table 2.3), diamètre effectif D_{eff} des constriction le long des pores et diamètre effectif d_{eff} des connections entre pores pour différentes porosités, obtenus à partir des pressions d'évaporation. Nous donnons aussi la température de transition T^* pour les échantillons natifs. Les échantillons de porosité 50% ont seulement été étudiés à l'état natif, de ce fait d_{eff} n'a pas pu être déterminé. Pour les échantillons de porosité 85%, les isothermes ont seulement été mesurées à 77 K, et T^* est estimée à partir de l'intersection entre la courbe de cavitation et la courbe d'équilibre dans un cylindre de diamètre $D_{\text{eff}} = 18$ nm.

En dessous de T^* , le mécanisme d'évaporation dans les échantillons natifs et à ouvertures réduites n'est pas le même. Pour les échantillons natifs, nous n'observons pas de corrélations longue portée entre les pores. Il est probable que l'évaporation par récession de ménisques ait lieu de manière indépendante dans chaque pore et soit contrôlée par le désordre créé par les constriction. Chaque pore se comporte donc comme un système désordonné à une dimension, ce qui expliquerait entre autre la forme du cycle d'hystérésis de type H2 des isothermes mesurées sur le silicium poreux [71, 79]. L'intérêt premier de cette thèse étant d'étudier la cavitation, nous n'avons pas cherché à discuter précisément la forme de l'isotherme ainsi que le lien entre le diamètre effectif D_{eff} et la géométrie des pores. Il serait nécessaire pour cela de caractériser le désordre le long des pores et de prendre en compte la distribution en taille des pores.

Le mécanisme d'évaporation dans les échantillons avec des pores en enciers a des caractéristiques bien particulières auxquelles nous allons maintenant nous intéresser.

Premièrement, le seuil d'évaporation est presque indépendant de l'ouverture des pores quelle que soit l'épaisseur du dépôt d'alumine. Ce point avait déjà été démontré à température ambiante avec de l'hexane [36] et nous l'avons

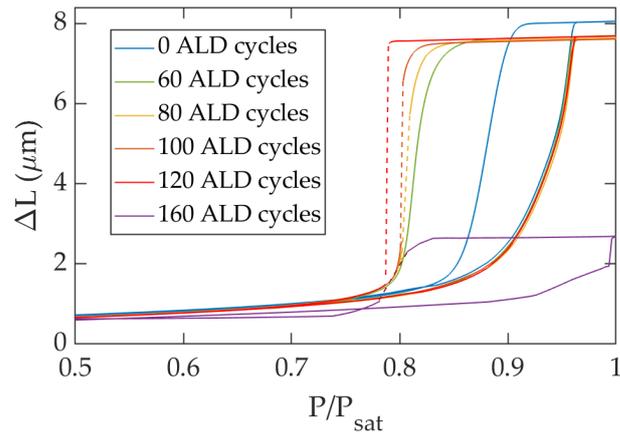


FIGURE 5.16 – Isothermes optiques mesurées avec de l’azote à 77.4 K sur un échantillon de porosité 85% et d’épaisseur 20 μm après plusieurs dépôts d’alumine en ALD. Quelle que soit l’épaisseur du dépôt, et donc l’ouverture du pore, l’évaporation a lieu au même seuil : $\sim 0.8P_{\text{sat}}$ correspondant à un diamètre effectif $d_{\text{eff}} = 12 \text{ nm}$. Après 160 cycles ALD, la variation d’épaisseur optique dans l’hystérèse est fortement réduite, indiquant que la plupart des pores sont bouchés.

vérifié à 77 K avec de l’azote. Comme le montre la figure 5.16, le seuil d’évaporation dans un échantillon de porosité 85% et d’épaisseur 20 μm est autour de $0.8P_{\text{sat}}$ quel que soit le nombre de cycles ALD, et ce jusqu’à ce que l’échantillon soit pratiquement complètement bouché (160 cycles courbe violette). L’indépendance du seuil d’évaporation par rapport à l’épaisseur du dépôt avait à l’époque été interprétée comme la preuve que l’évaporation avait lieu par cavitation hétérogène [48, 36]. Le seuil P_p mesuré dans l’azote est bien plus élevé que celui autour de $0.5P_{\text{sat}}$ qui a été mesuré dans un échantillon de même porosité mais avec des pores dix fois plus courts (PDF2906) et qui est cohérent avec celui attendu pour de la cavitation homogène (voir chapitre précédent). Nous pouvons à présent affirmer que l’évaporation dans les échantillons épais à ouvertures réduites n’est pas de la cavitation hétérogène : en effet, l’évaporation d’hélium, qui est un fluide parfaitement mouillant, suit la même tendance que l’évaporation d’azote, écartant définitivement ce scénario.

Deuxièmement, il existe des corrélations de longue portée entre les pores. Nous avons montré dans la section précédente que malgré l’hypothèse de Grosman et Ortega [47], ces corrélations ne peuvent pas être dues à un couplage mécanique entre les pores. Il est plus probable qu’il y ait des ouvertures entre pores voisins, une hypothèse qui a déjà été émise suite aux mesures RMN effectuées sur le silicium poreux [56, 81] : la constante de diffusion est modérément anisotropique.

La troisième et dernière caractéristique est l’évolution en température du seuil d’évaporation, qui ressemble à celle d’une récession de ménisque dans une ouverture de diamètre effectif d_{eff} , plus petit que la taille caractéristique des constriction D_{eff} . d_{eff} étant indépendant de l’épaisseur et du procédé de fabrication du dépôt d’alumine mais également de la nature du fluide utilisé, cette dimension doit être caractéristique du matériau et est très probablement liée à la taille des interconnexions.

L’ensemble des résultats que nous avons obtenus sur des échantillons de porosité 70 et 85% avec des pores longs nous permet de proposer une structure du silicium poreux, ainsi que différents scénarios en fonction de la température et de l’ouverture des pores résumés sur la figure 5.17.

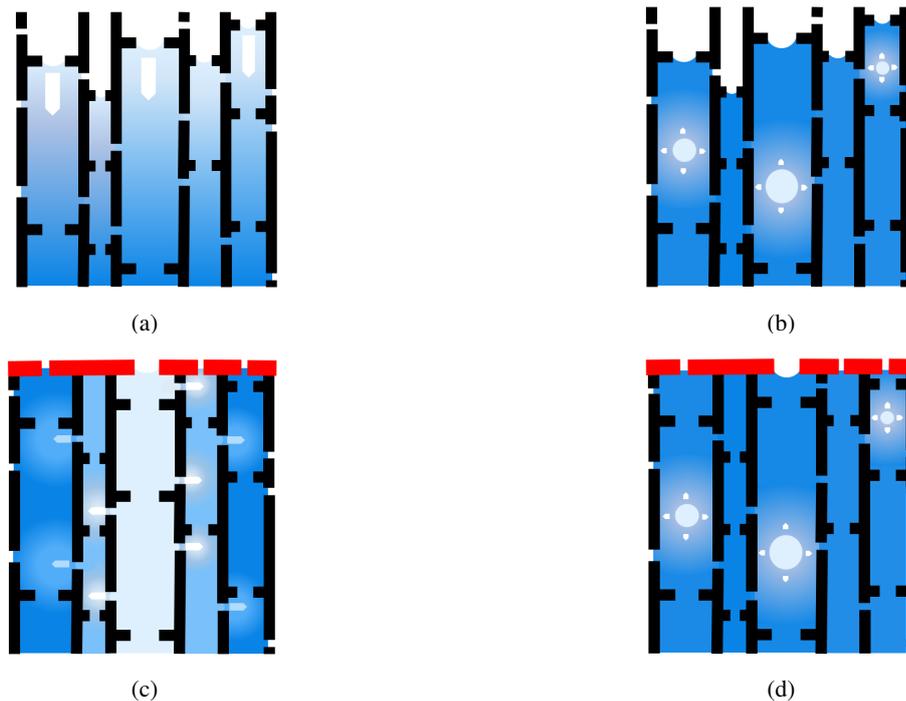


FIGURE 5.17 – Schéma des différents mécanismes d'évaporation dans la nouvelle structure du silicium poreux en fonction de la présence d'un dépôt d'alumine et de la température. **Échantillon natif** : (a) $T < T_{\text{cons.}}^*$ – évaporation par récession des ménisques au niveau des constriction et (b) $T > T_{\text{cons.}}^*$ – cavitation homogène. **Échantillon avec des pores en enciers** : (c) $T < T_{\text{conn.}}^*$ – évaporation par percolation et (d) $T > T_{\text{conn.}}^*$ – cavitation homogène.

À basse température ($T < T_{\text{cons.}}^*$) et en l'absence d'un dépôt d'alumine, l'évaporation du fluide est contrôlée par les constriction le long des pores. Les pores se vident de manière indépendante par récession des ménisques au niveau des constriction (Fig.5.17a). Les ouvertures entre pores voisins ayant a priori un diamètre effectif plus petit que celui des constriction, elles n'influencent pas le mécanisme d'évaporation dans ce cas. Au contraire, lorsque l'ouverture des pores est réduite par un dépôt d'alumine, seuls les pores ou les constriction les plus larges ont encore une ouverture plus grande que les connexion. L'évaporation a alors d'abord lieu dans ces ouvertures plus larges par récession d'un ménisque, qui une fois vides permettent aux pores avec des ouvertures plus étroites de se vider via les connexion (Fig.5.17c). Les corrélations de longue portée que nous observons lors de l'évaporation montre que ce mécanisme est collectif. Comme pour les matériaux poreux désordonnés 3D, il pourrait s'agir d'un phénomène de percolation. En effet, la nature aléatoire des interconnexion peut donner lieu à un phénomène de percolation par invasion, les pores les plus larges jouant le rôle de germes de percolation. En supposant que toutes les constriction à l'intérieur des pores sont plus larges que les ouvertures entre les pores, un pore donné se videra totalement dès qu'un voisin auquel il est connecté sera vide lui-même. Puisque les pores eux-mêmes sont ici les sites de percolation, la percolation est vraisemblablement 2D plutôt que 3D. Il serait nécessaire de connaître en détails la topologie du réseau poreux pour prédire les seuils de percolation associés au diamètre d_{eff} . Encore une fois, la caractérisation exacte du silicium poreux n'étant pas le sujet de cette thèse, et n'ayant actuellement pas la capacité de le faire, nous n'avons pas poussé plus loin l'analyse des seuils.

Même sans analyse quantitative, ce scénario permet d'expliquer que la pression d'évaporation, et donc d_{eff} , dépendent de la géométrie des pores. En particulier, d_{eff} augmente avec la longueur ℓ des pores, un résultat dif-

Porosité Φ_{inf} (%)	$\ell_{\text{sup}}/\ell_{\text{inf}}$ ($\mu\text{m}/\mu\text{m}$)	$P_{\text{N}_2}/P_{\text{sat}}$ (77 K)	$P_{\text{C}_6\text{H}_{14}}/P_{\text{sat}}$ (18°C)
70	6/4	0.695	0.518
	6/20	0.73	0.559
	20/4	0.7055	0.523
	20/11	–	0.552
	20/20	0.742	0.602
	20/60	0.801	0.621
	22/36	0.78	–
85	20/20	–	0.72

TABLE 5.4 – Seuils d'évaporation mesurés à l'azote et l'hexane dans les couches inférieures de longueur ℓ_{inf} et de porosité Φ_{inf} des échantillons *duplex* avec une couche supérieure de porosité 50% de longueur ℓ_{sup} . Le seuil de cavitation prédit par la CNT dans l'hexane à 18°C est de l'ordre de $0.29P_{\text{sat}}$. Ces mesures ont été réalisées antérieurement à la thèse.

ficilement explicable dans le cadre de la cavitation hétérogène. En revanche, il est tout à fait possible que le diamètre effectif des interconnexions augmente avec le temps d'attaque. Cela expliquerait que les échantillons minces (*PDF2906* : Fig.4.8 et courbe *bleue* Fig.5.7) se vident de manière apparemment indépendante quelle que soit l'ouverture des pores.

Cette dépendance du diamètre des connexions avec le temps d'attaque expliquerait également l'évolution des isothermes et des seuils d'évaporation mesurés dans les échantillons *duplex* en fonction de l'épaisseur des deux couches (voir Fig.5.5b). La table 5.4 rassemble les seuils d'évaporation mesurés dans la couche inférieure (censée se vider par cavitation) de ces échantillons en fonction de la longueur des deux couches pour l'hexane à température ambiante et pour l'azote à 77K.

À haute température ($T > T^*$), les constriction avec ou sans dépôt d'alumine sont assez étroites pour que l'évaporation ait lieu par cavitation comme schématisé sur les figures 5.17b et 5.17d. Remarquons que l'observation à basse température ($T < T_{\text{conn.}}^*$) d'un évènement de cavitation de faible amplitude (environ 1 % du volume totale pour un échantillon de porosité 70% et d'épaisseur 20 μm) dans les échantillons à pores longs, suggère que certains pores ou certaines sections de pores sont connectées à leurs voisins par des ouvertures très étroites.

En résumé, les caractéristiques de l'évaporation dans les échantillons de silicium poreux avec des pores longs sont cohérentes avec celles dans un réseau de pores désordonnés et interconnecté 3D présentant un peu d'anisotropie et non avec celles d'une assemblée de pores droits et indépendants.

En réalité, peu d'expériences directes aboutissent à une conclusion opposée, hormis celle de Coasne et coll. [30]. La différence majeur entre cette expérience de diffusion d'oxygène, déjà évoquée dans le chapitre 2, et la notre est l'échelle typique de longueur sur laquelle les communications entre pores ont été testées. En effet, l'absence d'oxygène à quelques millimètre au bord du dépôt d'aluminium avait été interprétée comme une preuve de non-connexion entre les pores. Cependant, les mesures optiques suggèrent la présence de connexions sur une échelle de l'ordre du micromètre. Une modélisation précise de l'écoulement d'oxygène à grande échelle dans un réseau poreux réaliste serait nécessaire pour vérifier si ces deux observations sont cohérentes entre elles.

Conclusion

Dans cette thèse, nous avons étudié le phénomène de cavitation dans des échantillons d'alumine poreuse et de silicium poreux. Jusqu'à présent, l'évaporation par cavitation dans les matériaux mésoporeux avait été mise en évidence de manière assez indirecte. Les travaux de Doebele et coll. [36] ont été les premiers à montrer directement que l'alumine poreuse pouvait se vider par cavitation homogène. Ils ont également confirmé le résultat étrange obtenu en 2011 par Grosman et Ortega [48] sur le silicium poreux : que ce soit dans l'hexane à 18°C ou l'azote à 77K, l'évaporation dans les pores en enciers a lieu à un seuil *bien défini* non cohérent avec les prédictions de la Théorie Classique de Nucléation (CNT).

Pour tenter de comprendre ce comportement, et plus généralement la cavitation, nous avons tout d'abord mis en place de nouveaux dispositifs qui permettent de mesurer avec une grande précision l'adsorption de fluides simples, tels que l'azote, dans un large domaine de température. En parallèle, nous avons mis au point une méthode simple et rapide pour former des pores en enciers à partir des échantillons d'alumine poreuse et de silicium poreux.

Le premier résultat important de cette thèse concerne le silicium poreux. Pendant longtemps, celui-ci a été décrit comme un ensemble de pores droits indépendants [46]. Cependant, cette structure était déjà en contradiction avec les isothermes mesurées sur les échantillons natifs et surtout n'expliquaient pas pourquoi les seuils d'évaporation mesurés dans les pores en enciers étaient beaucoup plus élevés que ceux prédits par la CNT. Les expériences que nous avons réalisées ont permis de montrer que ces seuils n'étaient dus ni à des effets élastiques, ni à de la cavitation hétérogène. L'ensemble de nos mesures s'explique simplement dans le cas où les pores sont irréguliers et interconnectés. Les interconnexions étant a priori plus étroites que les constriction, les pores se comportent effectivement de manière indépendante à l'état natif. Dans ce cas, nous avons retrouvé le comportement attendu lorsque les pores sont corrugués : les pores se vident par récession de ménisques ou cavitation suivant la température. Lorsque l'ouverture des pores est réduite, les interconnexions entre en jeu et l'évaporation a lieu par un phénomène de *percolation*, expliquant le seuil bien défini mesuré sur les isothermes d'adsorption, qui avait été interprété à tort comme de la cavitation hétérogène.

La deuxième partie de mon travail a permis d'apporter une preuve directe du phénomène de cavitation dans les matériaux mésoporeux. En effet, la distribution en taille des cols des enciers formés sur les échantillons d'alumine poreuse et de silicium poreux permet d'identifier deux mécanismes d'évaporation sur les isothermes d'adsorption mesurées : les cols les plus larges se vident par récession d'un ménisque tandis que les plus étroits permettent aux cavités de se vider par cavitation. Pour des pores larges, proche de la température critique T_c , les seuils de cavitation

mesurés sont parfaitement cohérents avec ceux prédits par la CNT. Tandis que loin de T_c , on retrouve l'écart déjà observé dans d'autre système/fluide entre les seuils expérimentaux et théoriques. Dans la littérature, cet écart est attribué aux effets de courbure sur la tension de surface. À l'aide des isothermes optiques, nous avons réussi à mesurer non seulement le seuil de cavitation mais également la dépendance en pression de l'énergie de barrière. Cette dépendance permet de déterminer le volume du germe critique, et impose des contraintes sur la dépendance de la tension de surface avec la courbure. Nous avons ainsi pu montrer que des effets d'ordre deux en courbure (à la Helfrich) était important pour les bulles de cavitation. Nous trouvons que les variations de la tension de surface sont qualitativement en accord avec les prédictions des calculs de DFT pour un liquide de type Lennard-Jones. En définitive, la CNT semble être un modèle extrêmement robuste, à condition de prendre en compte la correction de tension de surface.

Nous avons également obtenu quelques résultats préliminaires sur les effets du confinement : nous avons ainsi montré que le seuil de cavitation diminuait dès que le rayon du germe critique était de l'ordre de $0.2R_{\text{pore}}$. Mais cette étude se heurte en premier lieu au fait que nous ne disposons pas encore de systèmes réellement modèles ou suffisamment caractérisés.

Pour observer clairement des effets de confinement sur la cavitation, il faut choisir un matériau poreux adéquat : les pores doivent être étroits, monodisperses en taille et de géométrie bien définie. Dans cette optique, nous avons écarté le silicium poreux dont la structure est irrégulière et interconnectée. L'alumine poreuse présente des pores moins dispersés en taille, mais dont la géométrie est plus complexe qu'espérée : les pores sont à la fois coniques et corrugués. Enfin, nous ne savons pas synthétiser d'échantillons de diamètre moyen inférieur à 10 nm.

Cependant, nous pensons qu'il est possible de caractériser précisément la géométrie des pores en analysant les isothermes au moyen du modèle numérique mis en place lors de la thèse de Doebele à l'institut Néel. Dans ce but, nous avons mesurés des *scanning curve* sur des échantillons d'alumine poreuse, ce qui devrait constituer un test plus sévère que de simples isothermes. Nous voulons également poursuivre les essais en ALD conforme pour réduire le diamètre des pores.

Une autre option pour étudier la cavitation dans des milieux très étroits est d'utiliser les silices poreuses de type SBA16, pour lesquelles les cavités peuvent avoir des diamètres bien inférieurs à 10 nm. Nos premiers essais ont montré qu'il est facile de mettre en évidence le confinement. En revanche, les échantillons ne sont pas monolithiques, ce qui nous empêche d'utiliser les méthodes optiques et de déterminer la dépendance en pression de l'énergie de barrière (le coefficient α) comme pour l'alumine poreuse. Mais d'autres techniques sont envisageables. Il est possible par exemple de suivre la relaxation du système après une trempe en monitorant l'évolution de la pression en fonction du temps : le volume mort de la cellule (dispositif volumétrique) est suffisamment petit pour que l'évaporation du liquide augmente la pression de vapeur d'une quantité mesurable (à l'inverse du dispositif interférométrique). Des premiers tests nous ont permis de valider le principe de l'expérience, mais la stabilité en température n'est actuellement pas suffisante pour déterminer α avec précision.

Une autre technique consisterait à mesurer la permittivité diélectrique du SBA16 par des méthodes capacitatives. Cela permettrait, comme avec le dispositif optique, de suivre en temps réel la quantité adsorbée. Une cellule adaptée est actuellement en cours de construction.

D'un point de vue théorique, il reste également beaucoup de travail à faire avant de pouvoir interpréter des résultats expérimentaux. Les effets du confinement sont uniquement pris en compte dans l'estimation de l'énergie de barrière, dont la valeur dépend du potentiel fluide-substrat choisi et de la géométrie sphérique/cylindrique des pores [67]. L'impact du confinement sur le préfacteur J_0 du taux de nucléation est cependant un problème ouvert.

La dynamique de la bulle, et donc la fréquence de sortie du puits, sont nécessairement modifiées en géométrie finie. Ce problème est a priori soluble en prenant des conditions limites adaptées dans l'équation de Rayleigh-Plesset. La valeur du nombre de site de nucléation est également impactée par la taille des pores. Il n'est très probablement plus légitime de prendre ce nombre égal à la densité du liquide lorsque le diamètre des pores est de quelques nanomètres seulement. Pour résoudre ce problème, l'outil adapté est peut-être la dynamique moléculaire.

Annexe A

Le modèle de Saam&Cole

A.1 Détermination du rayon des pores à partir du modèle de Saam&Cole

L'énergie libre Ω , par unité de longueur, d'un film à l'interface liquide-vapeur défini par un rayon a dans un cylindre de rayon R_{pore} connecté à un réservoir de gaz à la pression P_v^∞ (voir Fig.2.8), est défini comme suit [16] :

$$\Omega(a) = \int_0^a (P_L(r) - P_v(r)) dr^2 + 2\pi\gamma_\infty a \quad (\text{A.1})$$

On prend ici γ_∞ la tension de surface macroscopique de l'interface plane. Nous reviendrons sur ce choix plus tard. Les phases vapeur et liquide étant à l'équilibre chimique quel que soit le rayon r pris à l'intérieur du pore, on a :

$$\mu(P_L(r)) + U(r) = \mu(P_v(r)) + U(r) = \mu(P_v^\infty) \quad (\text{A.2})$$

où $U(r)$ est l'énergie d'interaction entre le fluide et les parois du pore définie par l'équation 2.7. En considérant l'identité thermodynamique $d\mu_i = dP_i/\rho_i$, μ_i et ρ_i étant respectivement le potentiel chimique et la densité molaire à saturation de la phase i (= L ou v), on obtient alors :

$$\Omega(a) = \int_0^a \underbrace{(\rho_L - \rho_v)}_{\Delta\rho} \underbrace{(\mu_v(P_v^\infty) - \mu_v(P_{\text{sat}}))}_{\Delta\mu} - U(r) dr^2 + 2\pi\gamma_\infty a \quad (\text{A.3})$$

Les densités molaires sont prises égales aux valeurs macroscopiques à saturation. Les compressibilités χ_T^i des deux phases ne sont pour le moment pas prises en compte. En posant $y = a/R_{\text{pore}}$, on peut alors réécrire l'équation A.3 sous une forme normalisée :

$$\underbrace{\frac{\Omega(a) - \Omega(0)}{2\pi\gamma_\infty R_{\text{pore}}}}_{\omega(a)} = y - y^2 \frac{R_{\text{pore}}}{R_e} + \frac{R_*^2}{R_{\text{pore}}^2} \int_0^y x f(x) dx \quad (\text{A.4})$$

$\Omega(0)$ est l'énergie du pore plein et R_e et R_* sont définis comme au chapitre 2

$$R_e = -\frac{2\gamma_\infty}{\Delta\rho\Delta\mu} = -\frac{2\gamma_\infty}{\Delta\rho k_B T \ln\left(\frac{f_v}{f_{\text{sat}}}\right)} \quad (\text{A.5})$$

$$R_* = \sqrt{\frac{3\pi\alpha_{f/s}\Delta\rho}{\gamma_\infty}} \quad (\text{A.6})$$

Le rayon a du film peut être calculé en minimisant $\omega(a)$, défini par l'équation A.4. On a alors :

$$\left. \frac{d\omega}{dy} \right|_{y_{\text{eq}}} = 2\pi\gamma_\infty R_{\text{pore}} \left(1 - 2\frac{R_{\text{pore}}}{R_e} y_{\text{eq}} + \frac{R_*^2}{R_{\text{pore}}^2} f(y_{\text{eq}}) y_{\text{eq}} \right) = 0 \quad (\text{A.7})$$

et avec la condition $\omega(a) = 0$, on obtient :

$$\omega(a_{\text{eq}}) = 2\pi\gamma_\infty R_{\text{pore}} \left(y_{\text{eq}} - \frac{R_{\text{pore}}}{R_e} y_{\text{eq}}^2 + \frac{R_*^2}{R_{\text{pore}}^2} \int_0^{y_{\text{eq}}} f(x) x dx \right) = 0 \quad (\text{A.8})$$

La combinaison de A.7 et A.8 donne alors l'équation 2.9 :

$$\frac{R_{\text{pore}}^2}{R_*^2} y_{\text{eq}} = f(y_{\text{eq}}) y_{\text{eq}}^2 - 2 \int_0^{y_{\text{eq}}} f(x) x dx \quad (\text{A.9})$$

À partir du code écrit par Pierre-Étienne Wolf, nous avons écrit un programme *Python* pour déterminer y_{eq} . En utilisant l'équation A.7, on peut alors déduire R_e , qui est directement relié à la pression dans le réservoir P_v^∞ via l'équation A.5 :

$$R_e = \frac{2R_{\text{pore}} y_{\text{eq}}}{1 + \frac{R_*^2}{R_{\text{pore}}^2} f(y_{\text{eq}}) y_{\text{eq}}} \quad (\text{A.10})$$

À l'aide d'un algorithme que nous avons écrit, nous pouvons donc connaissant P_v^∞ , déduire le rayon du pore R_{pore} tel que l'équation A.10 soit vérifiée.

A.1.1 Tension de surface et compressibilité du film

Nous avons utilisé le modèle de Saam & Cole sur des échantillons constitués de pores avec des cavités de diamètre compris entre 5 et 60 nm et des constriction de diamètre compris entre 5 et 40 nm. Ce sont en réalité les

plus petites cavités/constrictions qui posent problème :

1. comme nous l'avons vu dans le chapitre 4, la tension de surface effective associée à une interface liquide-vapeur courbée a tendance à être plus petite que celle de l'interface macroscopique plane.
2. Les pressions auxquelles les plus petites constrictions se vide par récession d'un ménisque sont très loin de la pression à saturation. Le liquide dans les constrictions est donc loin des conditions du liquide macroscopique à saturation et l'hypothèse d'incompressibilité peut-être remise en cause.

Les plus petites cavités/constrictions ont un diamètre de l'ordre de 5 nm, que nous avons déduit à partir du modèle de Saam & Cole en prenant les valeurs macroscopiques à saturation de la tension de surface γ_∞ et des densités molaires des différentes phases ρ_i^{sat} . Nous nous intéressons à l'influence de γ et χ_T uniquement sur ces dernières.

Correction de la tension de surface – Pour une bulle de rayon 2.5 nm, en ne prenant pas en compte l'influence de la température sur la correction, nous avons mesuré un abaissement de la tension de surface de l'ordre de 10%. Le film ayant une interface cylindrique et non sphérique dans le modèle de Saam&Cole, on s'attend à ce que la variation de tension de surface engendrée par la courbure du film soit plus faible que dans le cas d'une bulle. Par soucis de simplicité, considérons tout de même que la tension de surface effective du film est $\gamma_{film} \sim 0.9\gamma_\infty$. Le rayon déduit en prenant γ_{film} est plus petit d'environ 2 Å, soit bien plus petit que l'ordre de grandeur de l'erreur associée à la détermination des rayons par cette méthode.

Correction de la compressibilité – À partir de la définition de la compressibilité isotherme

$$\chi_T^i = \frac{1}{\rho_i} \frac{\partial \rho_i}{\partial P_i},$$

on peut corriger la densité molaire des deux phases avec l'expression suivante :

$$\rho_i = \rho_{sat} \left(1 + \chi_T^i (P_i - P_{sat}) \right) \quad (\text{A.11})$$

Cette expression est valide uniquement si $\chi_T^i (P_i - P_{sat})$ est négligeable devant 1, ce qui est le cas pour les pressions mesurées dans l'azote à n'importe quelle température. La densité molaire de la vapeur étant très petite devant celle de la phase liquide, et la différence $P_v - P_{sat}$ tendant vers 0 quand la température augmente, une correction de ρ_v est négligeable devant celle de ρ_L . En prenant en compte uniquement la compressibilité du liquide et en utilisant l'équation A.11, on trouve que les variations induites sur le rayon sont inférieures à l'angström à 77.4 K pour les plus petites cavités. Bien que la compressibilité du liquide augmente avec la température, la différence de pression $P_L - P_{sat}$ quant à elle diminue et pour les plus petites cavités, le cycle d'hystérésis se ferme à une température d'autant plus basse que les cavités sont étroites [16]. L'effet dans les échantillons avec les pores les plus étroits n'est donc pas assez important pour qu'il soit nécessaire de le prendre en compte. Pour les pores plus larges, pour lesquels il est possible d'atteindre des températures plus élevées avant que l'hystérèse ne se referme, l'effet sur les rayons est de l'ordre de l'angström, soit plus petit que l'erreur de détermination des rayons par cette méthode.

En conclusion, prendre en compte l'impact de la courbure du film sur sa tension de surface ou la compressibilité du liquide n'a que très peu d'influence sur les rayons déterminés avec le modèle de Saam & Cole sur nos

échantillons.

A.2 Détermination de l'épaisseur des dépôts d'alumine en ALD

Les pores d'alumine poreuse étant quasi cylindriques avec des diamètres peu distribués, le modèle de Saam & Cole donne une bonne estimation du diamètre des pores à partir des isothermes d'adsorption.

À partir des isothermes mesurées sur des échantillons natifs et après dépôt d'alumine (voir figure 4.1), nous mesurons la pression maximale des branches d'évaporation et nous en déduisons les rayons maximaux des ouvertures avant et après dépôt. La différence entre les rayons mesurés nous donne alors l'épaisseur du dépôt d'alumine. Pour les isothermes de la figure 4.1, nous trouvons une épaisseur de 8.7 nm après avoir réalisé un dépôt de 130 cycles d'alumine, bien en deçà de la valeur nominale de 13 nm attendue sur une surface plane [73]. Les épaisseurs que nous avons déduites des isothermes mesurées sur différents échantillons d'alumine en fonction du nombre de cycles ALD sont présentées sur la figure A.1. On remarque que nos points (×) sont assez éloignés de la vitesse de croissance théorique de 0.1 nm/cycle. Cependant, à partir de 50 cycles, l'épaisseur du dépôt augmente linéairement avec le nombre de cycles et s'approche de la pente théorique.

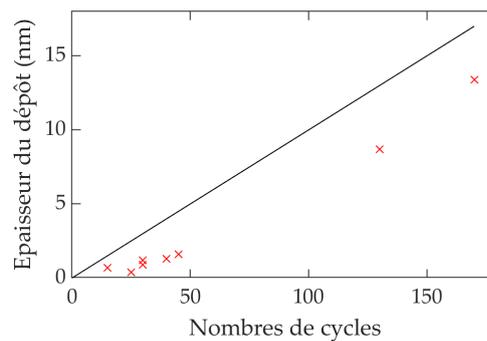


FIGURE A.1 – Épaisseur du dépôt d'alumine t en fonction du nombre de cycles n réalisés en ALD sur des échantillons d'alumine poreuse (×) et attendue ($t \approx n \times 0.1$ nm/cycle ligne noire).

Ce résultat est en réalité assez proche des variations d'épaisseurs mesurées par MET et par réflectivité rayon X sur des wafers de silicium (100) en fonction du nombre de cycles ALD [38] comme le montre la figure A.2a. Pour expliquer ce résultat, Gakis et coll. comparent leurs mesures à un modèle de croissance en îlots comme représenté sur la figure A.2b. Lors des premiers cycles, l'alumine se forme sur des défauts à la surface du wafer appelés *sites de nucléation*. Dans le cas où le substrat est amorphe, les îlots d'alumine ont une forme hémisphérique et grossissent jusqu'à ce qu'il y ait coalescence, permettant ainsi à la couche d'alumine de grandir en continu suivant un régime linéaire.

Comme on le remarque sur la figure A.2a les points expérimentaux sont parfaitement ajustés par un modèle de croissance en îlots. À partir de 25 cycles, la croissance de la couche d'alumine dépend linéairement du nombre de cycles, avec une pente de 0.1 nm/cycle comme attendu. Le nombre de cycles avant que la croissance de la couche d'alumine ne soit en régime linéaire dépend de la surface du substrat. En effet, ce comportement a déjà été observé par Puurunen et coll. [82] sur un wafer de silicium (100) mais le régime linéaire est atteint en moins de 20 cycles. Avant dépôt, le wafer est traité de telle sorte à ce que sa surface soit uniquement composée de liaisons Si-H qui

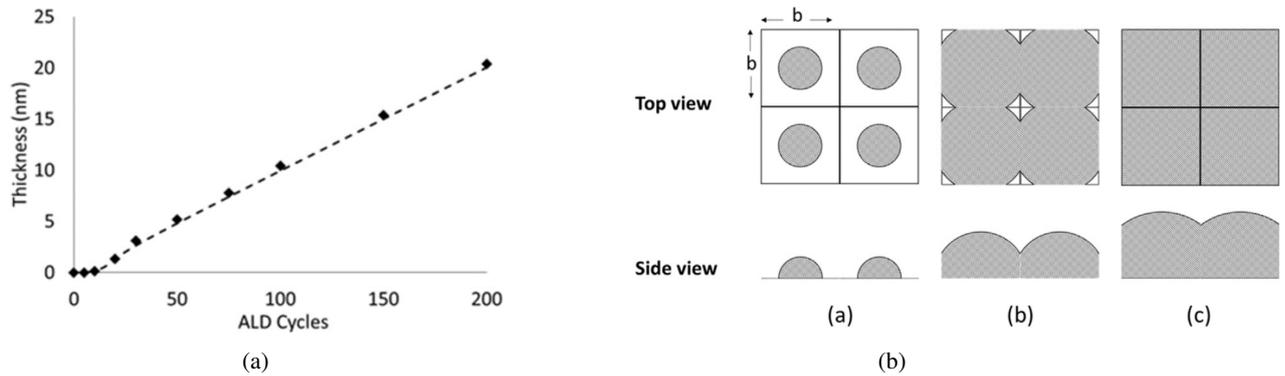


FIGURE A.2 – (a) Épaisseur de la couche d'alumine en fonction du nombre de cycles ALD : points expérimentaux \blacklozenge et courbe pointillée prédictions du modèle de croissance en îlots. (b) Vues plane et transverse des différents régimes du modèle de croissance en îlots : a) croissance libre des îlots b) coalescence et c) croissance continue de la couche (régime linéaire). D'après [38].

réagissent très peu avec le TMA et l'eau. Cependant des liaisons Si-OH ou des ponts oxygène peuvent demeurer même après le traitement du wafer et constituent les sites de nucléations d'alumine. Moins il y a de défauts, plus la phase de croissance des îlots est lente.

Il est donc probable que la croissance de l'alumine sur les échantillons poreux suivent également une croissance en îlots. La surface de dépôt n'étant pas plane, il est possible que cela retarde l'apparition du régime linéaire.

Annexe B

Propriétés capillaires des fluides confinés dans les mésopores

B.1 Définition de la quantité surfacique en excès (*surface excess amount*)

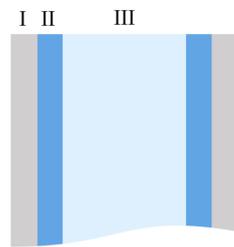


FIGURE B.1 – Schéma d'un pore sur lequel un film est adsorbé : I surface du pore, II film adsorbé et III vapeur.

Considérons comme système un matériau de volume poreux V_p dont les pores sont tels que celui présenté sur la figure B.1 (le schéma est une vision très simplifiée de l'ensemble du matériau poreux). Ce système se décompose en trois zones : I) une phase solide (le matériau), II) le film adsorbé et III) la phase vapeur dont la densité ρ_v dépend de la température T et de la pression de vapeur P_v^f en contact avec le matériau. La quantité contenue dans la phase adsorbée peut être déterminée seulement si le volume de cette dernière est connu, ce qui n'est en pratique pas possible. Pour contourner ce problème, Gibbs définit une quantité intermédiaire appelée *quantité en excès* n^σ [87]. Le modèle qu'il propose pour définir cette quantité, appelé *Gibbs dividing surface* (GDS), suppose que le système est divisé en deux zones uniquement : la phase solide (les parois des pores) et la phase vapeur. Les deux phases sont délimitées par une surface imaginaire - la *GDS* - parallèle à la surface du matériau et sur laquelle on suppose que l'adsorption se fait uniquement à deux dimensions [95]. La plupart du temps (et aussi parce que c'est encore la solution la plus simple et la plus claire), la *GDS* est située exactement à la surface du matériau poreux. De cette manière, la phase gazeuse occupe l'ensemble du volume poreux V_p . La quantité totale adsorbée dans le film n^l - i.e. contenue dans l'ensemble du volume poreux - se divise alors en deux quantités, la quantité en excès et la quantité

qui serait présente en phase gazeuse à la densité ρ_v dans le volume V_p . On peut alors définir la quantité en excès n^σ de la sorte :

$$n^\sigma = n^t - \rho_v V_p \quad (\text{B.1})$$

B.2 Quantités déterminées expérimentalement

En général, il est admis que la quantité mesurée expérimentalement par volumétrie ou gravimétrie est la quantité en excès et non la quantité adsorbée [95].

Pour construire nos isothermes, nous mesurons la quantité introduite n^{adm} dans la cellule de volume V_c en présence d'un échantillon de volume V_e puis en présence d'un wafer vierge de volume V_w pour faire le blanc. La quantité introduite mesurée dans le premier cas, n_e^{adm} se décompose en deux quantités^a :

1. La quantité de gaz en équilibre n_e^v occupant l'ensemble du volume accessible au gaz $V_a^c \equiv V_c - V_e$ dans la cellule, i.e. la quantité dans le volume poreux et celle entourant l'échantillon.
2. La quantité en excès n^σ .

On a alors :

$$n_e^{\text{adm}} = n^\sigma + \underbrace{n_e^v}_{=\rho_v V_a^c} \quad (\text{B.2})$$

En présence d'un wafer vierge, cette quantité - notée n_b^{adm} - correspond à la quantité de gaz n_b^v en équilibre dans le volume $V_a^b \equiv V_c - V_w$ (on suppose que rien ne s'adsorbe) :

$$n_b^{\text{adm}} = n_b^v \quad (\text{B.3})$$

Connaissant la pression au sein de la cellule P_v^f ainsi que sa température T , on a $n_i^v = \rho_v(P_v^f, T)V_a^i$ (où $i = b$ ou e).

Si l'on suppose par soucis de simplicité que $V_p = V_w - V_e^b$, on a alors :

$$n^\sigma = n_e^{\text{adm}} - n_b^{\text{adm}} - \rho_v V_p \quad (\text{B.4})$$

La partie de droite de l'équation B.4 correspond effectivement au calcul que nous réalisons pour déterminer la "quantité adsorbée" (cf. eq.3.3). C'est pourquoi en procédant de la sorte, nous mesurons la quantité en excès et non la quantité réellement adsorbée.

a. On néglige ici les quantités contenues entre le manifold et la cellule qui n'interviennent pas à la fin dans nos calculs.
 b. Ce qui est raisonnable puisque le volume des wafers varie très peu même pour des lots différents.

B.3 Détermination du volume poreux

En théorie, la quantité maximale adsorbée au niveau du plateau de saturation des isothermes d'adsorption n_M^{ads} est liée au volume poreux V_p et à la densité du liquide qui y est contenu ρ_L . Cependant, puisque ce que nous mesurons expérimentalement est une quantité en excès, il nous faut trouver une relation entre n_M^σ , la quantité en excès maximale, mesurée au niveau du plateau de saturation et le volume poreux V_p . Pour déterminer le volume poreux à partir des isothermes d'adsorption, Machin [61] fait l'hypothèse suivante : à la pression de saturation, les pores sont remplis de liquide en phase capillaire ayant les propriétés macroscopiques du liquide. Au niveau du plateau de saturation, l'équation B.1 devient alors :

$$n_M^{\text{ads}} = n_M^\sigma + \rho_v^{\text{sat}} V_p = \rho_L^{\text{sat}} V_p \quad (\text{B.5})$$

où ρ_v^{sat} et ρ_L^{sat} sont les densités macroscopiques de la vapeur et du liquide à saturation. On peut alors définir le volume poreux V_p comme suit :

$$V_p = n_M^\sigma / (\rho_L^{\text{sat}} - \rho_v^{\text{sat}}) \quad (\text{B.6})$$

V_p est déterminé à partir des isothermes mesurées par volumétrie en traçant la quantité adsorbée mesurée au maximum du plateau de saturation n_M^σ en fonction de la différence de densités à saturation $\Delta\rho^{\text{sat}} = \rho_L^{\text{sat}} - \rho_v^{\text{sat}}$. La relation B.6 étant valable quel que soit le fluide utilisé pour un même échantillon poreux, on peut utiliser les plateaux des isothermes mesurées pour différents fluides comme le montre la figure B.2.

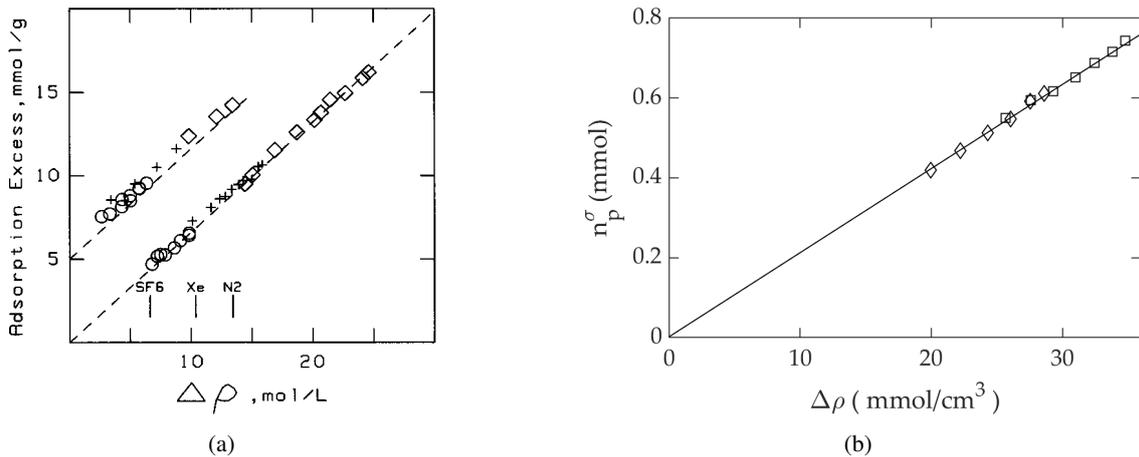


FIGURE B.2 – Quantité en excès mesurée sur le plateau des isothermes d'adsorption en fonction de $\Delta\rho^{\text{sat}}$: (a) sur un échantillon de verre poreux (CPG-100, $\langle\phi\rangle = 10$ nm) avec de l'azote (\diamond), du xénon (+) et du SF6 (\circ). Les courbes en pointillées correspondent aux ajustements linéaires des points expérimentaux. Celle ne passant pas l'origine a été décalé artificiellement et correspond aux points mesurés après fermeture du cycle d'hystérésis. D'après [61]. (b) Sur un échantillon de silicium poreux de porosité 70% et d'épaisseur 20 μm avec de l'azote \diamond et l'argon \square . La courbe noire correspond à l'ajustement linéaire de nos points.

L'ajustement linéaire des points expérimentaux de la figure B.2a confirme deux points importants : 1) la quantité

mesurée par volumétrie est bien une quantité en excès et 2) le liquide contenu dans des pores de 10 nm de diamètre a bien des propriétés macroscopiques.

Nous avons mesuré des isothermes d'adsorption avec de l'azote et de l'argon sur un échantillon de silicium poreux de porosité 70% et d'épaisseur 20 μm . Comme le montre la figure B.2b la quantité en excès mesurée au niveau des plateaux de saturation en fonction de la différence de densité varie bien linéairement, confirmant les propriétés macroscopiques du liquide contenu dans les pores du silicium poreux, mais également dans des pores de diamètre comparable. L'ajustement linéaire de nos points donne un volume poreux $V_p = 2.124 \pm 0.002 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3$ proche de celui déterminé par pesée de l'échantillon $V_p^{\text{pesée}} = 2.175 \pm 0.002 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3$. L'échantillon étant pesé juste après avoir été fabriqué, il est possible qu'il se soit oxydé avant la mesure des isothermes, réduisant légèrement son volume poreux.

Annexe C

Compressibilité du liquide métastable

Pour déterminer la pression P_L du liquide métastable à partir de la pression P_V du réservoir de vapeur, nous utilisons l'égalité des potentiels chimiques des deux phases. Dans ce manuscrit, nous avons estimé μ_L en faisant l'hypothèse que la compressibilité du liquide était constante, égale à celle à saturation^a.

Cette évaluation de μ_L est raisonnable à condition que la cavitation ait lieu loin de la limite spinodale, où la compressibilité du liquide diverge. Baidakov et Kaverin [5] ont déterminé la pression spinodale dans de l'azote surchauffé par extrapolation de la vitesse du son entre 80 et 124 K. À 90 K, ils mesurent $P_{sp} = -123.6$ bar et nous mesurons une pression de cavitation $P_L^{cav} \simeq -68$ bar. De même, à 120 K, $P_{sp} = 19.5$ bar et nous mesurons $P_L^{cav} \simeq 22$ bar. Les pressions de cavitation que nous mesurons sont donc relativement loin de la spinodale.

Les isothermes optiques nous permettent de confirmer cette hypothèse. Nous avons montré au chapitre 3 que la variation d'épaisseur optique ΔL était proportionnelle à la quantité adsorbée n^{ads} . Sur le plateau de saturation, si tous les pores restent complètement remplis et si on néglige la déformation du poreux, on obtient alors très facilement la compressibilité à partir de l'isotherme optique :

$$\chi_T = \frac{1}{\Delta L} \left. \frac{\partial \Delta L}{\partial P_L} \right|_{\text{plateau}} \quad (\text{C.1})$$

Il faut en toute rigueur évaluer P_L de manière autoconsistante, mais déterminer P_L avec l'hypothèse de compressibilité constante a un impact très faible sur $d\Delta L/dP_L$. Nous avons donc utilisé l'équation C.1. Il s'avère que cette quantité est toujours supérieur à χ_T^{sat} , typiquement d'une dizaine de pour cent. Nous pensons que cet écart est dû surtout au fait que le volume de liquide adsorbé change un peu : il peut y avoir des défauts de surface qui se vident quand on diminue P_L . Il doit y avoir aussi quelques pores dont l'ouverture est grande et dans lesquelles le ménisque recule. On ne peut donc pas utiliser les isothermes pour déterminer χ_T , cependant la quantité que nous calculons nous en donne une borne supérieure.

a. De nombreux auteurs font l'hypothèse plus radicale que le liquide est incompressible.

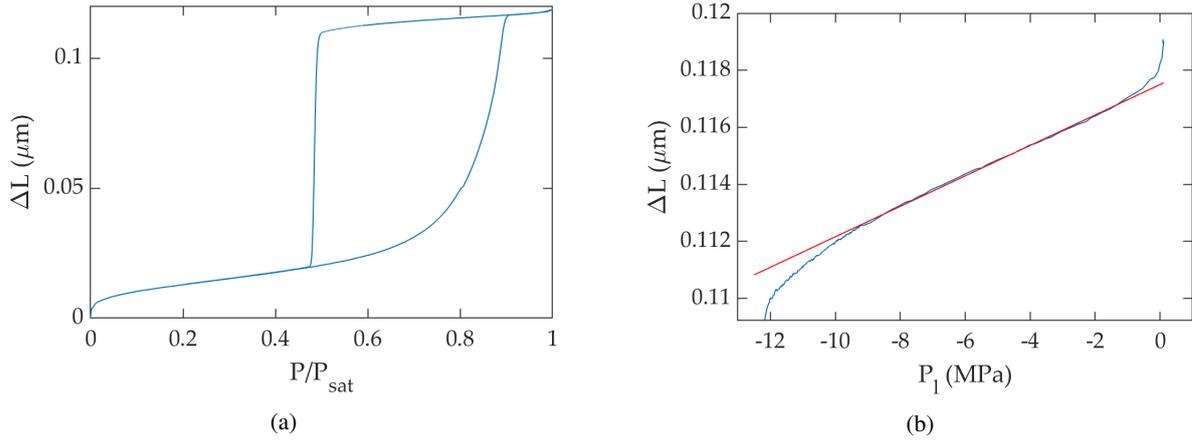


FIGURE C.1 – **(a)** Isotherme optique (azote 77.396 K) mesurée sur un échantillon de silicium poreux de porosité 70%, d'épaisseur $1 \mu\text{m}$ après un dépôt d'alumine de 55 cycles en ALD. On remarque qu'a priori la totalité des pores se vident par cavitation. **(b)** Variation d'épaisseur optique du plateau de saturation représentée en fonction de la pression du liquide, calculée à partir de l'équation 1.14, (courbe bleue). La courbe rouge correspond à l'ajustement linéaire des points entre -9 et -0.5 MPa et donne : $5.34 \cdot 10^{-4} \times P_L + 0.1175 \mu\text{m}$.

Considérons l'isotherme de la figure C.1a mesurée sur un échantillon de silicium poreux (porosité 70%, épaisseur $1 \mu\text{m}$). Le dépôt ALD a réduit les ouvertures de telle sorte que presque tous les pores cavitent à 77 K. La pente de l'isotherme dans le domaine $[-9; -0.5]$ MPa donne $1/\Delta L \partial \Delta L / \partial P_L = 4.4 \text{ GPa}^{-1}$ un peu inférieure à $\chi_T^{\text{sat}} = 3.2 \text{ GPa}^{-1}$. À -12 MPa, la pente augmente et $1/\Delta L \partial \Delta L / \partial P_L \simeq 8 \text{ GPa}^{-1}$. L'augmentation n'est que d'un facteur 2, pour une pression très proche de la pression de cavitation $P_L^{\text{cav}} = -12.7 \text{ MPa}$. Nous avons alors recalculé la pression de cavitation en supposant que la compressibilité varie linéairement avec la pression et qu'elle est multipliée par un facteur 2 à -12 MPa. On trouve alors que le décalage de P_L^{cav} par rapport au cas où la compressibilité est constante est seulement de l'ordre de 1 %. Ce décalage a un impact négligeable sur tous les résultats présentés dans ce manuscrit.

Annexe D

Mesures en volumétrie continue

Les points hélium de la figure 5.9b ont été obtenus sur un échantillon de silicium poreux (70% - 20 μm) qui a déjà été utilisé pour mesurer des isothermes avec de l'hexane (voir Fig.1.12b [36]). Pour cet échantillon, l'ouverture des pores n'a pas été réduite en utilisant l'ALD : une couche de 2 nm d'aluminium a été évaporée à la surface du poreux avant d'être oxydée. Cette procédure a été répétée huit fois pour obtenir une réduction telle que l'ensemble des pores se vident au même seuil [36]. Des isothermes à l'hélium ont ensuite été mesurées sur cet échantillon en utilisant une technique de volumétrie continue, mise en place à l'institut Néel et expliquée en détails dans l'article que nous avons écrit conjointement [18]. La figure D.1 montre deux isothermes mesurées à 2.99 et 3.81 K.

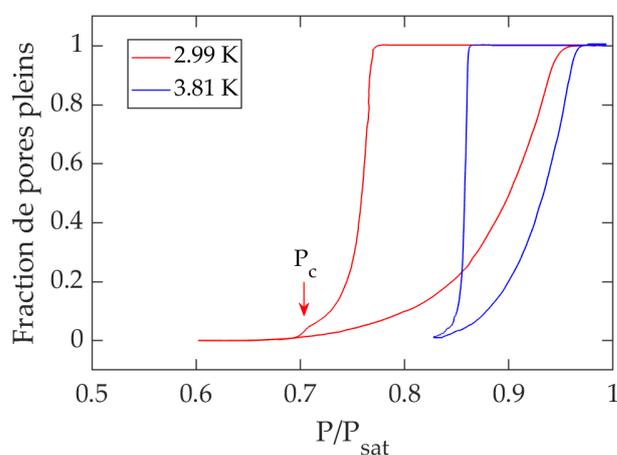


FIGURE D.1 – Cycles d'hystérèse d'adsorption mesurés avec de l'hélium pour deux températures différentes sur un échantillon de silicium poreux de porosité 70% et d'épaisseur 20 μm dont l'ouverture a été réduite par 8 dépôts de 2 nm d'aluminium oxydé. À 2.99 K, la seconde évaporation à P_c est similaire à celle détectée lors des mesures interférométriques à l'azote.

Quelle que soit la température, la majorité des pores se vident à un seuil bien défini. Cependant, à basse température (courbe rouge), on observe comme sur les isothermes optiques à l'azote une deuxième évaporation à un seuil P_c qui correspond à de la cavitation homogène. En pratique, les seuils de l'évaporation principale ou de la seconde évaporation ne sont pas déterminés à partir des isothermes. Ces événements ayant lieu sur des domaines de pression étroits comme le montre la figure D.2, le seuil d'évaporation correspond à la pression pour laquelle

$|\dot{P}_v(t)|$ est minimum. La faible amplitude du pic de cavitation par rapport à celui correspondant à l'évaporation principale sur la figure D.2b est représentative de la proportion de pores se vidant par cavitation. Sa largeur est cependant problématique puisqu'elle induit a priori une incertitude de l'ordre de 2% sur le seuil P_c/P_{sat} mesuré.

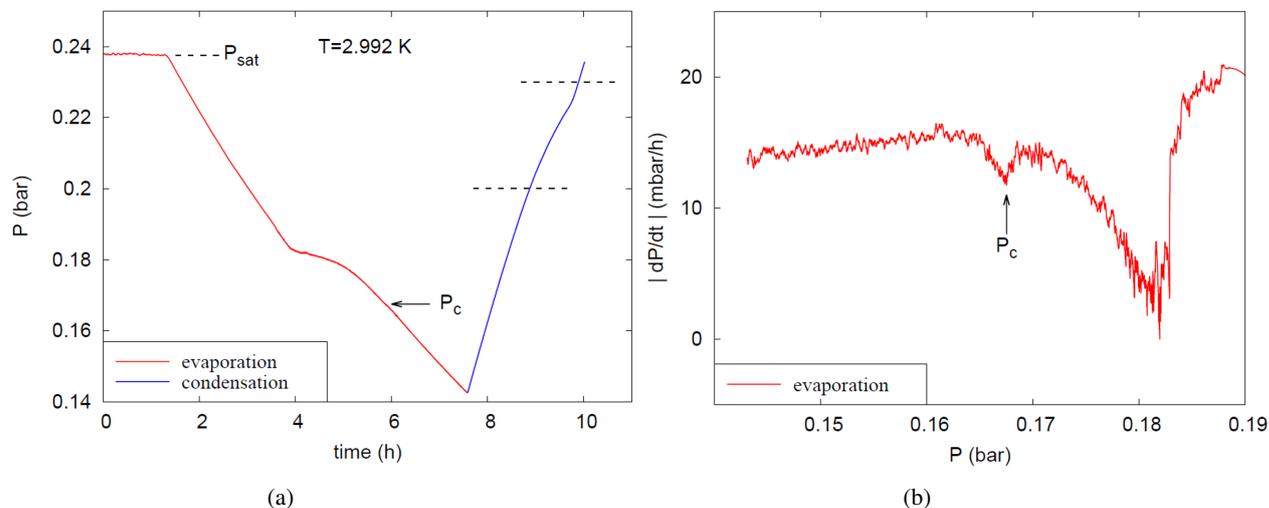


FIGURE D.2 – Données brutes volumétriques hélium à 2.992 K : **(a)** évolution de la pression en fonction du temps dans la cellule lors de l'évaporation depuis la pressions de vapeur saturante P_{sat} (courbe rouge) puis lors de la (re)condensation (courbe bleue). Les lignes horizontales en pointillées indiquent le domaine de pression dans lequel la majorité de la condensation a lieu. **(b)** $|dP_v/dt|$ en fonction de la pression durant l'évaporation. Le pic large correspond à l'évaporation principale tandis que le petit correspond à la seconde évaporation par cavitation. D'après [18].

L'allure de la courbe $|\dot{P}_v(P_v)|$ a pourtant un sens : si on la compare à celle prédite par la CNT, on se rend compte qu'elles sont parfaitement similaires. La durée du quasi-plateau de pression P_c permet alors d'estimer le temps de nucléation τ_{exp} et la valeur à laquelle $|\dot{P}_v(P_v)|$ est minimale, comme indiquée par la flèche sur la figure D.2b, correspond bien au seuil de cavitation. Les calculs permettant de prédire $|\dot{P}_v(P_v)|$ en suivant le modèle de la CNT ont été fait par Pierre-Étienne Wolf et sont détaillés dans le *Supporting Information* de la référence [18]. Au delà du fait qu'ils permettent de confirmer la détermination expérimentale de P_c dans l'hélium, ils valident la nature stochastique de cette seconde évaporation.

Bibliographie

- [1] ALVINE, K. J., SHPYRKO, O. G., PERSHAN, P. S., SHIN, K., AND RUSSELL, T. P. Capillary Filling of Anodized Alumina Nanopore Arrays. *Physical Review Letters* 97, 17 (Oct. 2006), 175503.
- [2] ARVENGAS, A., HERBERT, E., CERSOY, S., DAVITT, K., AND CAUPIN, F. Cavitation in Heavy Water and Other Liquids. *The Journal of Physical Chemistry B* 115, 48 (Dec. 2011), 14240–14245.
- [3] ATKINS, P. W. P. W., AND DE PAULA, J. *Atkins' Physical Chemistry*. New York : W.H. Freeman, 2006.
- [4] AZOUZI, M. E. M., RAMBOZ, C., LENAIN, J.-F., AND CAUPIN, F. A coherent picture of water at extreme negative pressure. *Nature Physics* 9, 1 (Jan. 2013), 38–41.
- [5] BAIDAKOV, V., AND KAVERIN, A. The Thermodynamic Properties of Superheated Liquid-Nitrogen - Ultrasound Velocity. *High Temperature* 32, 6 (Nov. 1994), 781–785.
- [6] BAIDAKOV, V. G., AND VINOGRADOV, V. E. Limiting stretchings of liquid oxygen : Experiment and classical nucleation theory. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 129 (Feb. 2019), 1057–1065.
- [7] BAIDAKOV, V. G., VINOGRADOV, V. E., AND PAVLOV, P. A. Homogeneous nucleation in liquid nitrogen at negative pressures. *Journal of Experimental and Theoretical Physics* 123, 4 (Oct. 2016), 629–637.
- [8] BALIBAR, S., CAUPIN, F., ROCHE, P., AND MARIS, H. Quantum Cavitation : A Comparison Between Superfluid Helium-4 and Normal Liquid Helium-3. *Journal of Low Temperature Physics* 113, 3 (Nov. 1998), 459–471.
- [9] BALZER, C., WAAG, A. M., GEHRET, S., REICHENAUER, G., PUTZ, F., HÜSING, N., PARIS, O., BERNSTEIN, N., GOR, G. Y., AND NEIMARK, A. V. Adsorption-Induced Deformation of Hierarchically Structured Mesoporous Silica—Effect of Pore-Level Anisotropy. *Langmuir* 33, 22 (June 2017), 5592–5602.
- [10] BARLA, K., HERINO, R., BOMCHIL, G., PFISTER, J. C., AND FREUND, A. Determination of lattice parameter and elastic properties of porous silicon by X-ray diffraction. *Journal of Crystal Growth* 68, 3 (Oct. 1984), 727–732.
- [11] BLANDER, M., AND KATZ, J. L. Bubble nucleation in liquids. *AIChE Journal* 21, 5 (1975), 833–848.
- [12] BLOCK, B. J., DAS, S. K., OETTEL, M., VIRNAU, P., AND BINDER, K. Curvature dependence of surface free energy of liquid drops and bubbles : A simulation study. *The Journal of Chemical Physics* 133, 15 (Oct. 2010), 154702.
- [13] BOMCHIL, G., HERINO, R., BARLA, K., AND PFISTER, J. C. Pore Size Distribution in Porous Silicon Studied by Adsorption Isotherms. *Journal of The Electrochemical Society* 130, 7 (July 1983), 1611.

- [14] BONNET, F., MELICH, M., PUECH, L., ANGLÈS D'AURIAC, J.-C., AND WOLF, P.-E. On Condensation and Evaporation Mechanisms in Disordered Porous Materials. *Langmuir* 35, 15 (Apr. 2019), 5140–5150.
- [15] BONNET, F., MELICH, M., PUECH, L., AND WOLF, P. E. Light scattering study of collective effects during evaporation and condensation in a disordered porous material. *EPL (Europhysics Letters)* 101, 1 (Jan. 2013), 16010.
- [16] BONNET, F., AND WOLF, P.-E. Thermally Activated Condensation and Evaporation in Cylindrical Pores. *The Journal of Physical Chemistry C* 123, 2 (Jan. 2019), 1335–1347.
- [17] BOSSERT, M., GROSMAN, A., TRIMAILLE, I., NOÛS, C., AND ROLLEY, E. Stress or Strain Does Not Impact Sorption in Stiff Mesoporous Materials. *Langmuir* 36, 37 (Sept. 2020), 11054–11060.
- [18] BOSSERT, M., GROSMAN, A., TRIMAILLE, I., SOURIS, F., DOEBELE, V., BENOIT-GONIN, A., CAGNON, L., SPATHIS, P., WOLF, P.-E., AND ROLLEY, E. Evaporation Process in Porous Silicon : Cavitation vs Pore Blocking. *Langmuir* 37, 49 (Dec. 2021), 14419–14428.
- [19] BRENNEN, C. E. *Cavitation and Bubble Dynamics*. Cambridge University Press, 2014.
- [20] BROCHARD, L., VANDAMME, M., AND PELLENQ, R. J. M. Poromechanics of microporous media. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 60, 4 (Apr. 2012), 606–622.
- [21] BRUNAUER, S., EMMETT, P. H., AND TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society* 60, 2 (Feb. 1938), 309–319.
- [22] BRUOT, N., AND CAUPIN, F. Curvature Dependence of the Liquid-Vapor Surface Tension beyond the Tolman Approximation. *Physical Review Letters* 116, 5 (Feb. 2016), 056102.
- [23] CASANOVA, F., CHIANG, C. E., LI, C.-P., ROSHCHIN, I. V., RUMINSKI, A. M., SAILOR, M. J., AND SCHULLER, I. K. Gas adsorption and capillary condensation in nanoporous alumina films. *Nanotechnology* 19, 31 (June 2008), 315709.
- [24] CASANOVA, F., CHIANG, C. E., RUMINSKI, A. M., SAILOR, M. J., AND SCHULLER, I. K. Controlling the Role of Nanopore Morphology in Capillary Condensation. *Langmuir* 28, 17 (May 2012), 6832–6838.
- [25] CAUPIN, F., AND HERBERT, E. Cavitation in water : A review. *Comptes Rendus Physique* 7, 9 (Nov. 2006), 1000–1017.
- [26] CHEN, M., COASNE, B., DEROME, D., AND CARMELIET, J. Coupling of sorption and deformation in soft nanoporous polymers : Molecular simulation and poromechanics. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 137 (Apr. 2020), 103830.
- [27] CHENG, E., AND COLE, M. W. Retardation and many-body effects in multilayer-film adsorption. *Physical Review B* 38, 2 (July 1988), 987–995.
- [28] CIMINO, R., CYCHOSZ, K. A., THOMMES, M., AND NEIMARK, A. V. Experimental and theoretical studies of scanning adsorption–desorption isotherms. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 437 (Nov. 2013), 76–89.
- [29] COASNE, B., GROSMAN, A., DUPONT-PAVLOVSKY, N., ORTEGA, C., AND SIMON, M. Adsorption in an ordered and non-interconnected mesoporous material : Single crystal porous silicon. *Physical Chemistry Chemical Physics* 3, 7 (Jan. 2001), 1196–1200.

- [30] COASNE, B., GROSMAN, A., ORTEGA, C., AND SIMON, M. Adsorption in Noninterconnected Pores Open at One or at Both Ends : A Reconsideration of the Origin of the Hysteresis Phenomenon. *Physical Review Letters* 88, 25 (June 2002), 256102.
- [31] COCHARD, H. Cavitation in trees. *Comptes Rendus Physique* 7, 9 (Nov. 2006), 1018–1026.
- [32] COHAN, L. H. Sorption Hysteresis and the Vapor Pressure of Concave Surfaces. *Journal of the American Chemical Society* 60, 2 (Feb. 1938), 433–435.
- [33] COLE, M. W., AND SAAM, W. F. Excitation Spectrum and Thermodynamic Properties of Liquid Films in Cylindrical Pores. *Physical Review Letters* 32, 18 (May 1974), 985–988.
- [34] DEBENEDETTI, P. G. *Metastable Liquids : Concepts and Principles*. Princeton University Press, 1996.
- [35] DOEBELE, V. *Condensation et évaporation de l'hexane dans les membranes d'alumine poreuse*. PhD thesis, Université Grenoble Alpes, June 2019.
- [36] DOEBELE, V., BENOIT-GONIN, A., SOURIS, F., CAGNON, L., SPATHIS, P., WOLF, P. E., GROSMAN, A., BOSSERT, M., TRIMAILLE, I., AND ROLLEY, E. Direct Observation of Homogeneous Cavitation in Nanopores. *Physical Review Letters* 125, 25 (Dec. 2020), 255701.
- [37] ESPINOZA, D. N., VANDAMME, M., PEREIRA, J. M., DANGLA, P., AND VIDAL-GILBERT, S. Measurement and modeling of adsorptive–poromechanical properties of bituminous coal cores exposed to CO₂ : Adsorption, swelling strains, swelling stresses and impact on fracture permeability. *International Journal of Coal Geology* 134–135 (Nov. 2014), 80–95.
- [38] GAKIS, G. P., VERGNES, H., SCHEID, E., VAHLAS, C., BOUDOUVIS, A. G., AND CAUSSAT, B. Detailed investigation of the surface mechanisms and their interplay with transport phenomena in alumina atomic layer deposition from TMA and water. *Chemical Engineering Science* 195 (Feb. 2019), 399–412.
- [39] GALLOWAY, W. J. An Experimental Study of Acoustically Induced Cavitation in Liquids. *The Journal of the Acoustical Society of America* 26, 5 (Sept. 1954), 849–857.
- [40] GEORGE, S. M. Atomic Layer Deposition : An Overview. *Chemical Reviews* 110, 1 (Jan. 2010), 111–131.
- [41] GIBBS, J. W. *The Collected Works of J. Willard Gibbs ... : Thermodynamics*. Longmans, Green and Company, 1928.
- [42] GOR, G. Y., BERTINETTI, L., BERNSTEIN, N., HOFMANN, T., FRATZL, P., AND HUBER, P. Elastic response of mesoporous silicon to capillary pressures in the pores. *Applied Physics Letters* 106, 26 (June 2015), 261901.
- [43] GOR, G. Y., HUBER, P., AND BERNSTEIN, N. Adsorption-induced deformation of nanoporous materials—A review. *Applied Physics Reviews* 4, 1 (Mar. 2017), 011303.
- [44] GREEN, J. L., DURBEN, D. J., WOLF, G. H., AND ANGELL, C. A. Water and Solutions at Negative Pressure : Raman Spectroscopic Study to -80 Megapascals. *Science* 249, 4969 (Aug. 1990), 649–652.
- [45] GROSMAN, A., AND ORTEGA, C. Nature of Capillary Condensation and Evaporation Processes in Ordered Porous Materials. *Langmuir* 21, 23 (Nov. 2005), 10515–10521.
- [46] GROSMAN, A., AND ORTEGA, C. Capillary Condensation in Porous Materials. Hysteresis and Interaction Mechanism without Pore Blocking/Percolation Process. *Langmuir* 24, 8 (Apr. 2008), 3977–3986.

- [47] GROSMAN, A., AND ORTEGA, C. Influence of Elastic Strains on the Adsorption Process in Porous Materials : An Experimental Approach. *Langmuir* 25, 14 (July 2009), 8083–8093.
- [48] GROSMAN, A., AND ORTEGA, C. Cavitation in Metastable Fluids Confined to Linear Mesopores. *Langmuir* 27, 6 (Mar. 2011), 2364–2374.
- [49] GROSMAN, A., PUIBASSET, J., AND ROLLEY, E. Adsorption-induced strain of a nanoscale silicon honeycomb. *EPL (Europhysics Letters)* 109, 5 (Mar. 2015), 56002.
- [50] HELFRICH, W. Elastic Properties of Lipid Bilayers : Theory and Possible Experiments. *Zeitschrift für Naturforschung C* 28, 11-12 (Dec. 1973), 693–703.
- [51] HERBERT, E., BALIBAR, S., AND CAUPIN, F. Cavitation pressure in water. *Physical Review E* 74, 4 (Oct. 2006), 041603.
- [52] HERMAN, T., DAY, J., AND BEAMISH, J. Deformation of silica aerogel during fluid adsorption. *Physical Review B* 73, 9 (Mar. 2006), 094127.
- [53] ISRAELACHVILI, J. N. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, July 2011.
- [54] KALIKMANOV, V. I. *Nucleation Theory*. Springer, Nov. 2012.
- [55] KASHCHIEV, D. Nucleation work, surface tension, and Gibbs–Tolman length for nucleus of any size. *The Journal of Chemical Physics* 153, 12 (Sept. 2020), 124509.
- [56] KONDRASHOVA, D., LAUERER, A., MEHLHORN, D., JOBIC, H., FELDHOFF, A., THOMMES, M., CHAKRABORTY, D., GOMMES, C., ZECEVIC, J., DE JONGH, P., BUNDE, A., KÄRGER, J., AND VALIULLIN, R. Scale-dependent diffusion anisotropy in nanoporous silicon. *Scientific Reports* 7, 1 (Jan. 2017), 40207.
- [57] LEE, W., AND PARK, S.-J. Porous Anodic Aluminum Oxide : Anodization and Templated Synthesis of Functional Nanostructures. *Chemical Reviews* 114, 15 (Aug. 2014), 7487–7556.
- [58] LIFSHITZ, I. M., AND KAGAN, Y. Quantum Kinetics of Phase Transitions at Temperatures Close to Absolute Zero. *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics* 35 (Jan. 1972), 206.
- [59] LOHSE, D. Bubble puzzles : From fundamentals to applications. *Physical Review Fluids* 3, 11 (Nov. 2018), 110504.
- [60] LOWELL, S., SHIELDS, J. E., THOMAS, M. A., AND THOMMES, M. *Characterization of Porous Solids and Powders : Surface Area, Pore Size and Density*. Springer Science & Business Media, Apr. 2006.
- [61] MACHIN, W. D. Properties of Three Capillary Fluids in the Critical Region. *Langmuir* 15, 1 (Jan. 1999), 169–173.
- [62] MARKEL, V. A. Introduction to the Maxwell Garnett approximation : Tutorial. *JOSA A* 33, 7 (July 2016), 1244–1256.
- [63] MASON, G., AND EVERETT, D. H. Determination of the pore-size distributions and pore-space interconnectivity of Vycor porous glass from adsorption-desorption hysteresis capillary condensation isotherms. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences* 415, 1849 (Feb. 1988), 453–486.
- [64] MASUDA, H., AND FUKUDA, K. Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina. *Science* 268, 5216 (June 1995), 1466–1468.

- [65] MENZL, G., GONZALEZ, M. A., GEIGER, P., CAUPIN, F., ABASCAL, J. L. F., VALERIANI, C., AND DELLAGO, C. Molecular mechanism for cavitation in water under tension. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 113, 48 (Nov. 2016), 13582–13587.
- [66] MONSON, P. A. Understanding adsorption/desorption hysteresis for fluids in mesoporous materials using simple molecular models and classical density functional theory. *Microporous and Mesoporous Materials* 160 (Sept. 2012), 47–66.
- [67] MORISHIGE, K. Revisiting the Nature of Adsorption and Desorption Branches : Temperature Dependence of Adsorption Hysteresis in Ordered Mesoporous Silica. *ACS Omega* 6, 24 (June 2021), 15964–15974.
- [68] MORISHIGE, K., TATEISHI, M., HIROSE, F., AND ARAMAKI, K. Change in Desorption Mechanism from Pore Blocking to Cavitation with Temperature for Nitrogen in Ordered Silica with Cagelike Pores. *Langmuir* 22, 22 (Oct. 2006), 9220–9224.
- [69] MORISHIGE, K., AND TATEISHI, N. Adsorption hysteresis in ink-bottle pore. *The Journal of Chemical Physics* 119, 4 (July 2003), 2301–2306.
- [70] MORISHIGE, K., TATEISHI, N., AND FUKUMA, S. Capillary Condensation of Nitrogen in MCM-48 and SBA-16. *The Journal of Physical Chemistry B* 107, 22 (June 2003), 5177–5181.
- [71] NAUMOV, S., KHOKHLOV, A., VALIULLIN, R., KÄRGER, J., AND MONSON, P. A. Understanding capillary condensation and hysteresis in porous silicon : Network effects within independent pores. *Physical Review E* 78, 6 (Dec. 2008), 060601.
- [72] NEIMARK, A. V., COUDERT, F.-X., BOUTIN, A., AND FUCHS, A. H. Stress-Based Model for the Breathing of Metal-Organic Frameworks. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 1, 1 (Jan. 2010), 445–449.
- [73] OTT, A. W., MCCARLEY, K. C., KLAUS, J. W., WAY, J. D., AND GEORGE, S. M. Atomic layer controlled deposition of Al₂O₃ films using binary reaction sequence chemistry. *Applied Surface Science* 107 (Nov. 1996), 128–136.
- [74] PACHOLSKI, C., SARTOR, M., SAILOR, M. J., CUNIN, F., AND MISKELLY, G. M. Biosensing Using Porous Silicon Double-Layer Interferometers : Reflective Interferometric Fourier Transform Spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society* 127, 33 (Aug. 2005), 11636–11645.
- [75] PAGE, J. H., LIU, J., ABELES, B., HERBOLZHEIMER, E., DECKMAN, H. W., AND WEITZ, D. A. Adsorption and desorption of a wetting fluid in Vycor studied by acoustic and optical techniques. *Physical Review E* 52, 3 (Sept. 1995), 2763–2777.
- [76] PETERSEN, M. S., BALIBAR, S., AND MARIS, H. J. Experimental investigation of cavitation in superfluid ⁴He. *Physical Review B* 49, 17 (May 1994), 12062–12070.
- [77] PISHCHALNIKOV, Y. A., SAPOZHNIKOV, O. A., BAILEY, M. R., WILLIAMS, J. C., CLEVELAND, R. O., COLONIUS, T., CRUM, L. A., EVAN, A. P., AND McATEER, J. A. Cavitation Bubble Cluster Activity in the Breakage of Kidney Stones by Lithotripter Shockwaves. *Journal of Endourology* 17, 7 (Sept. 2003), 435–446.
- [78] PRASS, J., MÜTER, D., FRATZL, P., AND PARIS, O. Capillarity-driven deformation of ordered nanoporous silica. *Applied Physics Letters* 95, 8 (Aug. 2009), 083121.

- [79] PUIBASSET, J. Adsorption/desorption hysteresis of simple fluids confined in realistic heterogeneous silica mesopores of micrometric length : A new analysis exploiting a multiscale Monte Carlo approach. *The Journal of Chemical Physics* 127, 15 (Oct. 2007), 154701.
- [80] PUIBASSET, J. Cavitation in heterogeneous nanopores : The chemical ink-bottle. *AIP Advances* 11, 9 (Sept. 2021), 095311.
- [81] PUIBASSET, J., PORION, P., GROSMAN, A., AND ROLLEY, E. Structure and Permeability of Porous Silicon Investigated by Self-Diffusion NMR Measurements of Ethanol and Heptane. *Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles* 71, 4 (July 2016), 54.
- [82] PUURUNEN, R. L., VANDERVORST, W., BESLING, W. F. A., RICHARD, O., BENDER, H., CONARD, T., ZHAO, C., DELABIE, A., CAYMAX, M., DE GENDT, S., HEYNS, M., VIITANEN, M. M., DE RIDDER, M., BRONGERSMA, H. H., TAMMINGA, Y., DAO, T., DE WIN, T., VERHEIJEN, M., KAISER, M., AND TUOMINEN, M. Island growth in the atomic layer deposition of zirconium oxide and aluminum oxide on hydrogen-terminated silicon : Growth mode modeling and transmission electron microscopy. *Journal of Applied Physics* 96, 9 (Nov. 2004), 4878–4889.
- [83] RASMUSSEN, C. J., VISHNYAKOV, A., THOMMES, M., SMARSLY, B. M., KLEITZ, F., AND NEIMARK, A. V. Cavitation in Metastable Liquid Nitrogen Confined to Nanoscale Pores. *Langmuir* 26, 12 (June 2010), 10147–10157.
- [84] RAVIKOVITCH, P. I., AND NEIMARK, A. V. Experimental Confirmation of Different Mechanisms of Evaporation from Ink-Bottle Type Pores : Equilibrium, Pore Blocking, and Cavitation. *Langmuir* 18, 25 (Dec. 2002), 9830–9837.
- [85] REHNER, P., AND GROSS, J. Surface tension of droplets and Tolman lengths of real substances and mixtures from density functional theory. *The Journal of Chemical Physics* 148, 16 (Apr. 2018), 164703.
- [86] ROLLEY, E., GARROUM, N., AND GROSMAN, A. Using capillary forces to determine the elastic properties of mesoporous materials. *Physical Review B* 95, 6 (Feb. 2017), 064106.
- [87] ROUQUEROL, J., ROUQUEROL, F., AND SING, K. S. W. *Adsorption by Powders and Porous Solids : Principles, Methodology and Applications*, 1st edition ed. Academic Press, Oct. 1998.
- [88] SAGAR, H. J., AND EL MOCTAR, O. Dynamics of a cavitation bubble near a solid surface and the induced damage. *Journal of Fluids and Structures* 92 (Jan. 2020), 102799.
- [89] SAILOR, M. J. *Porous Silicon in Practice : Preparation, Characterization and Applications*. John Wiley & Sons, Jan. 2012.
- [90] SCHOEN, M., AND GÜNTHER, G. Phase transitions in nanoconfined fluids : Synergistic coupling between soft and hard matter. *Soft Matter* 6, 23 (2010), 5832–5838.
- [91] SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry* 57, 4 (Jan. 1985), 603–619.
- [92] SNOEIJER, J. H., ROLLEY, E., AND ANDREOTTI, B. Paradox of Contact Angle Selection on Stretched Soft Solids. *Physical Review Letters* 121, 6 (Aug. 2018), 068003.
- [93] SOPRUNYUK, V. P., WALLACHER, D., HUBER, P., KNORR, K., AND KITYK, A. V. Freezing and melting of Ar in mesopores studied by optical transmission. *Physical Review B* 67, 14 (Apr. 2003), 144105.

- [94] TANAKA, K. K., TANAKA, H., ANGÉLIL, R., AND DIEMAND, J. Simple improvements to classical bubble nucleation models. *Physical Review E* 92, 2 (Aug. 2015), 022401.
- [95] THOMMES, M., KANEKO, K., NEIMARK, A. V., OLIVIER, J. P., RODRIGUEZ-REINOSO, F., ROUQUEROL, J., AND SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* 87, 9-10 (Oct. 2015), 1051–1069.
- [96] THOMMES, M., SMARSLY, B., GROENEWOLT, M., RAVIKOVITCH, P. I., AND NEIMARK, A. V. Adsorption Hysteresis of Nitrogen and Argon in Pore Networks and Characterization of Novel Micro- and Mesoporous Silicas. *Langmuir* 22, 2 (Jan. 2006), 756–764.
- [97] THOMSON, W. LX. On the equilibrium of vapour at a curved surface of liquid. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 42, 282 (Dec. 1871), 448–452.
- [98] TOLMAN, R. C. The Effect of Droplet Size on Surface Tension. *The Journal of Chemical Physics* 17, 3 (Mar. 1949), 333–337.
- [99] UHLIR JR., A. Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon. *Bell System Technical Journal* 35, 2 (1956), 333–347.
- [100] VANDAMME, M. Coupling between adsorption and mechanics (and vice versa). *Current Opinion in Chemical Engineering* 24 (June 2019), 12–18.
- [101] VINOGRADOV, V. E., PAVLOV, P. A., AND BAIDAKOV, V. G. Explosive cavitation in superheated liquid argon. *The Journal of Chemical Physics* 128, 23 (June 2008), 234508.
- [102] WALLACHER, D., KÜNZNER, N., KOVALEV, D., KNORR, N., AND KNORR, K. Capillary Condensation in Linear Mesopores of Different Shape. *Physical Review Letters* 92, 19 (May 2004), 195704.
- [103] WHEELER, T. D., AND STROOCK, A. D. The transpiration of water at negative pressures in a synthetic tree. *Nature* 455, 7210 (Sept. 2008), 208–212.
- [104] WILHELMSSEN, Ø., BEDEAUX, D., AND REGUERA, D. Tolman length and rigidity constants of the Lennard-Jones fluid. *The Journal of Chemical Physics* 142, 6 (Feb. 2015), 064706.
- [105] YLIVAARA, O. M. E., LIU, X., KILPI, L., LYTTINEN, J., SCHNEIDER, D., LAITINEN, M., JULIN, J., ALI, S., SINTONEN, S., BERDOVA, M., HAIMI, E., SAJAVAARA, T., RONKAINEN, H., LIPANEN, H., KOSKINEN, J., HANNULA, S.-P., AND PUURUNEN, R. L. Aluminum oxide from trimethylaluminum and water by atomic layer deposition : The temperature dependence of residual stress, elastic modulus, hardness and adhesion. *Thin Solid Films* 552 (Feb. 2014), 124–135.
- [106] YUSOF, N. S. M., BABGI, B., ALGHAMDI, Y., AKSU, M., MADHAVAN, J., AND ASHOKKUMAR, M. Physical and chemical effects of acoustic cavitation in selected ultrasonic cleaning applications. *Ultrasonics Sonochemistry* 29 (Mar. 2016), 568–576.
- [107] ZHANG, X. Y., WEN, G. H., CHAN, Y. F., ZHENG, R. K., ZHANG, X. X., AND WANG, N. Fabrication and magnetic properties of ultrathin Fe nanowire arrays. *Applied Physics Letters* 83, 16 (Oct. 2003), 3341–3343.
- [108] ZHENG, Q., DURBEN, D. J., WOLF, G. H., AND ANGELL, C. A. Liquids at Large Negative Pressures : Water at the Homogeneous Nucleation Limit. *Science* 254, 5033 (Nov. 1991), 829–832.

Résumé

Cette thèse présente une étude expérimentale du phénomène de cavitation dans des matériaux mésoporeux tels que le silicium poreux et l'alumine poreuse. Ces matériaux sont censés être constitués de pores droits et indépendants, de quelques dizaines de nanomètres de diamètre. Nous avons développé une technique simple pour réduire l'ouverture des pores, afin de favoriser l'évaporation des pores par cavitation.

La première partie du manuscrit présente les isothermes d'adsorption mesurées sur ces échantillons, qui apportent une preuve directe du phénomène de cavitation dans les nanopores. Dans des pores larges ($\varnothing > 10$ nm) et sur une grande gamme de température les seuils mesurés pour l'azote sont cohérents avec les prédictions de la Théorie Classique de la Nucléation (CNT). Loin du point critique, nous observons une déviation de l'ordre de 20% entre les seuils mesurés et ceux prédits par la CNT. L'analyse détaillée des isothermes optiques nous a permis de montrer que cette déviation peut s'interpréter dans le cadre de la CNT, à condition de prendre en compte la dépendance de la tension de surface avec la courbure des bulles. Nous trouvons que cette dépendance est qualitativement en accord avec les prédictions numériques pour un fluide de type Lennard-Jones. Nous nous sommes ensuite tournés vers des matériaux avec des pores plus étroits, tels que le SBA16 ($\varnothing \sim 6$ nm) et nous avons mesuré des seuils indiquant la présence d'interactions entre la bulle et les parois des pores.

La deuxième partie du manuscrit est consacrée au silicium poreux. Nous avons réalisé des expériences systématiques sur une large gamme de températures à l'hélium et l'azote, dans des échantillons natifs et à ouvertures réduites, présentant des pores de longueurs et de diamètres différents. Proche du point critique, le processus d'évaporation dominant est toujours la cavitation, suggérant la présence de constriction dans les échantillons natifs. À basse température, l'évaporation a lieu par récession des ménisques. Quand l'ouverture des pores est réduite, on observe un phénomène de percolation qui indique la présence d'interconnexions entre les pores. Ces résultats suggèrent que la structure du silicium poreux ressemble plus à un réseau de pores 3D désordonnés et interconnectés qu'à une assemblée de pores droits et indépendants.

Mots clés : Cavitation, Isotherme d'adsorption, Matériaux mésoporeux, CNT, Tension de surface, Confinement, Évaporation, Silicium poreux, Alumine poreuse

Abstract

This thesis presents the experimental study of cavitation in mesoporous materials such as porous silicon and porous alumina. The materials are supposed to be made of straight and independent pores, with a diameter of few tens of nanometers. We developed a simple technique to reduce the aperture of the pores, in order to enable the emptying of the pores through cavitation.

The first part of the manuscript presents the adsorption isotherms measured on samples demonstrating directly that cavitation occurs in nanopores. In large pores ($\varnothing > 10$ nm) and over a wide temperature range the thresholds measured for nitrogen are consistent with the Classical Nucleation Theory (CNT) predictions. Far from the critical point, we observe a deviation of the order of 20% between the measured threshold and the ones predicted by CNT. The precise analysis of the optical isotherms allowed us to show that this deviation can be interpreted in the CNT framework by taking into account the surface tension dependence with the curvature of the bubbles. We find that this dependence is qualitatively consistent with the numerical predictions for a Lennard-Jones fluid. Then we looked at materials with narrow pores, such as SBA16 ($\varnothing \sim 6$ nm) and we measured cavitation threshold showing the presence of interactions between the bubble and the pore walls.

The second part of the manuscript is dedicated to porous silicon. We performed systematic experiments over a wide range of temperature with helium and nitrogen, in native and with a reduced aperture samples, with pores of various length and diameter. Close to the critical point, evaporation always occurs through cavitation, indicating the presence of constrictions in native samples. At lower temperature, evaporation occurs through meniscus recession. When the pore aperture is reduced, we observe a percolation phenomenon which indicates the presence of interconnections between the pores. These results suggest that the structure of porous silicon looks more like a disordered and interconnected 3D pore network than an array of straight independent pores.

Keywords : Cavitation, Adsorption Isotherms, Mesoporous materials, CNT, Surface tension, Confinement, Evaporation, Porous Silicon, Porous Alumina