

Écoulements liquide-gaz, évaporation, cristallisation dans les milieux micro et nanoporeux. Études à partir de systèmes modèles micro et nanofluidiques

Antoine Naillon

▶ **To cite this version:**

Antoine Naillon. Écoulements liquide-gaz, évaporation, cristallisation dans les milieux micro et nanoporeux. Études à partir de systèmes modèles micro et nanofluidiques. Mécanique des fluides [physics.class-ph]. Institut National Polytechnique de Toulouse, 2016. Français. NNT : . tel-01449523

HAL Id: tel-01449523
https://laas.hal.science/tel-01449523

Submitted on 30 Jan 2017

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

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :
Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Présentée et soutenue par
Antoine Naillon
le : vendredi 9 décembre 2016

Titre :
Écoulements liquide-gaz, évaporation, cristallisation dans les milieux micro et nanoporeux. Études à partir de systèmes modèles micro et nanofluidiques.

École doctorale et discipline ou spécialité :
ED MEGeP : Dynamique des fluides

Unité de recherche :
UMR 5502 - Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse (IMFT)
UPR 8001 - Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes (LAAS-CNRS)

Directeurs de thèse :
Marc Prat
Pierre Joseph

Jury :
Hugues Bodiguel - Rapporteur
Dominique Derome - Examinatrice
Gilles Pijaudier-Cabot - Président du Jury
Noushine Shahidzadeh - Rapporteure
Jean Talandier - Examinateur

Remerciements

Je commencerai par remercier mes deux directeurs de thèse, Marc Prat et Pierre Joseph qui ont constitué un duo très complémentaire. Ils ont guidé mes travaux de thèse tout en me laissant une certaine autonomie et une liberté dans mes choix scientifiques. Leur porte de bureau a toujours été ouverte et les discussions m'ont toujours été agréables et instructives. J'ai aussi eu la chance qu'ils m'aient proposé de participer à de nombreuses conférences et séminaires pour présenter mes résultats. Je leur en suis reconnaissant.
Je remercie également l'ensemble des membres du jury pour avoir accepté de participer à ma soutenance et pour avoir évalué mon travail.
Mes remerciements vont aussi à l'institut INSIS du CNRS et l'Andra pour avoir retenu le co-financement de ce projet. Le soutien de ces deux institutions ont permis de financer les dispositifs et moyens expérimentaux et ils m'ont également donné l'opportunité de participer à des conférences et séminaires nationaux et internationaux.

Ces trois années de thèse en co-tutelle entre l'IMFT et le LAAS m'ont permis de rencontrer, échanger et travailler avec de nombreuses personnes. En particulier, j'ai pu profiter de différents services de soutien à la recherche de grandes qualités dans ces deux laboratoires. La liste des différents techniciens et ingénieurs avec qui j'ai pu interagir est longue. Côté LAAS, le service TEAM de la salle blanche m'a été indispensable pour réaliser mes dispositifs expérimentaux. En particulier, je remercie Adrian, Antoine, Aurélie, Benjamin, David, Laurent, Lucie, Pascal, Pierre-François, Rémi, Samuel, Thierry qui m'ont formé aux techniques de nanofabrication. Le service I2C m'a quant à lui permis de réaliser les différentes expériences de microfluidique en assurant un accès constant aux salles expérimentales et le développement de notre banc expérimental. À l'IMFT, je remercie le service Signaux et Images avec Maelle, Moise, Sébastien, et Ruddy du groupe GEMP. Ils m'ont toujours conseillé sur les techniques d'acquisition optique et m'ont permis de réaliser les expériences que j'ai proposées aux étudiants de l'ENSEEIHT.

Ceci m'amène à remercier les différents enseignants avec qui j'ai pu échanger lors de mes trois années de doctorant chargé d'enseignement : Gilles, Paul, Catherine, Julie, Julien, Patricia, Audrey, Matthieu, Olivier... Ils m'ont fait confiance pour intervenir dans leur cours et pour proposer des sujets de projets aux étudiants. Les échanges que j'ai eu avec avec eux m'ont toujours été bénéfiques pour progresser.

Enfin, ces trois années ont aussi été un plaisir grâce à mes différents collègues de mes deux équipes GEMP et N2S, avec à leur tête mes co-bureaux qui m'ont souvent vu allez venir entre mes deux laboratoires. Je remercie en particulier Ange, Martin et Mauricio à l'IMFT, Marius, Marc, Rémi, Sébastien et Vincent au LAAS. Ils m'ont souvent dépanné et conseillé pour mes manips ou leur analyse. Merci aussi pour les matchs de ping pong ou de babbyfoot du LAAS, les parties de tarots de l'IMFT et les pauses midi sportives avec mes deux acolytes de course à pied, avec qui j'ai fait quelques kilomètres le long du canal du midi et dans les coteaux Toulousains : Chloé et Vincent.

Antoine Naillon

Résumé

Les écoulements en milieux poreux sont omniprésents tant dans la nature que dans l'industrie. Les travaux menés dans cette thèse ont pour objectif d'étudier ces écoulements en présence de liquide et de gaz. Cela correspond aux situations d'imbibition (ou invasion capillaire), de drainage (ou déplacement d'un fluide mouillant par la mise en pression d'un fluide non mouillant), et d'évaporation (ou de séchage). L'étude se base sur l'utilisation de systèmes modèles artificiels.
Une première partie de ce travail se concentre sur les écoulements liquide-gaz dans les milieux dont la taille des pores est inférieure à 100 nm. Ces milieux sont dits nanoporeux. A cette échelle, différents phénomènes sont susceptibles de modifier les écoulements liquide-gaz par rapport à ce qui est observé à l'échelle micrométrique : accrochage de la ligne de contact, pression fortement négative en phase liquide ou cavitation par exemple. Des expériences sont donc nécessaires pour mieux caractériser ces écoulements. En parallèle, les récents progrès en nanofabrication permettent d'obtenir des systèmes dont la profondeur peut descendre jusqu'à quelques nanomètres. Cette approche, désormais classique à plus grande échelle, nous fournit un outil innovant pour étudier les écoulements dans des milieux nanoporeux modèles, en deux dimensions. Un atout évident de ce type de modèles est qu'ils permettent une visualisation directe des deux phases, liquide et gaz. Des dispositifs nanofluidiques en silicium-verre et à profondeur constante ont été réalisés dans la gamme 20-500 nm. Un nouveau procédé de nanofabrication basé sur une lithographie laser à niveau de gris a été développé afin d'obtenir des dispositifs à profondeurs variables en une seule étape. Les expériences d'imbibition et un modèle théorique ont mis en avant que la pressurisation du gaz accélère son transport dans le liquide. Ensuite, des expériences de drainage ont été réalisées dans des dispositifs nanofluidiques avec des pressions de l'ordre de 20 bars. Des simulations sur réseau de pores utilisant l'algorithme de percolation d'invasion ont montré que les motifs d'invasion expérimentaux correspondaient à ce qui était attendu à l'échelle micrométrique pour des écoulements à faible nombre capillaire. Enfin, l'évaporation en nanocanaux a révélée des cinétiques intéressantes d'apparition et de croissance de bulles dans le liquide. Une ouverture est faite sur l'intérêt de poursuivre ces études dans des systèmes déformables.
La deuxième partie de cette thèse s'est focalisée sur la cristallisation du chlorure de sodium à l'échelle d'un pore micrométrique. Dans le cas particulier du séchage d'une solution de sel, l'évaporation amène à la cristallisation des espèces dissoutes. Ce phénomène est largement impliqué dans la problématique de la conservation des œuvres d'arts ou de la détérioration précoce des édifices. Les mécanismes qui conduisent à la génération de contraintes par un cristal sur une paroi, appelée pression de cristallisation, ne sont pas encore admis tant à l'échelle macro que microscopique. Des déformations induites par la cristallisation du sel ont été observées dans des dispositifs microfluidiques verre-polymère (PDMS). La vitesse de croissance d'un cristal a été mesurée à haute cadence d'acquisition, aboutissant à une nouvelle valeur de la constante de cinétique de réaction, supérieure d'un à deux ordres de grandeur aux données de la littérature. Un modèle numérique prédit l'évolution du champ de concentration en sel dissous lors de la croissance du cristal. Complété par une analyse théorique qui a mis en avant un nombre de Damkhöler prenant en compte les propriétés de transport et la taille du pore, il a permis de construire un diagramme de phase qui traduit les conditions favorables à la génération de contraintes par un cristal sur une paroi. Enfin, un mécanisme de génération de contraintes négatives entraînant la fermeture du pore a été observé.

Mots clefs : nanofluidique, écoulements liquide-gaz, imbibition, drainage, évaporation, cristallisation, milieu nanoporeux.

Abstract

Flows in porous media are ubiquitous in nature and industry. The aim of this thesis work is to study these flows in presence of liquid and gas, relying on the use of artificial model systems. They correspond to imbibition (or capillary invasion), drainage (or the displacement of a wetting fluid by a non-wetting fluid), and evaporation (or drying).
A first part of this work focuses on the liquid-gas flows in porous media whose pore size is lower than 100 nm. They are called nanoporous media. At this scale, several phenomena might modify the liquid-gas flows in comparison with what is known at the micrometer scale: *e.g.* contact line pinning, high negative pressure in liquid or cavitation. Thus, experiments are needed to better characterize these flows. In parallel, recent progresses in nanofabrication allow fabricating devices whose depth drop down to few nanometers. This approach provide an innovative tool to study the flows in nanoporous model systems in two dimensions, as it has been already performed at larger scale. A clear advantage to this system is that it allows direct observation of different phases. Silicon-glass nanofluidic devices were fabricated with constant depth in the 20-500 nm range. A new fabrication process was developed to obtain nanochannel with non-uniform depth in one step. It is based on grayscale laser lithography. Imbibition experiments and a numerical model showed that the gas pressurization increased the gas transfer throw the liquid. Drainage experiments were performed in devices with pressure as high as 20 bars. Pore networks modeling with invasion percolation algorithm showed that the experimental invasion patterns correspond to those expected at micrometer scale for low Capillary number. Evaporation in nanochannels revealed interesting kinetics of bubbles appearance and growth. A prospective study is shown at the end to argue the importance of pursuing these studies in deformable media.
The second part of this work concentrates on the sodium chloride crystallization at the scale of a micrometer pore. In the specific case of the drying of a salt solution, evaporation leads to the crystallization of the dissolved species. This phenomenon is involved in the issue of art conservation or building salt weathering. The mechanisms which lead to a stress on wall induced by a crystal are not generally admitted both at macro and microscale. Deformations induced by crystal growth were observed in glass-polymer (PDMS) microfluidic devices. The crystal growth kinetics was measured at high acquisition rate and allowed giving a new value of the parameter of kinetics of crystal growth by reaction, one to two orders of magnitude higher than the ones used in literature. A numerical model was developed to predict the evolution of dissolved salt concentration during crystal growth. It allowed designing a phase diagram which gives the condition to favors the stress generation by a crystal on a wall. A theoretical analysis defined a Damkhöler number, taking into account transport properties and pore size. At last, a stress generation mechanism was observed, leading to the pore closure.

Key words: nanofluidics,liquid-gas flows ,imbibition, drainage, evaporation, crystallization, nanoporous media.

Table des matières

Remerciements i

Résumés (Français/Anglais) iii

Table des matières vii

Liste des figures xi

Liste des tableaux xv

Liste des symboles xvii

1 Introduction 1

2 Dispositifs micro/nanofluidiques et banc expérimental 7

2.1 Présentation des dispositifs expérimentaux . . . 8

2.1.1 Présentation d'une puce "type" . . . 8

2.1.2 Adaptabilité des dispositifs aux différents écoulements étudiés . . . 8

2.2 Fabrication des dispositifs microfluidiques en PDMS-verre . . . 9

2.2.1 Fabrication du moule par photolithographie . . . 9

2.2.2 Mise en forme des dispositifs PDMS . . . 11

2.3 Fabrication des dispositifs nanofluidiques silicium-verre à profondeur constante . . . 12

2.3.1 Gravure des canaux . . . 12

2.3.2 Fabrication des dispositifs silicium-verre . . . 14

2.3.3 Caractérisation des dispositifs nanofluidiques . . . 17

2.4 Développement d'un protocole de nanofabrication de dispositifs à profondeurs variables . 19

2.4.1 Introduction . . . 20

2.4.2 Materials and methods . . . 22

2.4.3 Fabrication of nanostructures with non-uniform depths . . . 24

2.4.4 Conclusion . . . 25

2.4.5 Acknowledgements . . . 27

2.4.6 Supplementary informations of the article . . . 27

2.5 Banc expérimental . . . 31

2.5.1 Banc expérimental et acquisition des images sur microscope inversé . . . 31

2.5.2 Support des puces . . . 31

2.5.3 Alimentation en gaz à haute pression . . . 32

2.6 Conclusion du chapitre . . . 33

3 Études des écoulements liquide-gaz en nanosystèmes modèles 35
3.1 État de l'art . . . 35
3.1.1 Lois validées jusqu'aux échelles micrométriques . . . 35
3.1.2 Résultats sur les écoulements en milieu nanoporeux. . . . 41
3.2 Imbibition et transport de gaz . . . 44
3.2.1 Nucléation de bulles au cours de l'imbibition d'un nanocanal ouvert . . . 45
3.2.2 Transport de bulles dans un système modèle nanofluidique complexe . . . 54
3.2.3 Imbibition de nanocanaux en impasse . . . 55
3.2.4 Imbibition de nanocanaux à profondeurs variables . . . 57
3.2.5 Supplementary informations of the article (suite) . . . 61
3.3 Évaporation . . . 64
3.3.1 Protocole expérimental . . . 64
3.3.2 Phénoménologie observée . . . 65
3.4 Drainage . . . 66
3.4.1 Protocole expérimental . . . 67
3.4.2 Limites des expériences dans les dispositifs à profondeur constante . . . 67
3.4.3 Expériences dans les dispositifs à profondeurs variables . . . 70
3.4.4 Simulation sur réseau de pores . . . 73
3.4.5 Résultats et discussions . . . 74
3.5 Vers des expériences en milieux déformables . . . 76
3.5.1 Motivations . . . 76
3.5.2 Phénomènes élasto-capillaires . . . 76
3.5.3 Vers la fabrication de dispositifs nanofluidiques déformables . . . 78
3.5.4 Conception de systèmes microfluidiques déformables . . . 78
3.5.5 Expériences d'imbibition en fentes micrométriques déformables . . . 81
3.6 Conclusion du chapitre . . . 86

4 Cristallisation à l'échelle d'un pore micrométrique 87
4.1 Motivations . . . 87
4.2 Pré-requis théoriques . . . 88
4.2.1 Pression de cristallisation . . . 88
4.2.2 Cinétique de croissance du cristal . . . 90
4.3 Matériels et méthodes . . . 92
4.3.1 Expériences . . . 92
4.3.2 Simulation numérique . . . 94
4.4 Phénoménologie et formes des cristaux . . . 94
4.4.1 Cristallisation dans les films de liquide . . . 94
4.4.2 Cristallisation dans la solution . . . 95
4.4.3 Sursaturation à la nucléation . . . 97
4.5 Cinétique de croissance théorique et paramètre global de cinétique de croissance, k_G . . . 98
4.6 Cinétique expérimentale de croissance du cristal . . . 103
4.7 Simulation de la croissance d'un cristal . . . 106
4.7.1 Configuration . . . 107
4.7.2 Définitions des différents termes de transport . . . 107
4.7.3 Modèle mathématique . . . 108
4.7.4 Résultats . . . 110
4.7.5 Discussion sur la forme de l'expression du flux diffusif . . . 111

4.8 Diagramme de phase de la pression de cristallisation 112
4.9 Déformation négative 114
4.10 Conclusion du chapitre 115

5 Conclusion **117**

A Synthèse sur le collage en micro et nanofabrication **121**
A.1 Introduction sur le collage 121
A.4 Collage à basse température 123
A.5 Soudure anodique 124

B Plans du support des puces nanofluidiques **129**

C Démonstration des lois d'écoulements liquide-gaz **133**
C.1 Écoulements de Stokes 133
C.2 Démonstration de la loi d'imbibition capillaire spontanée (loi de Washburn) 135
C.3 Imbibition avec prise en compte des effets inertiels et des effets de pressurisation du gaz . 136
C.4 Imbibition avec compression d'une poche de gaz 137
C.5 Démonstration de la vitesse de recul d'une interface par évaporation (loi de Stefan) 140

D Protocole de fabrication des dispositifs microfluidiques déformables **143**

E Calcul du paramètre k_G issus des données de la littérature **145**
E.1 Relation entre concentration massique, concentration molaire, fraction massique et molalité 145
E.2 Valeurs de k_G issues de la littérature 146

F Calcul de la relation entre la molalité et la pression de cristallisation **149**

Références bibliographiques **158**

Liste des figures

1.1 Gamme des échelles spatiales à considérer dans le domaine des milieux poreux. 2
1.2 Illustration des différents écoulements liquide-gaz. 2
1.3 Projet de stockage de l'Andra. 3
1.4 Identification des phases liquide et gaz dans les systèmes nanofluidiques. 4

2.1 Photographies de différentes zones de la salle blanche. 8
2.2 Présentation de la géométrie "type" des dispositifs expérimentaux. 9
2.3 Conditions limites de pression imposées aux dispositifs suivant le type d'expériences. . . . 9
2.4 Masque de lithographie des dispositifs microfluidiques PDMS-verre. 10
2.5 Schéma du procédé de fabrication des dispositifs microfluidiques PDMS-verre. 11
2.6 Masque de lithographie des dispositifs nanofluidiques silicium-verre. 13
2.7 Schéma du procédé de fabrication des dispositifs nanofluidiques silicium-verre. 14
2.8 Perçage des trous d'alimentation par microsablage. 15
2.9 Analogie entre l'assemblage des deux wafers et un condensateur plan. 15
2.10 Mesures de la rugosité des wafers de silicium et verre à l'AFM. 18
2.11 Observations MEB de la section des micro et nanocanaux 18
2.12 Principe de fabrication des nanocanaux par photolithographie laser à niveaux de gris. . . . 22
2.13 Vitesse de développement en fonction des conditions de recuit et de la dose d'exposition. . 23
2.14 Épaisseur de résine après développement et profondeur des canaux en fonction de la dose. 25
2.15 Exemples de nanostructures fabriquées en 2,5D. 26
2.16 Indépendance de la vitesse de développement au temps de développement. 27
2.17 Illustration d'un faisceau gaussien. 28
2.18 Influence de la distance entre deux passages de laser sur la rugosité de la résine développée. 29
2.19 Nanostructures de 2 µm de largeur. 30
2.20 Photographie du banc expérimental. 31
2.21 Support des puces micro et nanofluidiques. 32
2.22 Alimentation en gaz à haute pression. 34

3.1 Équilibre de Young-Dupré. 36
3.2 Configuration d'un écoulement liquide-gaz et convention de notation. 38
3.3 Reproduction du diagramme de Lenormand. 39
3.4 Pression de vapeur saturante et capillaire en fonction de la profondeur des nanocanaux. . 40
3.5 Évolution typique du flux d'évaporation pendant le séchage d'un milieu poreux. 40
3.6 Ralentissement de la vitesse d'imbibition avec la taille du canal. 42
3.7 Capteur de pression négative conçu dans [Pagay *et al.*, 2014]. 43
3.8 Transition du régime de digitations visqueuses vers le régime fracturant. 44
3.9 Illustration des expériences d'imbibition en système nanofluidique. 44
3.10 Pressurisation du gaz devant le ménisque pendant l'imbibition. 46

3.11 Apparition spontanée de bulles au cours de l'imbibition. 47
3.12 Évolution de la concentration en gaz dissous à l'interface pendant l'imbibition. 47
3.13 Convention de notation et changement de variable pour l'imbibition. 48
3.14 Champ de concentration en gaz dissous et sursaturation au cours de l'imbibition. 52
3.15 Évaluation de la sursaturation locale en gaz dissous au cours de l'imbibition d'un nanocanal. 53
3.16 Transport de bulles au cours de l'imbibition dans un réseau aléatoire. 54
3.17 Transport de bulles au cours de l'imbibition de doublets. 55
3.18 Comparaison de la cinétique d'imbibition dans des nanocanaux en impasse de profondeur différente. 56
3.19 Vitesse d'imbibition dans un canal en impasse, sans effet de dissolution du gaz. 56
3.20 Géométrie des nanocanaux en impasse à profondeurs variables. 58
3.21 Convention de notation pour l'étude de l'imbibition d'un canal à profondeur variable. . . . 59
3.22 Cinétique d'imbibition d'un canal à profondeur variable. 60
3.23 Validation de la généralisation du modèle d'imbibition à profondeur variable. 63
3.24 Image des films de liquide de coin épais. 63
3.25 Illustration des expériences d'évaporation en système nanofluidique. 64
3.26 Apparition d'une bulle lors de l'évaporation d'un nanocanal. 65
3.27 Évaporation sacadée dans un nanocanal de 20 nm de profondeur. 66
3.28 Expérience de drainage du BGS. 67
3.29 Illustration des expériences de drainage en système nanofluidique. 68
3.30 Drainage dans les dispositifs à profondeur constante. 69
3.31 Illustration des réseaux de pores à profondeurs variables. 70
3.32 Défocalisation asymétrique du faisceau. 71
3.33 Algorithme d'extraction des motifs de drainage. 72
3.34 Schéma synoptique de la simulation sur réseau de pores. 74
3.35 Illustration d'une séquence de drainage obtenue expérimentalement. 75
3.36 Comparaison des motifs de drainage entre expériences et simulations. 75
3.37 Plaque en flexion. 77
3.38 Différence entre la configuration de capot ou de paroi intermédiaire déformable. 78
3.39 Schéma des dispositifs déformables en PDMS. 79
3.40 Image MEB du moule des dispositifs PDMS déformables. 80
3.41 Déformation des dispositifs PDMS déformables dans le sens longitudinal. 81
3.42 Illustration de la déformation capillaire observée lorsqu'il y a un problème de collage. . . . 81
3.43 Fentes microfluidiques conçues pour étudier les effets élasto-capillaires. 82
3.44 Banc expérimental des expériences d'imbibition élasto-capillaire. 82
3.45 Images de l'imbibition dans les micro-fentes déformables 83
3.46 Influence de l'ouverture de la fente sur la taille de la digitation. 84
3.47 Cinétique d'imbibition d'une fente déformable de type sandwich de même ouverture. . . . 85
3.48 Cinétique d'imbibition d'une fente déformable de type sandwich à ouvertures différentes. 85

4.1 Conditions de confinement géométrique pour qu'un cristal puisse générer une contrainte. 88
4.2 Pression de cristallisation en fonction de la sursaturation. 90
4.3 Modélisation de la croissance du cristal suivant la théorie de croissance par réaction-diffusion. 91
4.4 Schéma et photographie de la puce microfluidique en PDMS-verre. 93
4.5 Mesure du module de Young du PDMS. 94
4.6 Cristallisation dans les films de liquide piégés dans les coins. 95
4.7 Formes des cristaux de NaCl lors de la croissance dans une solution sursaturée. 96

4.8 Formes des cristaux de NaCl à la fin de la croissance dans différents microcanaux. 96
4.9 Vitesse d'évaporation d'une solution de chlorure de sodium. 97
4.10 Valeur de la sursaturation à la nucléation calculée expérimentalement. 98
4.11 Simulation de la déformation d'un canal de PDMS sous une pression uniforme. 99
4.12 Modélisation du problème de diffusion-réaction du sel dans un domaine semi-infini. . . . 100
4.13 Évolution théorique du paramètre global de cinétique de croissance en fonction du temps. 101
4.14 Évolution du champ de concentration théorique au cours du temps. 104
4.15 Mesure de la vitesse de croissance des cristaux. 105
4.16 Évolution du paramètre global de cinétique de croissance en fonction du temps. 107
4.17 Configuration de la géométrie prise en compte dans la simulation croissance du cristal. . . 108
4.18 Vitesse de croissance et évolution de la sursaturation obtenues numériquement. 111
4.19 Vérification de la conservation de la masse pendant la simulation. 111
4.20 Sursaturation au contact en fonction du nombre de Damkhöler et la taille du pore. 113
4.21 Fermeture d'un canal par déformation négative. 115
4.22 Ré-ouverture d'un canal aprés sa fermeture par déformation négative 116

A.1 Angle de contact obtenu après nettoyage, reproduit de [Dziuban, 2006]. 122
A.2 Mécanisme de la soudure à haute température. 123
A.3 Mécanisme de la soudure anodique. 126

B.1 Plan de la base du support des dispositifs nanofluidiques. 130
B.2 Plan du capot du support des dispositifs nanofluidiques. 131

C.1 Position d'équilibre mécanique du ménisque lors de l'imbibition d'un canal en impasse. . 139
C.2 Évaporation de Stefan. 140

D.1 Image MEB du test de résolution pour les dispositifs PDMS déformables 144

Liste des tableaux

2.1 Comparaison des techniques de mesure des profondeurs nanométriques. 17

3.1 Paramètres utilisés pour la modélisation du transport du gaz dissous au cours de l'imbibition. 52
3.2 Niveaux de pression observés dans les expériences de drainage à profondeur constante . . 68
3.3 Données des expériences de drainage à profondeurs variables. 71

4.1 Valeurs du paramètre global de cinétique de croissance du NaCl issues de la littérature. . . 99

E.1 Valeurs de k_G issues de [Zhao *et al.*, 2012]. 146
E.2 Valeurs de k_G issues de [Al-Jibbouri et Ulrich, 2002]. 147
E.3 Valeurs de k_G issues de [Naillon *et al.*, 2015]. 147
E.4 Valeurs de k_G issues de [Shahidzadeh et Desarnaud, 2012]. 147
E.5 Valeurs de k_G issues de [Grossier *et al.*, 2010]. 147

Liste des symboles

α	Rapport entre la pression atmosphérique et la pression capillaire (∅)
$\dot{h}$	Vitesse de l'interface liquide-gaz (m/s)
ϵ_0	Permittivité du vide ($A^2s^4kg^{-1}m^{-3}$)
ϵ_r	Permittivité relative de l'air (∅)
γ	Tension de surface liquide-gaz (N/m ou J/m^2)
$\mathbf{M_i}$	Masse molaire de l'espèce i (kg/mol)
$\mathbf{n_i}$	Vecteur unitaire normal à l'interface i (∅)
$\mathbf{v_i}$	Vecteur vitesse de l'espèce i (m/s)
$\mathbf{w_i}$	Vecteur vitesse de l'interface i (m/s)
μ	Viscosité dynamique (Pa.s)
ρ	Masse volumique (kg/m^3)
θ	Angle de contact entre l'interface liquide-gaz et le solide (°)
*	Exposant désignant un terme adimensionnel
$_g$	Indice désignant le gaz
$_i$	Indice désignant l'interface du cristal
$_l$	Indice désignant le liquide
$_{atm}$	Indice relatif aux conditions atmosphériques
$_{cr}$	Indice désignant le cristal
$_{eq}$	Indice désignant les conditions d'équilibre
$_n$	Indice désignant l'état à la nucléation
$_s$	Indice désignant le sel dissous
$_w$	Indice désignant l'eau
A	Surface totale d'un cristal (m^2)
c_i	Concentration massique de l'espèce i (kg/m^3)
C_{elec}	Capacité électrique équivalente d'un condensateur plan (F ou AsV^{-1})
Ca	Nombre capillaire (∅)
d	Profondeur (ou ouverture) d'un canal (m)

D_g Coefficient de diffusion du gaz dans l'eau (m^2/s)

D_s Coefficient de diffusion du sel dans l'eau (m^2/s)

D_v Coefficient de diffusion de la vapeur dans l'air (m^2/s)

d_{ox} Épaisseur de la couche d'oxyde thermique sur le wafer de verre (m)

Da Nombre de Damkhöler (∅)

E Module de Young (Pa)

F Force (N)

F_{elec} Force électrostatique entre les deux surfaces d'un condensateur plan (N)

g Accélération de la pesanteur (m/s^2)

h Position de l'interface liquide-gaz par rapport à l'entrée du canal (m)

J Densité de flux massique ($J/kg/m^2$)

k Perméabilité (m^2)

k_D Paramètre de cinétique de croissance du cristal par diffusion (m/s)

k_G Paramètre global de cinétique de croissance du cristal (m/s)

k_H Constante de Henry ($Pa.m^3.kg^{-1}$)

k_R Paramètre global de cinétique de croissance du cristal par réaction (m/s)

L Longueur du canal (m)

M Masse (kg)

m Molalité (mol de soluté / kg de solvant pur)

Nf Fracturing number (∅)

P_g Pression relative du gaz, également notée p_g (Pa)

P_l Pression dans le liquide (Pa)

P_{atm} Pression atmosphérique (Pa)

P_{cap} Pression capillaire (Pa)

$p_{elec,0}$ Pression électrostatique sans couche d'oxyde de silicium (Pa)

$p_{elec,ox}$ Pression électrostatique en présence d'une couche d'oxyde de silicium (Pa)

P_{gaz} Pression d'alimentation en gaz des dispositifs (Pa)

P_v Pression partielle de vapeur (Pa)

Pe Nombre de Péclet (∅)

R Constante des gaz parfaits (J/mol/K)

S Sursaturation en sel (∅)

S_c Surface d'un condensateur plan (m^2)

S_g Sursaturation en gaz dissous (∅)

T	Température (K)
t	Temps (s)
t_m	Temps d'intégration pour le calcul de moyenne temporelle (s)
T_s	Température pour effectuer la soudure anodique (°C)
U_s	Différence de potentiel appliquée entre deux wafers pour la soudure anodique (V)
V	Volume d'un cristal (m^3)
V_m	Volume molaire (m^3/mol)
W	Rayon du pore utilisé pour dans la simulation de la croissance du sel (m)
w	Largeur du canal (m)
w_{cr}	Vitesse de l'interface du cristal (m/s)
x	Abscisse suivant l'axe longitudinal du canal (m)
x_i	Fraction massique de l'espèce i ($\emptyset$)
y	Abscisse suivant l'axe transversal du canal (largeur) (m)
z	Abscisse suivant l'axe transversal du canal (profondeur) (m)

1 Introduction

Les milieux poreux, composés "d'une matrice solide et de son complément géométrique, l'espace poreux" [Daïan, 2010], sont omniprésents tant dans la nature que dans l'industrie. En effet, la grande majorité des matériaux contient une certaine part de porosité, lieu de transport ou de transfert de matière et d'énergie. L'étude et la compréhension des écoulements en milieux poreux se retrouvent ainsi au centre de nombreuses problématiques contemporaines. Sans ambition d'exhaustivité, nous pouvons citer des exemples de géo-ingénierie, avec les applications de l'industrie pétrolière, le stockage de CO_2 en aquifère salin [Kim *et al.*, 2013] ou encore le stockage des déchets radioactifs en couche géologique profonde (www.andra.fr). À une tout autre échelle, la caractérisation des propriétés hygro-thermiques des matériaux de construction, tels que le béton ou le bois est importante dans le but d'améliorer la durabilité et les performances énergétiques des bâtiments [Lee *et al.*, 2016, Patera *et al.*, 2016]. Toujours en lien avec la problématique de l'énergie, nous retrouvons le phénomène de condensation qui est mis en jeu dans le matériau fibreux constituant la couche de diffusion gazeuse (GDL, *gas diffusive layer*) de certaines piles à combustibles [Chapuis *et al.*, 2008], alors que l'évaporation en mèche poreuse est le moteur des échangeurs de chaleur de type évaporateurs capillaires [Ku, 1999]. Nous pouvons rapporter également des études portant sur des phénomènes naturels avec l'hydrologie, les écoulements dans les végétaux [Stroock *et al.*, 2014] ou la micro-circulation sanguine [Lorthois *et al.*, 2011].

À travers ces exemples, il apparaît que l'étude des milieux poreux se caractérise par une très grande gamme des échelles spatiales à considérer (voir figure 1.1). En effet, dans un cas extrême, le milieu poreux peut être abordé depuis l'échelle du pore unique, soit quelques micro ou nanomètres (10^{-9} m), à l'échelle de la couche géologique de quelques dizaines voire centaines de kilomètres (10^5 m). Afin de traiter ces différentes échelles spatiales, la démarche classique consiste à étudier les écoulements à l'échelle du pore pour déterminer des lois de comportement local (ex : [Washburn, 1921]) qui serviront de brique élémentaire à la compréhension des phénomènes observés à l'échelle supérieure. Il peut s'agir d'un réseau de plusieurs dizaines à centaines de pores [Prat, 2002]. L'échelle macroscopique est ensuite atteinte en considérant le milieu poreux continu, comme le décrit la célèbre loi de Darcy formulée en 1856 dans l'ouvrage intitulé *Les Fontaines publiques de la ville de Dijon* [Darcy, 1856]. D'un point de vue méthodologique, le passage du réseau de pores au milieu continu peut s'effectuer par des approches mathématiques d'homogénéisation, telle que la prise de moyenne volumique développée par Whitaker [Whitaker, 1999].

Une catégorie particulière de milieux poreux est constituée par les milieux nanoporeux, c'est-à-dire dont la taille des pores est de l'ordre ou inférieure à 1 µm ou 100 nm. Les récents progrès des outils de calcul (ex : simulation par dynamique moléculaire) et des moyens expérimentaux qui permettent de sonder les fluides (ex : microscope à force atomique, AFM) ou de fabriquer des systèmes modèles à l'échelle nanométrique ont rendu accessible l'étude des écoulements dans ces milieux. Ainsi, un nouveau

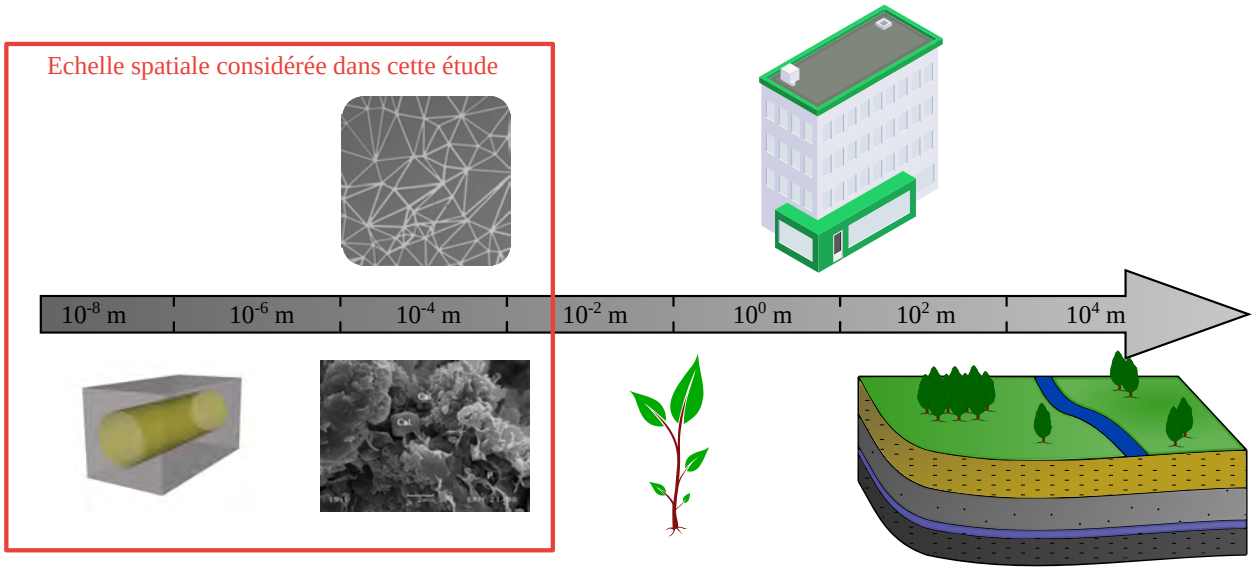


FIGURE 1.1 – Illustration de la gamme des échelles spatiales à considérer dans le domaine des milieux poreux. La photographie du bas représente une observation MEB d'argilite (image MEB Andra).

domaine de recherche consacré à part entière aux écoulements à l'échelle nanométrique a émergé ces deux dernières décennies, appelé nanofluidique [Bocquet et Charlaix, 2010].

Dans cette étude nous allons particulièrement nous intéresser aux écoulements liquide-gaz, en présence d'une interface entre une phase liquide et une phase gazeuse (interface également appelée ménisque). En d'autres termes, il s'agit des phénomènes (voir figure 1.2) : a) d'imbibition [Washburn, 1921], ou invasion capillaire, pour lequel un fluide mouillant envahit spontanément un milieu poreux par capillarité ; b) de drainage [Lenormand *et al.*, 1988] correspondant au déplacement d'un fluide mouillant par un fluide non mouillant mis en pression, afin de contrer les forces capillaires ; c) et d'évaporation [Stefan, 1889], c'est-à-dire le séchage induit par différence de pression de vapeur saturante entre l'interface liquide-gaz et l'atmosphère environnante. Ces différents phénomènes de transport ont été modélisés depuis de

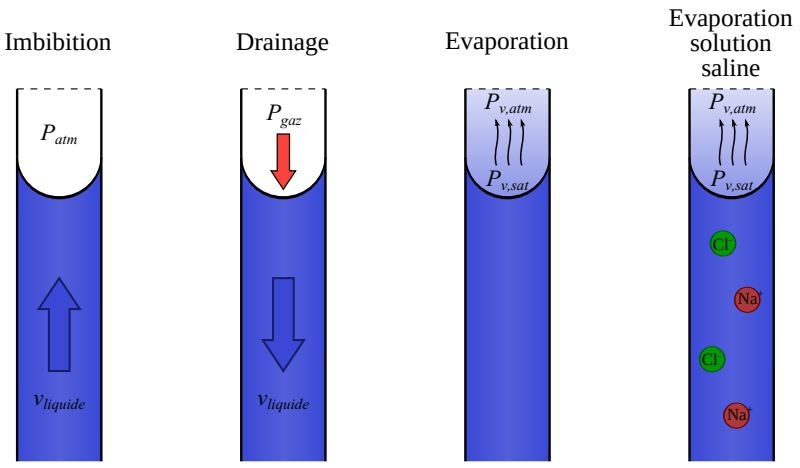


FIGURE 1.2 – Illustration des différents écoulements liquides-gaz. De gauche à doite : imbibition, drainage et évaporation d'un liquide pur et d'une solution saline. La forme de l'interface est représentée ici dans le cas d'un liquide parfaitement mouillant.

nombreuses années pour les milieux microporeux (voir chapitre 3). En revanche, les lois utilisées en milieux nanoporeux reposent très souvent sur des extensions empiriques des modèles développés pour

des tailles de pore plus importantes. À l'échelle nanométrique, différents phénomènes sont susceptibles de modifier les écoulements liquide-gaz par rapport à ce qui est connu à l'échelle micrométrique. Nous pouvons citer par exemple l'accrochage de la ligne de contact, la pression fortement négative en phase liquide [Pagay *et al.*, 2014], la cavitation [Duan *et al.*, 2012, Noblin *et al.*, 2012], mais aussi la prépondérance des forces surfaciques [Bocquet et Charlaix, 2010]. Des expériences sont donc nécessaires afin de mieux caractériser ces écoulements. Une situation particulière du séchage concerne l'évaporation d'une solution saline aboutissant à la précipitation, ou cristallisation des espèces dissoutes. Les cristaux ainsi formés sont responsables de la modification des propriétés de transport des fluides en colmatant l'espace des pores au sein du milieu poreux [Kim *et al.*, 2013] ou à sa surface [Veran-Tissoires et Prat, 2014]. Ils peuvent également provoquer des fissures dans la matrice solide lors de leur croissance par génération d'une contrainte appelée pression de cristallisation [Scherer, 1999]. La compréhension de ce phénomène reste encore une question ouverte pour des pores même micrométriques. Nous resterons donc à cette échelle pour étudier ce problème spécifique.

L'ensemble du spectre des écoulements liquide-gaz en milieu nanoporeux est impliqué dans la problématique du stockage souterrain des déchets radioactifs à laquelle est confrontée l'agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (Andra). En effet, l'Andra projette de stocker les déchets produits par les installations nucléaires du parc Français, hautement radioactifs, et à durée de vie longue, dans des galeries à 500 m de profondeur, au centre industriel de stockage géologique (Cigeo) (voir figure 1.3). Le

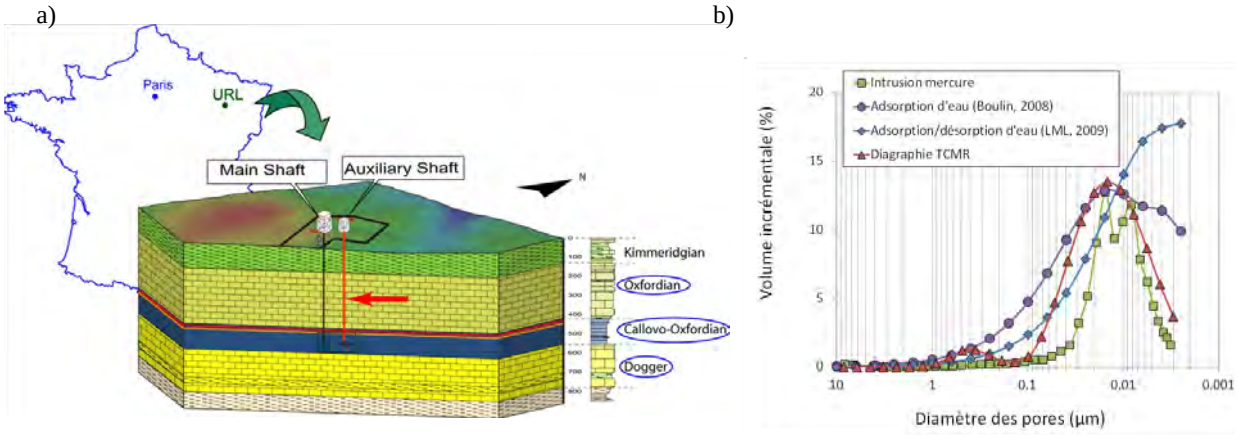


FIGURE 1.3 – Projet de stockage de l'Andra. a) Schéma de la coupe géologique au niveau du projet Cigeo. b) Répartition de la taille des pores de la couche du calovo-oxfordien sélectionnée pour le stockage (Image Andra).

projet consiste à stocker les colis de déchets radioactifs dans des alvéoles de béton ou d'acier pendant des centaines de milliers d'années au sein d'une couche géologique située dans le département de la Meuse. Cette couche est composée majoritairement d'argilite du callovo-oxfordien et a été retenue pour sa stabilité sismique et sa faible perméabilité. Différentes campagnes de mesures menées par l'Andra ont montré que la taille typique des pores de l'argilite était de l'ordre de 10 à 30 nm (figure 1.3). Il s'agit donc d'un milieu nanoporeux. L'intérêt que porte l'Andra pour les écoulements liquide-gaz est directement lié au scénario d'exploitation du site. Tout d'abord, les galeries de stockage seront creusées. Puis, les déchets radioactifs seront conditionnés dans des colis primaires en acier, eux même placés dans des conteneurs qui seront entreposés dans des galeries de stockage (conteneur en béton pour les déchets "moyenne activité" et en acier pour les déchets "haute activité"). Pendant une centaine d'années, les galeries de stockage seront ventilées en air sec, afin d'y limiter les montées de température et faciliter l'évacuation des gaz radioactifs. Enfin, les galeries seront colmatées par des scellements à l'argile gonflante. Pendant

toute la durée du stockage, supérieure à cent mille ans, les différents composés ferreux seront soumis à une détérioration par oxydation anoxique, responsable de la production d'une grande quantité de dihydrogène gazeux ($3Fe + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2$). Si nous revenons à la problématique des écoulements liquide-gaz, la phase de construction des galeries entrainera une désaturation du milieu en déplaçant l'eau naturellement présente dans la porosité. Ensuite, la ventilation maintiendra le milieu désaturé par évaporation. Une fois que les galeries seront rebouchées, l'eau envahira de nouveau le milieu jusqu'au contact des galeries. Et enfin, la production continue de gaz créera une surpression qui pourrait conduire à des situations de drainage. Ainsi, les questions que se posent l'Andra en lien avec les écoulements liquides-gaz sont : comment migre le gaz dans le milieu nanoporeux ? Est-ce que la surpression pourrait engendrer des écoulements ou des fractures autour des galeries de stockage ? Et plus généralement, est-ce que les écoulements liquide-gaz présentent des spécificités en lien avec la taille nanométrique des pores, et qui devraient être prises en compte dans les modèles numériques utilisés par l'Andra ?

Afin de s'affranchir de la complexité des milieux poreux réels (*e.g.* opacité, surfaces réactives, milieux en trois dimensions), et dans le but d'isoler les effets de la taille des pores sur les écoulements, nous avons choisi une stratégie qui repose sur l'utilisation de systèmes modèles en deux dimensions. Il s'agit d'une approche développée depuis longtemps dans le groupe d'étude des milieux poreux de l'Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse (IMFT) [Lenormand *et al.*, 1988]. L'intérêt est de concevoir des dispositifs transparents dont la géométrie et les différentes propriétés de surface sont connues. Dans le cadre des écoulements liquide-gaz, un atout évident de ces dispositifs est de pouvoir observer directement les différents fluides en présence (figure 1.4). Par rapport à ce qui est fait historiquement, notre travail se distingue par la fabrication et l'utilisation de dispositifs nanofluidiques, dont le savoir faire se base sur les compétences développées dans la plateforme technologique et l'équipe MILE du Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes (LAAS) [Abgrall *et al.*, 2013]. Avec cette approche, nous pouvons caractériser les écoulements allant de l'échelle du pore unique jusqu'au réseau composé de quelques centaines de pores (voir figures 1.1 et 1.4).

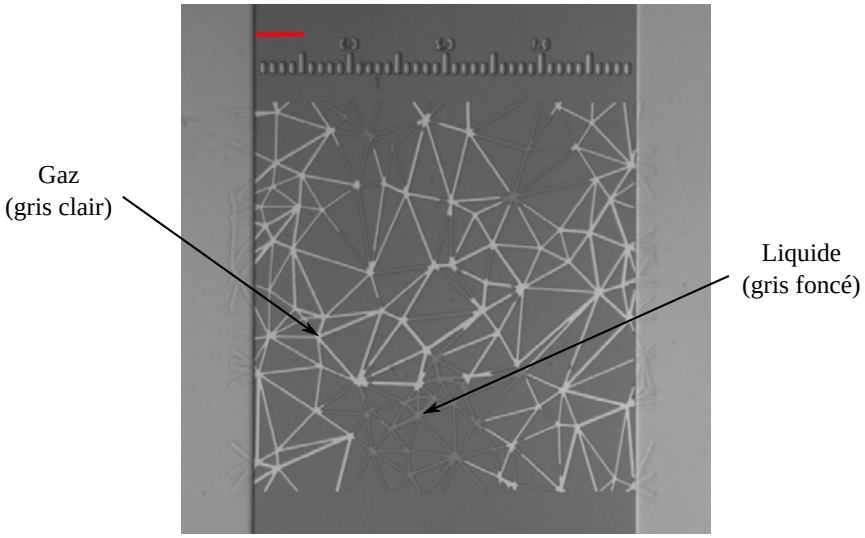


FIGURE 1.4 – Identification des phases liquide et gaz dans les systèmes nanofluidiques. La barre d'échelle représente 50 µm.

Après cette introduction, le second chapitre du manuscrit sera consacré aux techniques de fabrication des dispositifs micro et nanofluidiques que nous avons mis en œuvre. En particulier, nous introduirons un nouveau protocole de fabrication que nous avons développé pour concevoir des dispositifs nanomé-

triques à profondeurs variables. Le banc expérimental sera également présenté. Le chapitre 3 s'intéressera aux écoulements liquide-gaz dans les milieux nanoporeux. Nous considérerons les situations d'imbibition, d'évaporation et de drainage. Ce chapitre se conclura par des travaux préliminaires qui montrent l'intérêt de développer des expériences en milieu poreux déformable. Le chapitre 4 de ce manuscrit sera dédié à l'étude de la cristallisation à l'échelle d'un pore micrométrique. Enfin, nous conclurons et nous proposerons des perspectives à ce travail. Afin de rendre la lecture plus facile, l'état de l'art de chacune des thématiques abordées sera présenté séparément dans chacun des trois chapitres principaux de la thèse (fabrication, écoulements liquide-gaz et cristallisation).

2 Dispositifs micro/nanofluidiques et banc expérimental

Ce chapitre présente les dispositifs expérimentaux, leur fabrication ainsi que le protocole expérimental mis en œuvre dans notre étude. Les deux tailles de pores qui nous intéressent on été introduites précédemment : l'échelle micrométrique pour l'étude de la cristallisation (chapitre 4) et l'échelle nanométrique pour l'étude des écoulements liquide-gaz (chapitre 3). Dans ce manuscrit, nous utilisons l'expression "échelle nanométrique" pour désigner l'échelle 10-500 nm.

En terme de fabrication, le cahier des charges consiste à fabriquer des systèmes composés de micro ou nanocanaux dans le but d'étudier l'effet du confinement sur les deux phénomènes cités précédemment (cristallisation et écoulements liquide-gaz). Ces dispositifs doivent pouvoir être alimentés en gaz et en liquide avec des conditions limites contrôlées. Ils doivent également permettre l'observation directe des écoulements.
La stratégie choisie a donc été d'utiliser les techniques de micro et nanofluidiques développées par l'équipe MILE du LAAS depuis plusieurs années. Récemment, de nombreuses technologies de fabrication ont émergé dans ce domaine, comme en témoigne les nombreuses et récentes revues sur le sujet [Madou, 2011, Abgrall et a M Gué, 2007, Abgrall *et al.*, 2013]. Nous pouvons citer par exemple les techniques d'impression 3D, atteignant des résolutions submillimétriques [Ho *et al.*, 2015], ou celles basées sur la mise en forme de polymères tel que le PDMS (poly-di-methyl-siloxane) [Mcdonald *et al.*, 2000, Lee *et al.*, 2003] pour les résolutions micrométriques voir sub-micrométriques. Les meilleures précisions sont obtenues avec les techniques utilisant le silicium qui atteignent des résolutions allant de la dizaine de micromètres [Iliescu *et al.*, 2012] jusqu'au nanomètre [Duan *et al.*, 2013]. Nous pouvons également rapporter le développement récent de la *paper fluidics*, à base de papier, et décrite par exemple dans la revue [Nge *et al.*, 2013].
Pour l'étude de la cristallisation, nous retenons la technologie PDMS-verre à la faveur de sa facilité de mise en œuvre et de la bonne qualité optique de ces deux matériaux. Le PDMS est également choisi en raison de sa forte déformabilité, en ayant l'idée initiale d'observer une déformation des parois induite par la croissance d'un cristal. La technologie silicium-verre est quant à elle sélectionnée pour l'étude des écoulements en canal nanométrique grâce à ses performances en résolution.
Ces procédés de micro et nanofabrication nécessitent de travailler en salle blanche, c'est-à-dire une salle à environnement contrôlé : température, hygrométrie, taux d'empoussièrement et lumière. Le LAAS a la chance de disposer d'une des plus grande salle blanche académique de France (1500 m^2, voir figure 2.1) qui nous a permis d'effectuer l'ensemble des étapes de fabrication au laboratoire, de la mise en forme des canaux à leur caractérisation.

Dans la suite du document, nous commencerons par introduire la géométrie "type" des dispositifs expérimentaux utilisés, qu'ils soient micro ou nanométriques. Ils seront appelés indifféremment dispositifs ou puces, en analogie avec les puces électroniques. Leur mode d'utilisation sera décrit suivant le type d'ex-



FIGURE 2.1 – Photographies de différentes zones de la salle blanche. De gauche à doite : zone d'écriture laser, zone de photolithographie automatique, zone de photolithographie manuelle et zone chimie. La couleur jaune des trois premières photos est réelle. Elle est due à la lumière inactinique utilisée dans ces zones (c'est-à-dire qui n'a pas d'effet photosensible, dans notre cas une lumière sans UV)

périence réalisée. Ensuite, nous détaillerons les procédés de fabrication des dispositifs microfluidiques PDMS-verre puis nanofluidiques silicium-verre. Le développement d'un nouveau procédé de fabrication de nanocanaux à profondeurs variables sera présenté dans la section suivante. Ce travail sera restitué sous la forme d'un article soumis dans le journal *Lab on a Chip*. Enfin, nous terminerons ce chapitre par une description du banc expérimental en s'intéressant particulièrement au système d'alimentation en gaz à haute pression.

2.1 Présentation des dispositifs expérimentaux

2.1.1 Présentation d'une puce "type"

La géométrie "type" de l'ensemble des puces utilisées dans cette étude est présentée sur la figure 2.2. Leur fonctionnalité a été validée dans des études précédentes menées aux laboratoires [Phan *et al.*, 2011, Chauvet *et al.*, 2012]. Elles sont composées de quatre trous d'alimentation et de deux canaux de grande dimension pour faire parvenir les différents fluides à la zone d'intérêt qui est située au centre. Les trous et canaux d'alimentation sont invariants pour une même étude (micro ou nanométrique). Seule la zone centrale est modifiée. Quatre exemples sont présentés figure 2.2. Il y est représenté des structures types réseaux de pores, des canaux droits traversants (ouverts des deux côtés) ou en impasse (ouverts d'un seul côté), et des canaux à profondeur constante ou variable. Dans le cas des puces nanofluidiques, les deux canaux d'alimentation sont dimensionnés de telle sorte que la perte de pression visqueuse y soit négligeable devant celle se produisant dans les nanocanaux. Il faut également noter que les nanocanaux ne sont nanométriques que dans une seule dimension, la profondeur, d. La largeur, w, est de l'ordre de quelques micromètres afin de permettre l'observation au microscope optique. Il s'agit donc plutôt de nanofentes que de nanocanaux (nous conserverons tout de même ce terme dans le reste du manuscrit).

2.1.2 Adaptabilité des dispositifs aux différents écoulements étudiés

La géométrie décrite ci-dessus a l'avantage de s'adapter à toutes les situations à étudier (voir figure 2.3). Dans le cas de l'évaporation, un débit de gaz est maintenu dans chacun des canaux d'alimentation en appliquant une différence de pression entre leurs deux ouvertures. La pression appliquée est très faible et négligeable devant les niveaux de pression capillaire des canaux de la zone d'intérêt pour ne pas y induire d'écoulement. Dans le cas de l'imbibition, une goutte est déposée à l'entrée de l'un des canaux d'alimentation qui est envahi par capillarité, tandis que les autres ouvertures sont laissées à la pression atmosphérique, P_{atm}. Enfin, dans le cas du drainage, la pression est imposée dans un canal d'alimentation en reliant ces deux ouvertures à la source de pression, P_{gaz}, tandis que le second canal est laissé à P_{atm}.

Dans cette section, nous avons présenté la géométrie d'un dispositif "type" et son mode d'utilisation. La section suivante s'intéresse à la fabrication des dispositifs PDMS-verre microfluidiques.

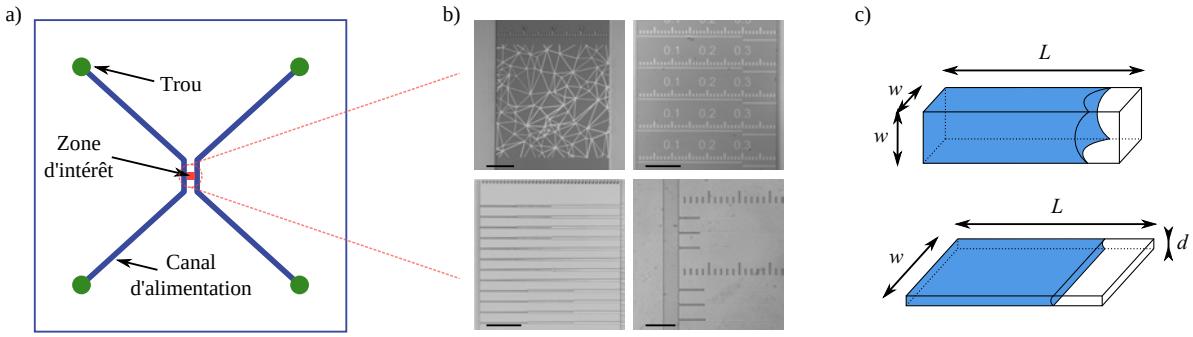


FIGURE 2.2 – a) Géométrie "type" des puces micro et nanofluidiques utilisées dans cette étude. b) Zoom sur la zone d'intérêt. De gauche à droite et de haut en bas : réseau de canaux de 150 nm de profondeur, canaux droits en impasse de 54 nm de profondeur, canaux droits à profondeurs variables comprises entre 250 et 400 nm. Ces trois exemples concernent des puces silicium-verre. En bas à droite : canaux droits en impasse de 5×5 µm^2 de section d'une puce PDMS-verre. La barre d'échelle noire représente 100 µm. c) Vue schématique en trois dimensions : en haut, microcanaux à section carrée pour l'étude de la cristallisation ; en bas, nanocanaux à faible rapport d'aspect pour l'étude des écoulements liquide-gaz, $d \ll w$.

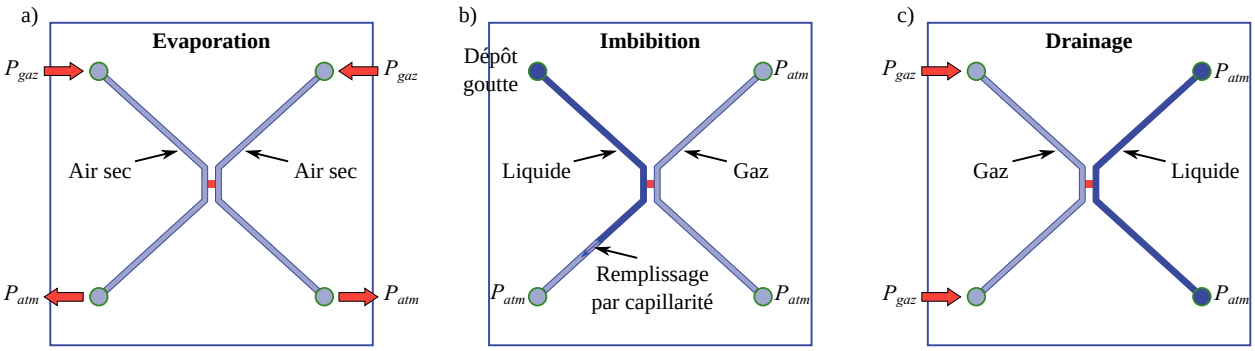


FIGURE 2.3 – Conditions limites en pression pour les 3 types d'expériences : a) évaporation, b) imbibition et c) drainage.

2.2 Fabrication des dispositifs microfluidiques en PDMS-verre

L'utilisation des dispositifs PDMS-verre est très courante en microfluidique depuis les premiers travaux de l'équipe de Whitesides [Duffy *et al.*, 1998, Xia et Whitesides, 1998]. Le principe de cette technique se fonde sur la fabrication d'un moule, négatif de la structure souhaitée. Puis, le PDMS est coulé et réticulé sur ce moule. La structure de PDMS est ensuite démoulée. Le moule peut ainsi être réutilisé. L'intérêt non négligeable est de limiter le procédé de microfabrication à la seule étape de la réalisation du moule, puis de répliquer autant de dispositifs que souhaités. Le protocole de fabrication utilisé pour obtenir les dispositifs microfluidiques en PDMS-verre est présenté dans les paragraphes suivants et synthétisé sur la figure 2.5.

2.2.1 Fabrication du moule par photolithographie

La première étape consiste donc à réaliser le moule en salle blanche. Afin de réduire le nombre d'étapes, il est choisi de faire un dispositif avec une même profondeur pour les canaux d'alimentation et ceux de la zone d'intérêt.

La fabrication du moule repose sur les techniques de photolithographie, c'est-à-dire la structuration d'une résine photosensible sur un substrat ; ici, un wafer de silicium (disque de 4 pouces de diamètre et 500 µm d'épaisseur, avec une rugosité de l'ordre ou inférieure au nanomètre). La particularité de

notre procédé est qu'il utilise une résine négative déposée par lamination, sous forme d'un film sec (DF-1000) (une résine négative se caractérise par le fait que les zones insolées réticulent à l'inverse des résines positives dont les zones insolées sont enlevées). Cette technique apporte un gain de temps et d'argent important par rapport aux techniques classiques utilisant des résines type SU-8, enduites par centrifugation (*spincoating*) [Courson *et al.*, 2014]. Ainsi, la fabrication d'un moule se fait en moins d'une demi journée. Pour étudier l'effet de la taille des canaux sur la cristallisation, trois moules composés de canaux de sections différentes sont fabriqués : 5×5 µm^2, 20×20 µm^2 et 50×100 µm^2. L'épaisseur du film sec mis en œuvre est donc choisie en conséquence.

Avant de commencer la fabrication du moule, un masque en quartz et chrome est fabriqué par écriture laser. Les zones transparentes (quartz) correspondent aux motifs qui doivent être transférés, le reste étant opaque (chrome). Le dessin du masque utilisé pour les dispositifs PDMS-verre est présenté figure 2.4. Les zones bleues correspondent aux zones transparentes du masque. Une quarantaine de puces tiennent sur ce masque. Afin de réduire les coûts de fabrication, un seul masque est préparé pour les trois tailles de dispositifs. C'est-à-dire que seulement un tiers des puces du masque sont utilisables pour une épaisseur de film sec donné. Les deux tiers restants sont adaptés aux deux autres épaisseurs.

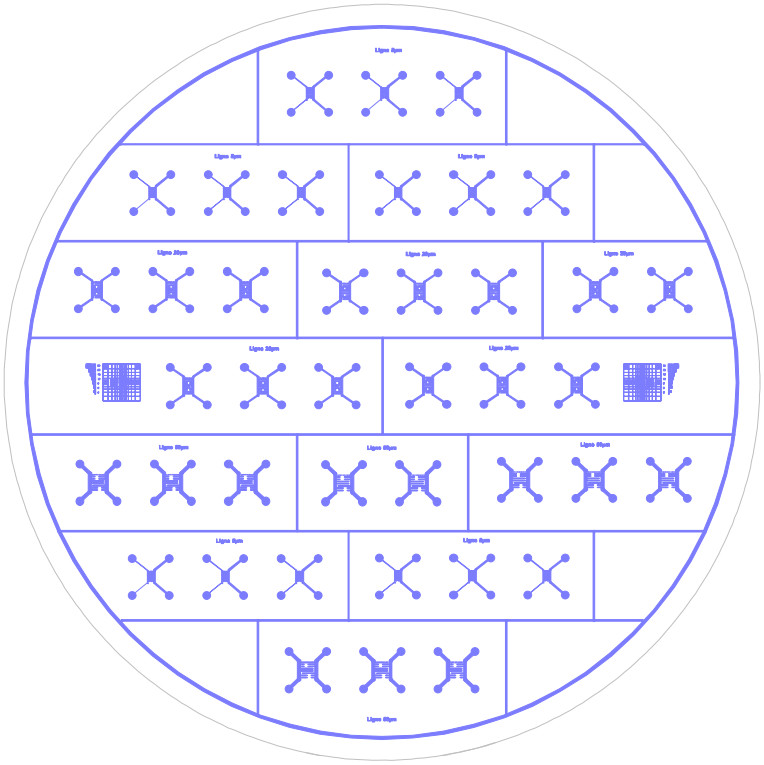


FIGURE 2.4 – Dessin du négatif du masque utilisé pour la fabrication des puces PDMS-verre (les traits de couleurs représentent les zones transparentes du masque). Les grandes lignes droites correspondent aux lignes de découpe du PDMS

La première étape de la photolithographie consiste à nettoyer le wafer de silicium et à activer sa surface par un plasma O_2 (machine Tepla 300) pendant 5 min, avec une puissance de 800 W et une pression dans la chambre de 1,5 mbar. Il est ensuite déshydraté pendant 15 minutes à 150˚C. Ces étapes favorisent la bonne adhésion de la résine sur le silicium. Puis, un film sec est laminé entre deux rouleaux sous une pression de 2,5 bar, une température de 100˚C et avec une vitesse de 0,5 m/min (laminoire Shipley 2024). Ensuite, le wafer est insolé par une lampe UV 365 nm à travers le masque (ultraviolet de longueur d'onde 365 nm). L'insolation UV permet de réticuler la structure qui doit être conservée. La dose d'insolation dépend de l'épaisseur de la résine. Elle est égale à 160 mJ/cm^2, 200 mJ/cm^2 et 240mJ/cm^2 respectivement

pour les épaisseurs de 5, 20 et 50 µm. Après insolation, le wafer est recuit à 100˚C pendant 3, 5 et 6 min pour évaporer les solvants et activer la réticulation. La résine non insolée est enlevée lors de l'étape de développement en plongeant le wafer dans un bain de cyclohexanone pendant 3, 4 et 5 min. Le rinçage se fait à l'isopropanol. Enfin, un recuit est effectué à 125˚C pendant 2 min pour finir de renforcer les structures. Ce dernier traitement thermique peut faire apparaître des contraintes mécaniques dans la résine. Ces effets sont limités en régulant la rampe de montée en température à 10˚C/min et la descente à 5˚C/min (pour une épaisseur de 5 µm, les rampes de mises en températures ne sont pas nécessaires).

Enfin, la surface du moule est rendue hydrophobe pour éviter que le PDMS n'adhère sur le moule pendant la réticulation ou le démoulage. Le traitement se fait en phase liquide dans une solution de 50 ml de xylène et de 0,5 ml d'OTS (octadécyltrichlorosilane) qui est rincée à l'acétone, éthanol puis eau. Il est préférable de réaliser ces opérations sous atmosphère neutre afin d'éviter la présence de petites billes blanches sur le wafer due à l'oxydation de l'OTS.

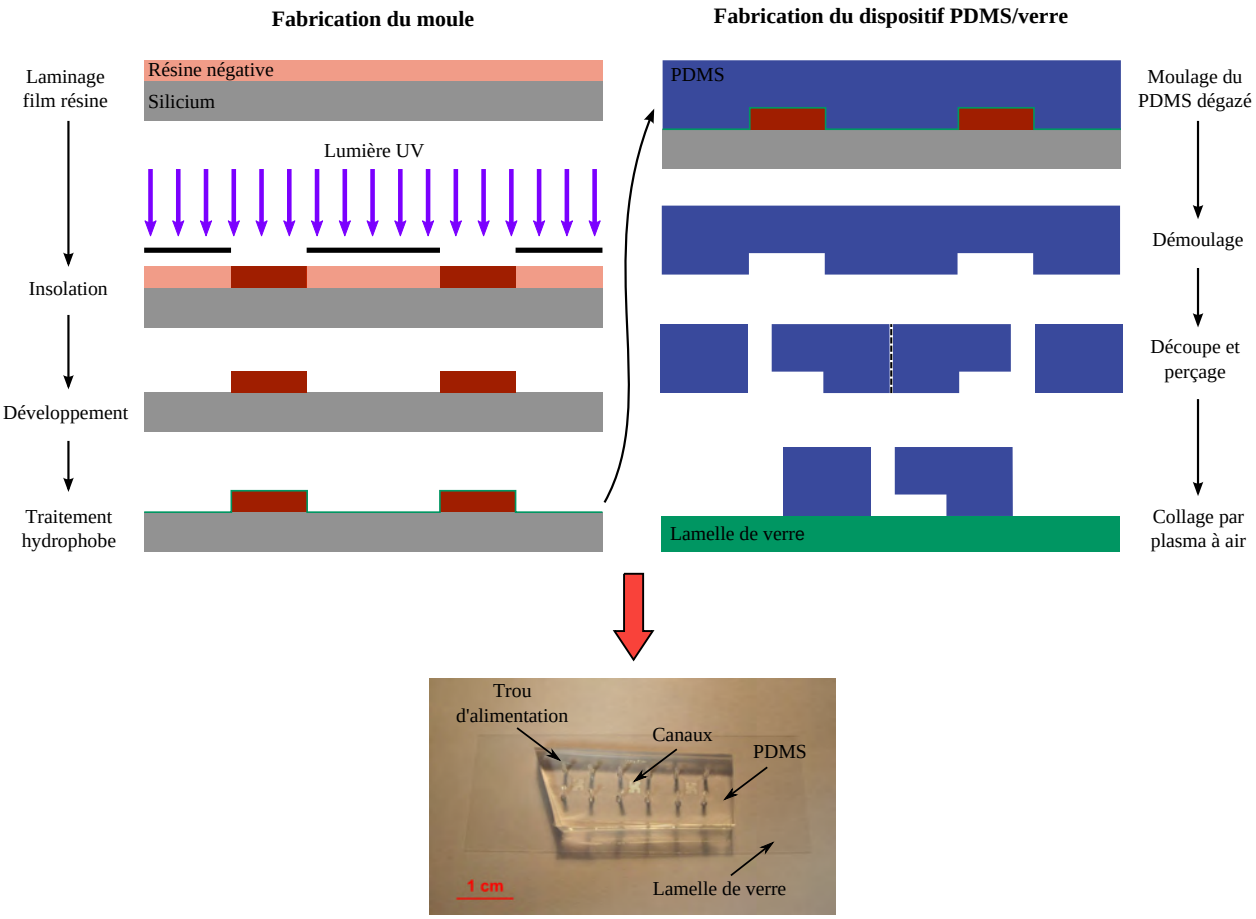


FIGURE 2.5 – Schéma du procédé de fabrication d'une puce microfluidique PDMS-verre composée de trois dispositifs "types" tels que celui présenté figure 2.2.

Nous avons donc vu l'ensemble du protocole de fabrication d'un moule microfluidique. Dans le paragraphe suivant, nous décrivons la mise en forme du PDMS . Ce protocole ne requiert pas de travailler en salle blanche mais simplement dans une zone propre.

2.2.2 Mise en forme des dispositifs PDMS

Le PDMS Sylgard 184 est préparé en le mélangeant avec son agent réticulant dans une proportion massique de un pour dix (un de réticulant pour dix de polymère). Il est ensuite dégazé sous une cloche à

vide pendant 45 min. Cette étape évite d'avoir des bulles dans le mélange et assure une bonne qualité optique du dispositif final. Une fois dégazé, le PDMS est coulé sur le moule, réticulé à 80˚C pendant 2 h, puis démoulé. Le négatif du moule est alors obtenu, c'est-à-dire que les murs en résine deviennent des canaux dans le PDMS. À ce stade de la fabrication, les canaux restent ouverts sur un côté. Le wafer de PDMS est ensuite découpé au scalpel en plusieurs dispositifs, puis les trous sont percés avec un poinçon de biopsie de 1 mm de diamètre.

La dernière phase du procédé consiste à fermer les canaux par le collage plasma d'une lamelle de verre. Le PDMS et la lamelle de verre sont exposés à un plasma à air doux durant 1 min 30 s pour créer des sites silanol Si-OH en surface (plasma Diener Pico, 200W). Lors de la mise en contact du verre et du PDMS, des liaisons covalentes Si-O-Si se créent entre les deux surfaces.

Il est important de noter que les propriétés mécaniques du PDMS dépendent des proportions de polymère et de réticulant, ainsi que de la température de réticulation. En effet, [Johnston *et al.*, 2014] ont rapporté que le module de Young du PDMS préparé dans une proportion de un pour dix augmentait de 1,3 à 2,97 MPa pour un recuit effectué à 25˚C ou 200˚C (le temps de recuit est adapté suivant sa température pour atteindre des propriétés mécaniques qui ne changent pas). Au contraire, pour un recuit standard, [Wang, 2011] a trouvé que le module de Young diminuait de 3,5 à 0,8 MPa pour des proportions de mélange allant de un pour cinq à un pour trente. En outre, il a aussi été montré que les propriétés de mouillage du PDMS évoluaient avec le temps et les températures de recuit après plasma. En effet, d'aprés [Eddington *et al.*, 2006], l'angle de contact eau-PDMS augmente de 0˚à environ 93˚en une journée dans les conditions standards de recuit, alors qu'il ne remonte pas à plus de 68˚après quatorze jours s'il est soumis à un recuit à 100˚C pendant sept jours.

Dans cette section, nous avons présenté l'ensemble du procédé de fabrication des dispositifs PDMS-verre. Ces dispositifs microfluidiques seront utilisés pour l'étude de la cristallisation à l'échelle d'un pore micrométrique (chapitre 4). Dans la section suivante, nous allons décrire le protocole de fabrication des dispositifs silicium-verre utilisés pour l'étude des écoulements liquide-gaz en systèmes modèles nanofluidiques.

2.3 Fabrication des dispositifs nanofluidiques silicium-verre à profondeur constante

L'utilisation de la technologie silicium-verre a fait ses preuves en nanofluidique avec la fabrication de canaux dont la profondeur peut descendre jusqu'à deux nanomètres [Duan et Majumdar, 2010]. Tout comme la fabrication du moule pour les dispositifs PDMS-verre (paragraphe 2.2.1), la gravure de canaux dans le silicium repose sur des techniques de lithographie. En effet, une résine est structurée sur un wafer de silicium pour servir de masquage lors de la gravure. La lithographie électronique (*E-beam*) aurait pu être utilisée afin d'atteindre des résolutions de quelques nanométres dans toutes les directions. Dans notre cas, la photolithographie, plus rapide à mettre en œuvre, est tout à fait adaptée à la réalisation de canaux à profondeur nanométrique et largeur micrométrique (comme évoqué précédemment, la largeur micrométrique permet une observation en microscopie optique). Le protocole de fabrication utilisé pour obtenir les dispositifs nanofluidiques silicium-verre est présenté dans les paragraphes suivants et synthétisé sur la figure 2.7.

2.3.1 Gravure des canaux

La fabrication des canaux commence donc par une étape de photolithographie. Contrairement à la fabrication des moules pour le PDMS, la résine utilisée est de type positive (ECI AZ 3012), c'est-à-dire que

des ouvertures sont créées dans la résine exposée aux UV. Tout d'abord, le wafer de silicium est nettoyé par un plasma O_2 de 800 W pendant 5 min, avec une pression dans la chambre de 1.5 mbar. Il est ensuite déshydraté à 150˚C pendant 15 min. Puis, un promoteur d'adhérence est déposé en phase gazeuse pour s'assurer de l'adhésion de la résine lors de l'enduction (HMDS, hexaméthyldisilazane). Cette dernière se fait par centrifugation à 3600 rpm pendant 30 s (*revolutions per minute* ou tours par minute). À cette vitesse de rotation, l'épaisseur de résine déposée est de 1,1 µm. Ensuite, le wafer est recuit à 90˚C pendant 60 s pour évaporer les solvants. La résine est alors insolée à travers un masque (voir figure 2.6) avec une lampe UV 405 nm et une dose d'exposition de 200 mJ/cm^2. Cette insolation active les photo-initiateurs qui favorisent la dissolution de la résine dans son développeur. Suit une étape de recuit à 110˚C pendant 60 s, et le développement dans un bain de MFCD26 pendant 25 s. Le rinçage se fait à l'eau dé-ionisée. Enfin, un recuit est effectué à 115˚C pendant 60 s pour finir de renforcer les structures. À ce stade, le wafer est prêt à être gravé : les zones à graver sont ouvertes tandis que le reste du wafer est couvert par la résine.

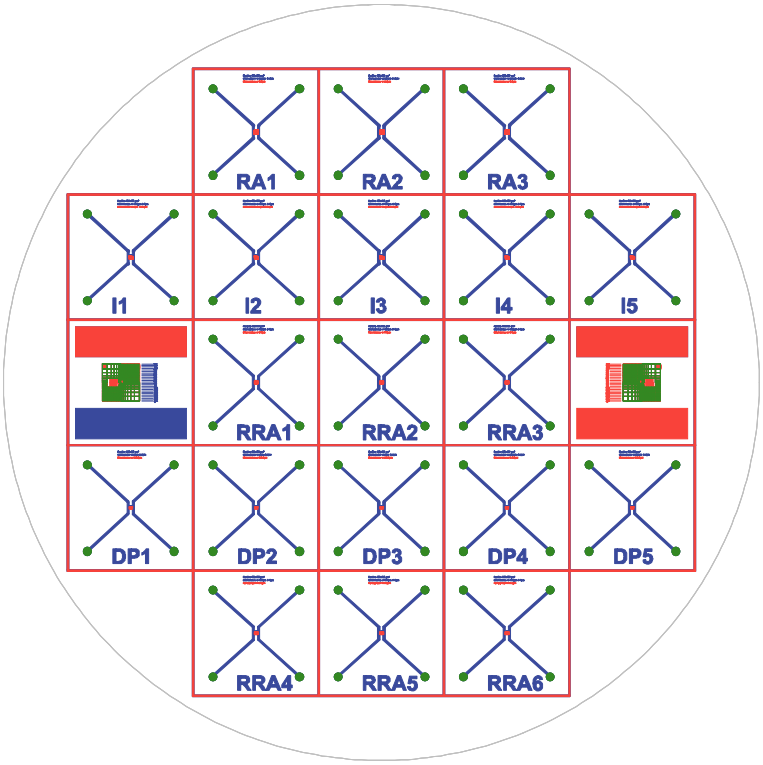


FIGURE 2.6 – Superposition du négatif des 3 masques utilisés pour la fabrication des puces silicium-verre (les traits de couleurs représentent les zones transparentes du masque). Chaque couleur correspond à un masque et à une profondeur de gravure différente : rouge,nanocanaux, bleu,microcanaux et vert,trous. Les grandes lignes droites correspondent aux lignes de découpes. Les puces situées aux extrémités gauches et droites de la ligne du milieu du wafer correspondent à des mires qui permettent l'alignement de chacun des niveaux les uns sur les autres.

En terme de gravure, nous pouvons distinguer les méthodes humides (gravure chimique en solution) des méthodes sèches (par plasma) [Tabeling, 2003]. Nous retenons une méthode de gravure plasma, sèche et anisotrope, basée sur l'attaque du silicium par des espèces ioniques réactives (RIE, *reactive ion etching*). Un procédé de gravure adapté à la fabrication de nanocanaux avait été développé au laboratoire avant le début de la thèse (procédé nanograv). Il se distingue principalement par une faible vitesse de gravure (20 nm/min) et une faible rugosité de la surface du fond de gravure (environ 1 nm, voir paragraphe 2.3.3). Après gravure, la résine de masquage est enlevée dans des bains successifs d'acétone, éthanol puis eau. Un plasma O_2 permet d'achever le nettoyage en enlevant toutes traces de composés organiques.

Il est important de remarquer qu'une seule profondeur est obtenue après l'ensemble de ces étapes. Elles sont donc à répéter intégralement pour chaque profondeur souhaitée (fabrication d'un masque, photolithographie, gravure et nettoyage). Dans notre étude, nous avons limité l'utilisation de cette technique à la fabrication de dispositifs dont les nanocanaux ont tous la même profondeur. C'est-à-dire que ces étapes sont répétées deux fois afin d'obtenir les nanocanaux et les microcanaux d'alimentation. Section 2.4, nous introduirons une nouvelle méthode de nanofabrication que nous avons développée pour obtenir des nanocanaux à profondeurs variables en une seule étape.

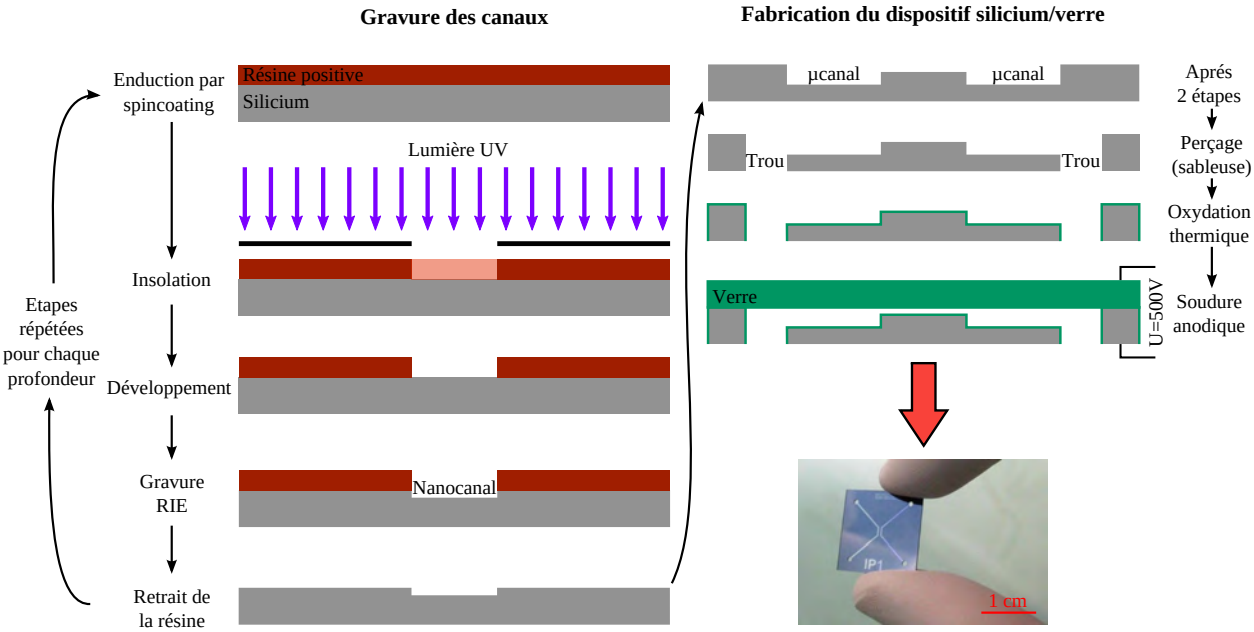


FIGURE 2.7 – Schéma du procédé de fabrication d'une puce nanofluidique silicium-verre.

2.3.2 Fabrication des dispositifs silicium-verre

Perçage des trous d'alimentation

Une fois que les micro et nanocanaux sont obtenus, les trous d'alimentation sont percés à la microsableuse (voir figure 2.8). Préalablement, un film de résine est laminé sur la face gravée du wafer afin de protéger les dispositifs. Il est ensuite enlevé dans une solution d'acétone, elle-même plongée dans un bain à ultrason. À cette étape, les différents niveaux de canaux sont gravés dans le silicium et restent ouverts sur un côté. Les trous d'alimentation sont effectués. Il ne reste donc plus qu'à capoter le wafer avec un matériau transparent afin de pouvoir observer les écoulements au microscope optique. Nous utilisons une technique de "collage" appelée soudure anodique.

Soudure anodique

L'étape de fermeture des canaux est critique en nanofabrication et doit respecter de nombreuses contraintes. Tout d'abord, il faut bien évidemment que le scellement ne modifie pas les profondeurs des nanocanaux. L'usage de produits de type colle, intercalés entre les deux wafers est donc proscrit. Au contraire, il ne faut pas que les nanocanaux se retrouvent obstrués après cette étape. Les techniques de collage thermique à très haute température sont donc également à éviter car le verre pourrait se déformer jusqu'à atteindre la surface du silicium. Enfin, nous verrons chapitre 3 que les expériences de drainage nécessitent de travailler à haute pression (supérieure à 20 bar). Le scellement doit donc être de suffisamment bonne qualité pour résister à ces pressions.



FIGURE 2.8 – Perçage des trous d'alimentation à la microsableuse (Photographie prise par J. Bekhit, stagiaire M2R au LAAS).

Au vu de ces contraintes, la technique de soudure anodique apparaît comme la plus adaptée. Elle est largement décrite dans l'ouvrage de Dziuban [Dziuban, 2006]. Elle se retrouve indifféremment sous les termes anglais de *anodic bonding, electrostatic bonding* ou *electrostatic welding*. Nous ne donnerons ici qu'une brève description de son fonctionnement et nous nous focaliserons plutôt sur le risque de l'affaissement des parois dans les canaux, spécifique aux profondeurs nanométriques (il s'agit de la déformation des parois opposées des canaux jusqu'à leur collage). Néanmoins, une présentation des différentes méthodes de collage utilisées en micro et nanofabrication et la description du procédé de soudure anodique sont faites en annexe A.

Dans notre cas, la soudure anodique consiste à coller les wafers de silicium et de verre à haute température (inférieure à la température de ramollissement du verre) et forte tension. Les paramètres standards utilisés au LAAS sont T_s=370˚C et U_s=600 V. Ces conditions permettent de changer les groupes silanols Si – OH présents en surface en des liaisons siloxanes Si – O – Si entre les deux wafers. Après soudure, la force de cohésion entre le verre et le silicium devient plus forte que celle à l'intérieur du silicium [Dziuban, 2006].

Le collage est aussi favorisé par le maintien en contact des deux surfaces par une forte pression électrostatique. Cette force attractive est favorable pour le collage mais elle est préjudiciable en terme d'affaissement des canaux [Shih, 2004, Mao et Han, 2005, Duan et Majumdar, 2010]. C'est-à-dire qu'elle provoque la déformation du wafer de verre dans les canaux gravés. Son intensité se calcule en faisant l'analogie entre l'assemblage des deux wafers et un condensateur plan : le verre est la cathode, et le silicium l'anode. Cette situation est illustrée sur la figure 2.9.

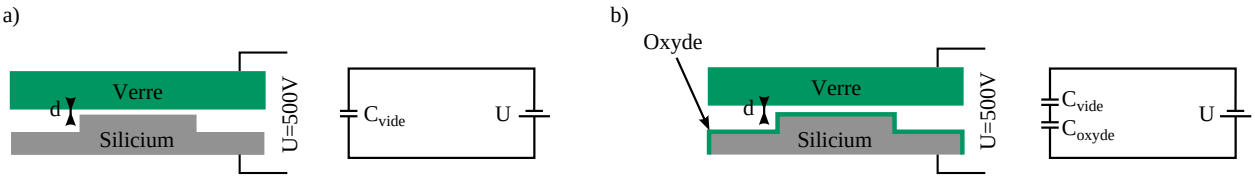


FIGURE 2.9 – Schéma représentant l'analogie entre l'assemblage des deux wafers et un condensateur plan. Cette analogie permet de calculer la pression électrostatique qui déforme les wafers lors de la soudure anodique.

La force électrostatique qui attire les deux surfaces s'exprime comme :

$$F_{elec} = -\frac{1}{2} U_s^2 \frac{C_{elec}}{d} , \tag{2.1}$$

où,

$$C_{elec} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d} S_c \ . \tag{2.2}$$

U_s est la différence de potentiel appliquée pour la soudure entre les deux wafers, C_{elec} la capacité d'un condensateur plan qui s'exprime en fonction de ϵ_0 et ϵ_r la permittivité du vide et la permittivité relative de l'air. S_c est la surface du condensateur, et d la distance entre les deux wafers (soit la profondeur des canaux). En prenant en compte le fait que la soudure est réalisée sous vide, la pression électrostatique s'exprime comme :

$$p_{elec,0} = \frac{1}{2} \epsilon_0 \frac{U_s^2}{d^2} \ . \tag{2.3}$$

Une méthode pour faire diminuer cette pression consiste à ajouter une couche de diélectrique à la surface du silicium, par exemple en y faisant croître un oxyde de silicium. L'ensemble silicium-oxyde-verre peut alors être vu comme deux condensateurs plans en série (verre-oxyde et oxyde-silicium). La pression électrostatique diminue et sa nouvelle expression est donnée par :

$$p_{elec,ox} = p_{elec,0} \frac{\frac{d}{\epsilon_0}}{\frac{d}{\epsilon_0} + \frac{e_{ox}}{\epsilon_0 \epsilon_{ox}}} \tag{2.4}$$

où e_{ox} et ϵ_{ox} sont l'épaisseur de la couche d'oxyde et sa permittivité.

Ainsi, [Shih, 2004, Mao et Han, 2005, Duan et Majumdar, 2010] ont montré théoriquement et expérimentalement que la largeur maximale que peut atteindre un canal w_{max} avant qu'il ne s'affaisse, évolue en fonction de d^3 si aucune précaution n'est prise :

$$w_{max} = \frac{E_{eff} d^3}{\epsilon_0 U_s^2} \ . \tag{2.5}$$

Cette largeur évolue linéairement en présence d'une couche d'oxyde :

$$w_{max,ox} = \frac{E_{eff} e_{ox}^2 d}{\epsilon_0 U_s^2 \epsilon_{ox}^2} \ . \tag{2.6}$$

Dans ces dernières expressions, E_{eff} est le module de Young efficace "moyen", prenant en compte les caractéristiques des deux matériaux. Par exemple, si U=600 V, d=100 nm, et e_{ox}= 200 nm, la largeur maximale théorique avant affaissement est w_{max} = 15 µm sans oxyde, et $w_{max,ox}$ = 34 µm avec oxyde. Si U=600 V, d=20 nm, et e_{ox}= 200 nm, la largeur maximale théorique avant affaissement est de w_{max} = 0,12 µm sans oxyde et $w_{max,ox}$ = 1,5 µm avec oxyde. À travers ces exemples, nous pouvons voir que la présence d'oxyde est primordiale pour fabriquer des nanocanaux de plus faible profondeur.

Découpe

La dernière étape de fabrication consiste à découper le wafer pour séparer les puces. Cette étape est réalisée à la scie diamantée en suivant les lignes de découpe tracées sur le wafer (voir image 2.6).

Pendant les différentes phases de micro et nanofabrication que nous avons décrites, le résultat obtenu après chaque étape n'est pas visible à l'œil nu. Il est donc important de caractériser les dispositifs tout au long du procédé de fabrication.

2.3.3 Caractérisation des dispositifs nanofluidiques

L'objectif principal de l'étude des écoulements liquide-gaz menée dans cette thèse est d'identifier les spécificités liées à la taille nanométrique. Les caractéristiques géométriques de nos dispositifs doivent donc être parfaitement déterminées.

Mesure de la profondeur de gravure

La profondeur des canaux est le premier paramètre géométrique à contrôler. Effectivement, le paramètre profondeur rentre dans de nombreuses lois : loi de Laplace, loi de Washburn, loi de Kelvin par exemple (voir paragraphe 3.1.1 du chapitre 3). Une étude comparative des techniques de mesures disponibles au laboratoire a été réalisée sur trois wafers de profondeurs différentes. Son but est de déterminer quel est celle qui fournit le meilleur compromis entre le temps dépensé, la précision de la mesure, et la taille de la surface sondée. Le résultat des mesures est présenté tableau 2.1.

	wafer 1	wafer 2	wafer 3
Profilomètre mécanique	54,4 ± 2,9	149 ± 2,5	21,2 ± 2,1
Profilomètre optique	53,2 ± 0,9	153 ± 3,2	23,38 ± 0,5
AFM	53,5 ± 0	149 ± 1,4	24,9 ± 0,9
Ecart type	0,62	0,9	1,85

TABLE 2.1 – Comparaison des techniques de mesure des profondeurs nanométriques. Les valeurs sont exprimées en nanomètre.

Chaque valeur donnée dans ce tableau correspond à la moyenne obtenue sur au moins trois mesures. Nous remarquons que l'écart type entre les différentes méthodes est relativement faible et de l'ordre de la rugosité du matériau (environ 1 nm, voir paragraphe suivant). Les mesures effectuées à l'AFM (microscope à force atomique) sont celles qui présentent la plus petite dispersion. En contre partie, cette méthode demande beaucoup de temps et ne permet de sonder qu'une petite zone (environ 10 min pour 10×10 μm^2). La mesure au profilomètre mécanique est la moins précise. Enfin, le profilomètre optique est un bon compromis car il permet de mesurer une grande zone rapidement et de manière précise (environ 1 min pour 10×10 μm^2).

Mesure de la rugosité par AFM

Le second facteur géométrique à mesurer est la rugosité des surfaces. Elle est impliquée vis à vis du piégeage de la ligne triple (ligne de contact liquide-gaz-solide à l'interface) ou du piégeage de bulles de gaz dans les cavités provoquées par les creux de la rugosité. Les résultats des mesures effectuées à l'AFM sont présentés sur la figure 2.10. La valeur moyenne de la rugosité sur les wafers de verre et de silicium est d'environ 1 nm (mesurée sur 1 μm^2). Néanmoins, il apparaît que la rugosité du verre est un peu plus importante que pour celle du silicium gravé.

Caractérisation de la forme des flancs

La forme du canal vu en coupe est le dernier paramètre géométrique qui peut influencer les écoulements. En effet, l'observation de la section permet de déterminer si le canal s'est affaissé au moment de la soudure anodique (voir section 2). Également, la forme des flancs des canaux favorise ou non le développement de films précurseurs dans les coins, en avance sur l'interface liquide-gaz, et de plus ou moins grande taille [Ransohoff et Radke, 1988]. En effet, les travaux de thèse présentés dans [Keita, 2014] ont montré qu'une variation de hauteur pour des canaux à faible rapport d'aspect entraînait la formation de films très épais. La caractérisation de nos dispositifs est réalisée au microscope électronique à balayage (MEB) en observant la puce verre-silicium par la tranche après clivage (la mesure est destructive). Les images sont présentées sur la figure 2.11.

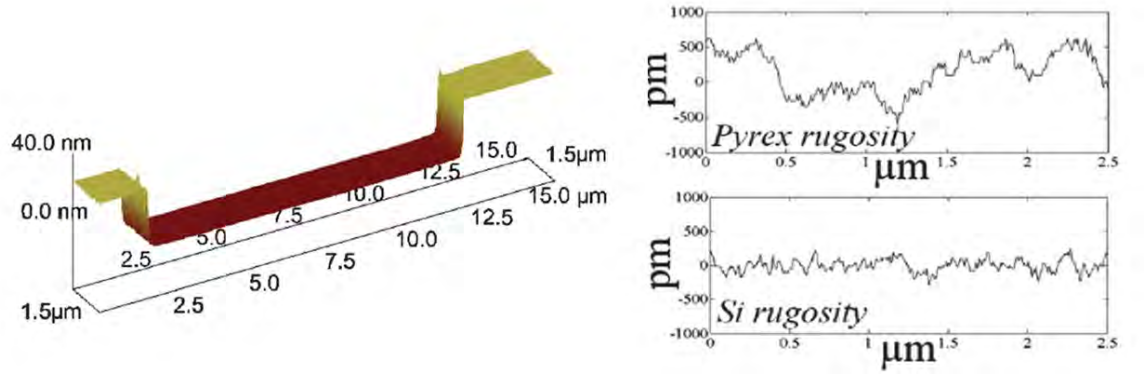


FIGURE 2.10 – Mesures de la rugosité des wafers de silicium et verre à l'AFM.

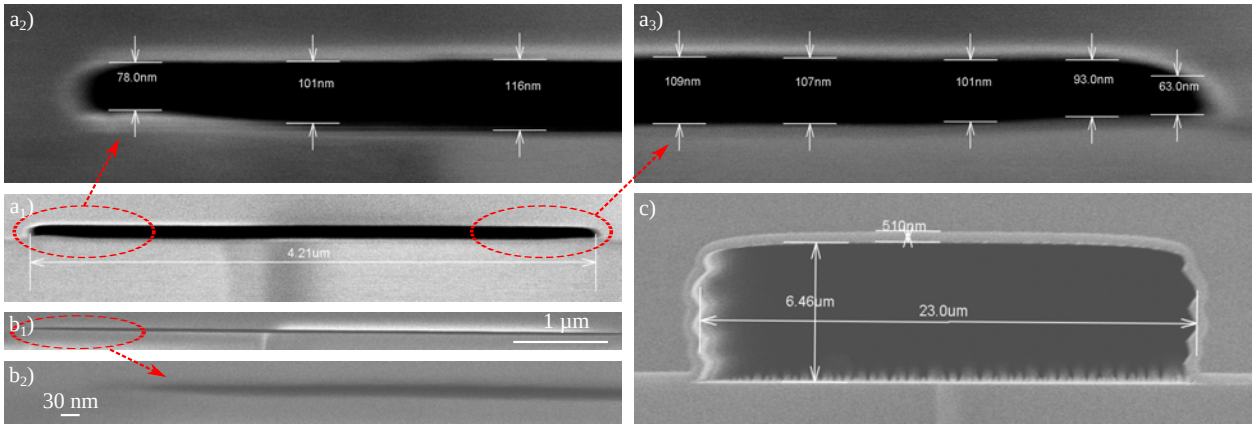


FIGURE 2.11 – Observations MEB de la section des micro et nanocanaux. Sur les images, le verre est la partie sous les canaux, le reste étant en silicium. a) nanocanal de 114 nm de profondeur, b) nanocanal de 27 nm de prondeur et c) microcanal

Tout d'abord, il est clair que les angles des nanocanaux, côté silicium (partie haute des images), sont arrondis. Ensuite, l'ouverture des nanocanaux n'est pas constante sur toute la largeur, ce qui peut favoriser l'apparition de films précurseurs épais dans les coins [Keita, 2014]. La variation de section pourrait être attribuée à la pression électrostatique qui aurait déformé le verre. Nous pouvons aussi évoquer une in-homogénéité de la vitesse de gravure près des flancs. Concernant la section du microcanal, nous pouvons voir qu'elle présente des flancs ondulés. Ce profil s'explique par le process de gravure utilisé (process effectué par étapes successives cycliques). Le contour plus clair sur cette image correspond à une couche d'oxyde de silicium.

Le procédé que nous avons présenté dans cette section permet de fabriquer des dispositifs nanofluidiques de manière précise. Néanmoins, il n'est pas adapté à la réalisation de dispositifs à plusieurs profondeurs nanométriques puisqu'il demande de répéter l'ensemble des étapes de fabrication pour chacune des profondeurs souhaitées. En tout état de cause, cette technique ne permet pas de réaliser des canaux à profondeurs variables (une pente par exemple). Il est alors légitime de se demander si des nanosystèmes modèles ne comportant qu'une seule profondeur nanométrique constante et des largeurs micrométriques variables sont représentatifs des milieux poreux réels (par exemple, la variation relative de la pression capillaire est très faible dans ces dispositifs car cette pression est contrôlée par la plus petite dimension du canal, voir paragraphe 3.1.1 du chapitre 3). L'idéal serait alors d'avoir une technique qui permette de fabriquer des dispositifs à profondeurs variables en une seule étape. Le développement d'un tel procédé est l'objet de la section suivante.

2.4 Développement d'un protocole de nanofabrication de dispositifs à profondeurs variables

Dans cette section, nous présentons le développement d'un nouveau protocole de nanofabrication qui permet d'obtenir des nanocanaux à profondeurs variables en une seule étape. Ce travail a fait l'objet d'un article qui a été soumis à *Lab on a Chip*. Cet article comporte deux parties : l'une sur le procédé de fabrication, et l'autre sur des expériences d'écoulements dans des canaux droits à profondeurs variables (imbibition). Nous rapportons ce travail tel qu'il a été soumis au journal (en Anglais) en ne conservant ici que la partie discutant du procédé de fabrication. La partie qui concerne l'imbibition sera présentée dans le chapitre consacré à l'étude des écoulements liquide-gaz (chapitre 3).

En résumé, le procédé de fabrication est basé sur une photolithographie laser à niveaux de gris pour structurer une résine photosensible en 2,5 dimensions en une seule étape (2,5 dimensions veut dire que seule la surface est structurée dans les trois dimensions. il n'y a pas de vide sous la résine). Ensuite, les motifs sont transférés dans le silicium par gravure RIE. Nous proposons également une méthode basée sur les interférences de la lumière blanche pour vérifier rapidement l'épaisseur de résine restante sur le wafer après la lithographie. En combinant des largeurs micrométriques et des profondeurs nanométriques, cette méthode s'adapte parfaitement aux besoins des techniques nanofluidiques qui utilisent la microscopie optique. Au final, cette méthode de fabrication tire bénéfice de la flexibilité de l'écriture directe tout en évitant les temps d'écriture très long des techniques de nanofabrication qui utilisent des faisceaux hautement focalisés (ex : lithographie électronique). Nous démontrons que ce procédé est compatible avec l'ensemble des étapes de fabrication d'une puce nanofluidique. Des structures complexes telles que des pentes, des marches ou des réseaux de pores imitant des milieux nanoporeux sont fabriqués pour des profondeurs comprises entre 20 et 500 nm.

2.5D Nanofluidics: Grayscale Laser Direct Writing and Imbibition of Non-Uniform Depth Nanochannels

A.Naillon[1,2], H.Massadi[2],R.Courson[3], L.Seveno[2], P.F.Calmon[2], M.Prat[1] and P.Joseph[2,*].

[1] INPT, UPS, IMFT (Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse), Université de Toulouse, Allée Camille Soula, F-31400 Toulouse, France

[1] CNRS, IMFT, F-31400 Toulouse, France

[2] LAAS-CNRS, Université de Toulouse, CNRS, Toulouse, France

[3] Kloe SA, 1068 Rue de la Vieille Poste, F-34000 Montpellier, France

2.4.1 Introduction

Standard micro and nanofabrication techniques naturally lead to planar structures made of a succession of flat sheets. Indeed, most steps of common processes are based on the deposition of thin layers (photoresist or structural materials like metals) followed by their patterning and/or etching [Madou, 2011]. However, devices including relief in their structures lead to new functionalities in many application fields by opening the path to topologies not accessible in two dimensions (2D). For micro-optics or optoelectronics, three dimension (3D) permits building lenses or photonic crystals [Rogers *et al.*, 2004, Totsu *et al.*, 2006, Zhong *et al.*, 2014]; for MEMS, it is a direct way to make AFM cantilevers or more complex resonant sensors [Rammohan *et al.*, 2011]. This study will be focused on nanofluidics which bears great potential in fundamental researches and application fields as diverse as DNA analysis, desalination, energy conversion, and study of fluid flow in nanopores or nanoporous media [Bocquet et Charlaix, 2010, Bocquet et Tabeling, 2014, Segerink et Eijkel, 2014, Vincent *et al.*, 2016]. The recent progresses in nanofabrication have enabled to fabricate nanochannels with at least one dimension down to few nanometers [Duan *et al.*, 2013]. 3D will bring the opportunity to better mimic complex geological [Datta *et al.*, 2014] or biological microenvironments [Ho *et al.*, 2015]. For example, entropic manipulation of DNA initially developed with channels including steps [Han et Craighead, 2002] can be more precisely engineered with non-uniform depth [Stavis *et al.*, 2012]. Nanoparticles can be sorted as well as characterized by the same approach [Stavis *et al.*, 2010]. 3D nanofluidics is also an elegant way to include constrictions, which can be the base of asymmetric pores capable of rectifying current and building nanofluidic diodes [Vlassiouk et Siwy, 2007], or sorting and concentrating biomolecules [Ranchon *et al.*, 2016]. Thus, it is important to make effort in the development of new 3D fabrication methods adapted to the needs of nanofluidics.

In the perspective of bringing fabrication into the 3D world, 3D printing is undergoing overwhelming growth boosted by its potential to build everyday life objects. Its applicability to the nanoscale is however still limited. Indeed, most processes have low resolution, not better than about 20 µm [Yazdi *et al.*, 2016].

As in 2D, the 3D methods targeting nanofabrication can be classified in two different classes: the first one is based on photolithography, with a polymer exposure through a mask. The second one gathers all the techniques which can be designated by direct writing techniques.

The most classical, photolithography-based approach consists in the use of a physical mask whose transparency is not uniform (gray tone mask). The variation of optical density can be produced by an array of small diffractive elements [Stavis *et al.*, 2009] or a continuous transparency variation [Wu *et al.*, 2002]. It has the advantage to be compatible with simple lithography. However, it suffers from mask cost and fabrication time and fabrication of one mask per design. Furthermore, its use was only implemented for large structures. For example Stavis et al. have fabricated channels by graytone mask with depth in the few hundreds of nanometers range [Stavis *et al.*, 2009] but with a demonstrated lateral resolution of the order of 100 µm.

Direct writing methods consist in scanning the substrate with a beam (software masking). The absence of

physical mask makes this approach rapidly reconfigurable and thus good for prototyping. A first group of direct writing methods allow fabricating real 3D nanostructures. They are based on the point by point writing of the 3D structure by a very narrow focalization beam; the volume of each written voxel being in the sub-μm^3 range. For example, femtosecond laser direct writing is often used in manufacturing due to its ability to reach high energy density with limited heating [Sugioka et Cheng, 2014]. Ke et al. have shown that it permits fabricating directly submicrometric channels via optical breakdown [Ke *et al.*, 2005]. Liao et al. have improved the approach to fabricate 50 nm nanochannels buried in glass, taking advantage of the combination of the laser intensity threshold for glass ablation and the Gaussian beam shape [Liao *et al.*, 2013]. Zhang et al have developed this technique to design nanotunnels directly in metal interlayers [Zhang *et al.*, 2013]. Femtosecond lasers are also involved in two-photon polymerization [Sugioka et Cheng, 2014] which has impressive features like patterning objects with lateral details in the 10-100 nm range [Li *et al.*, 2009, Selimis *et al.*, 2015]. Another direct writing technique is based on the use of electron-beam (e-beam) or ions. The same type of buried nanochannels as those presented in [Liao *et al.*, 2013] have been achieved by Azimi et al. combining ion beam irradiation, electrochemical anodization and high temperature oxidation [Azimi *et al.*, 2014].

The second group of direct writing methods is based on grayscale lithography (GL). It is a compromise between fully 3D and 2D fabrication. Its general principle is to modulate spatially the exposure dose applied to the resist (Figure 2.12a). It is often denoted 2.5D as opposed to standard 2D binary processes. The latter defines fully exposed / not exposed zone of the sensitive resist leading to a single depth for each fabrication step. On the contrary, the modulation of the local exposure dose in GL permits constructing non-uniform-depth structures in one-step. Erdmanis et al. and Kim et al. have demonstrated grayscale patterning with electron-beam (e-beam) lithography. Perry et al. have proposed a variant of this technique called e-beam induced etching (EBIE). It combines a binary e-beam lithography followed by a direct e-beam etching to fabricate masters for nanofluidic channels [Perry *et al.*, 2012].

All of the 3D and 2.5D direct writing techniques presented above have the strong advantage of a very high spatial resolution (10-100 nm). However, point-by-point writing of nano-voxel makes these approaches expensive and very time consuming thus hardly adapted to wafer-scale processing. An alternative to direct grayscale writing in 2.5D is to use a Digital-Micro-mirror Device (DMD®) [Totsu *et al.*, 2006, Zhong *et al.*, 2014, Rammohan *et al.*, 2011]. In this technique, a UV light is reflected on an array of mirrors which can simultaneously insolate different pixels on the substrate. However spatial resolution is limited, with a pixel size around 10 µm [Totsu *et al.*, 2006]. Moreover, to the best of our knowledge, it was not implemented to fabricate structures with heights in the nanometer range, neither for nanofluidic applications.

Most of nanofluidic study needs nanochannels with nanometers depth but can take advantage of few micrometers width. This latter dimension allows a high throughput analysis and the use of standard optical microscopy for observation. Nevertheless, it is very interesting to keep the versatility and easy reconfiguration advantage given by direct writing methods. Thus, none of the approaches presented above is fully suited to realize non-uniform-depth nanochannels with micrometer lateral size in a single step. For that purpose, we develop a new process, based on grayscale laser direct writing lithography (GLDWL) which fully meets all of those criteria. This maskless technique is ideal for prototyping of nanofluidic experiments and fits easily in a standard process flow. In context of microoptics, GLDWL was reported 20 years ago in the work of Gale et al. to fabricate micro-optical planar elements in positive photoresist [Gale *et al.*, 1994]. Surprisingly, to the best of our knowledge, it has not been adapted to nanofluidics yet. Here, GLDWL is optimized to integrate nanochannels with depths from 20 nm to 1 µm obtained in a single step in glass and silicon nanofluidic chips.

In addition, in order to demonstrate the relevance of the method for nanofluidics, we characterize the imbibition kinetics of nanochannels with various depth profiles. We obtain quantitative agreement

of the measured filling dynamics with an analytical model we develop. This result, in a configuration that constitutes a first step towards complex topology, shows that our approach provides a toolbox to mimic real nanoporous media present in natural grounds (e.g. the argillite typical pore size is around 20 nm). It opens the way to study generic flows (evaporation, drainage, crystallization) in more realistic nanoporous media (e.g. see connected networks in Figure 5) involved during nuclear wastes repository, CO_2 sequestration or gas shale extraction.
In the following sections, we first describe the materials and methods with the optimized process. Next, we present the nanofluidic structures fabricated in 2.5 dimensions and we propose a quick and accurate tip to visually control the GLDWL step. Finally, we characterize the imbibition of varying-depth nanochannels and we compare its kinetics with a prediction we elaborate from hydrodynamics.

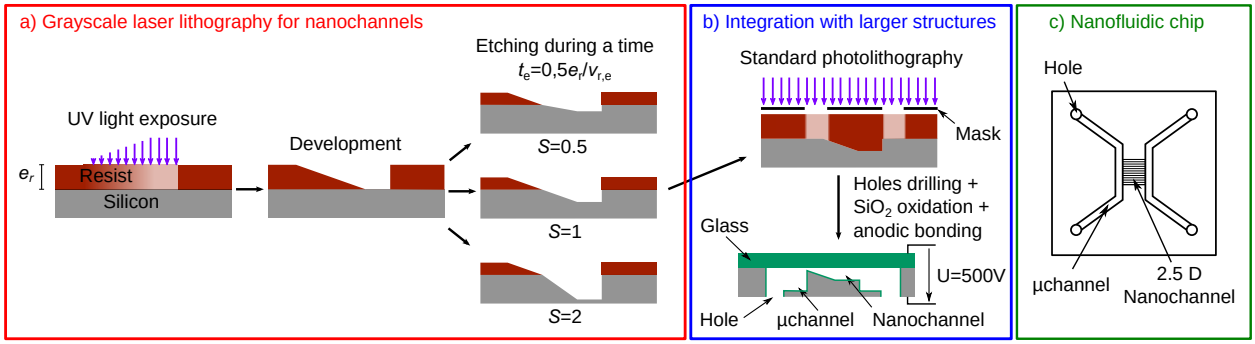


Figure 2.12: Flow chart of the fabrication process. a) Principle of grayscale laser lithography to fabricate varying depth nanochannels in one step. A laser insolates a photoresist point by point with a varying exposure dose. 2.5D structures are obtained after development and transferred into silicon by reactive ion etching (RIE). b) Nanochannels are integrated in the nanofluidic chips with standard fabrication steps: binary photolithography and RIE for microchannels, holes drilling by sandblasting, growth of SiO_2 and encapsulation with a glass wafer by anodic bonding. c) Scheme of the final nanofluidic chip.

2.4.2 Materials and methods

Nanofluidic chips are realized following the process flowchart presented in Figure 2.12. First nanochannels with varying depths are structured in a 1.06 µm layer of positive photoresist AZ ECI 3012 (Microchemicals GmbH), commonly used for binary lithography which needs µm spatial resolution. The photoresist is spin coated on a silicon wafer at 3600 rpm with an acceleration of 5000 rpm/s. The silicon wafer is previously exposed to 800 W O_2 plasma during 5 min to ensure its cleanliness and to favor the photoresist adhesion.
UV light exposure is performed with the laser direct writing (LDW) machine Dilase 750 (Kloé SA). On this machine, the laser remains fixed and the sample is placed on a stage moving at a velocity v. A 405 nm laser beam is collimated and focused by a 10x Olympus UPlanFL N objective with a numerical aperture of 0.3. Three focused spot size diameters D can be used: 0.5, 2 and 20 µm, on three different optics lines. Moreover, the laser power, P, is modulated by a factor, m, from 10% to 100% of the initial laser power ($P = mP_0$ with $P_0 = 100$ mW). Filters with a transmittance T can be added on the light path to attenuate the initial laser power. Thus, the local exposure dose E, defined as the amount of light energy received by the photoresist per surface unit, is controlled by these five local parameters and linked by the relation: $E \sim \frac{mTP_0}{\pi D^2}\frac{D}{v}$. This qualitative relation depicts that the exposure dose corresponds to the time during which a point is exposed to a given laser power density. The relation is only semi-quantitative because it does not take into account the Gaussian shape of the beam. For our study, we use the spot diameter $D = 2$ µm because it is the best compromise to achieve the desired lateral resolution while limiting the writing time. Structures with lateral dimensions larger than spot diameter are designed with successive adjacent

beam passages. After optimization, interline distance is set to 1 µm. It is the maximal distance (thus the minimum writing time) that still ensures a homogeneous exposure on the surface (see Figure 2.18, SI).
Then, exposed resist is developed in MF CD 26 developer. In case of binary lithography, resists as AZ ECI 3012 are optimized to have a binary comportment, with a high contrast. This means that under a threshold of exposure dose, the resist development rate tends to zero and is constant and high above it. On the contrary, to perform GL, it is interesting to use a photoresist with low contrast and low selectivity. The ideal case for GL is to have a linear relationship between the exposure dose and the resist development rate 30. To this end, the soft bake process of the AZ ECI 3012 is optimized with respect to standard conditions (95˚C, 2 min), by setting its temperature to 125˚C during 5 min. This reinforced thermal treatment decomposes a significant part of the photoactive compounds [MicroChemicals GmbH, 2013]. It is shown in Figure 2.13 that this hot and long soft bake reduces a lot the development rate for a given exposure dose after a certain threshold. Moreover, the relation between development rate and exposure dose becomes almost linear. This provides a good control of the removed resist thickness. In addition, for the optimized process, development rate becomes independent of development time, contributing to reproducibility and robustness of the process (see 2.16, SI).

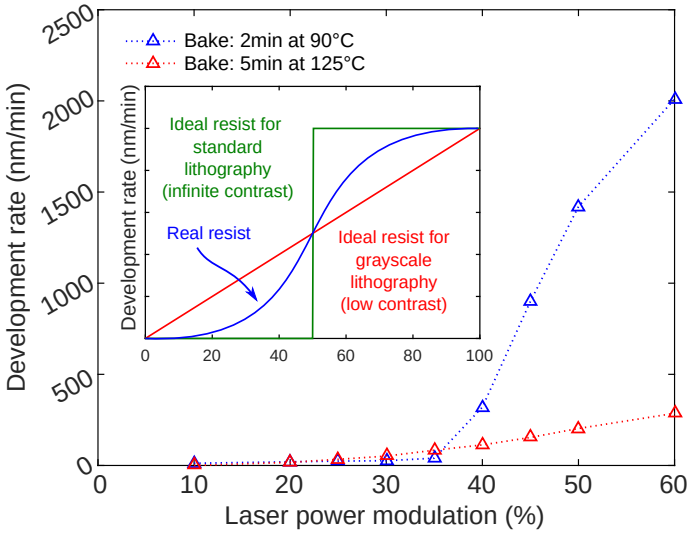


Figure 2.13: Optimization of the soft bake step to obtain a linear relation between the development rate and the exposure dose with a low development rate. A hot and long soft bake (red triangles) reduces resist contrast and reduces the development rate of the insolated photoresist. Resist is insolated with a laser at 405 nm with a maximal power of 100 mW cut by a filter with T=3%. Laser beam waist diameter is 2 µm and the laser moves at 5 mm/s. In the inset, ideal comportment of grayscale or standard photoresist.

After exposure and development, 2.5D structures are patterned in the resist. Then, they are transferred into silicon by reactive ion etching (RIE). The remaining resist acts as a retardant to start the silicon etching. The two key parameters of this step is the silicon etching rate, $v_{Si,e}$ and the resist etching rate, $v_{r,e}$. Their ratio is defined by the etching selectivity: $S = v_{Si,e}/v_{r,e}$. Knowing these etching rates, the remaining resist thickness, e_r, and the etching time, t_e, the etched silicon depth can be written as: $d_{Si} = v_{Si,e}t_e - Se_r$. As illustrated in Figure 2.12a, a value of S lower than one reduces the resist thickness variation transferred in silicon whereas a value higher than 1 increases it. Usually in binary lithography, RIE is designed to have the highest S as possible. It permits etching a high depth of silicon with a thin layer of resist to achieve a good lateral resolution. Here, it is interesting to have selectivity around 1. In this way, the resist structures are identically reported in silicon. The process is optimized for an Alcatel AMS4200 machine and a selectivity of 0.93 is obtained (see in SI).
Then, the integration of non-uniform depth nanochannels in the nanofluidic chips is done with standard

methods (Figure 2.12b). Microchannels of 300 × 5 μm^2 cross section are etched by RIE after binary photolithography in order to supply fluid to the nanochannels. Then access holes are sand blasted in silicon. The chip is capped with a glass wafer by anodic bonding. Before the bonding, a 50 nm thick layer of silicon oxide is thermally grown homogeneously on the silicon surface. It provides a symmetrical wetting condition in channels increasing the hydrophilicity of silicon. It also prevents nanochannel's collapse, by reducing the electrostatic forces during the bonding [Shih, 2004, Duan et Majumdar, 2010].

2.4.3 Fabrication of nanostructures with non-uniform depths

In this section, we report different structures designed in one single step on the same wafer. The only control parameter is the laser power modulation to modulate the exposure dose. Writing velocity is fixed to 0.4 mm/s, optical filters are chosen to set the total transmittance to T=0.3%, and development time is 30 s.

Before designing complex 2.5D structures, straight channels with constant but different depths for each channel are fabricated to demonstrate the mastery of the process. They are 25 μm long and around 6 μm wide. They are written with five adjacent beam passages spaced by 1 μm. Figure 2.14 shows that laser power modulation (m) linearly controls the remaining resist thickness before etching (in blue), as well as the etched depth for fixed etching conditions (in red). An image of the structure obtained before etching, for m=26% is shown in Figure 2.14. Nanochannels with constant, chosen depths in the range 0-600 nm are thus obtained. Our method greatly simplifies the fabrication of multilevel devices. It avoids using as many masks (and lithography+etching steps) as different depths, as is required in binary lithography. A drawback of our technique is that the Gaussian intensity profile of the beam is transferred to the resist, creating non-sharp lateral frontiers. This effect is important only on a distance of the order of the beam diameter. Nanochannels with lateral dimensions no larger than a few D have a cross-section shape closer to a parabola than to a rectangle: on the 6 μm wide nanochannel shown in Figure 2.14, only the 2 μm in the middle of the channel is flat. Larger structures are much less affected: 20x30 μm^2 rectangles on the top of the Figure 2.14 have a flat and homogeneous surface. They also show that the remaining resist thickness can be quickly checked with optical observation. Indeed, each color corresponds to a different remaining thickness, resulting from white light interference. It can be used to create an experimental color scale which is called Newton color scale. The resolution of this measurement is better than 40 nm, and it was used for decades in different contexts [Lin et Sullivan, 1972]. This is very useful to save a lot of time during the characterization of GLDWL. Contrary to mechanical profilometry and Atomic Force Microscope (AFM) measurements which sound a very small area, it allows to check the thickness of the remaining resist on all the device at first glance. For example, an intentional defect is circled in green on Figure 2.15 to illustrate that defects can be rapidly identified by color inspection.

Three kinds of designed 2.5D nanostructures are presented in Figure 2.15. On the top row, straight channels with 4 steps, a continuous slope and 3 steps are presented. In all cases, the lateral cross section is parabolic and varies between 6 μm× 250 nm to 8.1 μm× 400 nm. Channels are written with adjacent beam passages in the transversal direction, with each passage shifted 1 μm in the other direction. They correspond to the nanochannels used for imbibition experiments in the next section. On the second row, there is an array of 15 × 15 straight nanochannels, 26.7 μm long (the total size of the array is 400 × 400 μm^2) and around 5 μm wide after etching. Each channel of constant depth is written as the structures presented in Figure 2.14. In order to mimic a pore network closer to the reality, the depth of each segment is distributed randomly. In the context of porous media, the straight channels are called throats, and the intersections pores. Pores are designed superimposing the extremities of their adjacent channels. The pore depths are all equal to 580 nm, much higher than the throats depths that range between 16 to 280 nm. This kind of architecture is used for flow computation with pore network modelling at the scale of several pores [Prat, 2002]. Comparison between computation and experiments are classically used at

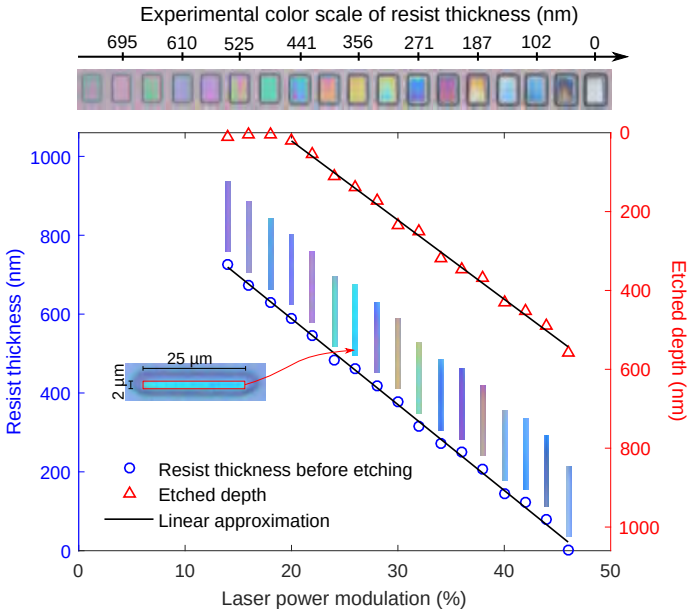


Figure 2.14: On the top: optical image of 20×30 µm^2 rectangles after resist development. Each color is due to the remaining resist thickness, from white light interference. These colors correspond to the Newton color scale. Main graph: resist thickness after development (blue circle, left axis) and etched depth (red triangle, right axis) against laser power modulation. The resist thickness can be measured by mechanical profilometry or by optical control of the color.

the micrometer scale [Lenormand *et al.*, 1988]; but to the best of our knowledge, it is the first time this pore network is achieved at the sub micrometer scale with a non-uniform depth. So it will open up the opportunity to compare experimental and numerical results of flow in nanopore networks in order to identify specificities linked to the nanometer scale. A last, a continuous slope is presented in the third row of Figure 2.15. It is designed with adjacent transversal laser beam passages with m ranging from 10 to 100%. m changes of 1% at each passage. Above a value of m=44%, silicon is reached after exposed resist development. It shows the continuous Newton color scale for a remaining resist thickness ranging between 0 and 1 µm.

In terms of writing time, the pore network structure presented in Figure 2.15 is written in around 10 min. It is also feasible to increase the writing speed but problems of nanostage stability appear for the smallest structures. As an example, a transversal line of the stair channel is written in only 0.025 s. In case of larger nanostructures with low lateral resolution, the writing time can be reduced by increasing writing velocity but also collimating the laser beam in a larger diameter. In that case, the laser power modulation has to be adapted to maintain the same exposure dose. As a conclusion to this part, non-uniform depth nanostructures are fabricated in one step with depth resolution ranged between 0 to 1 µm. The lateral resolution can be reduced down to 2 µm using only 1 beam passage (see Figure 2.19 ,SI). Large structures can also be designed using adjacent beam passages or a larger beam which decreases the writing time. The rapidity of the process, its spatial resolution, and its versatility to design all kind of complex 2.5 nanostructures is well suited for the prototype phase and application in nanofluidics.

2.4.4 Conclusion

As a conclusion, we present a grayscale laser direct writing lithography method to design structures in 2.5 dimensions in positive photoresist with nanometer depth resolution. We achieve the fabrication of nanostructures as step channels, slopes or pore networks with depths in the range 20-500 nm. Lateral resolution depends directly on the laser beam diameter and is around 2 µm in this study. Etching

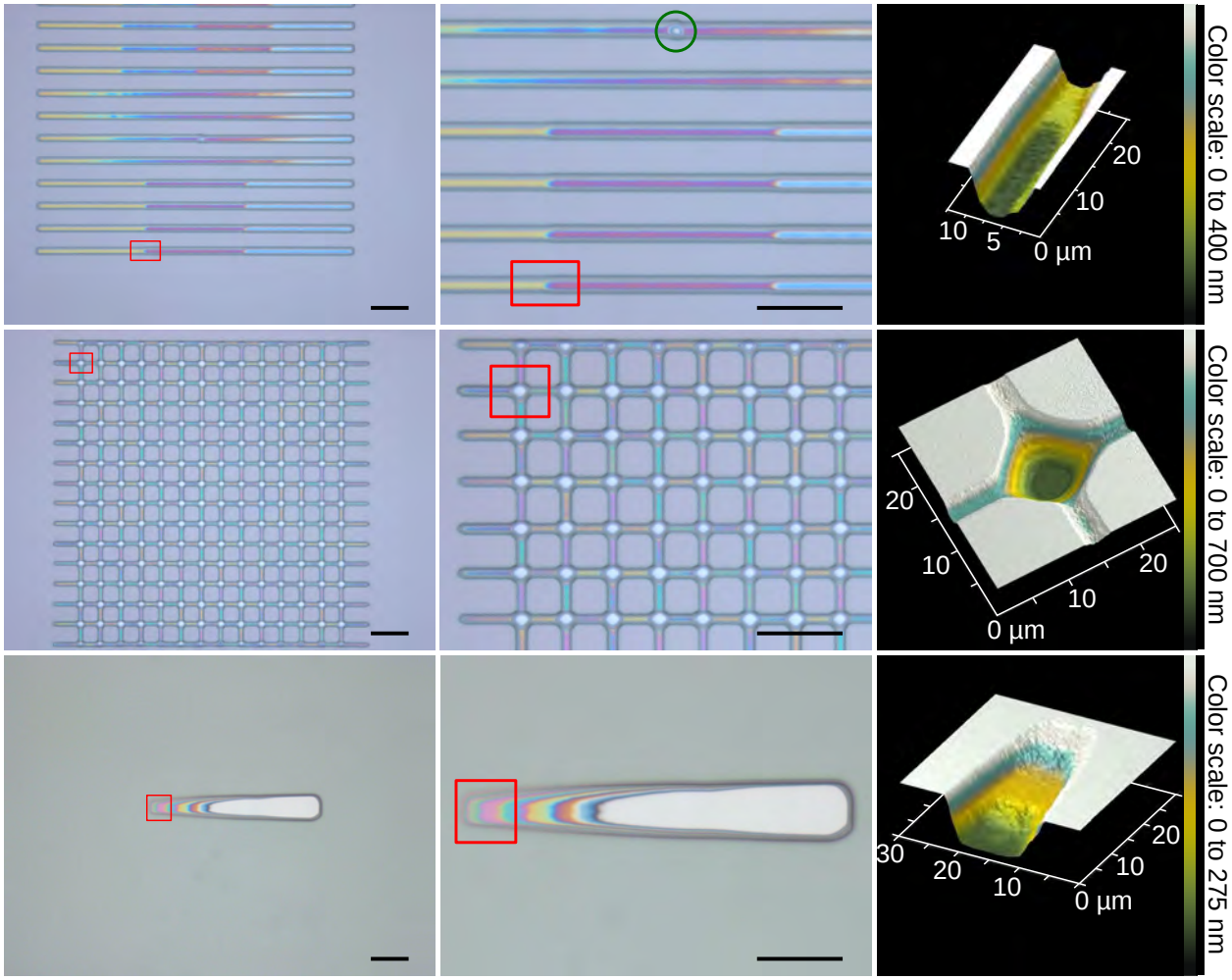


Figure 2.15: From top to bottom, picture of stair channels, pore network and a slope. The same geometry is shown from left to right with two optical views before etching and an AFM measurement after etching. The area of AFM measurement is identified with a red rectangular on the optical views. On the left, microscope pictures of developed PR, true colors. On the right, AFM pictures of nanochannels in zones corresponding to fractions of left pictures. Black scale bar is 50 µm.

is optimized to reach selectivity around 1 in order to transfer the resist structure into silicon without geometrical distortion. A visual control of the remaining resist thickness based on white light interference enables checking the result of the lithography in a large area at a glance. This technique can be easily incorporated in a standard process flow chart. This study is done optimizing the bake process of a positive photoresist initially developed for binary lithography to adapt it to GL. In light of the high potential of the GLDWL, it would be interesting to make more effort in the formulation of grayscale photoresist with lower selectivity and contrast. GLDWL presents the versatility of a maskless technique which is convenient for the prototyping phase. But at the same time, it does not necessitate the very long writing time of other direct writing methods with nanometer resolution as e-beam. In case of large structures, it is also feasible to save writing time focusing the beam with a larger diameter. Because of all of these reasons, this technique suits very well the needs of nanofluidics; nanometric complex depth profiles (in order to control confinement) and micrometer lateral dimension (to have a high throughput in lab-on-chip application, and to work under an optical microscope). The approach can be easily adapted to other application fields (optics, MEMS).

The relevance of GLDWL is validated performing experiments of imbibition in varying-depth straight

nanochannels. This situation is typical for the study of two-phase flow in nanoporous media with nanomodel systems. In order to analyze the experiments, we propose a general law for the imbibition kinetics in varying-depth straight channels. As a result, there is a very good quantitative agreement between the theoretical prediction and the imbibition experiments in a channel composed of 3 steps, 4 steps and a linear slope.

The technology presented in this paper permits the fabrication of complex depth profiles in the nanometer range, in a single step. As already mentioned, this is of high relevance for two-phase flows in nanoporous media, since depth controls capillary pressure that in turn controls flow properties. Thus, GLDWL opens the way to further study on nano-confined fluid, liquid under tension or two-phase flow phenomena. More generally, nanofluidic complex topologies accessible with a simple process have great potential in lab-on-chips, to implement functions such as DNA concentration, or fluidic diodes.

2.4.5 Acknowledgements

This work was partly supported by LAAS-CNRS micro and nano technologies platform member of the French RENATECH network. It was also supported by LEAF Equipex project. Authors thank also Andra, INSIS-CNRS institute, and NEEDS project for the financial support. We acknowledge P. Dubreuil and A. Lecestre for help with the etching parameters and B. Reig for AFM imaging.

2.4.6 Supplementary informations of the article

Independence of resist development rate after exposure on development time.

In order to check if the resist development rate after exposure depends on the development time (the time during which the resist is immersed in the MF CD 26 solution), the development rate is measured after 2, 4 and 5 minutes of development. As it is shown in Figure 2.16, no dependence can be observed. This result is very convenient because we have shown that the thickness of the remaining resist can be checked quickly after development by optical way. Thus, if an overdevelopment is needed, it is possible to put the resist in the developer for an extra time and develop the targeted resist thickness.

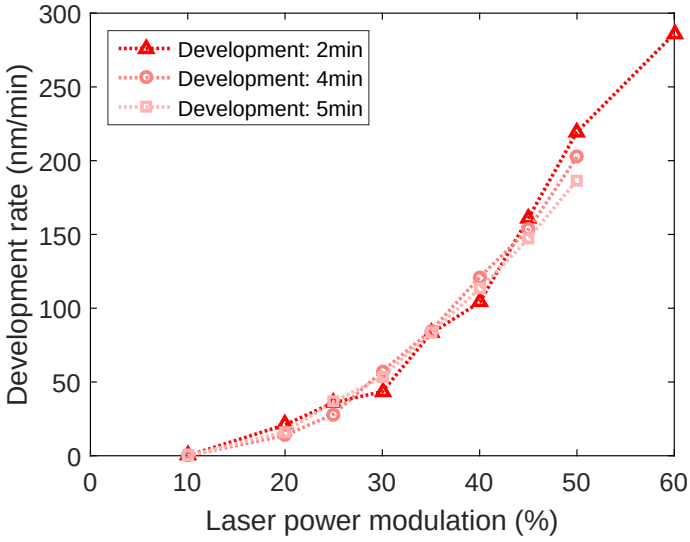


Figure 2.16: Measurement of the resist development rate against laser power modulation for 3 different development times. No dependence was observed. A large area ($80 \times 80\ \mu m^2$) of resist is insolated with a laser at 405 nm with a maximal power of 100 mW cut by a filter with T=3%. Laser beam waist diameter is 2 µm and the laser moves at 5 mm/s.

Influence of the interline distance between two laser passages on surface homogeneity

As explained in section 2.4.2, at the sight of the lateral resolution we target, it is decided to use a laser beam focused in a 2 µm diameter. To ensure a homogeneous exposure dose on all the surface while keeping a low writing time, we study the influence of the interline distance between two laser passages. Experiments are done and compared with calculations taking into account the Gaussian profile of the laser beam. The representation of a Gaussian beam is presented in Figure 2.17.

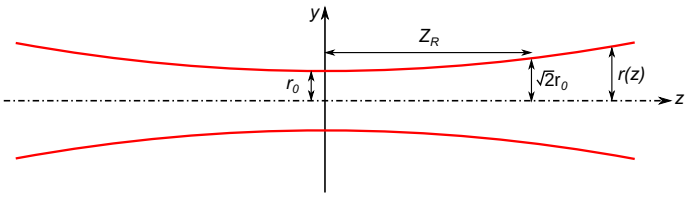


Figure 2.17: Gaussian beam with the presentation of its key geometrical parameters: the waist, r_0, and the Rayleigh length, Z_R.

For a Gaussian beam, the radius r evolves with the distance z to the focus point as:

$$r(z) = r_0\sqrt{1+(z/Z_R)^2} \tag{2.7}$$

where r_0 is the beam diameter at the origin (focused point) and it is called the waist. Z_R is the Rayleigh distance for which the radius is $\sqrt{2}$ times higher than r_0 (the surface is multiplied by 2). Z_R is related to r_0 as:

$$Z_R = \frac{\pi r_0^2}{\lambda} \tag{2.8}$$

with λ, the wavelength of the laser. At last, the density of light energy I evolves with y and z as:

$$I(y,z) = I_0(z)e^{\frac{-2y^2}{r(z)^2}} \tag{2.9}$$

where I_0 is the density of light energy for y=z=0. With this expression, we compute the light energy which is received by a surface swept by a beam at a known velocity. Experimentally, 3 rectangles of 100 × 50 µm^2 are written with successive beam passages in the longitudinal direction. The interline distance, i, is respectively 1, 2 and 3 µm for a writing velocity of 1.2, 0.6 and 0.4 mm/s. In this way, the amount of the incident light energy on the surface is the same in all cases. Result of the lithography is shown in Figure 2.18a. Beam passages are observed for an interline distance greater than 1. AFM measurements are done in the transversal direction (represented by the dotted line in Figure 2.18a) to evaluate the depth of the non-homogeneities on the surface (presented Figure 2.18b). The theoretical exposure dose is computed using expressions above, it is plotted in Figure 2.18c. It appears that the shape profile of the surface corresponds accurately to the shape of the exposure dose. When the interline distance is higher than 1 µm, exposure dose is not homogeneous on the surface and causes variations of the resist development rate. Theoretically, an interline distance lower than 1 µm would give a more homogeneous surface, but the writing time would increase unless the writing velocity is increased. Unfortunately, some defects on the surface are observed in Figure 2.18a for writing velocity of 1.2 mm/s. We have observed that the higher the velocity is, the bigger the defects are. That is why writing velocity is kept at 0.4 mm/s for the optimized process. In Figure 2.18d, the impact of the focusing is shown. For each line, the focus lens is moved 20 µm. The focus point is between the second and the third line. It is shown that the unfocusing allows increasing the beam diameter by reducing its surface power. Thus, this trick can be used to homogenize the exposure dose on the surface if a good lateral resolution is not needed.

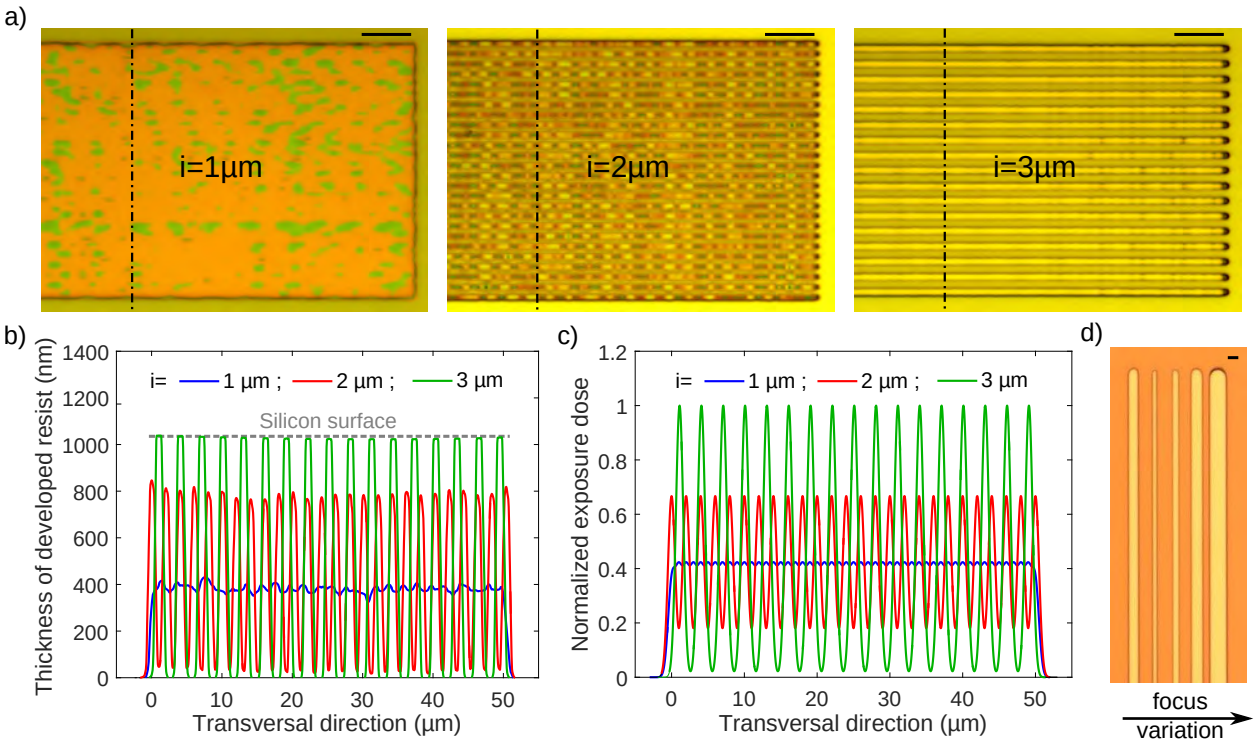


Figure 2.18: Influence of the interline distance, i, between two laser passages and influence of the focalization of beam. a) Rectangle of partially developed resist drawn with i from 1 µm (left) to 3 µm (right). b) and c): Respectively the experimental measured depth and the local exposure dose in the transversal direction of writing for i equal 1, 2 and 3 µm. d) Influence of the beam focus on the beam diameter. For each line, the objective is moved 20 µm. The focus is between the second and third line.

Optimization of the etching process to have a selectivity of 1.

For our process, it is interesting to develop an etching recipe with a low selectivity around 1 ($S = v_{Si,e}/v_{r,e}$). In this way, the nanostructures patterned in the resist are identically transferred into the silicon. This specification is unconventional for binary process for which the etching recipes are developed to have the highest selectivity as possible. Indeed, a high selectivity allows etching deep tranches with a thin layer of resist ensuring a good lateral resolution.

We modified a recipe used in binary process with $S \sim 7$ to decrease its selectivity. The process is optimized for a reactive ion etching machine (Alcatel AMS4200, inductively coupled plasma, ICP RIE). Etching is done by plasmas of SF_6, C_4F_8 and O_2. Reactive ion etching couples chemical and physical etching. The chemical part of the etching is controlled by the ionized gas concentration; mainly SF_6 for silicon etching and O_2 for the resist etching (C_4F_8 is used for surface passivation). These concentrations depend on the input gas flow and on the power of the magnetic field for ionization (P_{ICP}). The physical part of the etching corresponds to the ion bombardment on the surface and it is controlled by the bias power, P_{bias}. Thus, in order to reduce the selectivity, we implemented a recipe which favors physical etching, and with a lower SF_6 concentration and a higher O_2 concentration than the one used for binary process. The selected parameters are the following; gas flow: SF_6:15 sccm, O_2:10 sccm and C_4F_8 sccm, P_{bias}=90 W, P_{ICP}=450 W and the pressure is set to 5.10^{-3} mbar. We obtain a selectivity of 0.93 and $v_{Si,e}$=270 nm/min.

Example of structures designed with 1 beam passage

Through the article, examples of nano-structures written with successive adjacent beam passages are shown. Nevertheless, if a thin structure with a width equal to the beam diameter is needed, it is possible to do GLDWL with only one beam passage. Examples of channels with 4 steps and 3 steps are presented

in Figure 2.19.

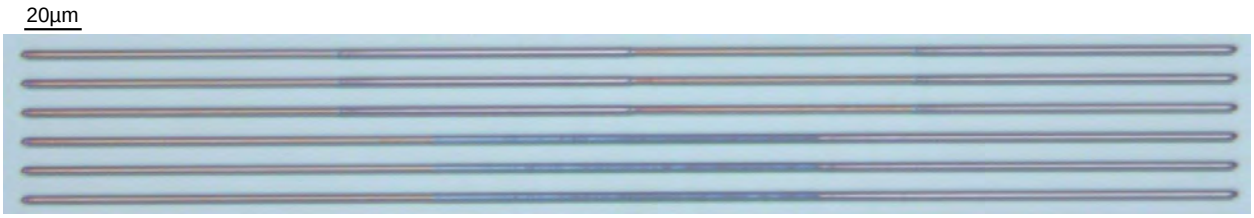


Figure 2.19: Example of 2 µm width step channels written with 1 beam passage.

2.5 Banc expérimental

Nous avons présenté les différentes techniques de fabrication des dispositifs expérimentaux. La dernière section de ce chapitre concerne le banc expérimental de notre étude.

2.5.1 Banc expérimental et acquisition des images sur microscope inversé

Le banc expérimental typique des techniques micro et nanofluidiques est celui présenté figure 2.20. Il est constitué d'un microscope inversé qui travaille indifféremment en transmission ou en réflexion (pour les dispositifs PDMS-verre, transparents, l'éclairage se fait par le haut alors que pour les dispositifs silicium-verre, réfléchissants, l'éclairage et l'observation se font par le bas). Les images peuvent être enregistrées à l'aide de deux caméras dont les fréquences d'acquisition sont différentes. La première est une caméra sensible à champ large Andor Zyla SCMos, utilisée pour les cinétiques lentes, de l'ordre d'une image par seconde (1 fps, *frame per second*). La seconde est une caméra rapide Photron Fastcam SA3 utilisée lorsque les phénomènes observés mettent en jeu des cinétiques qui demandent une fréquence d'acquisition de l'ordre de 500-1000 fps.
Le banc expérimental comporte également un système de mise en pression. Sur la figure 2.20, il s'agit d'un contrôleur de pression MFCS de marque Fluigent, dont la gamme de régulation de pression est entre 0 et 1 bar. Il est utilisé pour toutes les expériences exceptées celles de drainage qui nécessitent de plus fortes pressions. L'ensemble des caméras et du contrôleur de pression est piloté par ordinateur.
Enfin, la puce expérimentale est placée sur la platine du microscope dans un support qui la relie à la source de pression. La conception du support est l'objet du paragraphe suivant.

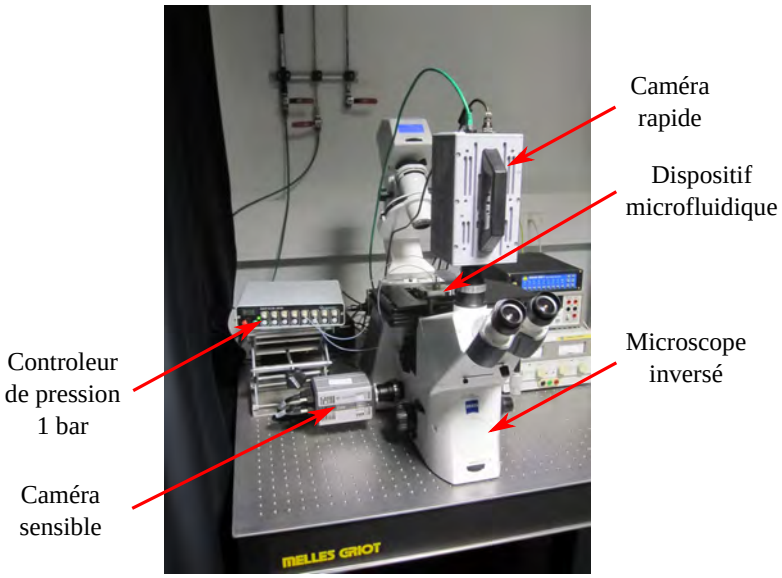


FIGURE 2.20 – Photographie du banc expérimental.

2.5.2 Support des puces

Le support des puces prend une part importante dans le banc expérimental car il assure le lien entre le dispositif micro ou nanométrique et les systèmes macroscopiques d'alimentation en fluide. Dans le cas des dispositifs PDMS, nous choisissons simplement d'emmancher des tubes PTFE (diamètre extérieur d'un seizième de pouce et intérieur de 800 µm) dans les trous de 1 mm (voir figure 2.21a, 1/16" est égal à 1,58 mm). L'élasticité du PDMS assure l'étanchéité jusqu'à des pressions de l'ordre de 500 mbar à 1 bar.

Au contraire, pour les dispositifs silicium-verre, les nanocanaux doivent pouvoir être alimentés à haute pression, sans casser le dispositif. Un support spécifique a donc été conçu (les plans ont été dessinés

par Hakim Tarbague, en postdoctorat au LAAS et la fabrication réalisée par Xavier Dollat, responsable de l'atelier mécanique du LAAS). Les supports utilisés historiquement au laboratoire sont composés d'un capot permettant de connecter le réseau fluidique, et d'une base dans laquelle une ouverture est faite pour l'observation au microscope. La puce nanofluidique est prise en sandwich entre les deux parties maintenues par des vis : face verre côté base, et face silicium côté capot (voir figure 2.21b).

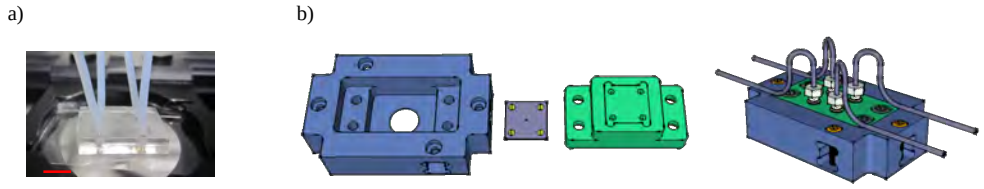


FIGURE 2.21 – Support des dispositifs. a) Puces microfluidiques PDMS-verre : les tubes sont directement emmanché dans le trous de PDMS. b) Puces nanofluidiques silicium-verre : la puce est maintenue par un support dans lequel sont connectés les tubes.

Le support des puces nanofluidiques doit respecter des contraintes tant mécaniques, que d'étanchéité ou d'optique. Le cahier des charges que nous nous sommes fixé pour la conception est le suivant :

- limiter les zones mises en pression au dessus de l'ouverture créée pour l'observation. C'est-à-dire que les microcanaux et les trous d'alimentation sont confinés le plus possible dans le support, entre le capot et la base. Ainsi, la face en verre de la puce ne peut pas se déformer dans le vide (elle est maintenue par la base). Le risque de casse est alors limité.
- Assurer un accès aux objectifs à fort grossissement, faible distance de travail (300 µm), et forte ouverture numérique. Cette contrainte nous donne un cône d'ouverture minimale à respecter dans le support pour réussir à approcher suffisamment les objectifs du microscope.
- Assurer une bonne étanchéité. La solution technique retenue utilise des joints toriques en s'assurant de les utiliser dans la gamme de fonctionnement préconisée par le constructeur. C'est-à-dire qu'ils doivent généralement être écrasés entre 20 et 30% de leur hauteur initiale. Nous avons retenu des joints toriques de 0,8 mm de hauteur que nous avons disposés dans des gorges d'une hauteur de 0,6 mm (joints toriques $0,8 \times 0,8$ mm^2 en EPDM, matériau qui a une bonne résistance au solvant). Ils proviennent du fournisseur Compagnie Industrielle du Roulement (CIR). Le premier chiffre correspond au diamètre de la section du tore et le second au diamètre du cercle "vide" à l'intérieur du tore. Ainsi, en serrant le capot et la base jusqu'à la butée, le joint est écrasé suivant les spécifications du fabriquant. De plus, la butée évite de casser la puce en serrant trop fort, le joint pouvant faire un effet de poinçon.
- Limiter les volumes morts au niveau des connecteurs. Pour cela, les trous pour venir placer les tubes d'alimentation ont été usinés avec un profil conique. La connectique fluidique vient du fabricant Upchurch Scientific (IDEX Health & Science). Un tube en téflon de 1/16" de diamètre extérieur et 225 µm de diamètre intérieur est fixé par un écrou en PEEK (polyétheréthercétone) avec un filetage 10/32 et une férule conique en ETFE (éthylène tétrafluoroéthylène). Ces composants se retrouvent sous les termes Anglais *nut* et *ferrule*.
- Au niveau sécurité, il est prévu quatre pattes d'accroche pour fixer le support à la platine du microscope.

Les plans du dispositif sont présentés en annexe B. La base du support est en acier inoxidable et le capot en PEEK.

2.5.3 Alimentation en gaz à haute pression

Nous avons vu paragraphe 2.5.1 que nous utilisons un contrôleur de pression commercial pour les pressions inférieures à 1 bar. À notre connaissance, aucun fournisseur de matériel pour la microfluidique ne propose des contrôleurs de pression permettant d'atteindre des valeurs supérieures à 7 bars. Une ligne d'alimentation de gaz à haute pression a donc été développée pour les expériences de drainage. En

microfluidique, la "plomberie" n'est pas standardisée et complique cette tâche. Un effort des différents fabricants de connecteurs microfluidiques vers une standardisation faciliterait le travail des chercheurs et favoriserait le transfert de ces technologies vers l'industrie. La communauté microfluidique commence à se structurer pour tendre vers cet objectif [Van Heeren *et al.*, 2015] et un projet Européen vise à standardiser les systèmes microfluidiques comme cela a été fait en microélectronique (http ://cordis.europa.eu/project/rcn/201984_fr.html).

Le système retenu est présenté figure 2.22. La solution consiste à relier une bouteille de gaz pressurisée au support (généralement, les bouteilles de gaz sont conditionnées à 200 bars). Dans le sens de l'écoulement, la ligne fluidique est composée d'un premier manomètre pour lire la pression dans la bouteille, d'une vanne d'isolement, d'un détendeur haute pression vers une pression limitée à 60 bars (détendeur HP/HP équipé d'un manomètre à aiguille), une vanne de purge pour diminuer rapidement la pression, d'un filtre 3 nm et d'un adaptateur "maison" permettant de passer du filetage 1/4" BSP (standard international pour la plomberie gaz) au filetage 10/32 du matériel microfluidique. Aucune pièce équivalente n'a été trouvée dans le commerce pour passer de la norme "gaz" au matériel microfluidique. L'ensemble de cette ligne d'alimentation est reliée à la bouteille via un tube flexible inox haute pression.
Un capteur de pression est placé sur cette ligne en aval du filtre (marque SETRA, Model 2016/C216). La transmission des mesures se fait via une carte d'acquisition DAQ NI et la lecture et l'enregistrement des données sont faits sous une interface LabView (la mise en place du capteur a été réalisée par Jean Bekhit que j'ai encadré dans le cadre de son stage de M2R). En terme de schéma électrique, le capteur doit être alimenté en tension entre 16 et 30 V et la carte d'acquisition ne doit pas être exposée à une tension supérieure à 10 V. Parallèlement, le capteur fonctionne comme une résistance variable et délivre un courant 4-20 mA lorsqu'il est soumis à une pression dans la plage 0-70 bars. Au vue de ces contraintes, nous avons conçu le système présenté figure 2.22.
Côté microfluidique, nous retrouvons le matériel (tube et connecteur) décrit dans le paragraphe 2.5.2 consacré au support des puces. Du point de vue de la sécurité, le détendeur doit se fixer sur la table optique supportant le microscope et le flexible inox est équipé d'un câble anti-fouet permettant de l'accrocher à un support fixe.

2.6 Conclusion du chapitre

Ce dernier paragraphe clôture la présentation des matériels et méthodes expérimentales de ce travail, allant de la fabrication des dispositifs micro et nanofluidiques à l'acquisition d'images, en passant par les systèmes d'alimentation en fluide. Nous avons présenté la fabrication de dispositifs en PDMS-verre pour les échelles micrométriques et la fabrication de dispositifs silicium-verre à profondeur constante pour les échelles nanométriques. Un nouveau protocole de fabrication de dispositifs silicium-verre a également été présenté dans le but d'obtenir des nanocanaux à profondeur variables. Enfin, nous avons décrit le banc expérimental qui a été utilisé pour réaliser les expériences que nous allons développer dans les chapitre suivant.
Les résultats expérimentaux sur les systèmes modèles seront le point de départ d'analyses théoriques et numériques. Dans chaque chapitre, nous donnerons les détails relatifs à chacune des expériences (conditions expérimentales, fluides utilisés, algorithme de traitement d'image).

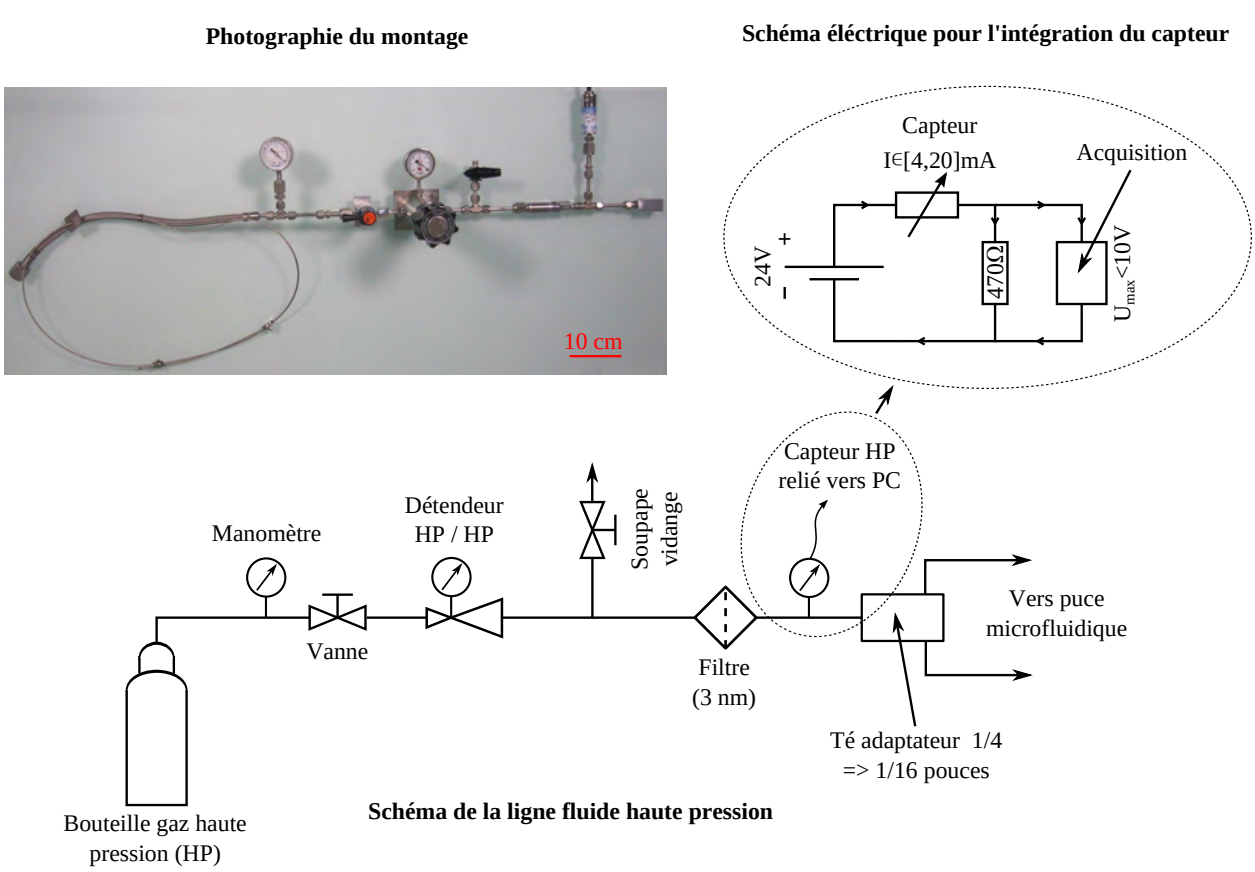


FIGURE 2.22 – Ligne d'alimentation en gaz à haute pression pour les expériences de drainage et schéma électrique pour l'intégration du capteur haute pression.

3 Études des écoulements liquide-gaz en nanosystèmes modèles

En introduction, nous avons indiqué que la problématique générale de cette étude consistait à identifier les spécificités des écoulements liquide-gaz dans les milieux nanoporeux. En d'autres termes, l'objectif est de vérifier si les lois de comportements vérifiées jusqu'aux échelles micrométriques restent valides à l'échelle nanométrique. Notre problématique n'est donc pas "bornée", c'est-à-dire avec des configurations d'écoulements à étudier clairement définies à l'avance. L'identification de situations expérimentales qui mettent en avant des déviations aux lois attendues, ou qui présentent des phénomènes radicalement différents a fait l'objet d'une première partie de ce travail. Dans cet objectif, nous avons étudié des écoulements à l'échelle d'un nanocanal unique d'une part, afin d'observer les phénomènes dans la configuration géométrique la plus simple possible. D'autre part, nous avons considéré des géométries plus complexes type bifurcation ou réseau de pores. Dans un second temps, nous avons approfondi l'étude dans les configurations qui nous semblaient les plus intéressantes.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons rappeler les lois de bases qui régissent les différents écoulements étudiés : imbibition, évaporation et drainage. Le but est d'avoir à l'esprit les concepts clés qui ont été validés aux échelles supérieures. Puis, nous présenterons un état de l'art des travaux relatifs à la nanofluidique. Les trois sections suivantes traiteront chacune de l'un des écoulements étudiés. La dernière section proposera des perspectives sur des travaux préliminaires menés en milieux déformables.

3.1 État de l'art

3.1.1 Lois validées jusqu'aux échelles micrométriques

Les différentes lois de base des écoulements liquide-gaz (et plus généralement di-phasique) ont été formulées depuis de nombreuses années et validées jusqu'aux échelles micrométriques. Une particularité de ces écoulements est la présence d'un ménisque entre les deux phases. En effet, une molécule d'un liquide située à l'interface liquide-gaz se retrouve dans un état énergétique défavorable par rapport à celles placées au milieu de ce même liquide. Ce défaut énergétique correspond directement à la tension de surface [de Gennes *et al.*, 2005]. Avec cette vision, elle est considérée comme une énergie par unité de surface (J/m^2). Avec une approche mécanique, la tension de surface peut aussi être considérée comme une force par unité de longueur (N/m). Elle est alors appelée force capillaire. Il s'agit d'une force de tension qui s'applique sur la ligne de contact de l'interface liquide-gaz avec le solide, appelée ligne triple. L'équilibre de ces trois phases a été étudié par Thomas Young [Young, 1805] et a permis d'exprimer l'angle de contact que forme l'interface liquide-gaz avec le solide. Comme le montre la figure 3.1, la simple projection horizontale des trois tensions de surface, liquide-vapeur (γ_{lv}), liquide-solide (γ_{sl}) et solide-vapeur (γ_{sv}), nous donne :

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \tag{3.1}$$

Il s'agit de la loi de Young-Dupré. La force capillaire correspond à la tension de surface liquide-vapeur γ_{lv}. Afin de simplifier les notations, elle sera appelée indifféremment tension de surface ou force capillaire et elle sera notée γ dans la suite du rapport. Dans le cas où $\theta > 90^\circ$, le liquide est considéré comme non mouillant alors que $\theta < 90^\circ$correspond au liquide mouillant. Si $\theta = 0^\circ$, le mouillage est total. Il est important de noter que le mouillage n'est pas une propriété intrinsèque du fluide mais relatif au triplet solide fluide 1 fluide 2. En terme d'écoulement, nous allons voir dans la suite de cette revue bibliographique que la tension de surface est impliquée dans les différents écoulements liquide-gaz étudiés au cours de cette thèse.

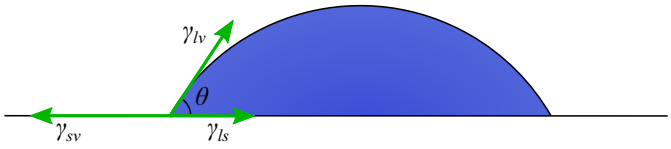


FIGURE 3.1 – Équilibre de Young-Dupré.

Pression capillaire et loi de Laplace

La première loi qui se doit d'être évoquée lorsque nous parlons d'écoulements liquide-gaz est la loi de Laplace [de Laplace, 1805]. Elle traduit le fait que la tension de surface est à l'origine d'une différence de pression entre deux phases séparées par une interface courbée :

$$P_l = P_g - \gamma \cos\theta \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \tag{3.2}$$

où la somme $1/R_1 + 1/R_2$ correspond à la courbure totale de l'interface, avec R_1 et R_2 les rayons de courbure de l'interface dans deux plans perpendiculaires. Ils sont comptés positivement lorsque le centre du rayon de courbure est tourné vers le gaz. Dans notre cas du nanocanal à faible rapport d'aspect (voir figure 3.2), la loi de Laplace se simplifie par :

$$P_l = P_g - \frac{2\gamma \cos\theta}{d} \tag{3.3}$$

La différence de pression $P_g - P_l$ est appelée pression capillaire, notée P_{cap}. Elle est considéré positive lorsque le centre de courbure du ménisque est du côté du gaz. La valeur de la pression capillaire en fonction de la profondeur du nanocanal est représentée figure 3.4. Nous pouvons voir que dans la gamme de profondeur qui nous intéresse (environ 20 nm), la pression capillaire entre l'air et l'eau pour un solide totalement mouillé par l'eau est égale à 72 bars. Cela veut dire que la phase liquide est à forte pression négative.

Imbibition et loi de Washburn

Une manifestation célèbre de cette différence de pression est la montée capillaire, ou imbibition verticale. Effectivement, lorsqu'un tube est mis en contact avec un liquide mouillant, le liquide remonte jusqu'à atteindre une position d'équilibre, notée h_{max}. Elle correspond à l'altitude pour laquelle la force capillaire et celle de gravité sont égales. De manière équivalente, il s'agit aussi de l'altitude pour laquelle la pression hydrostatique derrière le ménisque est égale à la pression capillaire. En conservant les notations de la figure 3.2, le bilan des forces donne :

$$h_{max} = \frac{2\gamma \cos\theta}{\rho_l g d} \tag{3.4}$$

où g est l'accélération de la pesanteur (m/s^2) et ρ_l la masse volumique du liquide (kg/m^3). Cette loi a été mise en avant pour la première fois par James Jurin en 1718. Si nous revenons à notre cas, la hauteur de remontée théorique dans un nanocanal de 20 nm de profondeur est égale à 735 m.

La comparaison entre pression hydrostatique et pression capillaire permet également d'extraire une échelle de longueur sous laquelle les phénomènes capillaires deviennent non négligeables devant la gravité. Elle s'appelle longueur capillaire et est définie par :

$$l_{cap} = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho_l g}} \tag{3.5}$$

Pour l'eau, l_{cap} est égale à 2,7 mm, ce qui est très supérieur aux échelles considérées dans cette thèse.

En terme de dynamique, la loi donnant la vitesse d'imbibition a été proposée dans un cas très général par Washburn [Washburn, 1921]. L'évolution de la position de l'interface, noté h, est déterminée en effectuant un bilan des forces : force capillaire, force visqueuse et force de gravité. Les effets inertiels sont négligés, tout comme les effets liés au déplacement du gaz (la prise en compte de ces deux effets a été étudiée dans [Quéré, 1997] et [Hultmark *et al.*, 2011] respectivement). Dans le cas d'une imbibition dans un canal vertical, l'évolution de la vitesse et de la position de l'interface au cours du temps est donnée par :

$$v = \frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}t} = \frac{d^2}{12\mu_l h}\left(\frac{2\gamma\cos\theta}{d} - \rho_l g h\right) \tag{3.6}$$

$$t = -\frac{12\mu_l}{\rho_l g d^2}\left[h + \frac{2\gamma\cos\theta}{\rho_l g d}\ln\left(1 - \frac{\rho_l g d}{2\gamma\cos\theta}h\right)\right] = -\frac{12\mu_l}{\rho_l g d^2}\left[h + h_{max}\ln\left(1 - \frac{h}{h_{max}}\right)\right] \tag{3.7}$$

Dans le cas de l'imbibition d'une fente horizontale, ou de manière équivalente pour $h \ll h_{max}$, l'équation 3.6 se simplifie en :

$$v = \frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}t} = \frac{\gamma\cos\theta d}{6\mu_l h} \tag{3.8}$$

qui s'intègre pour donner :

$$h = \sqrt{\frac{\gamma\cos\theta d}{3\mu_l}t} \tag{3.9}$$

La démonstration de ces différentes lois est effectuée dans l'annexe C. Elle se base sur l'utilisation des équations de Stokes sous l'hypothèse d'un écoulement incompressible, permanent et faiblement inertiel. Sous ces hypothèses, les écoulements résultent uniquement d'une compétition entre la force motrice capillaire et la force résistante visqueuse (et gravité le cas échéant). En aparté, nous pouvons noter que certains auteurs militent pour renommer cette loi comme l'imbibition de Bell-Cameron-Lucas-Washburn puisqu'ils ont chacun participé chronologiquement à la résolution de ce problème [Reyssat *et al.*, 2008].

Drainage et diagramme de Lenormand

Le drainage fait aussi intervenir une compétition entre force visqueuse et force capillaire. Cette compétition peut être caractérisée par un nombre adimensionnel appelé nombre capillaire :

$$Ca = \frac{\mu v}{\gamma\cos\theta} \tag{3.10}$$

Contrairement à ce que pourrait laisser penser l'appellation de ce nombre, un nombre capillaire élevé signifie que les forces visqueuses sont prédominantes sur les forces capillaires et inversement. Lenormand

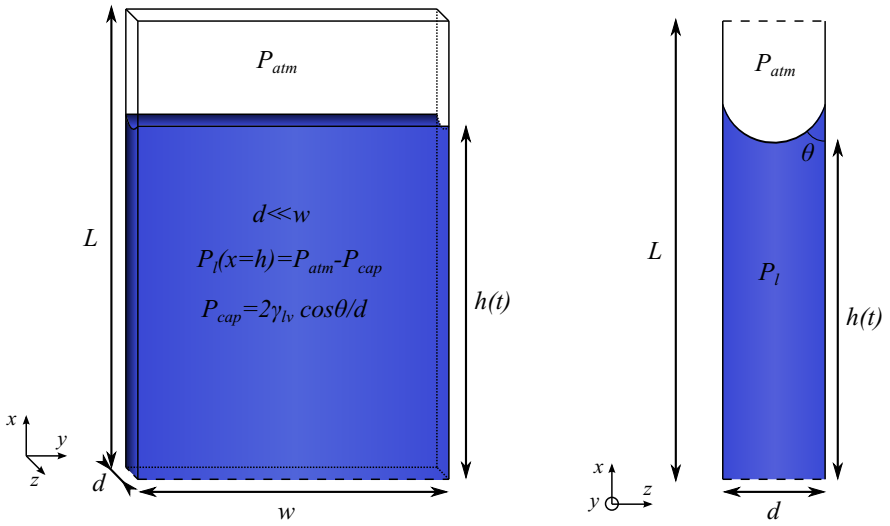


FIGURE 3.2 – Configuration d'un écoulement liquide-gaz et convention de notation. À gauche : représentation 3D. À droite : approximation 2D dans le cas d'une fente à faible rapport d'aspect ($d \ll w$)

et al. ont étudié différentes conditions de drainage à l'aide de simulations numériques et d'expériences sur micromodèles [Lenormand *et al.*, 1988]. Dans ces travaux, la dépendance des motifs de drainage (ou *pattern*) a été étudiée en fonction du débit de fluide injecté et du rapport des viscosités entre le fluide injecté μ_2, non mouillant, et le fluide déplacé, mouillant, μ_1. Ce rapport est noté $M = \frac{\mu_2}{\mu_1}$. Les motifs d'invasion du fluide non mouillant dans le milieu ont été relevés expérimentalement ou calculés numériquement. Trois régimes asymptotiques distincts ont été identifiés suivant le couple $Ca - M$. Ils sont illustrés sur la figure 3.3. Le premier régime correspond à la situation de front stable, c'est-à-dire que le fluide non mouillant déplace le fluide mouillant avec un front droit, perpendiculaire à la direction d'injection du fluide. Seules quelques irrégularités apparaissent et se propagent sur une distance inférieure à la longueur de quelques pores. Ce régime est atteint pour un nombre capillaire et un rapport de viscosité élevé. C'est-à-dire que les forces prédominantes sont les forces visqueuses du fluide injecté alors que la résistance visqueuse du fluide déplacé est négligeable. En d'autres termes, si une digitation de longueur l apparaît, son développement est empêché par la dissipation visqueuse qui se produit le long de l. Le second régime correspond au motif de digitations visqueuses, atteint pour un nombre capillaire élevé et un rapport de viscosité faible. Cette fois-ci, les forces prédominantes sont les forces visqueuses du fluide déplacé. Si une digitation apparaît dans le fluide injecté, la longueur entre l'extrémité du fluide à déplacer et la sortie devient plus faible, ce qui diminue les dissipations visqueuses. Dans ce régime, les digitations se propagent longitudinalement vers la sortie, dans la direction de l'injection du fluide. Le troisième régime correspond aux digitations capillaires. Elles apparaissent pour un nombre capillaire faible, ce qui veut dire que les forces capillaires sont prédominantes. L'avancée des digitations dépend alors principalement de la taille des pores. Le fluide injecté va envahir de préférence les pores dans lesquels le seuil capillaire (ou pression capillaire) est le plus faible, c'est-à-dire de plus grande profondeur. Des amas isolés (ou *cluster*) de liquide déplacé se retrouvent piégés au milieu du liquide injecté.

Évaporation

Nous pouvons terminer cette revue sur les lois d'écoulements liquide-gaz par la situation d'évaporation. La situation modèle est celle de l'évaporation d'un pore cylindrique droit qui a été décrite par Stefan [Stefan, 1889]. En conservant les notations de la figure 3.2, et en considérant le bas du canal fermé, la

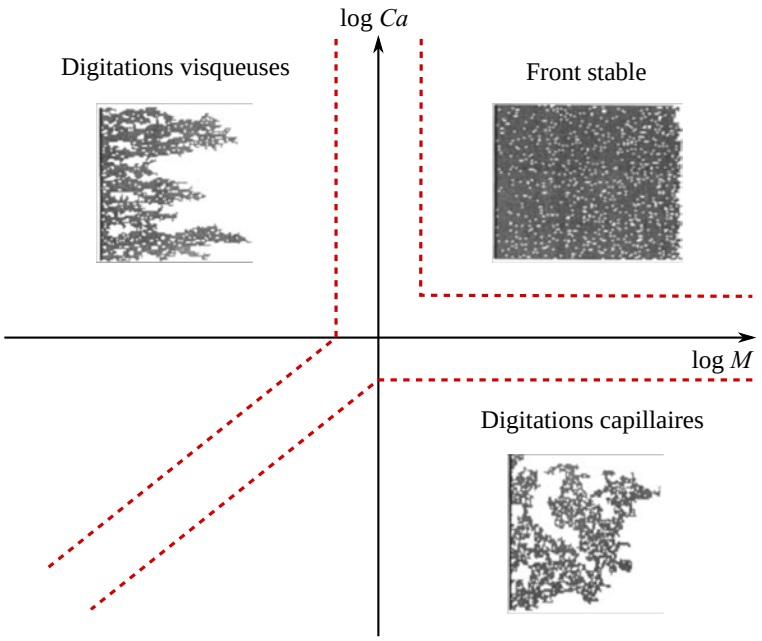


FIGURE 3.3 – Reproduction du diagramme de Lenormand [Lenormand *et al.*, 1988]. Le fluide non mouillant (noir) est injecté par la gauche et déplace le fluide mouillant (blanc) qui sature initialement le milieu.

position de l'interface évolue comme :

$$h(t) = L - \sqrt{\frac{2\mathbf{M_v} P_a D_v}{\rho_l R T_a} ln\left(\frac{1-y_{v,atm}}{1-y_{v,sat}}\right)(t-t_0) + h(t_0)^2} \tag{3.11}$$

où y_v est la fraction molaire en vapeur, directement reliée à la pression partielle de vapeur $y_v = \frac{P_v}{P_{atm}}$. Une démonstration de cette loi basée sur l'ouvrage de [Bird *et al.*, 1960] est proposée en annexe C. Le flux d'évaporation dépend donc directement de la pression de vapeur saturante à l'interface.

Historiquement, il a été montré que la courbure de l'interface modifiait les conditions d'équilibre thermodynamique entre la vapeur et le liquide. Dans la cas d'un liquide mouillant, la pression de vapeur en équilibre avec son liquide est plus faible que la pression de vapeur saturante à la température considérée. La diminution de la pression de vapeur en équilibre avec son liquide est donnée par la loi de Kelvin, ou Kelvin-Laplace, dont la formulation est donnée par exemple dans [Daïan, 2010]. Dans le cas d'un nanocanal avec $d \ll w$:

$$\frac{P_v}{P_{v,sat}} = \phi = \exp\left(\frac{2\gamma\cos\theta\mathbf{M_v}}{d\rho_l RT}\right) \tag{3.12}$$

Le rapport ϕ est appelé taux de saturation en vapeur. L'évolution de ϕ en fonction de la profondeur du canal est donnée figure 3.4. Nous pouvons voir que cet effet apparaît pour des profondeurs inférieures à 100 nm et commence à être important pour des profondeurs de l'ordre de 20 nm (dans le cas de l'eau confinée dans un canal de profondeur d=20 nm, le taux de saturation est ϕ=0,95). (Ce résultat aurait légitimement pu être présenté dans le paragraphe suivant consacré à la nanofluidique. Toutefois, nous avons préféré le donner ici en raison de son ancienneté.)

D'un point de vue phénoménologique, l'évolution de ϕ présentée figure 3.4 peut s'interpréter de deux manières suivant le phénomène considéré. En effet, en se plaçant dans le cas où $\theta < 90^\circ$, la diminution de la pression de vapeur à l'équilibre avec le liquide fait ralentir voir bloque l'évaporation. Au contraire, la mise en contact de pores de petite taille avec un air non saturé provoque la condensation de vapeur dans

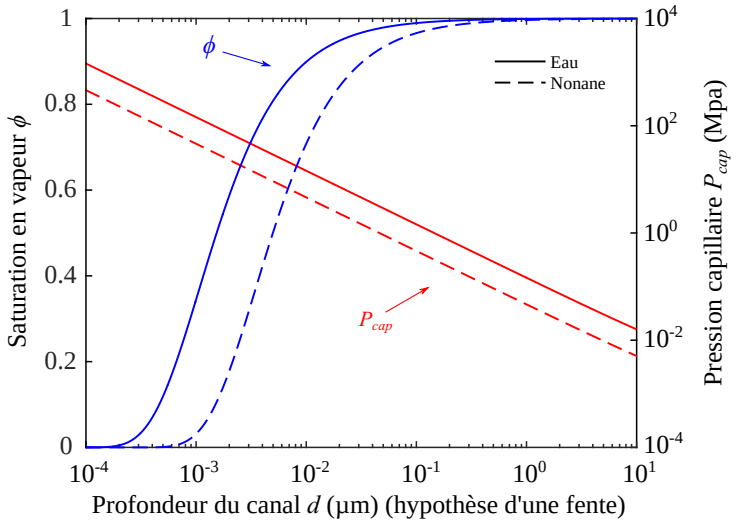


FIGURE 3.4 – Pression de vapeur saturante (axe gauche) et pression capillaire (axe droit) en fonction de la profondeur des nanocanaux. Les courbes sont données pour l'eau et le nonane.

ces pores.

Il est important de noter que la loi de Stefan donnée par l'équation 3.11 n'est valide que dans le cas d'un recul progressif du ménisque dans un tube. Dans le cas d'un milieu poreux, ou d'un canal avec des angles, la cinétique d'évaporation est fortement modifiée par la présence de films de liquides piégés dans les coins. Chauvet *et al.* ont distingué trois phases ou période lors du séchage d'un capillaire carré [Chauvet *et al.*, 2009]. La première est à flux d'évaporation constant (CRP, pour *constant rate period*), avec les films liquides attachés au sommet du tube. La seconde correspond à une période de diminution du flux d'évaporation (FRP, pour *falling rate period*), avec le décrochage des films liquides dans le tube. La troisième période est caractérisée par le recul du front d'évaporation dans le tube (RFR, pour *receding front period*). Ce comportement générique est également observé lors du séchage d'un milieu poreux. L'évolution typique du flux d'évaporation pendant le séchage d'un milieu poreux est présenté figure 3.5 en fonction de sa saturation en liquide.

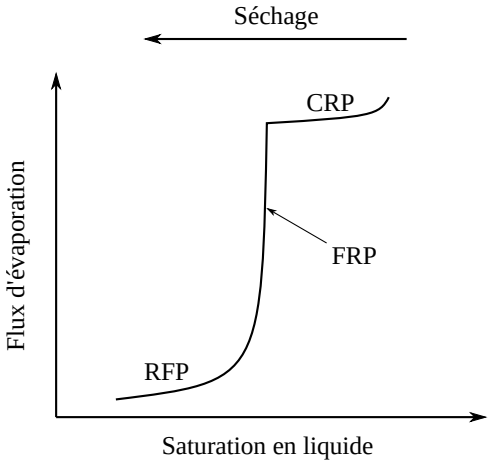


FIGURE 3.5 – Évolution typique du flux d'évaporation pendant le séchage d'un milieu poreux, représentée en fonction de la saturation en liquide du milieu. Trois zones peuvent être distinguées en fonction du flux d'évaporation : la CRP, pour *constant rate period*, la FRP pour *falling rate period* et la RFP, pour *receding front period*.

Les différentes lois que nous avons introduites ici sont validées jusqu'aux échelles micrométriques. Différentes études se sont déjà consacrées aux écoulements à l'échelle nanométrique. Certains résultats issus de ces études sont exposés dans le paragraphe suivant.

3.1.2 Résultats sur les écoulements en milieu nanoporeux.

Généralités sur les écoulements aux échelles nanométriques.

La nanofluidique connait un essor depuis une vingtaine d'années. De nombreux travaux ont été menés afin d'étudier le comportement des fluides aux plus petites échelles, en descendant jusqu'à des échelles de l'ordre de la taille moléculaire. Il a été montré que les lois de l'hydraulique, issues d'une approche de milieu continu, semblent rester valides jusqu'à des dimensions de l'ordre de la dizaine de diamètres moléculaires, soit environ 1 à 2 nm pour l'eau [Bocquet et Charlaix, 2010]. Par contre, il apparaît un grand nombre d'effets de surface qui sont négligés aux échelles supérieures. La portée de ces effets est définie par différentes échelles de longueur. Par exemple, nous pouvons citer la longueur de glissement de l'ordre du nanomètre pour l'eau sur des surfaces hydrophiles et de 20 nm pour des surfaces hydrophobes. Nous pouvons également citer la longueur de Debye en lien avec les effets électrostatiques dont la longueur dépend de la concentration des espèces ioniques en solution (quelques nanomètres pour une solution très saline et 100 nm pour une eau assez pure). Les effets électrostatiques sont utilisés dans la conception des diodes nanofluidiques [Vlassiouk et Siwy, 2007] ou les écoulements de type électro-osmotique. De nombreuses applications existent aussi dans la conversion d'énergie ou la désalinisation. La description fine de l'ensemble de ces différentes longueurs nécessiterait un chapitre à part entière. Le lecteur est donc invité à trouver plus de détails dans les revues [Bocquet et Charlaix, 2010, Schoch *et al.*, 2008, Eijkel *et al.*, 2005] et les références citées.

Pour les gaz, la problématique est complètement différente. En effet, à ces échelles, le gaz est raréfié. C'est-à-dire que le libre parcours moyen est petit devant la taille du système (le libre parcours moyen est la distance parcourue par une molécule de gaz entre deux collisions avec une autre particule). Ce rapport est caractérisé par le nombre de Knudsen : $Kn = \frac{\lambda}{d}$, où d est la taille du système et λ le libre parcours moyen, de l'ordre de 30 nm pour de l'air dans les conditions normales de pression et de température [Colin et Baldas, 2004]. Si $Kn < 10^{-3}$, le milieu est considéré comme continu. $10^{-3} < Kn < 10^{-1}$ correspond au régime glissant, pour lequel les conditions de paroi doivent être modifiées. Pour $10^{-1} < Kn < 10$ l'approche continue n'est plus valide mais les collisions moléculaires ne sont pas négligeables. Enfin, le régime est qualifié de moléculaire libre lorsque $Kn > 10$, c'est-à-dire que les molécules ne se voient plus entre elles.

Résultats sur les écoulements liquide gaz

Avant de nous intéresser aux résultats relatifs aux écoulements liquide-gaz, nous pouvons préciser le terme micro-pore qui est employé dans la communauté scientifique des milieux poreux. Dans la littérature, en particulier dans le domaine pétrolier, ce terme désigne des pores dont le diamètre est de l'ordre du nanomètre (par exemple [Deng *et al.*, 2016]). Dans ce manuscrit, les préfixes micro et nano désignent bien les échelles de longueur micrométriques et nanométriques.

La majorité des études sur les écoulements liquide-gaz en nanocanaux concernent la situation d'imbibition [Tas *et al.*, 2004], [Persson *et al.*, 2007], [Haneveld *et al.*, 2008], [Oh *et al.*, 2009], [Hamblin *et al.*, 2011], [Chauvet *et al.*, 2012], [Yang *et al.*, 2016]. En particulier, de nombreuses études ont rapporté un écart à la loi de Washburn (équation 3.9). En effet, comme illustré sur la figure 3.6, ces différentes études ont permis d'observer une évolution de la position du ménisque en $t^{0,5}$, mais avec un préfacteur A_m, plus petit que celui de la loi de Washburn, $A = \sqrt{\frac{\gamma \cos\theta d}{3\mu_l}}$. De plus, ces études ont montré que le rapport A_m / A

était d'autant plus petit que la taille des canaux était petite. De nombreuses explications ont été envisagées : l'existence d'un angle de contact dynamique, un phénomène d'adsorption sur la paroi, la présence d'une couche liquide immobilisée qui réduirait la profondeur du canal, des effets électro-visqueux ou encore la mise en pression du gaz devant le ménisque par effet visqueux. Cependant, aucune de ces pistes n'a débouché sur l'explication de ce phénomène. Très récemment, Kelly *et al.* ont proposé que le ralentissement était dû à une déformation locale de l'interface [Kelly *et al.*, 2016].

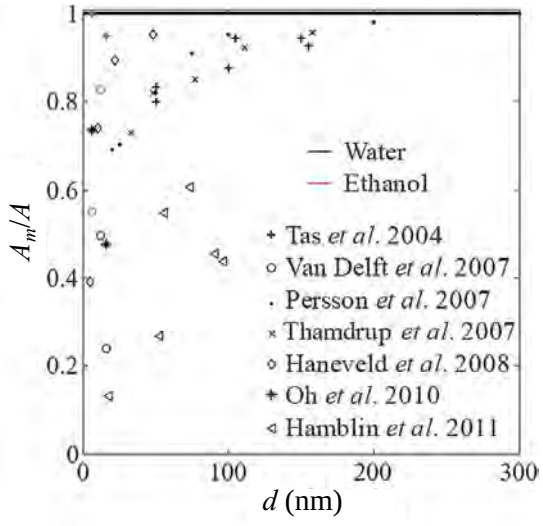


FIGURE 3.6 – Ralentissement de la vitesse d'imbibition avec la taille du canal (image extraite de [Chauvet *et al.*, 2012]).

Von Honschoten *et al.* ont étudié les effets de la déformation du canal induite par les forces capillaires sur la vitesse d'imbibition [van Honschoten *et al.*, 2007]. Ils ont trouvé à nouveau une évolution de la position du ménisque en $t^{0,5}$, mais cette fois-ci avec une cinétique accélérée par rapport à la loi de Washburn. Leur explication repose sur le fait que la diminution de la profondeur du canal augmente les forces visqueuses mais augmente également de manière plus importante la force motrice capillaire.

L'étude de l'évaporation s'est majoritairement tournée vers le phénomène de cavitation [Wheeler et Stroock, 2008], [Vincent *et al.*, 2014a], [Vincent *et al.*, 2014b], [Wheeler et Stroock, 2009], [Duan *et al.*, 2012]. En effet, lorsque les interfaces liquide-gaz se mettent en place dans des pores de petites dimensions, le liquide se retrouve sous tension, avec une forte pression négative (voir loi de Laplace, équation 3.2). L'évaporation de nanocanaux est donc un moyen facile de mettre un volume de liquide sous tension. La cavitation induite par séchage a aussi été étudiée pour expliquer le phénomène de catapultage des graines de fougères [Noblin *et al.*, 2012]. Toujours en lien avec l'équilibre de phase liquide-gaz et la mise en tension des liquides, nous pouvons rapporter les travaux de Pagay *et al.*, dans lesquels ces phénomènes ont été utilisés pour créer un capteur de pression négative capable de mesurer le taux d'hygrométrie [Pagay *et al.*, 2014] (voir figure 3.7).
La cinétique d'évaporation dans un milieu poreux a tout de même été étudiée dans [Vincent *et al.*, 2016]. En effet, des expériences d'évaporation ont été menées dans du silicium nanoporeux, composé de pores dont la distribution des rayons est comprise dans la gamme $r_p = 1,4 \pm 0,4$ µm. Pendant l'évaporation, un côté du milieu nanoporeux est maintenu au contact d'un réservoir de liquide. Les auteurs se sont spécifiquement intéressés à l'évolution du flux d'évaporation en fonction de la pression de vapeur de l'air extérieur, $P_{v,atm}$. Ils ont mis en avant deux régimes. Le premier se distingue par une augmentation linéaire du flux d'évaporation avec la diminution de $P_{v,atm}$. Pendant cette phase, l'interface liquide-gaz reste piégée à l'extrémité des pores, et sa courbure augmente avec la diminution de $P_{v,atm}$ pour maintenir

l'équilibre de Kelvin. Le second régime est atteint pour une valeur critique de $P_{v,atm}$. Il correspond à un flux d'évaporation constant, indépendant de $P_{v,atm}$. Les auteurs ont montré que la transition entre les deux régimes se faisait lorsque le potentiel chimique de la vapeur de l'air extérieur, défini par $\psi_{v,ext} = -\frac{RT}{v_m} \ln \frac{P_{v,atm}}{P_{v,sat}}$, devenait inférieur au potentiel capillaire, défini par $\psi_c = -\frac{2\gamma cos\theta}{r_p}$. Sous cette valeur critique de $P_{v,atm}$, le rayon de courbure imposé par l'équilibre de Kelvin est plus petit que le rayon du pore. Le ménisque recule alors dans le milieu poreux jusqu'à atteindre une position d'équilibre pour laquelle $\psi_{v,interface} = \psi_c$. La variation de $P_{v,atm}$ ne modifie plus le flux d'évaporation mais simplement la position du ménisque.

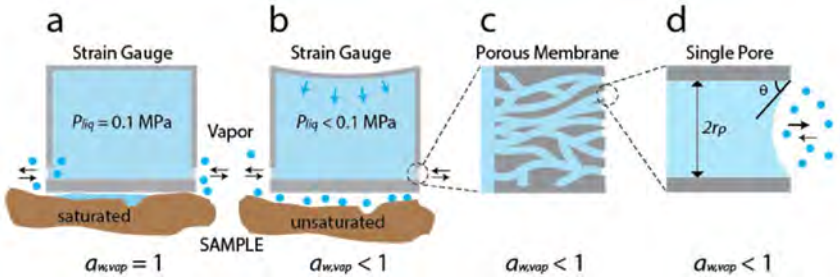


FIGURE 3.7 – Capteur de pression négative conçu dans [Pagay *et al.*, 2014]. Une cavité liquide de volume relativement grand est mis en contact avec l'extérieur à travers une membrane nanoporeuse. La courbure des pores de la membrane s'équilibre avec l'humidité relative extérieure (loi de Kelvin) et transmet une pression négative à l'ensemble du liquide (loi de Laplace). L'estimation de la pression dans le liquide est effectuée en mesurant la déformation d'une paroi de la cavité et permet de remonter au taux d'hygrométrie de l'ambiance extérieure (image extraite de [Pagay *et al.*, 2014]).

Très peu d'études se sont concentrées sur le drainage en milieu nanoporeux. D'un point de vue expérimental, nous pouvons probablement expliquer cela par la difficulté qui consiste à délivrer des hautes pressions dans un système nanofluidique. Nous pouvons tout de même citer les travaux de thèse de Philippe Lefort qui a en autre étudié numériquement l'effet de la déformation de la matrice solide d'un milieu poreux sur les motifs d'invasion [Lefort, 2014]. En utilisant l'approche proposée par [Holtzman et Juanes, 2010] qui modélise le milieu poreux comme un réseau de ressorts, il a mis en évidence la présence d'un régime différent de ceux du diagramme de Lenormand, appelé régime fracturant. La transition vers ce régime peut être caractérisée par un nombre adimensionnel, le *fracuring number*, noté N_f et défini comme :

$$N_f = \frac{\gamma}{\lambda d E^* \epsilon_0^{1/2}} \tag{3.13}$$

où λ est un paramètre d'étalement de la loi de répartition des profondeurs des canaux, E^* un module d'Young effectif du matériau et ϵ_0 la déformation initiale des ressorts. La transition entre le régime de digitations visqueuses et le régime fracturant est illustrée sur la figure 3.8. N_f peut s'interpréter comme le rapport entre l'augmentation de la force capillaire nécessaire à l'envahissement d'un pore, $\Delta f_p \sim \gamma d$, et l'augmentation de la force issue de la déformation, $\Delta f_d \sim \lambda E^* d^2 \epsilon^{1/2}$. Si N_f est grand, l'augmentation de pression nécessaire pour envahir un pore provoque une forte déformation du milieu poreux, ce qui modifie le motif d'invasion.

Positionnement de notre étude

Dans notre étude, nous nous sommes intéressés aux trois types d'écoulements liquide-gaz. En particulier nous commencerons par rapporter des travaux sur l'imbibition et son couplage avec le transport du gaz. Ce travail s'inscrit dans la lignée de ceux que nous avons rapportés dans le paragraphe précédent. Ensuite,

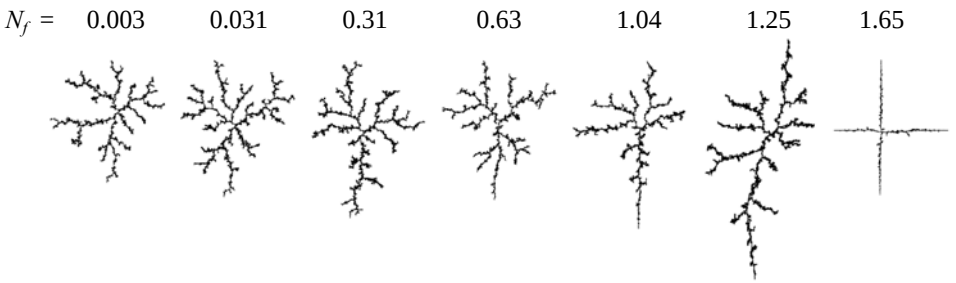


FIGURE 3.8 – Transition du régime de digitations visqueuses vers le régime fracturant (résultat numérique). Le drainage se fait depuis un point central pour un nombre capillaire élevé : Ca=10 (Images adaptée de [Holtzman et Juanes, 2010]).

nous montrerons quelques observations phénoménologiques issus d'expériences d'évaporation. Dans un troisième temps, nous montrerons une étude comparative entre les motifs de drainage obtenus dans nos dispositifs et ceux issus de simulation sur réseau de pores. Nous avons cherché à revisiter les travaux de Lenormand que nous avons décrits, mais en nous plaçant à l'échelle nanométrique. Nous terminerons par présenter des travaux préliminaires sur les effets des déformations capillaires sur les écoulements.

3.2 Imbibition et transport de gaz

Dans cette section, nous nous intéressons à la situation d'imbibition d'un milieu nanoporeux, c'est-à-dire l'invasion spontanée d'un liquide mouillant par effets capillaires. Nous avons indiqué dans le paragraphe 3.1.2 que cette situation avait été largement étudiée dans des nanocanaux rectilignes. En particulier, de nombreuses études rapportent un ralentissement inexpliqué entre la vitesse d'imbibition observée en nanocanal et celle prédite par la loi de Washburn (équation 3.9). Nous avons commencé notre étude en partant des résultats présentés dans [Chauvet *et al.*, 2012] qui sont issus de travaux menés en collaboration entre le LAAS, l'IMFT et le LMDC.

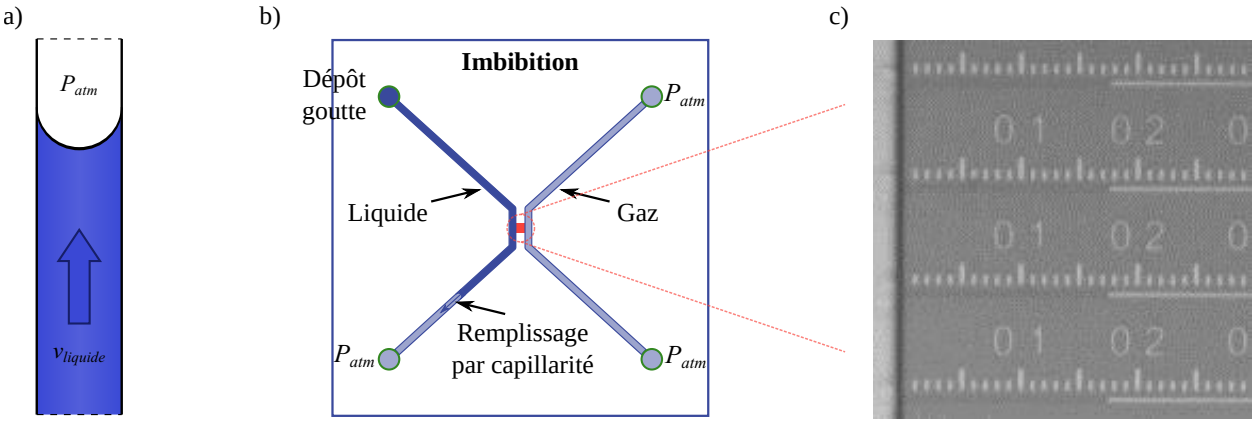


FIGURE 3.9 – Illustration des expériences d'imbibition en système nanofluidique. a) L'imbibition correspond au phénomène d'invasion capillaire. b) Les expériences sont réalisées en déposant une goutte de liquide sur l'un des trous. Les autres sorties sont laissées à la pression atmosphérique. c) Zoom sur une partie d'une photographie prise au cours de l'imbibition dans un dispositif composé de nanocanaux. Les canaux font 450 nm de profondeur et 4 µm de large sur cette photographie. Des graduations sont gravées au dessus des nanocanaux. Une petite graduation correspond à 10 µm. Les chiffres sont en millimètres.

3.2.1 Nucléation de bulles au cours de l'imbibition d'un nanocanal ouvert

Résultats issus de [Chauvet *et al.*, 2012]

Dans [Chauvet *et al.*, 2012], le même type de ralentissement est observé. Pour l'expliquer, les auteurs ont envisagé l'effet de la résistance de l'écoulement du gaz. En effet, dans la loi de Washburn "classique", les effets de la résistance visqueuse du gaz ne sont pas pris en compte. L'évolution de la pression de la phase gaz s'obtient en écrivant l'équation de conservation de la masse :

$$\frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \nabla.\left(\rho_g \mathbf{u}\right) = 0 \tag{3.14}$$

et celle de la conservation de la quantité de mouvement, réduite aux approximations de lubrification :

$$u_x = -\frac{d^2}{12\mu_g}\frac{\partial p_g}{\partial x} \tag{3.15}$$

La configuration étudiée est celle présentée figure 3.13. Les paramètres ρ_g et μ_g sont respectivement la masse volumique (kg/m^3) et la viscosité du gaz (Pa.s). Dans leur article, Chauvet *et al.* ont différencié la demi-ouverture totale du canal, avec le rayon de courbure de l'interface (elle correspond à la demi ouverture totale de la fente moins l'épaisseur des films de liquide précurseur qui se développent en avant du ménisque principal). Pour simplifier les notations, nous prenons ces différentes ouvertures égales entre elles. Dans le cas d'un gaz idéal, nous pouvons écrire que :

$$\rho_g = \mathbf{M}\frac{p_{atm} + p_g}{RT} \tag{3.16}$$

où $\mathbf{M}$ la masse molaire du gaz (kg/mol) et $p_{atm} + p_g$ est la pression totale du gaz (Pa). C'est-à-dire que p_g traduit la différence de pression dans le gaz par rapport à la pression à la sortie du canal. L'hypothèse de gaz idéal faite dans cet article est une hypothèse forte car nous avons vu que le gaz est dans un état raréfié dans les canaux plus petits que 1 µm (néanmoins, dans l'hypothèse d'un gaz pressurisé, le libre parcours moyen diminue tout comme la raréfaction). La combinaison des équations 3.14, 3.15 et 3.16 donnent une équation transitoire non linéaire pour l'évolution de la pression :

$$\frac{\partial \rho_g}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\left(p_g + p_{atm}\right)\frac{d^2}{12\mu_g}\frac{\partial p_g}{\partial x}\right) \tag{3.17}$$

avec les conditions limites :

$$p_g(t) = 0 \text{ en } x = L \tag{3.18}$$

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\frac{d^2}{12\mu_g}\frac{\partial p_g}{\partial x} \text{ en } x = h(t) \tag{3.19}$$

et la condition initiale $p_g(t=0) = 0$ pour tout x. La dynamique d'imbibition doit donc prendre en compte les forces capillaires motrices, la force visqueuse résistante, mais aussi les forces liées à la mise en pression du gaz. Pour résoudre ce problème, il est intéressant de conserver les effets inertiels pour éviter que la vitesse soit infinie à l'instant initial (cela est le cas dans la loi de Washburn). En s'inspirant de l'approche proposant par Quéré [Quéré, 1997] (une adaptation de la démonstration proposée par Quere est présentée dans l'annexe C), il est obtenu :

$$\frac{\mathrm{d}^2 h^2}{\mathrm{d}t^2} = \frac{1}{t_0}\left[\frac{h_0^2}{t_0}\cos\theta\left(1 - \frac{p_g(t)}{p_0} - \frac{\mathrm{d}h^2}{\mathrm{d}t}\right)\right] \tag{3.20}$$

où

$$p_0 = \frac{2\gamma\cos\theta}{d}\ ;\ t_0 = \frac{\rho_l d^2}{12\mu_l} \text{ et } h_0 = \frac{\sqrt{\rho_l \gamma d^3}}{6\mu_l}$$

Nous verrons un peu plus loin la méthode de résolution de cette équation sur un domaine variable.
L'évolution du rapport entre la pression du gaz devant le ménisque et la pression capillaire est présentée sur la figure 3.10. Nous pouvons voir que ce rapport est d'autant plus faible que le canal est fin. Néanmoins, si nous regardons la valeur de la pression et non le rapport p_g/p_0, elle est d'autant plus grande que le canal est fin. Dans l'encart de la figure 3.10, Chauvet *et al.* ont montré que la pressurisation n'a qu'un effet très limité sur la cinétique d'imbibition et ne peut pas expliquer le ralentissement observé par rapport à la loi de Washburn.

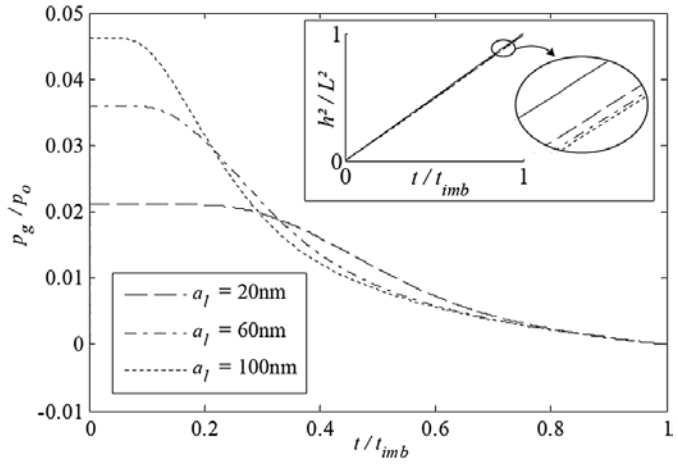


FIGURE 3.10 – Evolution de la pression en gaz devant le ménisque en fonction du temps pour différente profondeur de canal. Le temps est normalisé par le temps de remplissage donné par la loi de Washburn. L'effet de la pression sur la vitesse de remplissage est montré dans l'encart. Image issue de [Chauvet *et al.*, 2012].

Chauvet *et al.* ont aussi observé que des bulles de gaz apparaissaient derrière l'interface gaz-liquide sous une certaine profondeur limite de nanocanaux, dépendant du liquide utilisé (voir figure 3.11). Les bulles se dissolvent ensuite en restant sur place pendant l'avancée du ménisque. Les auteurs ont également montré que la présence de ces bulles ne pouvait pas expliquer le ralentissement.
Les mécanismes de ralentissement et d'apparition de bulles restent en suspens à la fin des travaux de cet article. Dans le paragraphe suivant, nous présentons un modèle que nous avons développé pour tenter d'expliquer la nucléation des bulles.

Mécanisme de dépressurisation

Le mécanisme que nous avons envisagé se base sur la cinétique de mise en pression et de dissolution du gaz. Nous pouvons commencer par introduire la loi de Henry, qui relie la concentration de gaz dissous à l'interface liquide-gaz en équilibre avec ce gaz à une pression P_g. Cette loi peut être exprimée par :

$$c_g = \frac{P_g}{k_H} \tag{3.21}$$

où k_H est la constante de Henry. Dans la convention d'écriture que nous avons choisie, $k_H \sim \text{Pa.m}^3\text{.kg}^{-1}$. Cette loi traduit le fait que la concentration d'équilibre en gaz dissous dans un liquide est proportionnelle à la pression de ce gaz. Le mécanisme de nucléation que nous envisageons est le suivant. Il est illustré sur la figure 3.12 qui est l'équivalent de la figure 3.10, traduit en terme de concentration en gaz dissous

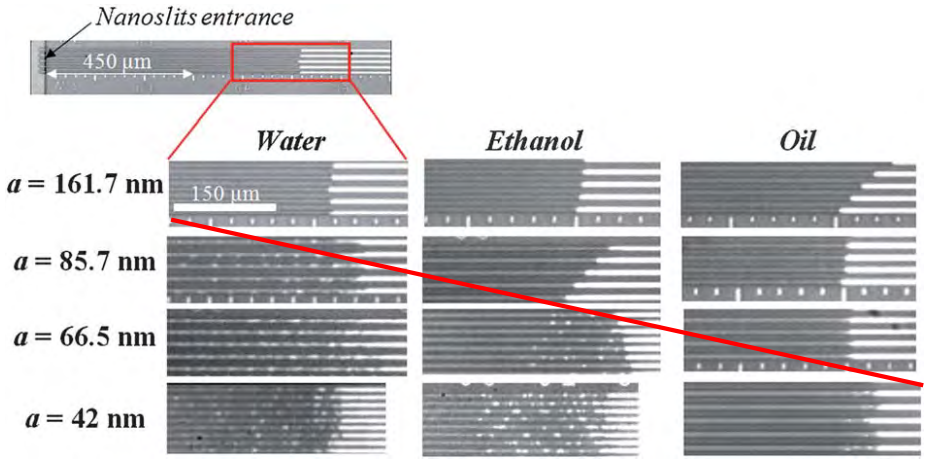


FIGURE 3.11 – Apparition spontanée de bulles au cours de l'imbibition. La ligne rouge délimite les situations où des bulles sont observées (en dessous) et les situations où il n'y en a pas (au dessus). Image issue et adaptée de [Chauvet *et al.*, 2012].

à l'interface en appliquant la loi de Henry. À l'instant initial, la concentration en gaz dans le liquide correspond à celle en équilibre à la pression atmosphérique. Puis, dans une première phase de l'imbibition, le gaz est pressurisé devant l'interface. Le liquide devient sous-saturé en gaz dans les nouvelles conditions de pression. Du gaz est donc dissous dans le liquide. Dans la seconde partie de l'imbibition, la pression est relâchée pour revenir à la pression atmosphérique. Le gaz qui s'est dissous pour atteindre la concentration d'équilibre imposée par la surpression devient en excès par rapport aux conditions d'équilibre à pression atmosphérique. Des bulles peuvent donc apparaître. Nous pouvons faire l'analogie entre ce mécanisme de nucléation et ce qu'il se passe lors de l'ouverture d'une bouteille d'eau gazeuse. Lorsque le bouchon est fermé, la pression du gaz est élevée. La concentration en gaz dissous s'équilibre avec la pression dans la bouteille. Dés que le bouchon est ouvert, la pression est relâchée et le gaz dissous devient en excès. Des bulles apparaissent dans le liquide.

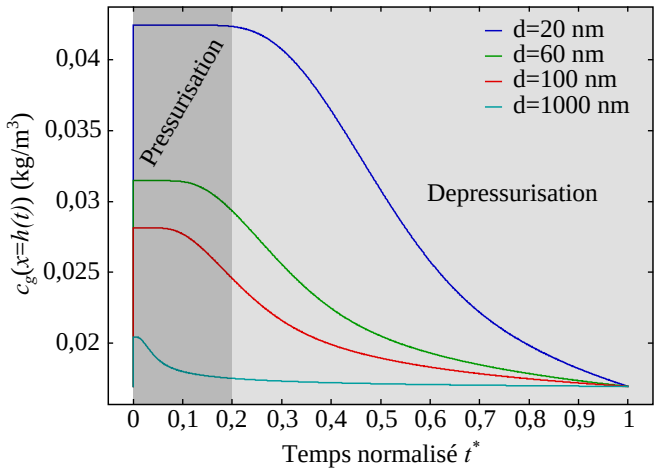


FIGURE 3.12 – Évolution de la concentration en gaz dissous à l'interface au cours de l'imbibition de nanocanaux de différentes profondeurs. Le temps est normalisé par le temps nécessaire à remplir le canal. À l'instant initial, la concentration en gaz dissous est égale à la concentration en équilibre avec la pression atmosphérique. La première phase de l'imbibition correspond à une étape de pressurisation, avec dissolution de gaz. La seconde étape correspond à la dépressurisation du gaz.

Nous avons donc cherché à résoudre l'évolution du champ de concentration de gaz dissous dans la solution pour regarder si le mécanisme que nous envisageons est possible et si le gaz dissous peut se

retrouver en excès dans le liquide.

Modèle et méthode de résolution

Nous résolvons ce problème en une dimension (1D), en considérant la géométrie présentée sur la figure 3.13.

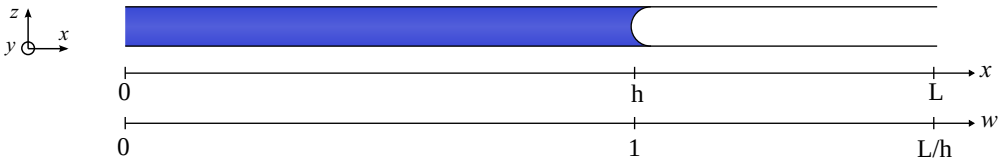


FIGURE 3.13 – Convention de notation et changement de variable pour résoudre le problème de pressurisation et dissolution du gaz lors de l'imbibition.

Nous avons implémenté la résolution de l'évolution du champ de pression dans le gaz calculée par Chauvet *et al.*. Néanmoins, nous n'avons pas pris en compte le couplage entre la mise en pression du gaz et la cinétique d'imbibition. En effet, nous avons indiqué précédemment qu'elle était négligeable pendant l'imbibition d'un canal ouvert. Nous imposons donc l'évolution de la position de l'interface au cours du temps avec la loi de Washburn, modifiée par les effets inertiels. Cette loi est proposée par Quéré (voir annexe C).

$$h = h_0\sqrt{\cos\theta\left(\exp\left(-\frac{t}{t_0}\right)+\frac{t}{t_0}-1\right)} \tag{3.22}$$

où $t_0 = \frac{\rho_l d^2}{12\mu_l}$ et $h_0 = \frac{\sqrt{\rho_l\gamma d^3}}{6\mu_l}$. D'un point de vue physique, t_0 correspond au temps à partir duquel les effets inertiels deviennent négligeables.

De plus, nous supposons que le transport du gaz est régi par l'équation de convection diffusion au sein du liquide, soit :

$$\frac{\partial c_g}{\partial t} = D_g\Delta c_g - \mathbf{v}.\nabla c_g \tag{3.23}$$

où c_g correspond à la concentration massique du gaz (en kg/m^3), et D_g le coefficient de diffusion du gaz dans l'eau (m^2/s). Les conditions limites de ce problème sont :

$$c_g(x=0) = c_0 \text{ au niveau du réservoir} \tag{3.24}$$

$$c_g(x=h) = \frac{P_g(t)}{k_H} \text{ au niveau de l'interface gaz} - \text{liquide} \tag{3.25}$$

avec la condition initiale $c_g = c_0$, la concentration en gaz dissous à l'équilibre avec la pression atmosphérique. Avec la condition limite 3.25, nous considérons que l'interface est à l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire que la concentration en gaz dissous s'équilibre instantanément avec la variation de pression dans le gaz.

Nous pouvons ensuite mettre ce problème sous forme adimensionnelle en utilisant les paramètres de références suivants :

- Longueur de référence : $L_{ref} = L$, la longueur de la fente.
- Temps de référence : $t_{ref} = t_{imb} = L^2\frac{3\mu_l}{d\gamma\cos\theta}$, le temps d'imbibition nécessaire au remplissage complet de la fente.
- Vitesse de référence : $v_{ref} = \frac{L_{ref}}{t_{ref}} = \frac{d\gamma cos\theta}{3\mu_l L}$, la vitesse moyenne d'imbibition de la fente.
- Concentration de référence : $c_{g,ref} = c_0$ la concentration initiale.

Nous obtenons ainsi l'équation adimensionnalisée :

$$\begin{aligned} \frac{d\gamma\cos\theta}{3\mu_l L^2}\frac{\partial c_g^*}{\partial t^*} &= \frac{D_g}{L^2}\Delta c_g^* - \frac{d\gamma\cos\theta}{3\mu_l L}\frac{1}{L}\mathbf{v}^*.\nabla c_g^* \\ \Rightarrow \frac{\partial c_g^*}{\partial t^*} &= \frac{3\mu_l D_g}{d\gamma\cos\theta}\Delta c_g^* - \mathbf{v}^*.\nabla c_g^* \end{aligned} \tag{3.26}$$

où le symbole * indique une valeur sans dimension. Le terme $\frac{3\mu D}{d\gamma\cos\theta}$ peut être vu comme l'inverse d'un nombre de Péclet, où $Pe = \frac{v_{ref}\times L}{D} = \frac{d\gamma\cos\theta}{3\mu D}$. Écrit ainsi, le nombre de Péclet est défini comme le rapport de la vitesse moyenne d'imbibition au cours du temps, et la vitesse de diffusion du gaz dans le liquide. La simplification de l'équation 3.26 dans un domaine à une dimension donne :

$$\frac{\partial c_g^*}{\partial t^*} = \frac{1}{Pe}\frac{\partial^2 c_g^*}{\partial x^{*2}} - v^*\frac{\partial c_g^*}{\partial x^*} \tag{3.27}$$

Avec les conditions limites :

$$c_g^*(x^*=0) = 1 \text{ au niveau du réservoir} \tag{3.28}$$

$$c_g^*(x=h) = \frac{P_g(t)}{k_H c_0} \text{ au niveau de l'interface gaz} - \text{liquide} \tag{3.29}$$

et la condition initiale $c_g^* = 1$. La mise sous forme adimensionnelle de l'équation 3.22 donne :

$$h^* = \frac{h_0}{L}\sqrt{\cos\theta\left(\exp\left(-\frac{t_{ref}}{t_0}t^*\right) + \frac{t_{ref}}{t_0}t^* - 1\right)} \tag{3.30}$$

$$\dot{h}^* = \frac{h_0}{2L}\sqrt{\cos\theta}\frac{t_{ref}}{t_0}\frac{1-\exp\left(-\frac{t_{ref}}{t_0}t^*\right)}{\sqrt{\exp\left(-\frac{t_{ref}}{t_0}t^*\right) + \frac{t_{ref}}{t_0}t^* - 1}} \tag{3.31}$$

$\dot{h}^*$ est la dérivée temporelle de h, c'est-à-dire la vitesse de l'interface gaz-liquide. Nous pouvons remarquer que le domaine de résolution change avec le temps. Afin de simplifier la résolution du problème, nous pouvons travailler dans un domaine fixe en procédant au changement de variable suivant (voir figure 3.13) :

$$w^* = \frac{x^*}{h^*} \text{ et } \tau^* = t^* \tag{3.32}$$

Le domaine devient alors fixe, compris entre $w^* = 0$ et $w^* = 1$. Ainsi, la relation entre la dérivée partielle de $c_g(x,t)$ par rapport à t et la dérivée partielle de $c_g(w,\tau)$ par rapport à t est (dans la suite du problème, les exposants * ont été supprimés pour alléger les écritures bien que nous travaillons toujours avec les termes adimensionnels) :

$$\frac{\partial c_g(w,\tau)}{\partial t} = \frac{\partial c_g}{\partial w}\frac{\partial w}{\partial t} + \frac{\partial c_g}{\partial \tau}\frac{\partial \tau}{\partial t} \tag{3.33}$$

avec :

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t}\frac{x}{h} = x\frac{\partial}{\partial t}\frac{1}{h} = -wh\frac{\dot{h}}{h^2} = -w\frac{\dot{h}}{h} \tag{3.34}$$

$$\frac{\partial \tau}{\partial t} = 1 \tag{3.35}$$

Cela nous donne :

$$\frac{\partial c_g(w,\tau)}{\partial t} = -w\frac{\dot{h}}{h}\frac{\partial c_g}{\partial w} + \frac{\partial c_g}{\partial \tau} \tag{3.36}$$

De la même manière, nous pouvons passer de la dérivée partielle de $c_g(x,t)$ par rapport à x à la dérivée partielle de $c_g(w,\tau)$ par rapport à x :

$$\frac{\partial c_g(w,\tau)}{\partial x} = \frac{\partial c_g}{\partial w}\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial c_g}{\partial \tau}\frac{\partial \tau}{\partial x} \tag{3.37}$$

avec :

$$\frac{\partial w}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{x}{h}\right) = \frac{1}{h} \tag{3.38}$$

$$\frac{\partial \tau}{\partial x} = 0 \tag{3.39}$$

Cela nous donne :

$$\frac{\partial c_g(w,\tau)}{\partial x} = \frac{1}{h}\frac{\partial c_g}{\partial w} \tag{3.40}$$

Enfin, pour la dérivée seconde par rapport à x :

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 c_g(w,\tau)}{\partial x^2} &= \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial c_g}{\partial w}\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial c_g}{\partial \tau}\frac{\partial \tau}{\partial x}\right)\\ &= \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{1}{h}\frac{\partial c_g}{\partial w}\right) = \frac{\partial}{\partial w}\left(\frac{1}{h}\frac{\partial c_g}{\partial x}\right)\\ &= \frac{1}{h^2}\frac{\partial^2 c_g}{\partial w^2}\end{aligned} \tag{3.41}$$

En remplaçant ces différentes expressions dans l'équation 3.27, nous obtenons l'équation de transport du gaz dissous à résoudre dans le domaine fixe :

$$-w\frac{\dot{h}}{h}\frac{\partial c_g}{\partial w} + \frac{\partial c_g}{\partial \tau} = \frac{1}{Pe}\frac{1}{h^2}\frac{\partial^2 c_g}{\partial w^2} - v\frac{1}{h}\frac{\partial c_g}{\partial w} \tag{3.42}$$

Soit après simplification :

$$\frac{\partial c_g}{\partial \tau} = \frac{1}{Pe}\frac{1}{h^2}\frac{\partial^2 c_g}{\partial w^2} - \left(\frac{\dot{h}}{h} - w\frac{\dot{h}}{h}\right)\frac{\partial c_g}{\partial w} \tag{3.43}$$

Les conditions limites associées à ce problème sont :

$$c_g(w=0) = 1 \text{ au niveau du réservoir} \tag{3.44}$$

$$c_g(w=1) = \frac{P_g(t)}{k_H c_0} \text{ au niveau de l'interface gaz-liquide} \tag{3.45}$$

avec la condition initiale $c_g(\tau=0)=1$. Concernant l'évolution de la position du ménisque en fonction du temps, nous avons : $h(t)=h(\tau)$.

Le problème est résolu avec le module *Coefficient forme PDE* de Comsol 4.1 en étude instationnaire. Les valeurs de $P_g = f(\tau)$ sont déterminées suivant les mêmes calculs que ceux issus de Chauvet et al. ($P_g = p_g + p_a$ avec les conventions de notation de Chauvet *et al*). Lorsque t tend vers 0, h est égale à 0 et le dénominateur de $\dot{h}$ tend vers 0 (voir 3.31). Pour que Comsol réussisse à résoudre le problème, nous im-

posons de calculer la valeur limite de $\dot{h}$ quand t tend vers 0 en ajoutant un ϵ_t très petit dans les expressions.

Pour résumer, le problème à résoudre, sous sa forme adimensionnelle, et exprimé sur un domaine fixe, est le suivant :

$$\frac{\partial c_g}{\partial \tau} = \frac{1}{Pe}\frac{1}{h^2}\frac{\partial^2 c_g}{\partial w^2} - \left(\frac{\dot{h}}{h} - w\frac{\dot{h}}{h}\right)\frac{\partial c_g}{\partial w} \tag{3.46}$$

avec :

$$h = \frac{h_0}{L}\sqrt{\cos\theta\left(\exp\left(-\frac{t_{ref}}{t_0}(\tau+\epsilon_t)\right)+\frac{t_{ref}}{t_0}(\tau+\epsilon_t)-1\right)} \tag{3.47}$$

$$\dot{h} = \frac{h_0}{2L}\sqrt{\cos\theta}\frac{t_{ref}}{t_0}\frac{1-\exp\left(-\frac{t_{ref}}{t_0}(\tau+\epsilon_t)\right)}{\sqrt{\exp\left(-\frac{t_{ref}}{t_0}(\tau+\epsilon_t)\right)+\frac{t_{ref}}{t_0}(\tau+\epsilon_t)-1}} \tag{3.48}$$

$$Pe = \frac{d\gamma cos\theta}{3\mu_l D} \tag{3.49}$$

et les conditions aux limites et la condition initiale :

$$c_g(w=0) = 1 \tag{3.50}$$

$$c_g(w=1) = \frac{P_g(\tau)}{k_H c_{ref}} \tag{3.51}$$

$$c_g(\tau=0) = 1 \tag{3.52}$$

et où, $P_g(\tau)$ est résolue suivant la méthode de Chauvet *et al.*

Résultats

La simulation est réalisée pour des profondeurs de 20, 60, 100 et 1000 nm. Les paramètres utilisés pour la simulation sont présentés dans le tableau 3.1. À défaut d'avoir trouvé une valeur du coefficient de diffusion du diazote dans l'eau, nous avons pris un ordre de grandeur en cohérence avec le loi de Stokes-Einstein.

Figure 3.14a, nous avons tracé le champ de concentration obtenu à différents instants dans le cas de l'imbibition d'un nanocanal de 20 nm de profondeur. Nous pouvons voir que la concentration maximale en gaz dissous augmente pendant la phase de pressurisation, puis diminue pendant la phase de dépressurisation. Néanmoins, cette diminution est plus lente que la cinétique de dépressurisation. Nous observons donc l'apparition d'un maximum, supérieur à la valeur de la concentration d'équilibre imposée à l'interface gaz-liquide. Le maximum de concentration s'étale à l'arrière du ménisque au cours du temps, à la manière d'un front diffusif. Dans le cas d'un canal plus profond, le maximum apparaît plus tôt car la phase de dépressurisation apparaît également plus rapidement. Par contre, sa valeur est plus faible. De plus, le front diffusif est moins étalé. Nous pouvons quantifier l'écart entre le maximum de la concentration en gaz dissous et la concentration d'équilibre sur la figure 3.14b. Nous avons tracé la valeur de la sursaturation en gaz dissous dans le liquide. Nous la définissons ici comme le rapport entre la concentration maximale de gaz dissous dans le canal et la concentration d'équilibre imposée par la pression en gaz devant le ménisque, $S_g = c_{g,max}/c_{g,eq}(P(x=h))$. Nous pouvons voir que la sursaturation est bien supérieure à 1. Elle est la plus grande pour le canal de plus faible profondeur et elle est maximale à la fin de l'imbibition. Il y a donc du gaz en excès dans le liquide par rapport aux conditions de pression à l'interface. Nous reviendrons un peu plus loin sur cette conclusion.

Nous pouvons aussi relever sur ces courbes l'apparition d'un gradient négatif de concentration dans la solution (pente de la courbe vers le bas). Ce gradient négatif correspond à un flux de gaz sortant.

Paramètres	Valeurs				Unités
Masse volumique de l'eau	997				$kg.m^{-3}$
Tension de surface de l'eau	72				mN/m
Viscosité dynamique de l'eau	1×10^{-3}				Pa.s
Constante de Henry (NIST)	6×10^{-4}				$mol.kg^{-1}.bar^{-1}$
Constante de Henry (en SI)	$5{,}97\times10^{6}$				$m^3.Pa.kg^{-1}$
Masse molaire du gaz	28				$g.mol^{-1}$
Angle de contact	0				°
Coefficient de diffusion	2×10^{-9}				$m^2.s^{-1}$
P_{atm}	1				atm
c_{ref}	P_{atm}/k_H				$kg.m^{-3}$
Longueur de canal	1				cm
d	20	60	100	1000	nm
$t_0=\frac{\rho d^2}{12\mu_l}$	$3{,}3\times10^{-11}$	$3{,}0\times10^{-10}$	$8{,}3\times10^{-10}$	$8{,}3\times10^{-8}$	s
$h_0=\frac{\sqrt{\rho\gamma d^3}}{6\mu_l}$	$4{,}0\times10^{-9}$	$2{,}1\times10^{-8}$	$4{,}5\times10^{-8}$	$1{,}4\times10^{-6}$	m
$t_{ref}=t_{imb}=L^2\frac{3\mu_l}{d\gamma\cos\theta}$	208,3	69,4	41,7	4.2	s
$Pe=\frac{d\gamma\cos\theta}{3\mu_l D}$	240	720	1200	12000	

TABLE 3.1 – Paramètres utilisés pour la modélisation du transport du gaz dissous au cours de l'imbibition.

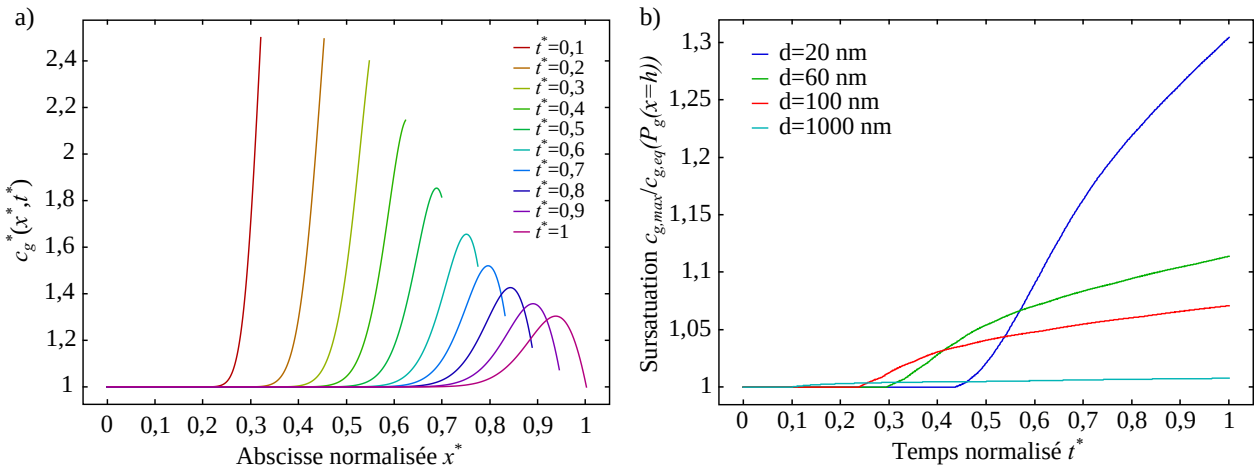


FIGURE 3.14 – a) Évolution du champ de concentration en gaz dissous à différents instants au cours de l'imbibition d'un nanocanal de 20 nm de profondeur. b) Sursaturation en gaz dissous au cours de l'imbibition pour différentes profondeurs de nanocanaux.

C'est-à-dire que le gaz dissous est libéré de nouveau dans la phase gazeuse.
Enfin, nous pouvons terminer l'analyse de ces courbes avec un commentaire sur le nombre de Péclet que nous avons défini dans le tableau 3.1. Les valeurs que nous avons données pour les différentes profondeurs sont très élevées. Intuitivement, nous pourrions nous attendre à ne pas voir un étalement diffusif de la valeur maximale de gaz dissous, mais plutôt une zone d'accumulation derrière le ménisque. Néanmoins, la définition du nombre de Péclet est à considérer par rapport à la déformation du domaine. C'est-à-dire que l'ensemble du domaine s'agrandit à la vitesse du ménisque. En se plaçant dans le référentiel du ménisque, la vitesse convective est nulle, tout comme le Péclet par définition. Le Péclet défini précédemment, dans le référentiel fixe de l'entrée du canal, traduit alors plutôt le fait que le "front" diffusif est transporté par l'écoulement.

Nous pouvons à présent revenir sur la valeur de la sursaturation. D'après les résultats que nous avons montré, il y a un excès en gaz dissous dans la solution au cours de l'imbibition. Néanmoins, nous avons défini la sursaturation en prenant en compte la pression en gaz devant le ménisque. Pour qu'une bulle apparaisse, il faut que le gaz soit en excès par rapport aux conditions locales de pression. Expérimentalement, les bulles ont été observées en arrière de l'interface. Comme le montre le schéma de la figure 3.15a, la pression d'une bulle de gaz qui apparaîtrait dans le liquide à la position x et un instant t s'écrit (en utilisant la relation $P_g = p_g + p_a$) :

$$P_{bulle}(x_b,t) = p_l(x_b,t) + \frac{2\gamma cos\theta}{d} \tag{3.53}$$

$$\Rightarrow P_{bulle}(x_b,t) = \frac{\left(p_a + p_g(x=h(t))\right) - \frac{2\gamma\cos\theta}{d} - p_a}{h(t)} x_b + p_a + \frac{2\gamma cos\theta}{d} \tag{3.54}$$

$$\Rightarrow P_{bulle}(x_b,t) = \frac{p_g(x=h(t)) - P_{cap}}{h(t)} x_b + p_a + P_{cap} \tag{3.55}$$

La concentration d'équilibre $c_{g,eq}(x_b,t)$, s'écrit

$$c_{g,eq}(x_b,t) = P_{bulle}(x,t)/k_H \tag{3.56}$$

L'évolution de cette concentration est tracée sur la figure 3.15b. Nous avons également tracé sur la figure 3.15c la valeur de la sursaturation locale définie comme le rapport $S_g = c_g(x,t)/c_{g,eq}(x,t)$.

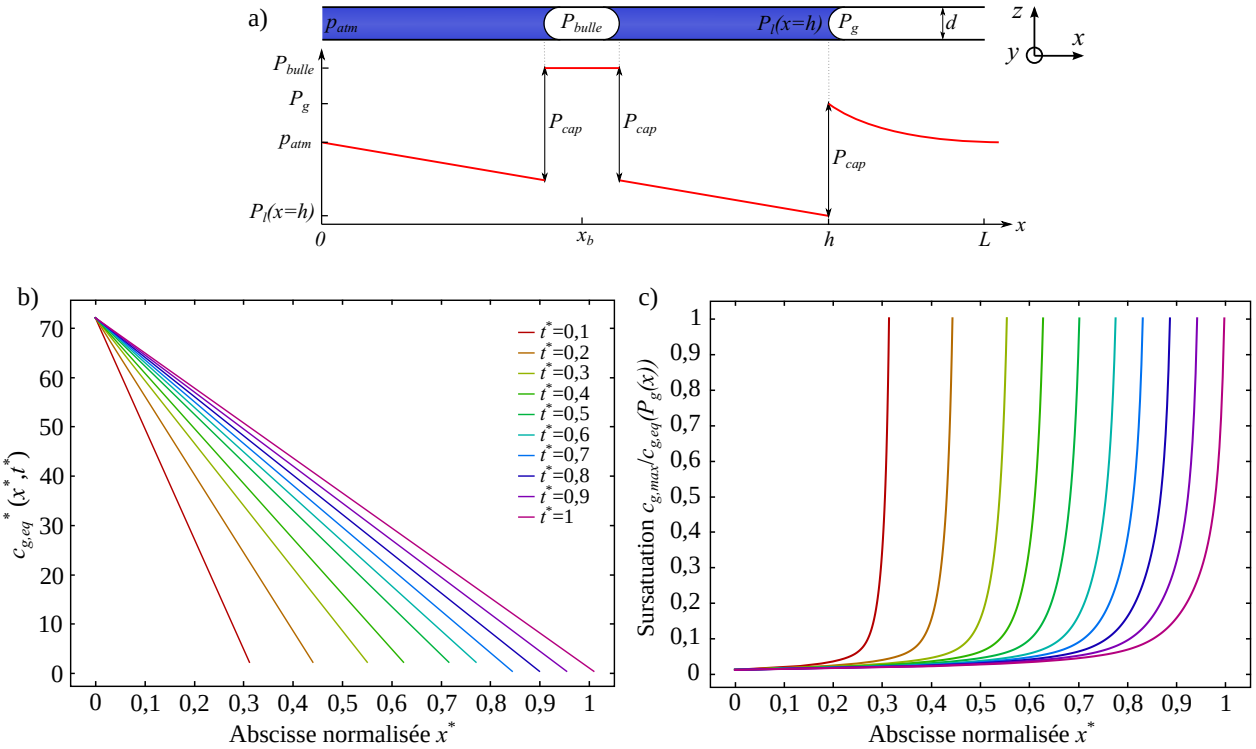


FIGURE 3.15 – Évaluation de la sursaturation locale en gaz dissous au cours de l'imbibition d'un nanocanal de 20 nm de profondeur. a) Évolution de la pression du liquide dans le canal et de la pression du gaz dans une bulle. b) Valeur de la concentration en gaz dissous, $c^*_{g,eq}(x^*,t^*)$, à l'équilibre avec la valeur de la pression du gaz qu'il y aurait dans une bulle qui apparaîtrait à la position x^*. c) Valeur de la sursaturation en gaz dissous dans l'eau, définie par rapport à la valeur de concentration locale d'équilibre.

Nous pouvons voir que la concentration d'équilibre $c_{g,eq}(x,t)$ augmente très rapidement pour une abs-

cisse inférieure à h. Cet effet s'explique par le fait que la pression du liquide augmente rapidement vers l'entrée du canal. Une bulle qui apparaîtrait dans le liquide serait à une pression bien plus grande que la pression atmosphérique, et même que la pression en gaz devant l'interface. Par rapport à ces conditions, le liquide est toujours largement sous-saturé en gaz. Cela veut dire qu'une bulle ne peut pas nucléer spontanément dans le canal par ce mécanisme car elle serait immédiatement dissoute.

En conclusion à ce modèle, nous avons montré que l'effet de pressurisation permettait de dissoudre du gaz dans le liquide mais qu'il ne pouvait pas expliquer l'apparition de bulle. L'explication pourrait plutôt se trouver dans des mécanismes de piégeage de bulles par la déformation et l'accrochage de la ligne de contact. Néanmoins, nous avons continué à regarder l'effet de l'imbibition sur le transport de gaz dans des systèmes plus complexes. Nous présentons principalement des résultats phénoménologiques dans les deux paragraphes suivants (3.2.2 et 3.2.3).

3.2.2 Transport de bulles dans un système modèle nanofluidique complexe

Dissolution contre transport

Nous avons poursuivi notre étude sur le couplage entre imbibition et transport de gaz en réalisant des expériences dans des systèmes modèles de type réseau aléatoire. Dans ces réseaux, la position des pores et la largeur des canaux sont réparties aléatoirement (largeur comprise entre 2 et 5 µm). Sur la figure 3.16, nous présentons une séquence d'imbibition dans un système de 400 × 400 µm^2, composé de canaux de 150 nm de profondeur. De nombreuses bulles de gaz peuvent être observées derrière le front d'invasion. Elles se retrouvent piégées par du liquide et sont transportées jusqu'à la sortie du réseau. Sur cette figure, nous avons marqué par une flèche rouge la position d'une même bulle qui se sépare à une bifurcation.

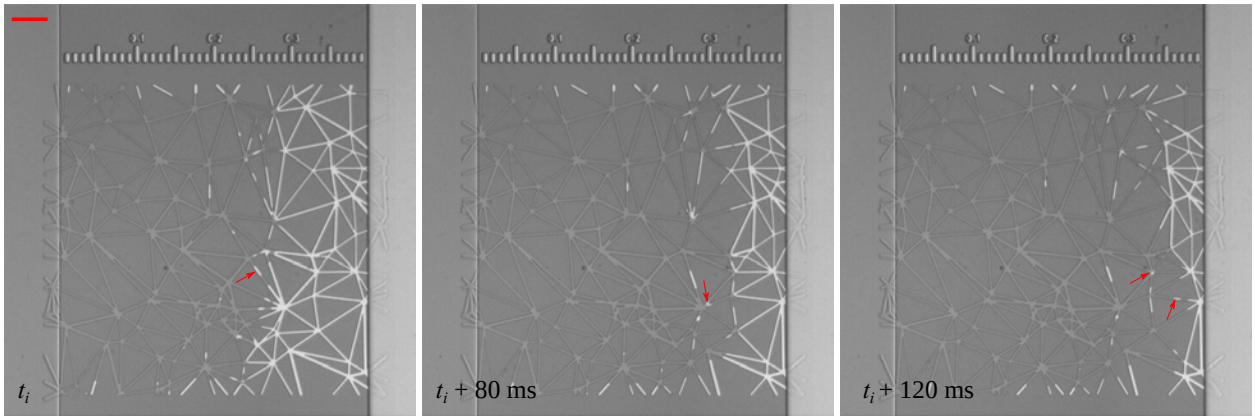


FIGURE 3.16 – Transport de bulles au cours de l'imbibition dans un réseau dont la position des pores et la largeur des canaux sont réparties aléatoirement (largeur comprise entre 2 et 5 µm). Les flèches rouges pointent la position d'une même bulle qui se sépare à une bifurcation. La profondeur des canaux est égale à 150 nm. L'échelle de longueur représente 50 µm.

Nous avons également réalisé des expériences dans des structures que nous qualifions de "doublet". Elles permettent de mimer une situation où l'écoulement se sépare puis se rejoint, en favorisant le piégeage d'une bulle. Il s'agit de ce qu'il peut se passer entre deux pores d'un réseau. Ces doublets sont constitués d'un canal principal de 5 µm de large et de "U" dont la largeur est d'abord égale à 3 µm puis 2 µm. Sur la figure 3.17, nous pouvons voir que le mécanisme de piégeage n'est pas du tout le même suivant la profondeur des canaux. En effet, pour les canaux de 150 nm de profondeur, des bulles se forment et sont transportées dans le canal principal. Au contraire, dans les canaux de 40 nm de profondeur, une seule bulle reste piégée dans le "U" et disparait sur place.
Pour comprendre ces deux observations, nous avons cherché une situation qui permette d'étudier plus

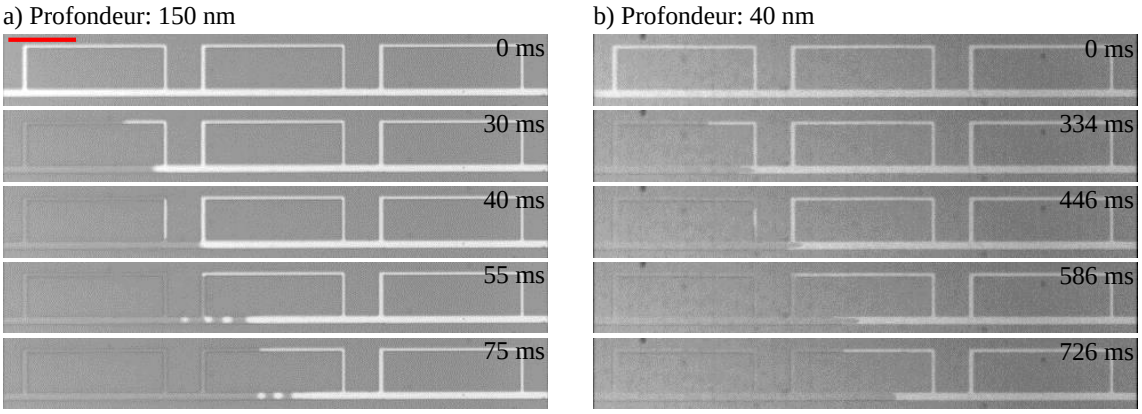


FIGURE 3.17 – Transport de bulles au cours de l'imbibition de doublets de 150 nm et 40 nm de profondeur. La largeur du canal principal est égale à 5 µm. Dans le sens de l'écoulement, la largeur du "U" est d'abord égale à 3 µm puis 2 µm. L'échelle de longueur représente 50 µm.

facilement ce phénomène de piégeage.

3.2.3 Imbibition de nanocanaux en impasse

Nous avons alors choisi de réaliser des expériences d'imbibition de nanocanaux en impasse, c'est-à-dire fermés à une de leurs extrémités. L'imbibition d'un canal en impasse permet d'amplifier l'effet de piégeage du gaz. En particulier, elle permet de regarder la cinétique de dissolution et ou de compression du gaz. Une partie des expériences que nous rapportons ici ont été faites en collaboration avec Hakim Tarbague, post-doctorant au LAAS, dans le cadre de la fédération Fermat.

Cinétique de compression et dissolution

En terme de cinétique d'imbibition, nous pouvons voir sur la figure 3.18 que l'imbibition commence plus rapidement dans le canal le plus profond comme le prévoit la loi de Washburn. Au contraire, le remplissage de tout le canal se termine plus rapidement dans le canal de 54 nm de profondeur que dans celui de 209 nm de profondeur. De plus, dans le canal de 209 nm de profondeur, deux cinétiques bien distinctes apparaissent. Tout d'abord, le ménisque avance rapidement pendant environ 0,4 s jusqu'à atteindre une position où il semble se stabiliser. Dans un second temps, l'imbibition continue doucement et le canal est rempli au bout de 78,5 s. Pour le canal de 54 nm, le ralentissement apparaît beaucoup plus tard et est bien moins marqué.

Des expériences de ce type ont été menées dans [Phan *et al.*, 2010]. Phan *et al.* ont également proposé un modèle permettant de prédire la vitesse d'avancée du ménisque. Une première approximation de l'évolution de la position du ménisque au cours du temps peut s'obtenir en découplant les deux phases que nous venons de distinguer. Pendant la première phase, les auteurs proposent de considérer que l'interface avance en comprimant le gaz, jusqu'à atteindre une position pour laquelle il y a un équilibre mécanique $P_g = P_{cap}$. Dans un second temps, le ménisque avance en même temps que le gaz se dissout, tout en maintenant l'équilibre mécanique. En réalisant un bilan des forces entre les forces capillaires, F_{cap}, les forces visqueuses, F_v, et les forces liées à la pressurisation du gaz, F_p, il est possible de montrer sous forme adimensionnelle que la position de l'interface évolue comme :

$$t^*(h^*) = \frac{h^{*2}}{2(1+\alpha)} - \frac{\alpha h^*}{(1+\alpha)^2} - \frac{\alpha}{(1+\alpha)^3}\ln(1-(1+\alpha)h^*) \tag{3.57}$$

où $h^* = h/L$, $t^* = t/t_{ref}$ avec $t_{ref} = 2\frac{3\mu_l L^2}{d\gamma\cos\theta}$, deux fois le temps nécessaire pour qu'un canal ouvert de longueur L soit rempli par imbibition, et $\alpha = p_{atm}/P_{cap}$. Cette équation s'obtient sous l'hypothèse



FIGURE 3.18 – Comparaison de la cinétique d'imbibition de nanocanaux en impasse de 209 nm et 54 nm de profondeur. L'échelle de longueur représente 100 µm.

d'une évolution de la pression du gaz suivant un simple rapport de volume $p_g = p_{atm}h/(L-h)$. La démonstration de cette équation est donnée dans l'annexe C. L'évolution de la position du ménisque en fonction du temps est tracée sur la figure 3.19.

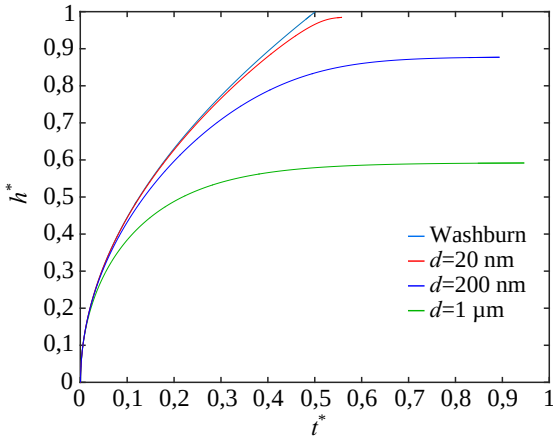


FIGURE 3.19 – Vitesse d'imbibition dans un canal en impasse, sans effet de dissolution du gaz. La loi de Washburn correspond au cas de référence, c'est-à-dire le remplissage d'un canal ouvert.

Nous pouvons voir sur cette figure que la cinétique de remplissage d'un canal de 20 nm n'est quasiment pas affectée par la pressurisation du gaz. Nous pouvons comparer la pressurisation qu'entraine la compression du volume de gaz par rapport à la pression capillaire motrice. Le rapport de pression $P_g^* = P_g/P_{cap}$, peut se calculer comme

$$P_g^* = \frac{P_{atm}}{P_{cap}}\left[\frac{L}{L-h}\right] = \frac{dP_{atm}}{2\gamma\cos\theta}\left[\frac{1}{1-h/L}\right] \tag{3.58}$$

Par exemple, dans le cas d'un canal de 20 nm de profondeur rempli par de l'eau, $P_g^* = 0,1$ lorsque

$h/L = 0,86$. Ce qui veut dire que la pression en gaz, résistante, est seulement égale à 10% de la pression capillaire motrice, quand le liquide a envahi 86% du canal en impasse. Au contraire, la cinétique d'imbibition dans un canal de 1 μm de profondeur est affectée rapidement par la pressurisation car la pression capillaire y est plus faible.
De plus, dans le cas du canal de 20 nm, la concentration en gaz dissous dans le liquide est grande car la pression en gaz est importante. Le transport par diffusion du gaz vers la sortie sera alors accéléré dans la deuxième phase par rapport à un canal plus profond.

Les observations et l'analyse que nous menons ici peuvent se transposer facilement dans le cas d'un doublet ou d'un milieu poreux. En effet, le gaz piégé par le liquide se retrouve à la pression capillaire. Nous pouvons donc nous attendre à ce que les bulles soient piégées, comprimées et dissoutes sur place dans les milieux nanoporeux. En revanche, ells sont plus facilement transportées lorsque la taille des pores est plus importante.

Remplissage par le fond
Sur la figure 3.18, un autre phénomène peut attirer l'attention. Effectivement, nous pouvons voir que le remplissage s'effectue par le fond dans la deuxième phase de l'imbibition. Cela veut dire qu'il y a des films de liquide qui connectent les deux volumes de liquides entre eux. Le remplissage par le fond pourrait s'expliquer par une courbure in-homogène le long de l'interface gaz-liquide des films de coin. Cette piste doit être approfondie.

3.2.4 Imbibition de nanocanaux à profondeurs variables

Nous pouvons terminer cette section sur l'imbibition par une situation relativement différente, dans lequel nous ne regardons plus le couplage entre l'imbibition et le transport du gaz. Ce travail correspond à la suite de l'article sur le développement d'un nouveau procédé de nanofabrication à profondeurs variables. Nous rapportons ce travail tel qu'il a été soumis dans la revue *Lab on a Chip*. En résumé, nous avons réalisé des expériences d'imbibition dans des nanocanaux à profondeurs variables qui ont permis de valider la fabrication. Cette configuration est intéressante car elle correspond à une situation intermédiaire entre un canal à profondeur constante et un réseau plus complexe. Elle permet aussi d'étudier les effets d'un changement local de pression capillaire. Les nanocanaux sont composés de trois marches, quatre marches ou d'une pente régulière. Nous avons comparé la cinétique d'imbibition expérimentale avec un modèle théorique qui généralise la loi proposée dans [Young, 2004]. Nous avons trouvé un bon accord entre la loi théorique et les cinétiques expérimentales. Néanmoins, un ralentissement par rapport à la loi théorique apparaît à chaque passage de marche. Nous pensons que cet écart provient d'une résistance hydraulique supplémentaire au passage de la singularité et de la déformation du ménisque qui pourrait diminuer la pression capillaire. Nous avons également observé une accélération en fin d'imbibition qui pourrait s'expliquer par la présence de films liquides précurseurs épais, en avant du ménisque. Cette observation renforce l'intérêt d'étudier la dynamique de ces films, comme nous l'avons évoqué dans le cas du remplissage par le fond.

2.5D Nanofluidics: Grayscale Laser Direct Writing and Imbibition of Non-Uniform Depth Nanochannels (suite)

A.Naillon[1,2], H.Massadi[2],R.Courson[3], L.Seveno[2], P.F.Calmon[2], M.Prat[1] and P.Joseph[2,*].

[1] INPT, UPS, IMFT (Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse), Université de Toulouse, Allée Camille Soula, F-31400 Toulouse, France

[1] CNRS, IMFT, F-31400 Toulouse, France

[2] LAAS-CNRS, Université de Toulouse, CNRS, Toulouse, France

[3] Kloe SA, 1068 Rue de la Vieille Poste, F-34000 Montpellier, France

Materials and methods

Experiments of imbibition are performed in a nanofluidic chip as presented in Figure 2.12c on an inverted microscope working in reflection mode with white light. Ethanol (electronic grade) is supplied to the varying depth nanochannels from the microchannel depositing a droplet on a hole. Because the microchannel is much deeper than the nanochannels, viscous flow resistance in the microchannel can be neglected in comparison with the flow in nanochannels. Kinetics of imbibition is recorded with a high-speed camera (Photron Fastcam SA3) at 500 frames per second. The detection of the meniscus position is automated with a homemade code in Matlab software. It is based on the detection of variation of pixel gray level induced by the liquid phase. As illustrated in 3.20, imbibition is performed in straight channels with three different depth profiles along the meniscus direction: 3 steps, 4 steps and a continuous slope with depth ranging between 250 and 400 nm. An example of image sequence recorded at different times in a 4-steps channel is shown. Imbibition experiments are performed successively from the thin to the deep side and in the opposite direction.

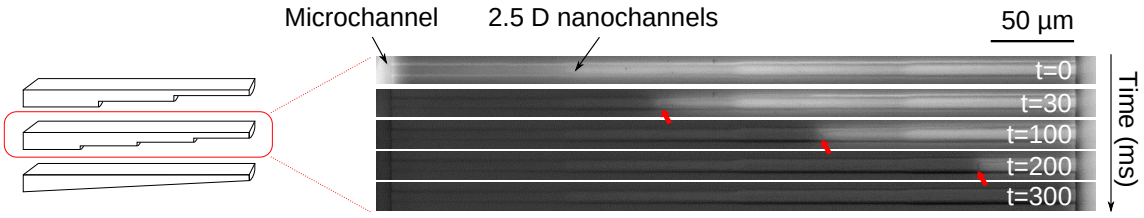


Figure 3.20: on the left, scheme of the three kinds of non-uniform depth nanochannels used for imbibition: 3 steps, 4 steps and continuous slope ranging between 250 and 400 nm. On the right, snapshots of imbibition in a 4 steps nanochannel at different times. Liquid is delivered from the left microchannel and fills the transversal nanochannels by capillarity. On the top image, the 4 different depths are visible by the difference of gray level. During imbibition, liquid appears dark, which enables detecting the meniscus (red arrows).

Application to quantitative measurement of nanofluidic imbibition in non-uniform channels

In order to illustrate the relevance of our nanofabrication approach, we have characterized the kinetics of spontaneous filling by ethanol in non-uniform depth straight nanochannels. Our objective is twofold; first, to demonstrate the functionality of the fabricated devices and second to study the imbibition of straight channels, which is a typical configuration of “micromodel” approach that enables to get insight into complex processes occurring in real porous media. In the context of the two-phase flow in nanochannels with liquid and gas phase (in our experiment: ethanol and air), the depth variation is important because it governs capillary pressure, P_c, which sets the pressure difference across the interface. P_c is defined by the Laplace law: $P_c = \gamma \cos\theta (1/r_1 + 1/r_2)$, where γ is the surface tension of the liquid, θ the wetting contact angle, r_1 and r_2 the radii of curvature of the liquid and gas interface in two perpendicular planes. In case

of nanochannels with low aspect ratio between depth, d, and width, w, and considering a totally wetting liquid (θ=0), capillary pressure can be reduced to: $P_c = -2\gamma/d$. For example, with ethanol (γ =22 mN/m at T~20˚C), P_c varies drastically from 22 bar to 4.4 bar jumping over a step between a 20 nm and a 100 nm deep channel.

Although the problem of imbibition was formulated one century ago by Washburn [Washburn, 1921], it was recently revisited with experiments performed in nanochannels ([Chauvet *et al.*, 2012], [Haneveld *et al.*, 2008]) where a slowdown in slits of depth lower than 50 nm was observed and is still under discussion. Likewise, the study with non-uniform cross section channels was actively investigated last decade [Young, 2004], [Reyssat *et al.*, 2008], [Berthier *et al.*, 2015], [Gorce *et al.*, 2016]. This interest in imbibition is due to its importance for understanding the flow of water or petroleum through soils, and the dynamics of impregnation of porous media such as wood. In the present study, the approach developed by Young et al. for cylindrical channels is generalized to our geometries in order to predict the evolution of the liquid gas interface in time. In this approach, neither the hydrodynamic effects due to restrictions and expansions; nor the presence of precursor liquid films progressing in front of the main liquid-gas interface are taken into account. In agreement with AFM measurement in Figure 2.15, the channel cross sections are approximated by parabolas defined by their depth, d and width, w. Thus, we adapt the law given in [Young, 2004] to the parabolic cross section of our channels with arbitrary non-uniform depth and width. Details about the demonstration and a generalization of the expression for different cross sections are given in SI. The geometrical configuration treated in this problem is given in Figure 3.21.

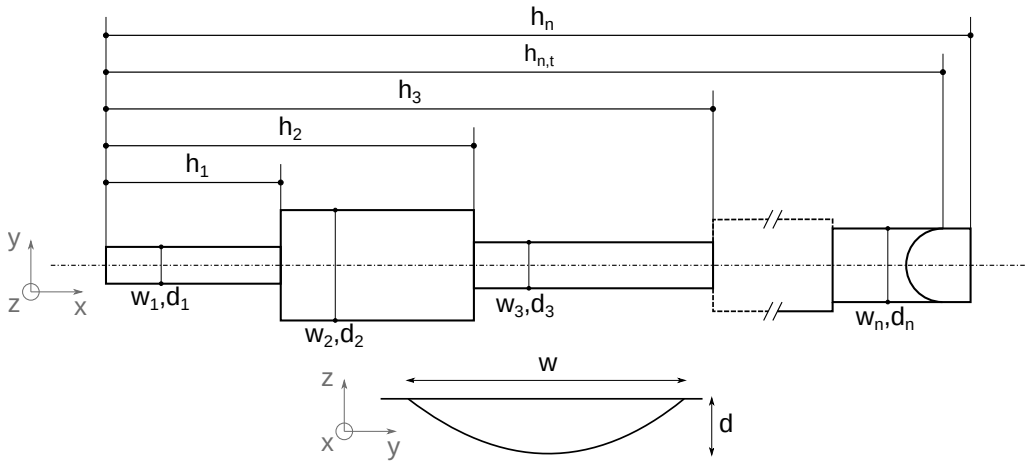


Figure 3.21: Configuration and definition of geometrical parameters of the considered channel for the expression of imbibition in a channel of variable parabolic cross section.

It can be shown that the time, t, needed for the liquid-gas interface to reach the position, $h_{n,t}$, on the n$^{\text{th}}$ segment of constant cross section is given by:

$$t = \begin{cases} \dfrac{35}{4}\dfrac{\mu}{\gamma\cos\theta}\dfrac{h_{1,t}^2}{2d1}, \text{if } n = 1. \\ \dfrac{35}{4}\dfrac{\mu}{\gamma\cos\theta}\left[\dfrac{h_{1,t}^2}{2d_1} + \displaystyle\sum_{i=2}^{n}\left(\dfrac{(h_i - h_{i-1})^2}{2d_i} + d_i^2 w_i (h_i - h_{i-1}) \displaystyle\sum_{j=1}^{i-1}\dfrac{h_j - h_{j-1}}{d_j^3 w_j}\right)\right], \ \forall\ n > 1 \end{cases} \tag{3.59}$$

This theoretical evolution is plotted in Figure 3.22 in black solid line for all configurations (from left to right: 3 steps, 4 steps and slope) with experimental data in dotted line. Each color corresponds to a different experiment (12 experiments). The top row refers to the imbibition from the shallowest to the deepest side

(subfigure index 1, denoted by way 1) and the bottom row to the reverse (subfigure index 2, denoted by way 2). Note that for way 2, the kinetics is much faster (see the theoretical kinetics of imbibition in way 2 reported in light gray on figure of way 1 for comparison). For the sake of clarity, only two experimental data sets are shown in this case, but the same behavior is observed for the 12 experiments.

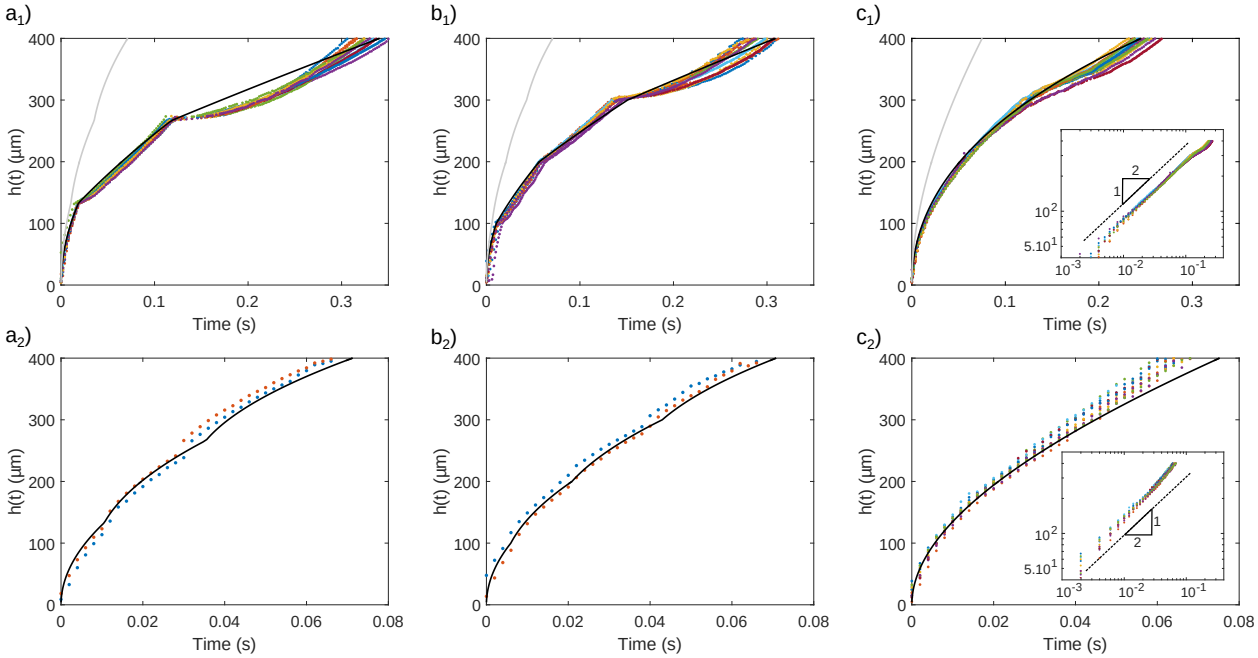


Figure 3.22: Kinetics of imbibition in channels with parabolic cross section varying from 8.1µm× 400 nm to 6µm× 250nm: a) 3 steps channels, b) 4 steps channels, c) slope channels. Comparison between experiments, in dots, and theory in black line. Each color corresponds to a different experiment. Index 1 refers to imbibition from the shallowest to the deepest side and index 2 vice-versa. Note that for these figures, time seems to be more discrete only because the kinetics is faster (see the theoretical kinetics of imbibition in way 2 reported for comparison in figure of way 1 in light gray).

There is a very good quantitative agreement between experimental results and theoretical law without any fitting parameters. That confirms that hydraulic law is still valid at the 50-500 nm scale. In all step cases, as predicted by equation 3.59 for n=1, the imbibition kinetics starts with a power law $h \sim t^{0.5}$, typical of the imbibition in a constant cross section channel [Washburn, 1921]. In case of imbibition from the shallowest to the deepest side, the meniscus velocity decreases at each step and tends to a constant value in a same stretch. Indeed, the hydraulic resistance evolves as $R_h \sim d^{-3} w^{-1} h$ in a parabolic cross section channel [Bruus, 2008]. So, once the first shallowest stretch is filled of liquid, R_h is mainly imposed by this first stretch and stays quasi-constant during the imbibition. At the same time, the capillary pressure which "pulls" the liquid evolves as $P_c \sim d^{-1}$. This means it is constant in a stretch and decreases at each step. To sum up, the slowdown is explained because the viscous resistance is quasi-constant after the filling of the first stretch whereas the capillary driving force decreases. On the contrary, for imbibition from the deepest to the shallowest side, acceleration is observed in Figure 3.22 at each step. Indeed, in that case, the viscous resistance is mainly imposed by the stretch which is being imbibed because it is the shallowest one filled with liquid. At the same time, the capillary pressure increases at each step. So the imbibition kinetics evolves as if a "new imbibition" would start at each step. At last, the third geometry (slope, Figure 3.22 c1 and c2) can be seen as a succession of infinitesimal small steps, so that the phenomena discussed above for steps apply; imbibition kinetics is still slower in the way 1 because the main viscous resistance originates from the channel entrance. In addition, as shown in the insets of Figure 3.22 c1 and c2, meniscus kinetics is still approximated with a diffusive response $t^{1/2}$ as predicted at

short times in [Reyssat *et al.*, 2008]. For long time, the meniscus position should evolve as $t^{1/3}$, but cross over between the short and the long time occurs for a position $h_{cross-over}$ further than the channel end in our case ($h_{cross-over} \sim d_1/\alpha \sim 0.6$mm or 1mm depending on the filling way, with α the opening angle of the slope).

Small discrepancies between theory and experiment are observed in two places. First, in case of imbibition in way 1, the liquid-air interface slows down than expected at each step crossing. We hypothesize that it can come from two mechanisms, neglected in the theory: a local hydraulic effect (additional resistance) due to the variation of the channel cross section, and a lowered driving Laplace pressure due to the temporary three-dimensional shape of the meniscus at the step. In addition, it is clear that there is an unexpected acceleration at the end of the imbibition, which we attribute to corner flow which is a flow in a precursor liquid film trapped in the channel corners [Ransohoff et Radke, 1988]. Recently, it has been shown in evaporation experiments that this liquid film can be very thick if the opposite walls are not perfectly parallel 45. In our parabolic channels, we can observe this kind of thick liquid film (they are distinguishable in Figure 3.20 and a zoomed view is presented in SI). The acceleration seems to correspond to time when these liquid films reach the channel exit. The dynamics of the corner films, and the way they influence imbibition kinetics would require a specific study, which is out of the scope of this paper.

3.2.5 Supplementary informations of the article (suite)

Demonstration of the imbibition kinetics in non-uniform depth nanochannels. Validation with the example treated in [Young, 2004]

Here, equation 3.59 of the paper is demonstrated with variants adapted for other cross section channels. The goal is to find a law for the imbibition of a straight channel with a non-uniform longitudinal cross section. The demonstration is inspired by a previous study [Young, 2004], in which a general law is proposed for straight circular channels with non-uniform diameters. We generalize their arguments for channels with non-uniform depths and widths. The channel is along the x axis. (See geometrical parametrization in Figure 3.21 of the paper.)
The flow in the channel can be described by the Darcy's law:

$$v(x) = -\frac{k}{\mu}\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}x} \tag{3.60}$$

Where v, k, μ and P, are respectively the velocity of the liquid (m/s), the channel permeability (m^2), the dynamic viscosity (Pa.s) and the liquid pressure (Pa). Integrating equation 3.60 between the channel entrance and the liquid-gas interface position, $h_{n,t}$, it is found that:

$$\mu \int_0^{h_{n,t}} \frac{v(x)}{k(x)}\mathrm{d}x = P_c\left(h_{n,t}\right) \tag{3.61}$$

where P_c is the capillary pressure which depends on the liquid-air interface curvature, κ. It is given by the Laplace law: $P_c = \gamma\cos(\theta)\kappa$ where θ is the wetting contact angle. Applying mass conservation along the flow for an incompressible liquid, the liquid velocity at position x can be expressed as a function of the interface velocity, $\mathrm{d}h/\mathrm{d}t$ and the channel cross section A at x and at the meniscus position $h_{n,t}$:

$$v(x) = \frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}t}\frac{A(h_{n,t})}{A(x)}. \tag{3.62}$$

In our case, the channel has a parabolic lateral cross section with $d(x) \ll w(x)$, so A, k and P_c can be respectively expressed as: $A(x) = 2/3w(x)d(x)$, $k(x) = 2/35w^2(x)$ and $P_c = (2\gamma\cos\theta)/(d(h_{n,t}))$. (The permeability of different cross section channels can be calculated from the books by Bruus [Bruus, 2008],

and using the relation between the permeability and the hydraulic resistance: $k = (L\mu)/(R_{hyd}A)$, with L being the channel length. Then, replacing all the above expressions in equation 3.60, and integrating from 0 to the needed time, t, for the interface to reach the position $h_{n,t}$, we obtain the general law for imbibition in a varying cross section channel:

$$t = \frac{35}{4}\frac{\mu}{\gamma cos\theta}\int_0^{h_{n,t}} d^2(h)\,w(h)\left[\int_0^h \frac{\mathrm{d}x}{d^3(x)\,w(x)}\right]\mathrm{d}h \tag{3.63}$$

For a geometry similar to the one presented in Figure 3.21, $w(x)$ and $d(x)$ are piecewise constant. As an example, if $h_2 < h_{3,t} < h_3$:

$$\begin{aligned}
&\int_0^{h_{3,t}} d^2(h)\,w(h)\left[\int_0^h \frac{\mathrm{d}x}{d^3(x)\,w(x)}\right]\mathrm{d}h \\
= &\int_0^{h_1} d_1^2 w_1\left[\int_0^h \frac{\mathrm{d}x}{d_1^3 w_1}\right]\mathrm{d}h \\
&+\int_{h_1}^{h_2} d_2^2 w_2\left[\int_0^{h_1}\frac{\mathrm{d}x}{d_1^3 w_1}+\int_{h_1}^{h}\frac{\mathrm{d}x}{d_2^3 w_2}\right]\mathrm{d}h \\
&+\int_{h_2}^{h_{3,t}} d_3^2 w_3\left[\int_0^{h_1}\frac{\mathrm{d}x}{d_1^3 w_1}+\int_{h_1}^{h_2}\frac{\mathrm{d}x}{d_2^3 w_2}+\int_{h_2}^{h}\frac{\mathrm{d}x}{d_3^3 w_3}\right]\mathrm{d}h
\end{aligned} \tag{3.64}$$

$$\begin{aligned}
= &\frac{h_1^2}{2d_1} \\
&+\frac{(h_2-h_1)^2}{2d_2}+d_2^2 w_2\,(h_2-h_1)\,\frac{h_1}{d_1^3 w_1} \\
&+\frac{(h_3-h_2)^2}{2d_3}+d_3^2 w_3\,(h_3-h_2)\left(\frac{h_1}{d_1^3 w_1}+\frac{h_2-h_1}{d_2^3 w_2}\right)
\end{aligned} \tag{3.65}$$

Thanks to the result of equation 3.65 obtained for 3 depths, it is obvious to demonstrate by recurrence that the result for n stretches with constant depths can be written as equation 3.59:

$$t = \begin{cases} \dfrac{35}{4}\dfrac{\mu}{\gamma\cos\theta}\dfrac{h_{1,t}^2}{2d1}, \text{if } n = 1. \\ \dfrac{35}{4}\dfrac{\mu}{\gamma\cos\theta}\left[\dfrac{h_{1,t}^2}{2d_1}+\displaystyle\sum_{i=2}^{n}\left(\frac{(h_i-h_{i-1})^2}{2d_i}+d_i^2 w_i\,(h_i-h_{i-1})\sum_{j=1}^{i-1}\frac{h_j-h_{j-1}}{d_j^3 w_j}\right)\right],\ \forall\ n>1 \end{cases} \tag{3.66}$$

For other cross section geometries as slits (rectangles with infinite width) or circular channels, the coefficient 35/4 is changed respectively by 6 and 8. (The permeability is respectively $d^2/12$ and $d^2/32$ where d is the depth or the diameter). The validation of this model is checked computing the same example as in Young [Young, 2004] presented in Figure 3.23. Two cases are computed: expansion-contraction capillary and contraction-expansion capillary. Under the geometrical parametrization of our paper (Figure 3.21), we take h_1=20 mm, h_2=60 mm and h_3=80 mm. For the expansion contraction case, the diameters are d_1=50 mm, d_2=100 mm and d_3=50 mm, whereas for the contraction expansion case d_1=100 mm, d_2=50 mm and d_3=100 mm. As the cross section is circular, $w = d$ and the numerical pre-factor of the equation is equal to 8 instead of 35/4. The properties of the liquid are set to: γ=30 mN/m, θ=30°, ρ=1000 kg/m^3 and μ=1 mPa.s. We retrieve exactly the same result as in [Young, 2004] which validates our model.

Thick corner liquid films

Here, we present an example of thick liquid films trapped in corners, which can be observed during imbibition. The dynamics of this film is interesting because it gets ahead of the main liquid-air interface

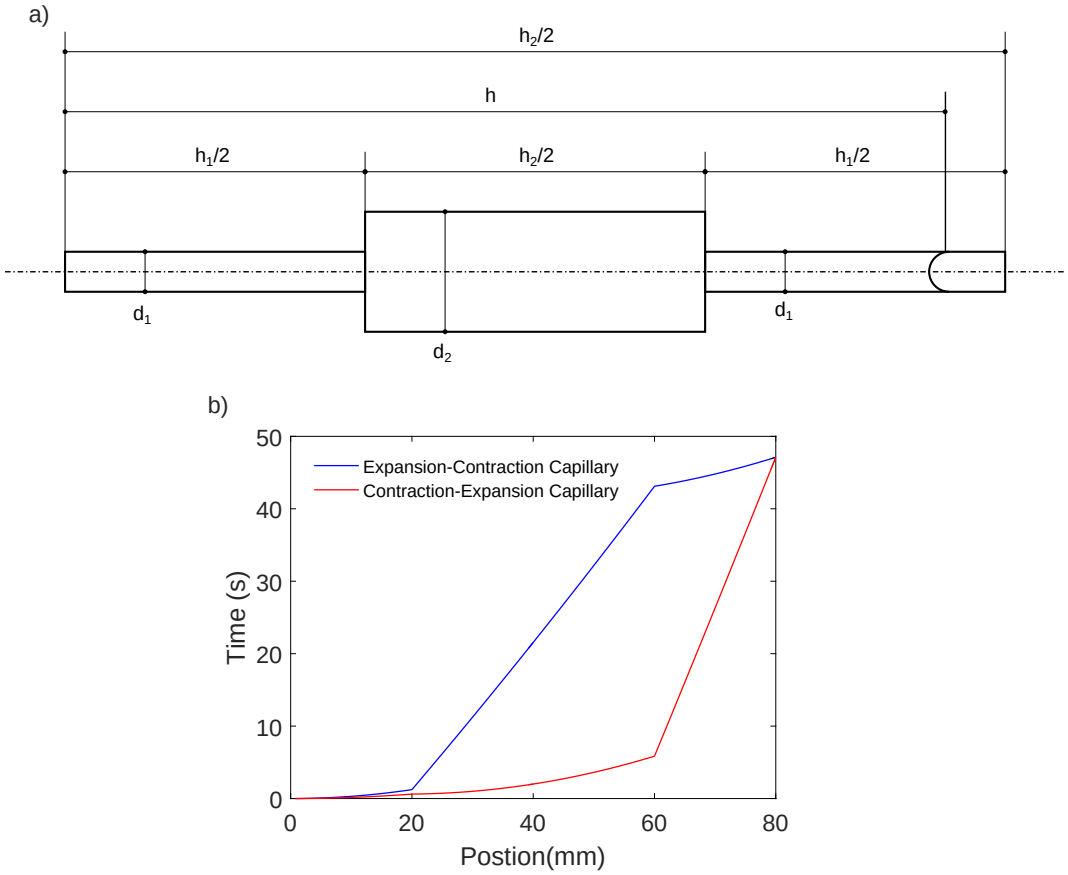


Figure 3.23: a) Configuration used in [Young, 2004] with its geometrical parametrization for imbibition in a circular straight channel with varying diameters. Two cases are studied: expansion-contraction capillary. b) Evolution of the liquid-gas interface position against time obtained with equation 3.59 adapted for circular cross section (geometrical parameters is given in the SI text).

pumping a part of the liquid. It seems that these films change the kinetics of imbibition once they reach the channel exit. The complete study of this phenomenon and its coupling with main meniscus kinetics is out of the scope of the present paper.



Figure 3.24: Example of two thick precursor liquid films. During imbibition,two thick liquid films get ahead of the main liquid gas interface.

En conclusion à cette section, nous pouvons dire que nous avons mis en avant un couplage entre la pressurisation du gaz et son transport par dissolution lors de l'imbibition. Il apparaît que les tailles nanométriques accélèrent la dissolution du gaz en le pressurisant de manière plus importante. Les expériences d'imbibition en impasse ont révélé un mécanisme inattendu de remplissage par le fond. Ces expériences en impasse pourraient aussi être utilisées pour caractériser des propriétés thermodynamiques des gaz confinés dans des canaux de quelques dizaines de nanomètres. Par exemple, l'extraction de l'avancée du ménisque pendant la phase de dissolution du gaz pourrait permettre de remonter indirectement à la valeur de la constante de Henry. Enfin, il serait intéressant de caractériser la dynamique du développement des films précurseurs épais qui semblent affecter la vitesse d'imbibition.

3.3 Évaporation

Dans cette section, nous nous intéressons à la situation d'évaporation diffusive, c'est-à-dire le séchage induit par une différence de pression de vapeur entre l'interface gaz-liquide et l'air ambiant. Une partie de ces expériences a été réalisée par Hakim Tarbague, post-doctorant au LAAS. Nous nous contentons de rapporter dans ce paragraphe certaines observations phénoménologiques qui n'ont pas encore été étudiées de manière plus quantitative.

3.3.1 Protocole expérimental

Nous avons profité d'avoir des dispositifs saturés en liquide après les expériences d'imbibition pour réaliser des expériences d'évaporation à la suite. Nous rappelons schématiquement la définition de l'évaporation et les conditions d'alimentation en fluide de la puce nanofluidique sur la figure 3.25.

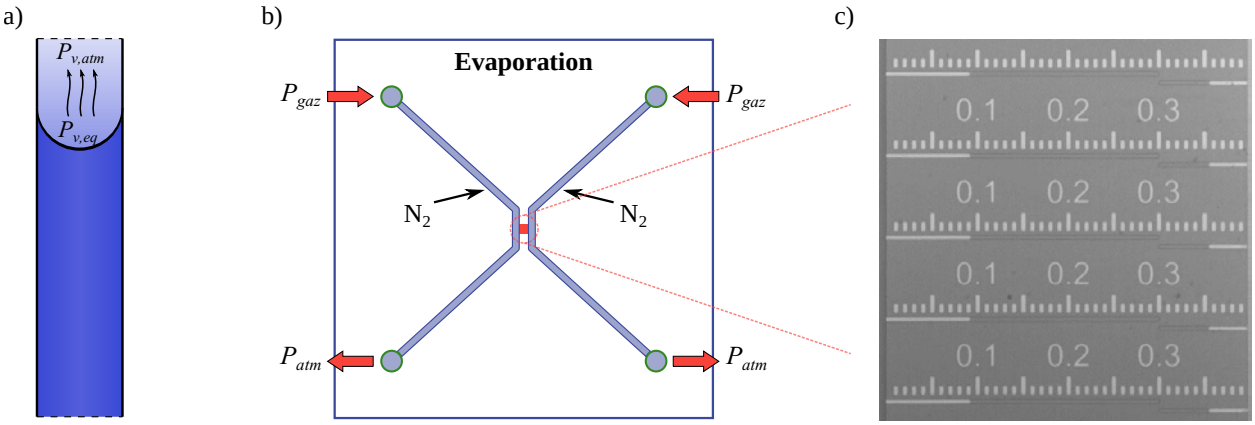


FIGURE 3.25 – Illustration des expériences d'évaporation en système nanofluidique. a) L'évaporation est induite par différence de pression de vapeur saturante. b) Les expériences sont réalisées en maintenant un débit de diazote dans le canal ($P_{v,atm} = 0$). c) Photographie prise au cours de l'évaporation dans un dispositif composé de nanocanaux en impasse. L'expérience peut être réalisée indépendamment dans les canaux de droite, de gauche ou en même temps. Les canaux font 450 nm de profondeur, 4 µm de large, et 100 µm ou 300 µm de long. Des graduations sont gravées au dessus des nanocanaux. Une petite graduation correspond à 10 µm . Les chiffres sont en mm.

Nous présentons des expériences faites dans les nanocanaux en impasse utilisés dans le paragraphe 3.2.3. Nous pouvons préciser qu'il est favorable d'utiliser des canaux en impasse et non ouverts des deux côtés. Dans le second cas, il y a une forte probabilité que l'un des ménisques reste accroché à l'une des deux ouvertures en créant une dissymétrie au problème. Les expériences d'évaporation ont été réalisées avec de l'eau dé-ionisé et de l'éthanol. Une fois l'expérience d'imbibition achevée, nous repoussons le liquide présent dans le canal d'alimentation avec du diazote en imposant une pression. Le débit de gaz est ensuite maintenu dans ce canal en s'assurant que la pression en gaz soit très inférieure à la pression capillaire.

Comme le canal d'alimentation est beaucoup plus grand que les nanocanaux, nous pouvons considérer que la pression de vapeur y est nulle.

3.3.2 Phénoménologie observée

Apparition de bulles

Le premier phénomène que nous pouvons rapporter est l'apparition d'une bulle qui croît pendant l'évaporation. Comme nous l'illustrons sur la figure 3.26, la bulle apparaît à l'entrée du canal puis migre vers l'arrière.

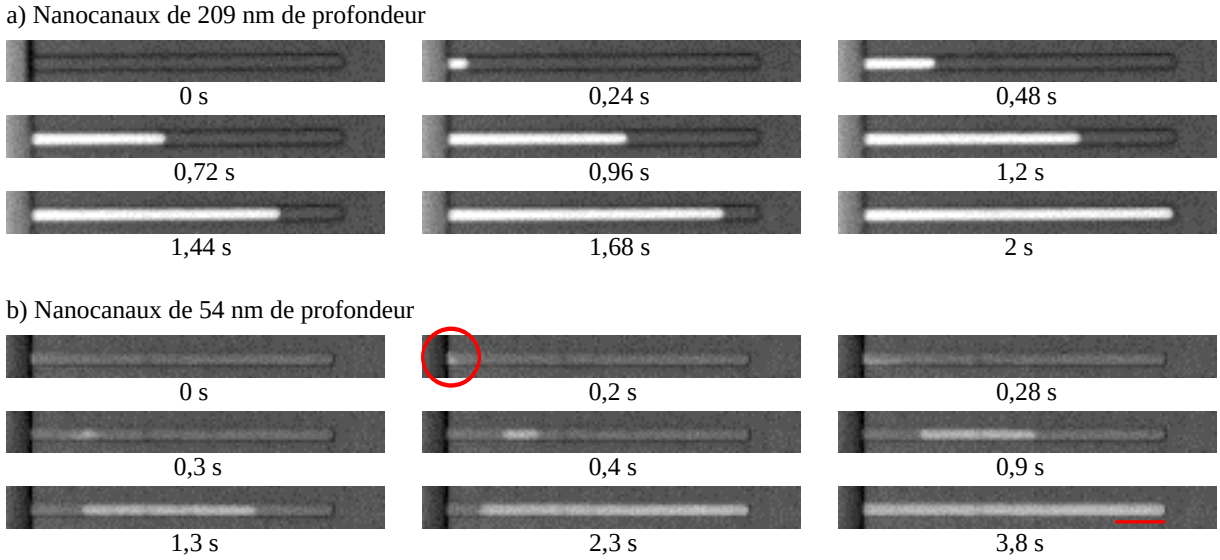


FIGURE 3.26 – Apparition d'une bulle lors de l'évaporation d'éthanol dans un nanocanal de 300 µm de longueur. a) Canal de 209 nm de profondeur. b) Canal de 54 nm de profondeur. Le cercle rouge souligne l'apparition de la bulle. L'échelle de longueur représente 50 µm dans le sens du canal. L'image est dilatée dans la direction transversale afin de mieux voir le phénomène (le canal fait 4 µm de large).

L'apparition de la bulle a été vue dans cent pourcents des expériences qui ont été réalisées dans les canaux de moins de 115 nm de profondeur avec de l'éthanol. Dans le cas de l'eau, ce phénomène commence à apparaître pour les canaux de 54 nm de profondeur (environ 50% des cas) et s'observe tout le temps dans les canaux de 27 nm de profondeur. Au contraire, nous n'avons jamais vu de bulle dans les nanocanaux de plus grande profondeur. Une fois que la bulle a reculé dans le canal, nous pouvons voir que la face avant de la bulle avance lentement alors que le ménisque arrière recule vite. Cela veut dire que le volume de liquide situé à l'arrière de la bulle est transporté vers l'avant. Nous pourrions imaginer que la bulle apparaît par cavitation dans le liquide, dans les films à l'extrémité du ménisque, là où la pression est la plus faible. Nous pourrions aussi supposer la présence de films de liquides connectant les deux volumes séparés par la bulle, ou un scénario de recondensation du liquide du volume de liquide arrière vers le liquide avant. Cependant, le scénario qui entrainerait le piégeage d'une bulle, et qui favoriserait sa croissance dans le liquide par rapport au recul de l'interface située à l'entrée du canal reste à élucider.

Évaporation saccadée et dépôt de liquide

Le second phénomène que nous pouvons rapporter est un recul saccadé du ménisque de la bulle. En effet, dans toutes les expériences d'évaporation faites dans les nanocanaux de 27 nm de profondeur, nous avons vu le ménisque reculer par saccade, en laissant des poches de liquide derrière lui (voir figure 3.27). Cette observation pourrait s'expliquer par des phénomènes de recondensation liés à l'effet Kelvin. En effet, la pression de vapeur est modifiée par une variation de hauteur du canal (équation 3.12). Un schéma qui illustre ce scénario est proposé sur la même figure. Un défaut local de fabrication entraine une variation

de la pression de vapeur à l'équilibre avec le liquide. Lorsque le ménisque principal est proche de ce défaut, la pression de vapeur dans le gaz au niveau du défaut, $P_{v,d}$, est supérieure à la pression de vapeur d'équilibre à cette même position, $P_{veq,d}$. Le liquide se condense en formant un pont de liquide entre les deux parois. (Attention, sur le schéma nous représentons une vue en coupe du canal. Le défaut n'occupe pas toute la section.) En reculant, la pression de vapeur à l'endroit du défaut diminue et passe sous la valeur de la pression de vapeur à l'équilibre. Le pont liquide s'évapore. Le scénario que nous proposons ici pourrait tout à fait s'appliquer pour expliquer la croissance d'une bulle dans le liquide dans le cas où il y aurait une profondeur plus faible sur toute la largeur de l'entrée du canal.
Nous pouvons également supposer que les films de liquide piégés dans les coins des canaux jouent un rôle dans ce phénomène en reliant les volumes de liquide entre eux.

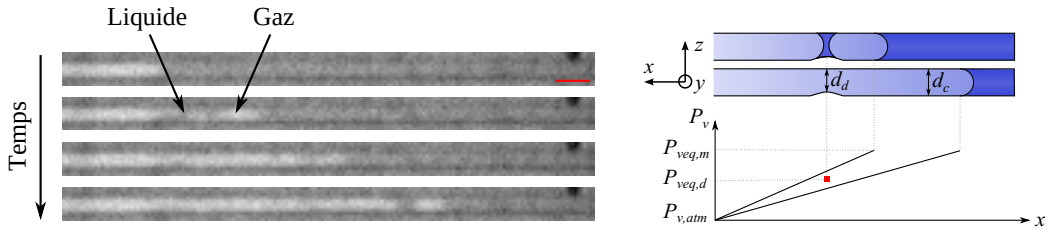


FIGURE 3.27 – Évaporation sacadée dans un nanocanal de 20 nm de profondeur. Le ménisque recule de manière chaotique en laissant du liquide derrière lui. L'échelle de longueur représente 5 µm.

En conclusion à cette section sur l'évaporation, nous pouvons dire que l'évaporation dans les nanocanaux de très faible profondeur semble présenter des spécificités liées en particulier à l'effet Kelvin. Il serait intéressant de poursuivre ce travail en quantifiant les cinétiques d'évaporation dans toutes ces situations et chercher à expliquer la croissance de la bulle dans le liquide.

3.4 Drainage

Dans cette section nous nous intéressons à la situation de drainage d'un milieu nanoporeux, c'est-à-dire le déplacement d'un fluide mouillant par un fluide non mouillant. Nous rappelons ici les raisons de l'intérêt que porte l'Andra à cette situation. En effet, l'oxydation des matériaux ferreux présents dans les galeries de stockage va produire du gaz qui mettra en pression le milieu poreux. Le risque est que ce gaz pressurisé provoque des écoulements autour des galeries de stockage, voire endommage le milieu nanoporeux environnant (voir chapitre 1 pour plus de détails).

Des expériences de drainage ont été menées par le BGS (*British Geological Survey*) sur des échantillons d'argilite, prélevés dans la couche géologique retenue pour le stockage des déchets radioactifs. Comme nous l'avons illustré sur la figure 3.28, leur expérience consiste à drainer un échantillon en injectant du gaz à pression contrôlée. La pression du liquide et le débit des fluides sont mesurés en sortie. Dans cette expérience, le BGS a observé que l'échantillon se déformait perpendiculairement à l'écoulement. Ils ont aussi relevé que le débit en sortie était irrégulier, c'est-à-dire que le fluide (gaz ou liquide) sortait par intermittence. Les expériences semblent également indiquer que le gaz emprunte des chemins préférentiels, parallèlement au gradient de pression.
Nous avons reproduit ce type d'expérience en systèmes nanofluiques modèles afin d'identifier si l'échelle nanométrique modifiait les motifs d'invasion.

Dans la suite de cette section, nous allons décrire le protocole expérimental de nos expériences de drainage. Puis, nous présenterons les expériences que nous avons menées dans des dispositifs à profondeur constante et nous en donnerons les limites. Ensuite, nous présenterons les résultats des expériences

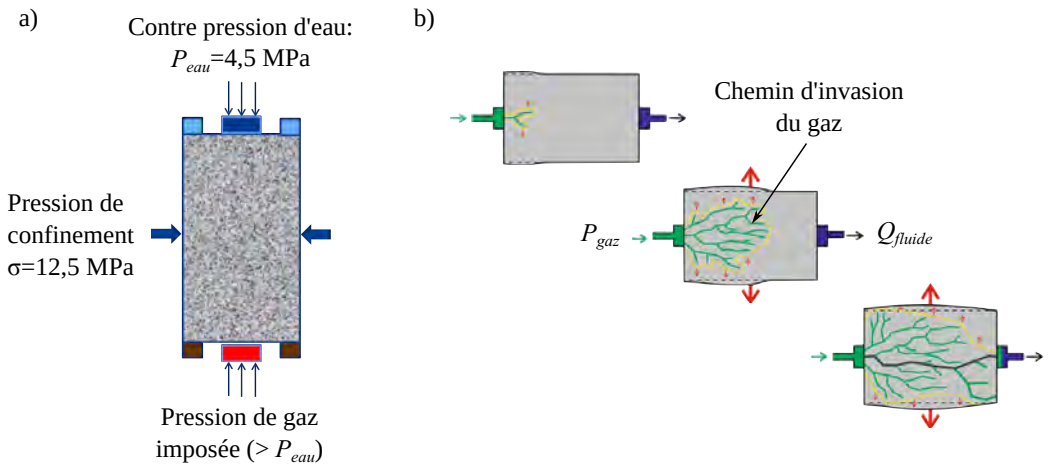


FIGURE 3.28 – Expérience de drainage du BGS. a) Conditions expérimentales : l'échantillon est confiné mécaniquement à une pression de 12,5 MPa. Une contre pression d'eau de 4,5 MPa est aussi appliquée afin de reproduire les conditions souterraines. Le gaz est injecté à pression controlée. b) Représentation des chemins préférentiels que semblent emprunter le gaz. L'échantillon se déforme radialement lorsqu'il est drainé (adaptation d'une image Andra)

réalisées en dispositifs à profondeurs variables. Ils seront comparés aux prédictions du diagramme de Lenormand [Lenormand *et al.*, 1988] et à des simulations numériques sur réseaux de pores.

3.4.1 Protocole expérimental

Nous rappelons schématiquement la définition du drainage et les conditions d'alimentation en fluide de la puce nanofluidique sur la figure 3.29.
Les expériences sont réalisées à pression contrôlée. Elle est augmentée "à la main", par palier, en agissant directement sur le détendeur. Chaque palier correspond à une augmentation de pression comprise entre 0,2 et 0,5 bar. Nous attendons que la distribution des phases liquide et gaz dans le dispositif se soit stabilisée avant d'augmenter de nouveau le niveau de pression en gaz. La valeur de cette pression est mesurée à l'aide d'un capteur haute pression. L'expérience est arrêtée une fois que la percée est atteinte, c'est-à-dire le moment où le gaz sort dans le canal d'alimentation de sortie. Plus de détails sur le banc expérimental ont été donnés chapitre 2.
Les expériences ont été réalisées en utilisant de l'eau dé-ionisée comme fluide mouillant et du di-azote comme fluide non mouillant (l'utilisation de di-hydrogène a été envisagée pour se rapprocher le plus possible du cas qui intéresse l'Andra, mais ses propensions à l'explosion nous ont tourné vers un gaz moins dangereux). La géométrie des dispositifs utilisés est un réseau régulier, type "rue américaine", afin de comparer les résultats expérimentaux facilement avec des simulations numériques sur réseau de pores. En terme d'exploitation, notre objectif est d'extraire les motifs d'invasion du réseau. Nous présenterons la méthode de traitement des images un peu plus loin (paragraphe 3.4.3).

3.4.2 Limites des expériences dans les dispositifs à profondeur constante

Les premières expériences de drainage ont été réalisées dans des dispositifs à profondeur constante. Comme nous l'avons expliqué dans la section 2.3, les techniques standard de nanofabrication ne permettent d'obtenir qu'une seule profondeur par cycle de photolithographie et gravure. Pour les premiers dispositifs utilisés en drainage, nous avons choisi de fabriquer des dispositifs à profondeur constante et largeur variable. Des dispositifs de trois profondeurs différentes ont été utilisés : 153 nm, 80 nm et 53 nm. Pour chacun des dispositifs à profondeur constante, la largeur des canaux est distribuée aléatoirement selon une loi équiprobable entre 2 et 5 µm.

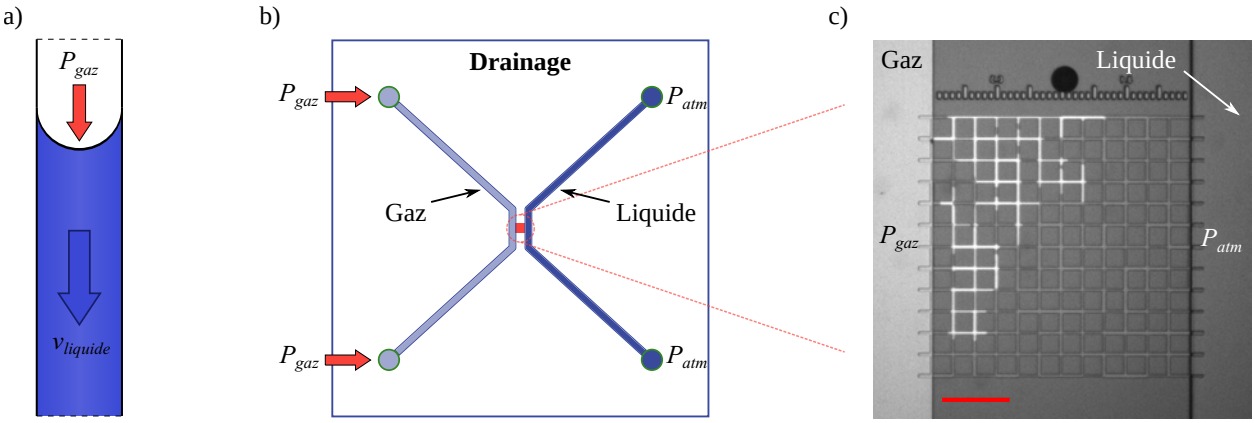


FIGURE 3.29 – Illustration des expériences de drainage en système nanofluidique. a) Le drainage consiste à mettre en pression le gaz pour déplacer un liquide mouillant. b) Les expériences sont réalisées en appliquant une pression en gaz dans l'un des canaux d'alimentation et en laissant le second à P_{atm}. c) Visualisation d'un motif de drainage au cours de l'expérience. L'échelle de longueur représente 100 µm.

Un extrait des séquences d'images obtenues pour ces trois profondeurs est présenté sur la figure 3.30. Dans le tableau 3.2, nous indiquons les niveaux de pression observés au moment de l'invasion du premier pore et à la percée. Nous pouvons comparer le niveau de pression d'invasion du premier pore avec la valeur qui est attendue théoriquement. Cette pression théorique d'invasion du premier pore est donnée par la loi de Laplace (équation 3.2), appliquée pour les dimensions du pore de plus grande profondeur.

Profondeur (nm)	153	80	53
Pression minimale théorique de drainage du premier pore (bar)	8,84	16,9	25,5
Pression minimale observée de drainage du premier pore (bar)	11	11,25	20,5
Pression de percée minimale observée (bar)	11	12,75	22,5

TABLE 3.2 – Niveaux de pression observés dans les expériences de drainage à profondeur constante.

Nous pouvons faire plusieurs remarques. Tout d'abord, ces expériences valident les choix technologiques présentés dans la partie 2. En effet, tant le support expérimental que la puce microfluidique ont résisté à une pression de 22,5 bars.
Ensuite, pour ces premières expériences, nous observons que le niveau de pression qui permet le drainage du premier pore est différent de la prédiction théorique. Cet écart est de l'ordre de 20 à 30%. Cette erreur pourrait correspondre à une erreur dans la mesure de la profondeur des canaux de l'ordre de 10 à 30 nm. Dans le cas des deux expériences où le niveau de pression expérimental est inférieur au niveau de pression théorique, l'explication pourrait aussi venir d'une déformation des canaux mis en pression. En effet, pour ces deux expériences, les niveaux de pression mis en œuvre sont plus importants.

Néanmoins, nous pouvons voir que la pertinence de ces dispositifs est réduite pour l'étude du drainage. Effectivement, la limite de ces dispositifs à profondeur constante et largeur variable est que le niveau de pression nécessaire à l'invasion du premier pore et la pression de percée sont très proches. Nous pouvons revenir à l'expression de la loi de Laplace dans le cas totalement mouillant pour expliquer cette limite : $P_{cap} = 2\gamma\,(1/w + 1/d)$. La variation de largeur w entre 2 et 5 µm ne fait varier P_{cap} que de 420 mbar. Or

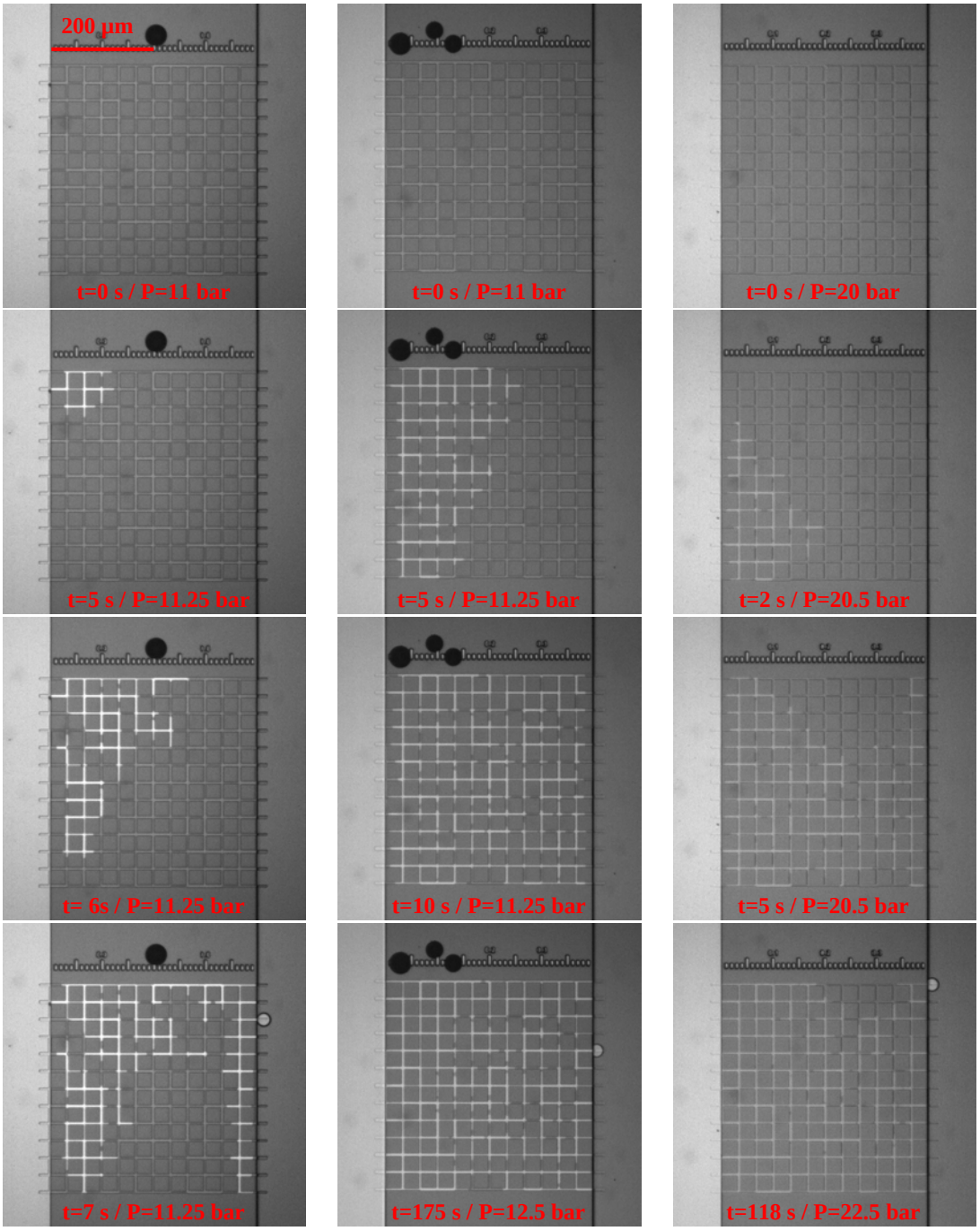


FIGURE 3.30 – Drainage dans les dispositifs à profondeur constante dans un dispositif de 150 nm de profondeur (colonne de gauche), 80 nm de profondeur (colonne du milieu) et 53 nm de profondeur (colonne de droite). Les ronds noirs en haut de l'image sont des défauts de gravure liés à la présence de bulles lors de la photolithographie.

ce niveau est bien plus faible que le niveau de pression capillaire de nos nanocanaux imposée par d qui est beaucoup plus petit que w. Sur les séquences d'image, nous voyons bien qu'il suffit d'un incrément inférieur à 0,5 bar pour que le gaz traverse le réseau (dans certains cas, comme pour les deux colonnes de droite de la figure 3.30, il faut augmenter la pression de 1 à 2 bar pour que le gaz qui a atteint la sortie du réseau de pores sorte dans le canal d'alimentation).

Ce dernier constat nous a poussé à développer le nouveau protocole de fabrication de nanocanaux à

profondeurs variables que nous avons présenté section 2.4. Le paragraphe suivant présente les résultats que nous avons obtenus dans ces nouveaux dispositifs.

3.4.3 Expériences dans les dispositifs à profondeurs variables

Les expériences de drainage ont fait l'objet d'un stage de M2R que j'ai encadré au LAAS. Comme nous l'avons indiqué dans le paragraphe 2.5.1, Jean Bekhit a travaillé sur la mise en place du capteur de pression et le système d'acquisition des données. Certaines des images d'expériences que nous rapportons ici ont été réalisées en collaboration avec lui.

Dispositifs expérimentaux

Les expériences que nous rapportons ici ont été faites avec des dispositifs à profondeurs variables, dont la technique de fabrication a été détaillée dans la section 2.4. Nous avons fabriqué des réseaux de type "rue américaine" de 400 µm de côté. Ils sont composés de 15 × 15 liens (nous désignons par "lien" le nanocanal qui relie deux pores entre eux) et 14 × 16 pores (voir figure 3.31). La profondeur d'un lien est constante sur toute sa longueur. La profondeur de chaque lien est attribuée en tirant aléatoirement une profondeur parmi six valeurs (en pratique, nous attribuons une valeur de puissance du laser, qui donnera une épaisseur de résine développée après lithographie, puis une profondeur de canaux suite à la de gravure du silicium). Nous avons choisi de nous limiter à six valeurs de profondeur afin de pouvoir contrôler la robustesse de notre nouveau protocole de fabrication (nous pouvons contrôler rapidement que deux liens qui doivent être de profondeur identique le sont bien). La profondeur de tous les pores est la même et elle est plus grande que celle du lien le plus profond. En effet, lors de la lithographie laser, nous avons ouvert les pores jusqu'au silicium pour s'assurer que leur profondeur sera bien la plus importante. Pour générer les dessins aléatoirement, nous écrivons les fichiers lus par la machine d'écriture laser avec matlab au lieu de les dessiner avec l'interface graphique du logiciel fourni avec la machine (logiciel Kloé design, format de fichier .dfl).

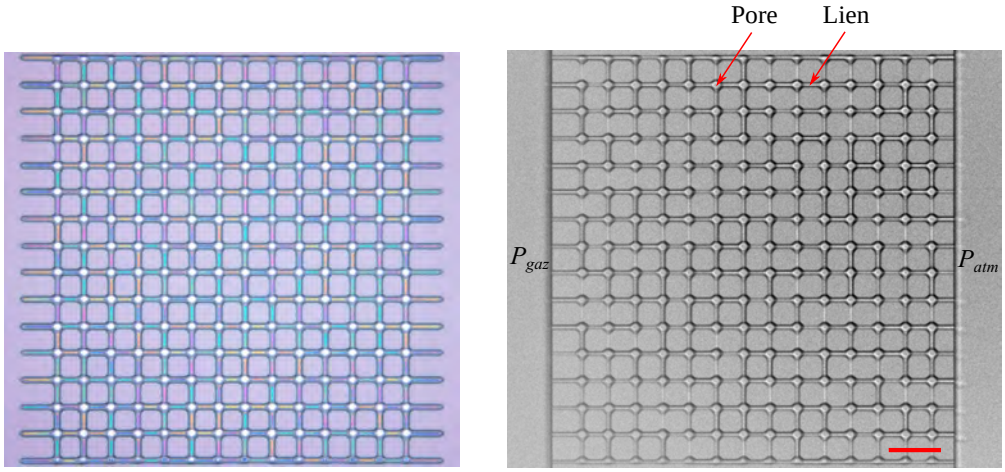


FIGURE 3.31 – Illustration des réseaux de pores à profondeurs variables. A gauche : image acquise lors de la fabrication, aprés lithographie laser. Chaque couleur correspond à une épaisseur de résine différente (vrai couleur). A droite : le même dispositif une fois la fabrication terminée. L'échelle de longueur représente 50 µm.

Différents dispositifs ont été utilisés dont les caractéristiques sont données dans le tableau 3.3. Les dispositifs ont été utilisés plusieurs fois et le drainage a été fait de la gauche vers la droite et inversement (motif de drainage différent). Les différentes analyses expérimentales et numériques qui seront présentées dans la suite de cette section seront illustrées sur le dispositif W887 R2.
Nous indiquons deux gammes de profondeur pour les dispositifs du wafer W887. Une profondeur pour

Nom du dispositif	W887 R1	W887 R2	W887 R3	W887 R4	W60 R3
Gamme de profondeur des liens (nm)	h : 127-334 v : 42-249	h : 30-225 v : 0-140	h : 76-231 v : 0-123	h : 41-238 v : 0-197	53-242
Gamme de pression capillaire (bar)	h : 4,4-11,4 v : 5,8-34,7	h : 6,5-48,5 v : 10,4-∞	h : 6,3-19,2 v : 11,8-∞	h : 6,1-35,5 v : 7,4-∞	6,0-27,5

TABLE 3.3 – Données des expériences de drainage à profondeurs variables. Dans le nom du dispositif, W désigne le nom du wafer et R le numéro du réseau aléatoire utilisé. La lettre h désigne les liens horizontaux et v les verticaux.

les liens verticaux et une pour les liens horizontaux. En effet, nous avons remarqué que la gamme de profondeur des canaux du wafers W887 était légèrement décalée entre les canaux verticaux et les canaux horizontaux à cause d'un choix technologique. C'est-à-dire que nous avons défocalisé volontairement le faisceau laser qui écrit les structures dans le but d'étaler sa puissance sur une plus grande surface. Cette défocalisation est visiblement asymétrique et rend le faisceau ovale et non plus circulaire (voir figure 3.32). La dose d'énergie lumineuse que reçoit un point dépend alors de la direction d'écriture, verticale ou horizontale.
Lorsque nous indiquons une borne inférieure de la profondeur égale à 0, c'est que le temps de gravure que nous avons choisi n'était pas suffisamment long pour que les canaux insolés avec la puissance laser la plus faible soient gravés (il restait encore une fine couche de résine sur le silicium à ces endroits après gravure). La lithographie laser et la vitesse de gravure n'étant pas parfaitement homogènes sur l'ensemble d'un wafer, nous avons dû faire des compromis pour obtenir des canaux de faible profondeur partout).

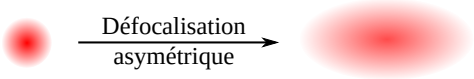


FIGURE 3.32 – Défocalisation asymétrique du faisceau.

Algorithme d'extraction des motifs de drainage
Afin d'analyser les expériences et de les comparer à des simulations numériques, nous avons extrait les motifs de drainage (ou d'invasion du gaz) par traitement d'image. L'algorithme de traitement d'image est schématisé sur la figure 3.33. Le code a été développé avec Matlab©. L'objectif de ce code n'est pas de détecter avec précision la forme et la position de chaque interface mais de déterminer si les pores et les liens sont drainés. Nous détaillons ici les grandes étapes numérotées sur cette figure.
L'étape 1 consiste à ouvrir une image de fond. Elle permet de compenser les défauts d'homogénéité d'éclairage et de supprimer les poussières qui peuvent être présentes sur l'objectif ou le capteur de la caméra. A partir de cette image, nous créons une matrice E, qui mesure l'écart de niveau de gris (intensité lumineuse) d'un pixel à la valeur moyenne du niveau de gris de l'image. L'étape 2 correspond à l'ouverture de la séquence d'images à l'aide de la librairie LibTiff de Matlab©. Cette librairie fournies des fonctions qui sont optimisées pour réduire le temps d'ouverture d'un stack d'image au format .tif (séquence d'images en un seul fichier). La matrice E est soustraite à toutes les images à l'étape 3 afin de corriger les défauts d'illumination. Ensuite, une image de référence est extraite de la séquence d'images à l'étape 4. Elle correspond à la valeur moyenne de toutes les images avant que le drainage commence (typiquement la moyenne de plus d'une dizaine d'images). À l'étape 5, l'image de référence est soustraite à toutes les images. Dans les dispositifs à profondeurs variables, le passage du gaz peut indifféremment augmenter ou diminuer le niveau de gris d'un canal suivant sa profondeur. Nous calculons donc la valeur absolue de la différence. Nous obtenons alors une image sur laquelle les zones noires correspondent

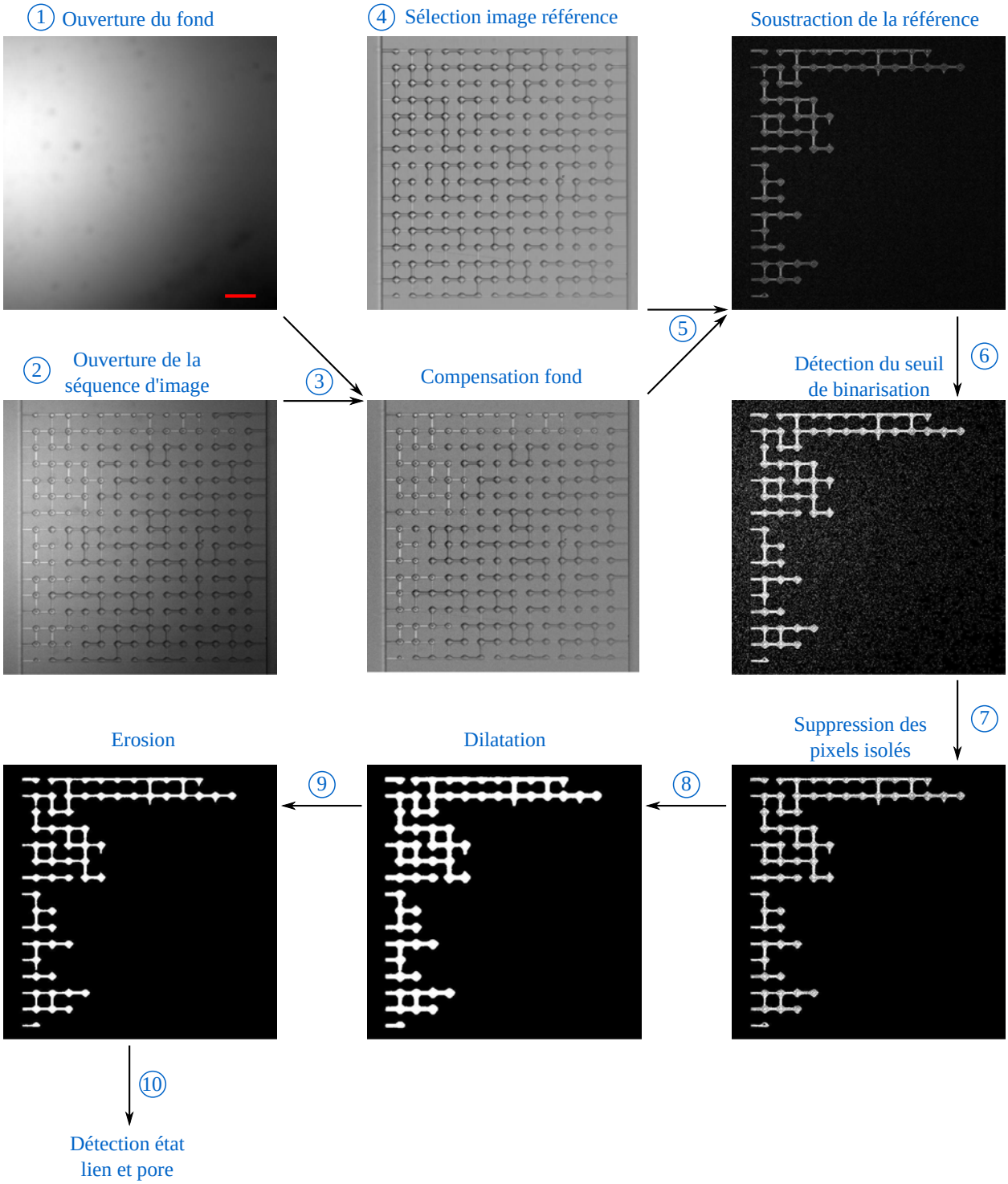


FIGURE 3.33 – Algorithme d'extraction des motifs de drainage. Les images sont chacune représentées avec leur pleine échelle de niveau de gris afin de faciliter l'observation. C'est-à-dire que le contraste est augmenté pour obtenir une représentation entre blanc et noir sur toutes les images. La modification de contraste est donc différente d'une image à l'autre. Par exemple, pour l'image de fond, cette représentation peut faire penser à tort qu'il y a une trés grande inhomogénéité d'éclairage. L'échelle de longueur représente 50 µm.

à toutes les zones où il ne s'est rien passé, et les zones claires aux zones où il y a eu un changement. Les étapes suivantes visent à binariser les images issues de l'étape 5, c'est-à-dire créer une image en noir et blanc qui distingue clairement ce qui a bougé (invasion du gaz), de ce qui n'a pas bougé. Le

seuil de binarisation est d'abord détecté automatiquement sur une image avec la fonction *threshold* qui se base sur la méthode d'Otsu. Son algorithme permet de minimiser la variance interclasse des pixels blancs et noirs. L'image binarisée est obtenue à l'étape 6. Le programme est prévu pour être interactif et l'utilisateur peut modifier à la main le seuil de binarisation après avoir observé le résultat. De manière générale, nous avons choisi manuellement un seuil plus bas que celui proposé automatiquement par Matlab quitte à avoir beaucoup de bruits de fond. L'objectif est de s'assurer de prendre en compte toutes les zones drainées. Nous nettoyons l'image à l'étape 7 en éliminant tous les amas composés d'un nombre de pixels plus petit qu'un nombre choisi par l'utilisateur. Typiquement, un seuil de 200 pixels (soit environ $4{,}5\times4{,}5$ μm^2) est suffisant pour supprimer les amas isolés, sans enlever des zones drainées. Enfin, nous utilisons les fonctions de dilatation et d'érosion qui permettent de supprimer les "trous" de pixels noirs au milieu des zones drainées. En particulier, nous nous sommes aperçus que le procédé de binarisation avait du mal à détecter les variations de niveau de gris au centre des pores. De la même manière que pour l'étape 6, l'utilisateur peut modifier les paramètres des étapes 7 à 9 de manière interactive en contrôlant directement le résultat. Les paramètres qui ont été utilisés pour les étapes 6 à 9 sont ensuite utilisés pour traiter toute la séquence d'images de la même manière. La dernière étape (10), consiste à détecter l'état de chaque pores et liens, c'est-à-dire s'ils sont drainés ou non. Pour ce faire, nous prenons la valeur médiane des pixels d'une fenêtre placée au milieu de chaque pore et lien. Si la valeur médiane dans cette fenêtre est égale à 1 (pixel blanc), nous considérons le pore ou le lien drainé. Si elle est égale à 0, nous considérons qu'il n'a pas été drainé.
Pour certaines acquisitions, nous avons observé que certaines images avaient une intensité lumineuse moyenne plus élevée. Nous pensons que ce phénomène provient d'un mauvais contrôle du temps d'exposition de la caméra que nous avions réglé au plus bas possible (10 ms). Dans ce cas, nous avons ajouté une étape supplémentaire entre les étapes 3 et 4 pour compenser les variations temporelles de niveaux de gris moyens des images.

Une séquence d'images après traitement est montrée paragraphe 3.4.5 dans lequel nous analysons les résultats.

3.4.4 Simulation sur réseau de pores

Afin de comparer les motifs de drainage obtenus avec les dispositifs nanofluidiques, nous avons réalisé des simulations numériques sur réseau de pores. Nous avons utilisé un algorithme de percolation d'invasion, rendant compte d'un drainage uniquement contrôlé par la capillarité. Les effets visqueux et la redistribution des phases pendant le drainage ne sont pas pris en compte. Seuls les paramètres géométriques sont considérés. Le code de calcul que nous avons utilisé a été développé initialement par Jana Prautzsch, qui a effectué un stage à l'IMFT sur la simulation de la condensation en milieu poreux. Le schéma synoptique de l'algorithme de calcul est présenté figure 3.34. Nous y avons identifié les étapes que nous avons dû ajouter et modifier dans le code.

Tout d'abord, une géométrie expérimentale est importée avec la position, la largeur, la profondeur et la longueur des pores et des liens à l'étape 1. Étape 2, la géométrie "numérique" est dessinée en identifiant la position de tous les contours du réseau. Le réseau est saturé en liquide à l'instant initial. Les différents amas isolés, ou *cluster*, sont identifiés à l'étape 3. La phase gaz est nécessairement continue, et ne forme qu'un seul cluster en permanence relié avec le canal d'alimentation. Quant à elle, la phase liquide peut être divisée en plusieurs amas, entourés par du gaz. À l'étape 4, nous sélectionnons les liens et pores qui peuvent être drainés, c'est-à-dire ceux qui sont saturés en liquide et qui n'appartiennent pas à des amas isolés. En effet, une fois qu'un amas de liquide s'est formé, il ne peut plus être drainé car la pression en gaz s'applique sur tout son contour. L'étape 5 permet de rechercher la frontière de tous les éléments en contact avec l'amas de gaz parmi ceux extraits à l'étape précédente. Parmi toutes les frontières, celle qui est dans

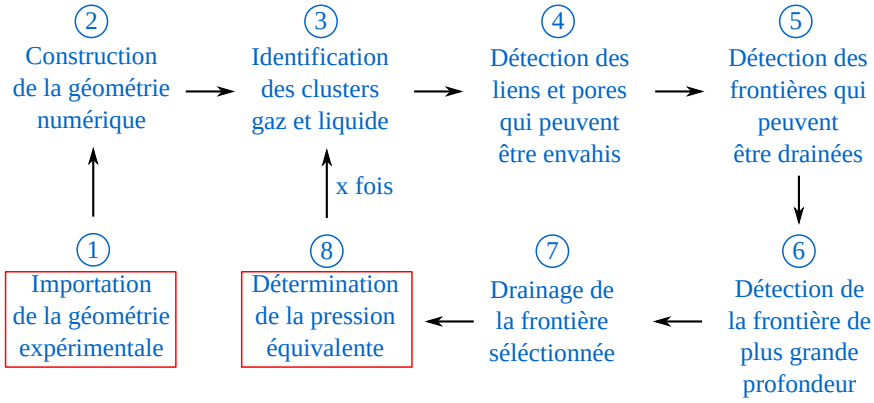


FIGURE 3.34 – Schéma synoptique de la simulation sur réseau de pores. Les carrés rouges identifient les étapes ajoutées au code de Jana Prautzsch.

le pore ou le lien de plus grande profondeur est identifiée à l'étape 6. Elle nous indique l'élément qui sera drainé à l'étape 7. Si différents éléments ont la même profondeur, l'un d'eux est tiré au sort. Différents motifs de drainage peuvent ainsi être obtenus à la fin. L'algorithme initial ne reliait pas les motifs obtenus à chaque pas de temps avec un niveau de pression. Nous avons donc ajouté l'étape 8 qui nous permet de comparer les motifs numérique aux expériences, en fonction de la pression appliquée. Nous appelons pression équivalente de drainage, ou pression de drainage au pas de calcul i, $P_{drainage,i}$, la pression qu'il aurait fallu appliquer expérimentalement pour drainer tous les liens et pores drainés au pas de calcul "i" . Elle correspond à la pression capillaire de l'élément drainé de plus petite profondeur. $P_{drainage,i}$ est calculée de la manière suivante. Nous connaissons la pression de drainage au pas "i-1", $P_{drainage,i-1}$. Au pas de temps "i", la profondeur de l'élément sélectionné et la loi de Laplace (équation 3.2) nous donnent la pression P_i, nécessaire au déplacement de l'interface. Si cette pression est inférieure à la pression calculée pour obtenir le motif du pas "i-1", soit $P_i < P_{drainage,i-1}$, alors $P_{drainage,i} = P_{drainage,i-1}$. Au contraire, si la valeur est supérieure, alors nous incrémentons la valeur de la pression à la valeur de drainage et : $P_{drainage,i} = P_i$. L'ensemble des étapes 3 à 8 sont répétées jusqu'à la percée du gaz. À la fin de la simulation, nous avons l'état (gaz ou liquide) de tous les éléments à chaque pas de temps.

3.4.5 Résultats et discussions

Avant de comparer les motifs expérimentaux avec les simulations, nous pouvons commencer par les analyser qualitativement. Nous présentons une séquence d'images binarisées sur la figure 3.35. Nous pouvons voir que le gaz n'emprunte pas un chemin préférentiel et que des digitations de faible extension apparaissent dans toutes les directions. Nous pouvons également observer des amas de liquide isolé de plus ou moins grande taille. Cette topologie est typique du régime de digitations capillaires proposé par Lenormand ([Lenormand *et al.*, 1988] et figure 3.3). Dans notre cas, le rapport de viscosité, M, est grand, de l'ordre de 10^2, car la viscosité du gaz est plus faible que celle du liquide. Par contre, le nombre capillaire, Ca, est difficile à estimer simplement puisque nous travaillons par palier de pression (et non débit imposé). Il tend vers zéro en fin de déplacement. En effet, nous avons indiqué dans le protocole de ces expériences que nous attendons la stabilisation des deux phases pour augmenter la pression. La vitesse des fluides est donc nulle. Qualitativement, le motif de drainage semble bien correspondre à la prévision de digitation capillaires de Lenormand.

Dans le but d'avoir une analyse plus quantitative de la correspondance entre les motifs expérimentaux et ceux obtenus numériquement, nous avons cherché à comparer les motifs obtenus en fonction de la pression de drainage. Nous présentons cette comparaison sur la figure 3.36.

Sur cette figure, nous avons représenté le motif de drainage atteint à la percée dans les deux cas. Nous

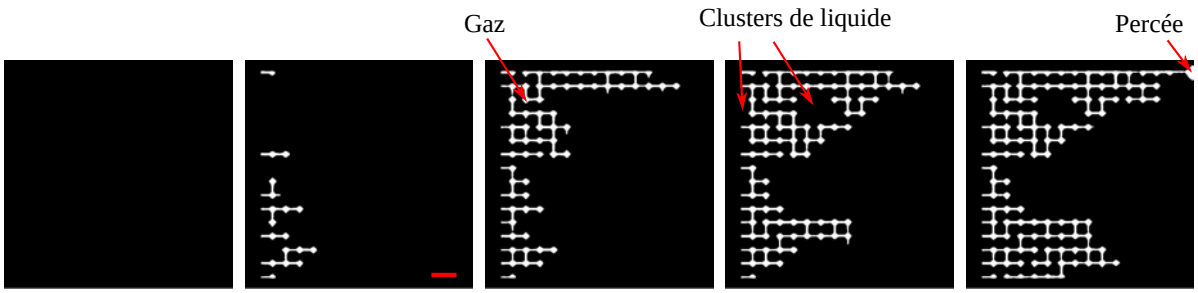


FIGURE 3.35 – Séquence de drainage (expérience). Deux amas de liquide sont pointés mais de nombreux autres, composés de un à deux liens, sont identifiables sur les images.

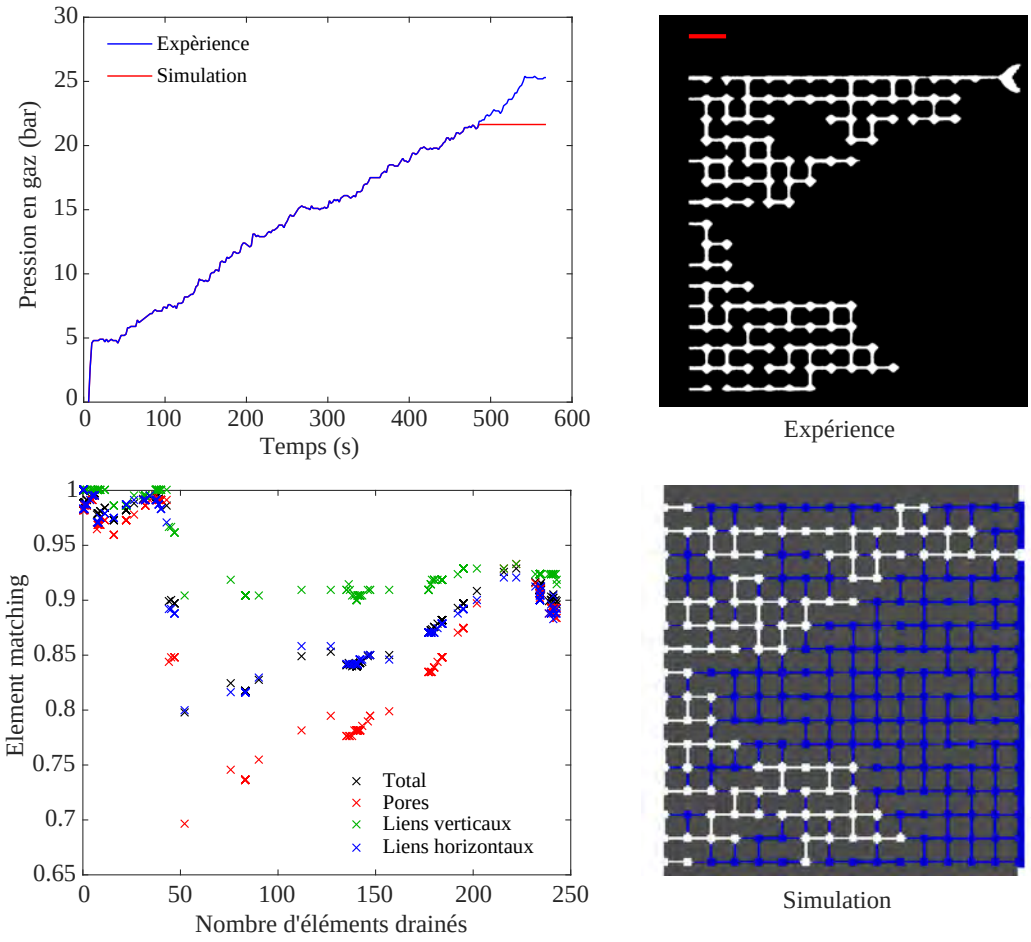


FIGURE 3.36 – Comparaison des motifs de drainage entre expériences et simulations.

pouvons remarquer qu'il y a plus d'amas isolés obtenus avec le calcul numérique que dans l'expérience. Ceci s'explique par le fait que l'invasion des pores se fait de manière séquentielle dans la simulation, l'un après l'autre. Dans l'expérience, plusieurs pores peuvent être drainés en même temps, ce qui signifie que nous ne sommes pas dans un régime capillaire pure. Cela réduit la probabilité de voir apparaître des amas isolés. De plus, nous savons qu'il y a de nombreux films de liquide piégés dans les coins. Ils connectent entre eux les différents liens et pores. Un amas isolé qui resterait connecté à l'amas principal de liquide pourrait alors être drainé par ces films de liquide.

Nous représentons sur cette même figure l'évolution de la pression que nous avons appliquée pour cette expérience, entre 0 et 25 bar. Nous y avons superposé la pression équivalente de la simulation bien qu'il n'y ait pas d'échelle de temps pris en compte numériquement. L'intérêt est de montrer que la percée est

atteinte pour une pression plus faible dans la simulation.
Enfin, pour quantifier la similitude entre les motifs numériques et expérimentaux, nous avons créé un indicateur que nous appelons *element matching*. Pour construire cet indicateur, nous comparons l'état d'un même élément (pore et lien) dans la simulation et l'expérience pour une même pression de drainage. Nous prenons comme référence à chaque fois la dernière pression de drainage d'un même palier. Si les deux éléments sont dans le même état, nous attribuons à cet élément la valeur de 1, sinon 0 ([gaz & gaz] ou [liquide & liquide] = 1, [gaz & liquide] ou [liquide & gaz] = 0). Nous faisons de même pour tous les éléments et nous divisons la somme de ces valeurs par le nombre total d'éléments. Nous représentons cet indicateur en fonction du nombre total d'éléments drainés en distinguant les liens verticaux, les liens horizontaux, les pores et le total de tous les éléments. Nous pouvons voir que la valeur du *pixel matching* est de l'ordre de 0,9 en fin de drainage. Ce qui traduit un très bon accord entre les motifs de drainage expérimentaux et numériques. La valeur de l'indicateur total diminue jusqu'à une valeur minimale d'environ 0,8 au cours du drainage. Cette valeur s'explique par un léger décalage de la pression de drainage de certains éléments entre la simulation et l'expérience. C'est-à-dire que certains éléments sont drainés dans la simulation pour un niveau de pression inférieure à l'expérience.

En conclusion à cette étude sur le drainage, nous pouvons dire que nous n'avons pas identifié de différences majeures entre les motifs de drainage observés dans les systèmes modèles nanofluidiques et ceux prédits par la percolation d'invasion calculés par une simulation sur réseau de pores. Avec les paramètres de notre étude, c'est-à-dire avec un nombre capillaire très faible en fin d'application de chaque pallier de pression, un réseau de pores de 400 µm de long composé de liens de profondeur comprise entre 0 et 225 nm, nous n'avons pas observé de spécificité liée à l'échelle nanométrique et nous ne pouvons pas expliquer les observations du *BGS*. L'explication pourrait se trouver ailleurs, en particulier avec un couplage entre la pression et la déformation de la structure. Nous nous intéressons donc à ce phénomène dans la section suivante.

3.5 Vers des expériences en milieux déformables

3.5.1 Motivations

Nos expériences de drainage à faible nombre capillaire n'ont pas montré de déviation à la prédiction donnée par la théorie de percolation d'invasion. Néanmoins, nous avons mentionné en introduction de ce chapitre que les fortes pressions capillaires pouvaient faire apparaître un régime fracturant (paragraphe 3.1.2). Nous avons également rapporté que le *BGS* a observé un gonflement de leur échantillon d'argilite pendant des expériences de drainage (paragraphe 3.4.1). Ces mêmes expériences suggèrent aussi que le fluide injecté empruntait des chemins préférentiels, dont la typologie pourrait faire penser au régime fracturant. Toutefois, une estimation de l'ordre de grandeur du *fracturing number* dans l'argilite nous donne : $N_f = \frac{\gamma}{\lambda d E^* \epsilon_0^{1/2}} \sim \frac{72\times10^{-3}}{20\times10^{-9}\times5\times10^{9}} \sim 0,72 \times 10^{-3}$. D'après la figure 3.8, les effets de la déformation seraient négligeables (pour calculer l'ordre de grandeur de N_f, nous avons pris λ et ϵ_0 égaux à 1. Le module de Young effectif est pris égal à 5 GPa, ce qui est une valeur moyenne des valeurs rapportées dans [Mohajerani, 2011]. Cette valeur peut être discutée car elle correspond au module de Young macroscopique de l'argilite alors que le *fracturing number* est basé sur l'utilisation du module de Young à la nano-échelle). Afin de mieux caractériser ce phénomène, nous avons essayé d'étudier le couplage entre les écoulements et les déformations locales de la structure.

3.5.2 Phénomènes élasto-capillaires

Dans la littérature, les interactions entre les forces capillaires et la déformation d'une structure se retrouvent sous le terme d'effets élasto-capillaires. Nous pouvons citer les études expérimentales menées dans [Roman et Bico, 2010, Cambau *et al.*, 2011]. Par exemple, dans [Cambau *et al.*, 2011], les lois de Ju-

rin et Washburn ont été étudiées dans le cas de l'invasion d'un capillaire déformable. Le dispositif est constitué d'un canal de section rectangulaire avec un capot déformable. Lors de l'imbibition, il est montré qu'il n'y a qu'un "doigt" de liquide qui avance au milieu du canal en déformant le capot. Ils ont aussi mis en avant que la déformation permettait une remontée capillaire bien plus importante que dans le cas de la loi de Jurin. Enfin, ils ont mesuré une dynamique de remplissage suivant une loi en $t^{\frac{1}{3}}$ (au lieu de $t^{\frac{1}{2}}$ dans le cas non déformable).

D'un point de vue théorique, la déformation de la surface s'explique par la présence d'une force normale à la paroi. Dans la configuration de la goutte posée sur un substrat horizontale (figure 3.1), la composante verticale de la tension de surface liquide-vapeur déforme le solide suivant la loi :

$$\delta \sim \frac{\gamma}{E} \sin\theta \,. \tag{3.67}$$

Roman *et al.* proposent de définir une longueur caractéristique des phénomènes élasto-capillaires en raisonnant sur l'enroulement spontané d'une plaque mince autour d'un cylindre par capillarité [Roman et Bico, 2010]. Il considère que la plaque et le cylindre sont recouverts à l'instant initial d'une fine couche d'eau à leur surface. L'énergie de courbure, E_b, par unité de longueur d'une lame de longueur L, de largeur l, et d'épaisseur e, fléchie suivant un rayon de courbure R (voir figure 3.37), et dont le matériau constituant a un module d'élasticité E, est égale à :

$$E_b = \frac{B w l}{2R^2} = \frac{E e^3}{R^2} \frac{w l}{24(1-\nu)} \tag{3.68}$$

où B, le module de flexion est égal à :

$$B = \frac{E e^3}{12(1-\nu^2)} \tag{3.69}$$

Si la plaque s'enroule autour d'un cylindre, l'énergie de surface gagnée en supprimant les deux interfaces liquide-vapeur est égale à :

$$E_s = 2\gamma w l \tag{3.70}$$

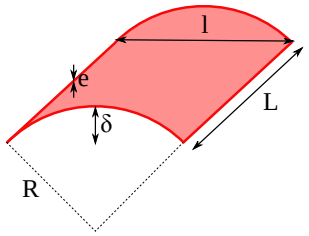


FIGURE 3.37 – Convention de notation pour la plaque déformée en flexion qui est étudiée dans [Cambau *et al.*, 2011]

La longueur élasto-capillaire est alors définie comme la valeur de R qui donne l'égalité entre ces deux énergies :

$$L_{EC} = R = \sqrt{\frac{B}{\gamma}} \tag{3.71}$$

Elle correspond au rayon de courbure minimal que peut prendre une plaque spontanément, en s'enroulant autour d'un cylindre. Nous pouvons remarquer que la longueur élasto-capillaire évolue comme

$e^{3/2}$. Cea veut dire que les effets élasto-capillaires sont plus importants aux petites échelles. En d'autres termes, en appliquant une homothétie des caractéristiques géométriques de la plaque par un facteur k, la courbure provoquée par déformation évolue par un facteur $k^{3/2}$.
Les différentes considérations de taille que nous venons de décrire nous ont servi de point de départ pour la conception de systèmes déformables.

3.5.3 Vers la fabrication de dispositifs nanofluidiques déformables

Afin d'étudier l'influence de la déformation capillaire des canaux sur les différents écoulements, nous avons essayé de fabriquer des systèmes modèles déformables. Comme nous l'avons vu précédemment, ces effets sont exacerbés aux petites échelles (N_f grand et L_{EC} petit). Nous avons donc commencé par envisager la même solution que celle mis en œuvre dans l'étude [van Honschoten *et al.*, 2007] que nous avons décrit dans le paragraphe 3.1.2. C'est-à-dire que nous avons essayé de remplacer le capôt de verre des systèmes nanofluidiques par une membrane déformable. Dans l'objectif de comparer le cas rigide avec le cas déformable dans les mêmes géométries, nous avons ré-utilisé les mêmes dispositifs silicium-verre que ceux utilisés dans les expériences en système "rigide".
Le protocole de fabrication consiste à retirer le capôt de verre par gravure, à l'acide fluorhydrique (HF) concentré (seuls le verre et l'oxyde de silicium sont gravés. En effet, la gravure du silicium au HF se fait suffisamment lentement pour être négligée). En parallèle, une membrane de PDMS d'environ 170 µm d'épaisseur est fabriquée (l'épaisseur de la membrane de PDMS doit nécessairement être fine, en deçà de la valeur de la distance de travail des objectifs du microscope, de l'ordre de 300 µm). L'épaisseur souhaitée est obtenue par pesée et étalement gravitaire. La réticulation est faite entre 24 et 48 h à l'air ambiant pour laisser le temps au PDMS, très visqueux, de s'étaler. Le collage silicium-PDMS est réalisé par plasma à air.
Les premiers essais que nous avons effectués n'ont pas été concluants. C'est-à-dire que le PDMS s'est affaissé dans les nanocanaux au moment du collage. De plus, nous nous sommes aperçus que l'approche proposée par Van Honschoten est très intéressante pour étudier les écoulements dans un canal isolé, mais qu'elle n'était peut être pas la plus intéressante pour des études de type réseau de pores. En effet, la déformation de la paroi supérieure d'un pore, n'a aucune influence sur le pore voisin. Alors que dans une approche réseau de pores, l'ouverture d'un pore par effet de pression entraine la fermeture de son voisin. La différence entre ces deux situations est schématisée sur la figure 3.38



FIGURE 3.38 – Différence entre la configuration de capot déformable ou de paroi intermédiaire déformable. Dans le second cas, l'ouverture d'un pore provoque la fermeture de son voisin.

Dans un système modèle 2D, il serait donc intéressant de fabriquer des dispositifs dont les parois verticales sont déformables. L'utilisation du silicium cristallin ne semble pas être adaptée à la fabrication de parois déformables.

3.5.4 Conception de systèmes microfluidiques déformables

Au lieu de développer un protocole de nano-fabrication probablement très complexe, nous avons cherché à concevoir un système plus simple. Nous avons essayé d'augmenter les effets capillaires non pas en réduisant la taille des canaux, mais en augmentant la déformabilité, ou élasticité du dispositif.

Nous nous sommes à nouveau tournés vers la technologie PDMS-verre. En effet, le PDMS présente

l'avantage d'avoir un module de Young très bas (environ 800 kPa pour du PDMS préparé avec un rapport 1 pour 30 de réticulant [Wang, 2011]). Par contre, nous avons aussi indiqué paragraphe 2.2.2 que l'angle de contact PDMS-eau était de l'ordre de 90°. Cet angle de contact pose problème car la pression capillaire devient nulle. Nous avons donc travaillé avec d'autres liquides qui sont mouillants sur le PDMS. Cependant, leur tension de surface est beaucoup plus faible que celle de l'eau. Cela réduit la pression capillaire (par exemple, $\gamma_{ethanol}$=22 mN/m). Afin d'assurer un maintien mécanique des parois de séparation pendant le procédé de fabrication, nous avons choisi de ne pas fabriquer de parois dont l'épaisseur est inférieure à 10 µm.

Ces différents paramètres : e=10 µm, E=800 kPa et γ=22 mN/m, donnent une longueur élasto-capillaire de l'ordre de L_{EC}=200 µm. Ce qui veut dire que les effets élasto-capillaires peuvent apparaître pour des dispositifs microfluidiques dans lesquelles les canaux sont de tailles inférieures à L_{EC}. Néanmoins, nous avons essayé d'avoir une prédiction plus quantitative de la déformation des murs par une approche basée sur la théorie des poutres. La configuration que nous avons considérée dans cette approche est celle présentée sur la figure 3.39. Un canal est entouré de murs à fort rapport d'aspect (le rapport hauteur l sur largeur e est grand). De part et d'autre du mur, la pression est égale à la pression atmosphérique. Le canal est fermé en haut par du PDMS et en bas par du verre. En présence d'un ménisque fixe dans le canal, la différence de pression d'un côté et de l'autre du mur est égale à la pression capillaire. Le mur peut alors être considéré sous chargement surfacique uniforme. Cette hypothèse nous permet de nous ramener à l'étude d'une tranche élémentaire de ce mur.

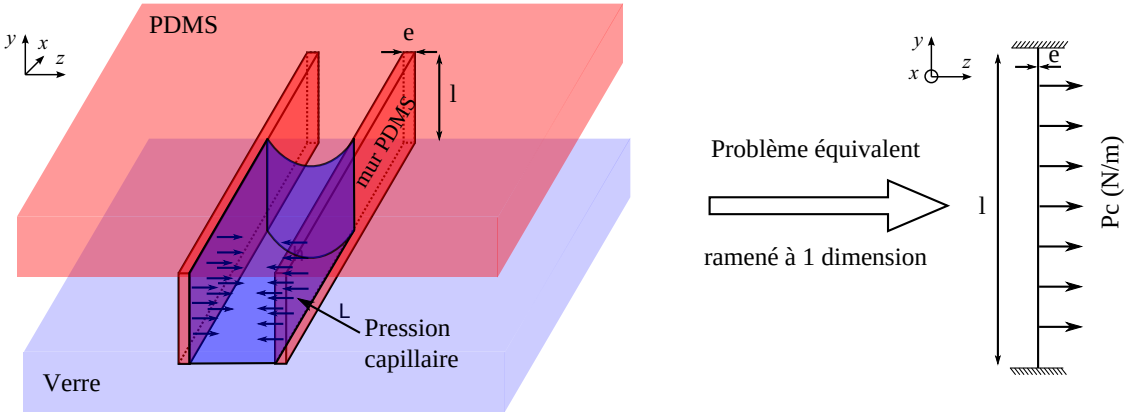


FIGURE 3.39 – Schéma des dispositifs déformables en PDMS. A gauche : représentation du dispositif déformable type. A droite : la modélisation du problème en 1D.

En considérant les liaisons entre la paroi et le PDMS massif et le verre comme deux liaisons encastrées, nous obtenons une flèche maximale :

$$\delta = \frac{ql^4}{384EI} = \frac{P_c l^4}{32Ee^3} \tag{3.72}$$

I étant le moment d'inertie de la section droite de la poutre équivalente.

Nous pouvons nous apercevoir que la flèche évolue comme l^4, e^{-3} et P_c^1. En pratique, il est donc intéressant d'avoir des murs hauts et fins pour augmenter la déformation de la paroi. Dans le même objectif, les murs doivent être rapprochés pour augmenter la pression capillaire.

Pour valider ce concept, nous avons essayé de fabriquer des dispositifs composés de canaux parallèles

isolés, comme celui schématisé figure 3.39. En optimisant les paramètres de photolithographie, nous avons réussi à obtenir au mieux des parois de 10 µm de large et 70 µm de haut, espacées de 10 µm. En appliquant les paramètres de cette géométrie à l'équation 3.72, la déformation attendue est de 1,72 µm. Le protocole de photolithographie est présenté en annexe D. Une image MEB du moule de ces dispositifs est montrée figure 3.40. Nous avons fait varier l'épaisseur des murs, et la largeur des canaux entre 10 et 70 µm.

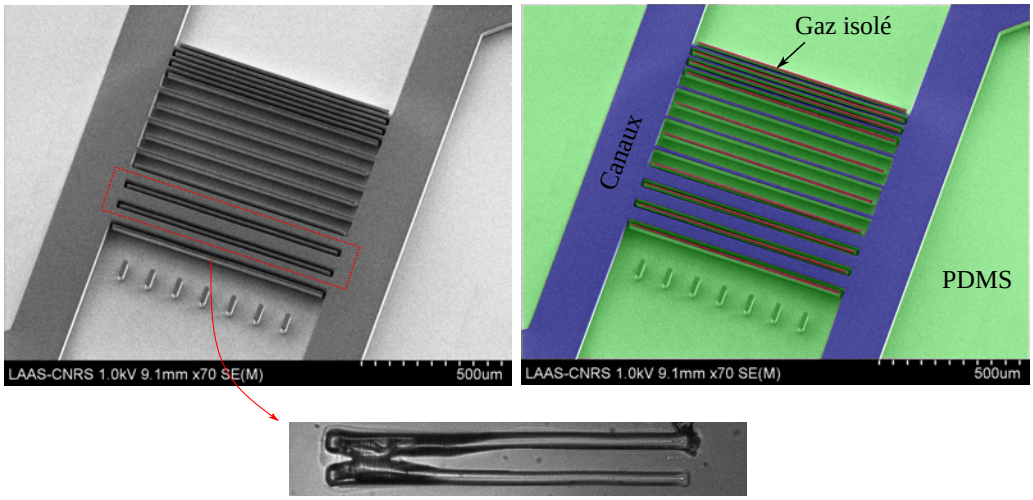


FIGURE 3.40 – Image MEB du moule des dispositifs PDMS déformables. En haut à gauche : image MEB. En haut à droite : chaque couleur superposée sur l'image MEB du moule correpond à une même fonction dans la puce PDMS. En vert : le PDMS, massif et parois de séparation entre un canal et du gaz. En bleu, les canaux. En rouge, des volumes de gaz qui permettent de découpler les pores voisins entre eux. L'image du bas est une photographie d'une partie du dispositif. Un mur en PDMS mal collé s'est affaissé dans le canal.

Les expériences d'écoulements liquide-gaz que nous avons effectuées dans ces dispositifs n'ont pas été concluantes. En effet, nous n'avons pas observé de fléchissement des murs lors de l'imbibition des canaux. Pour comprendre ce qui se passait, nous avons appliqué une pression d'entrée pour pousser le fluide. L'objectif était de voir la paroi des canaux se déformer vers l'extérieur. Aucune déformation n'a été observée. Nous pensons avoir compris ce qu'il se passait en reproduisant cette même expérience en utilisant la microscopie à fluorescence. Nous avons observé un lien direct entre la pression d'injection et le signal fluorescent émis dans le canal. Ce dernier correspond à l'intégrale du signal émis par la solution sur la profondeur du canal. L'augmentation du signal lumineux signifie donc que la profondeur augmente sous l'effet de la pression. Les parois fines se comportent donc plutôt comme des ressorts, qui se déforment longitudinalement sous l'effet de la pression dans le canal (voir figure 3.41).

Certains dispositifs défectueux ont permis de voir l'expression des effets élasto-capillaires (voir figure 3.42). Il est arrivé que le collage entre le PDMS et le verre n'a pas bien fonctionné au niveau des parois de séparation entre les pores. Le déplacement de la paroi était donc libre du côté du verre. Dans ce cas, les parois se sont bien déformées au passage de l'interface liquide-gaz (voir figure 3.40). Néanmoins, cette situation de déformation de "cils" était trop éloignée des milieu nano-poreux pour être étudiée en profondeur dans cette thèse. Nous pouvons toutefois indiquer que cette thématique a été traitée dans la thèse de C. Chen menée en collaboration entre les laboratoires IMFT, LAAS et LMDC [Chen, 2012]. Dans le cadre de ma thèse, j'ai pu suivre ses travaux et participer à la fabrication de certains des dispositifs expérimentaux.

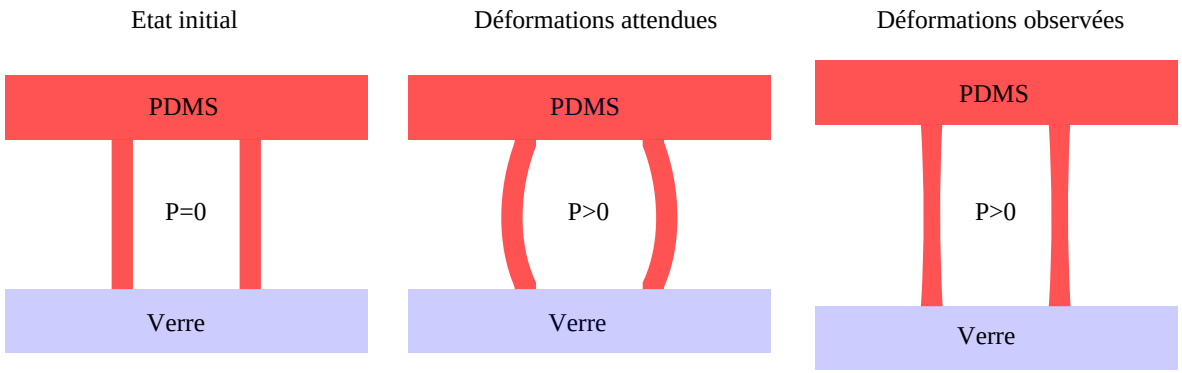


FIGURE 3.41 – Illustration du phénomène probablement observé lors de la mise en pression des systèmes PDMS déformables. Les parois fines se comportent comme des ressorts sous l'effet de la pression dans le canal.

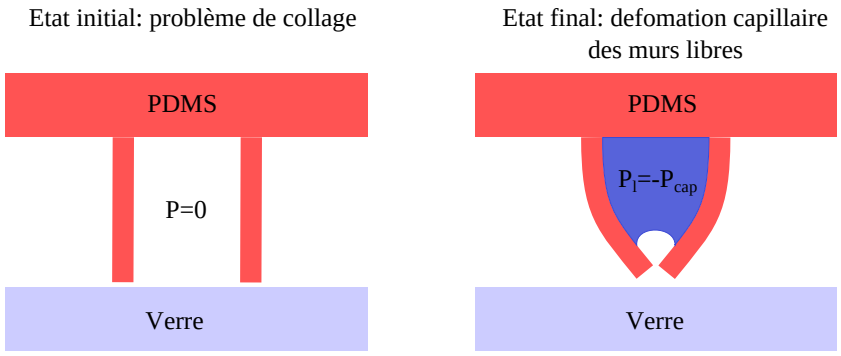


FIGURE 3.42 – Illustration de la déformation capillaire observée lorsqu'il y a un problème de collage.

3.5.5 Expériences d'imbibition en fentes micrométriques déformables

Nous avons poursuivi la recherche d'un moyen expérimental simple pour étudier les effets de la déformation capillaire des pores sur les écoulements liquide-gaz. Nous avons cherché une solution pour observer le couplage des effets de déformations entre deux pores.

Contexte du projet

Les travaux présentés dans ce paragraphe ont été réalisés sous mon encadrement par un groupe d'étudiants de master 1 du département hydraulique de l'ENSEEIHT. Ils ont été effectués dans le cadre de l'enseignement intitulé "Projet expérimental", pour lequel je suis intervenu pendant trois ans. Pendant ce cours, un groupe d'une dizaine d'étudiants traite une problématique avec une approche expérimentale pendant trente heures. Les résultats présentés ici sont extraits du rapport qu'ils ont rendu à la fin de projet que j'ai proposé en 2016 et intitulé "Éffets élasto-capillaires en imbibition".

Protocole expérimental et paramètres étudiés

Nous nous sommes donc intéressés à la situation d'imbibition. Nous avons décidé de nous affranchir des technologies de micro-fabrication en réalisant des dispositifs "à la main". C'est-à-dire que nous avons fabriqué des fentes microfluidiques à l'aide de lames de microscope, de scotch double face et de transparents pour rétroprojecteur. Trois types de dispositifs ont été fabriqués (voir figure 3.43). Le cas de référence, rigide, est fabriqué à partir de deux lames de verre. Ensuite, nous avons réalisé des fentes déformables composées d'une lame de verre et d'une lame souple (les transparents pour rétroprojecteur). Ces fentes sont équivalentes au canal nanofluidique avec un capot déformable présentées dans [van Honschoten *et al.*, 2007]. Le dernier cas, plus intéressant, est appelé "sandwich". Une lame souple

sépare deux fentes dont la profondeur n'est pas obligatoirement la même. L'intérêt de nos dispositifs est qu'ils sont totalement transparents. Dans le cas "sandwich", il est donc possible de voir par transparence les deux ménisques progresser.

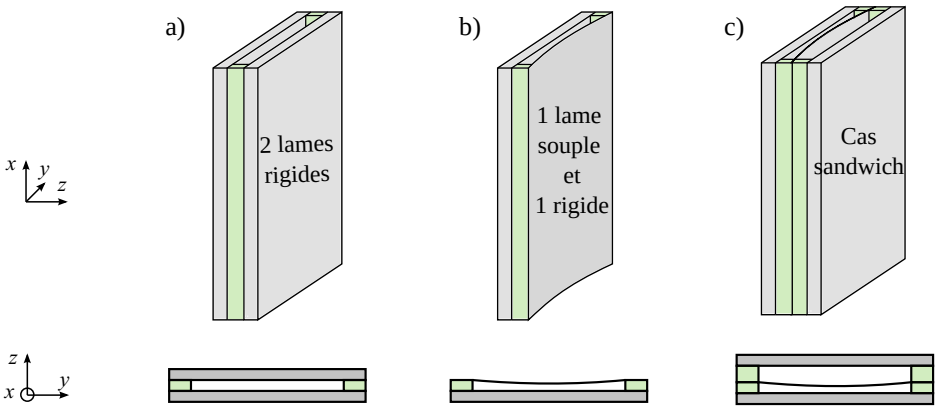


FIGURE 3.43 – Fentes microfluidiques conçues pour étudier les effets élasto-capillaires. a) Cas de référence : fente rigide, composée de deux lames de verre. b) Fente déformable, composée d'une lame de verre et d'une lame souple. c) Cas sandwich : une lame souple sépare deux fentes adjacentes. Les espaceurs verts sont en scotch double face

Les lames de verre sont des lames de microscope. Deux scotchs doubles face d'épaisseurs différentes ont été utilisés : un scotch de 210 µm d'épaisseur (ruban double face PET, polytéréphtalate d'éthylène, de marque 3M) et un autre de 100 µm d'épaisseur (ruban double face PP (polypropylène), marque RS). La superposition de plusieurs épaisseurs de scotch double face permet d'atteindre des ouvertures de fente plus importantes. L'épaisseur du transparent a été mesurée égale à 96 ± 2 µm. Nous avons choisi d'utiliser une huile silicone (Xiameter PMX 200). La mouillabilité de cette huile sur le verre et le transparent est vérifiée à l'aide d'un Digidrop©. La mesure de l'angle de contact n'a pas été possible car la mouillabilité est totale (au moins inférieure à 2°).
La banc expérimental est présenté figure 3.44. L'acquisition des images se fait par ombroscopie à l'aide d'une caméra Sensicam pco. Le protocole consiste à déclencher l'acquisition juste avant de mettre en contact la base de la fente avec le liquide. Cette étape se fait en montant la table à soufflet à la main. La condition initiale n'est donc pas idéale.

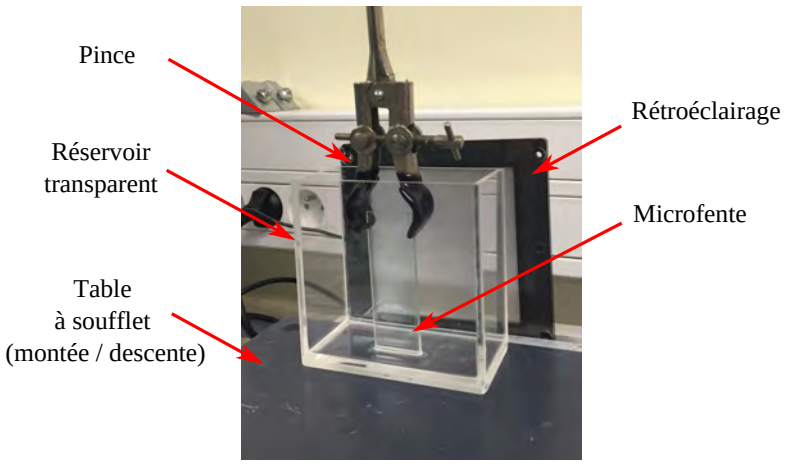


FIGURE 3.44 – Banc expérimental des expériences d'imbibition élasto-capillaire. L'acquisition des images se fait via une caméra.

Bien que de profondeur supérieure à 100 µm, ces dispositifs permettent d'observer les effets de déforma-

tion grâce au fort rapport d'aspect de la membrane souple (épaisseur de 96 µm pour une largeur de fente d'environ 1 cm). Nous avons fait varier l'ouverture et largeur de la fente pour observer leur influence sur les effets élasto-capillaires.

Résultats

Tout d'abord, nous pouvons décrire la phénoménologie que nous avons observée. Figure 3.45, nous présentons les trois configurations étudiées.

Dans le cas d'une fente rigide, nous pouvons observer la montée d'un ménisque plat dans le plan d'observation. Les effets des bords ne sont visibles qu'aux deux extrémités du ménisque sur une distance de l'ordre de 1 ou 2 mm (ordre de grandeur de la longueur capillaire, l_c). Nous avons comparé la hauteur et la cinétique de remplissage aux lois de Jurin (équation 3.4)et de Washburn (équation 3.9). Ce cas de référence nous a permis de vérifier si l'épaisseur du scotch double face était bien celle indiquée par le fournisseur. Nous avons relevé un écart à ces différentes lois dans le cas des fentes fabriquées avec le scotch de 100 µm. Cet écart entre théorie et expérience est gommé si nous prenons en compte une épaisseur de 105 µm dans les lois théoriques.

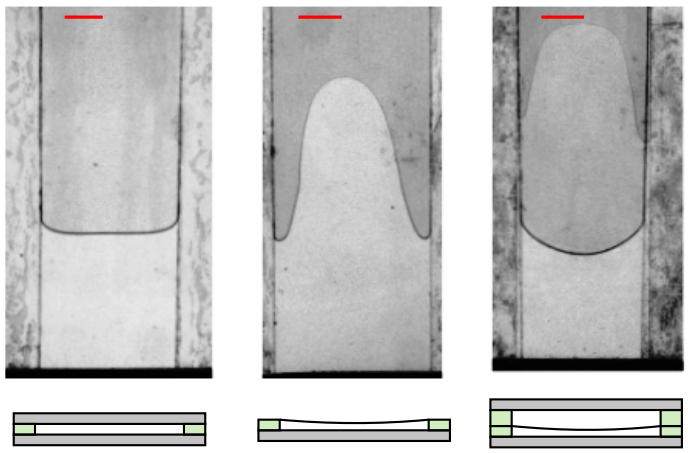


FIGURE 3.45 – Images de l'imbibition dans les micro-fentes déformables. De gauche à doite : fente rigide (210 µm d'ouverture), fente déformable (210 µm d'ouverture) et fente sandwich (210 µm et 105 µm d'ouverture). Pour cette dernière fente, les deux interfaces sont visibles par transparence. L'échelle de longueur représente 5 mm. En dessous des photographies, nous rappelons la vue en coupe de ces fentes.

Dans le cas souple, nous pouvons observer la formation d'une digitation au centre de la fente. Le sommet de la digitation se stabilise à une hauteur plus importante que la hauteur de Jurin. Sur les bords, le ménisque se rattache à la paroi à la même hauteur que dans le cas rigide. Une fois l'équilibre statique atteint, la forme de la digitation est directement reliée à la déformation de la membrane. En effet, sur les bords, il ne peut pas y avoir de déformation si nous considérons les espaceurs rigides. C'est pourquoi la position de l'interface sur les bords est la même dans le cas souple et le cas rigide. Ensuite, nous pouvons calculer la déformation par un équilibre entre équilibre hydrostatique et capillaire. Sans déformation, nous avons $\rho_l g h_1 = 2\gamma/d_1$ où h_1 et d_1 sont la position de l'interface et l'ouverture de la fente sur les bords. Au sommet de la digitation, nous avons $\rho_l g h_i = 2\gamma/d_i$ où h_i et d_i sont la position de l'interface et l'ouverture de la fente à l'interface. Nous pouvons donc obtenir le lien entre la position de l'interface et l'ouverture de la membrane : $h_i - h_1 = \frac{2\gamma}{\rho g}(1/d_i - 1/d_1)$.

Enfin, dans le cas sandwich, les visualisations nous permettent de distinguer les deux interfaces. Nous montrons une image correspondant au cas où les deux fentes adjacentes ont une ouverture différente (210 µm au premier plan et 105 µm au second plan). Au premier plan, nous pouvons voir que l'interface n'est pas plate mais courbée sur toute la largeur. Une fois encore, le point de raccord sur les bords est au

même niveau que le cas rigide comme l'ouverture est fixée par les espaceurs. La courbure de l'interface traduit le fait que la membrane s'est déformée vers la fente de plus petite dimension, là où la pression capillaire est la plus importante (donc la pression du liquide plus faible). Au second plan, nous pouvons voir que la hauteur du point de raccord entre l'interface et les bords est plus importante. De manière cohérente, elle correspond à deux fois la hauteur de raccord de la fente deux fois plus profonde.

Si nous revenons au cas souple, nous avons noté que l'extension de la digitation dépendait de l'ouverture de la fente et de sa largeur. En effet, plus l'ouverture est petite et la largeur grande, et plus la variation relative de l'ouverture au centre est importante. Sur la figure 3.46, nous pouvons voir l'influence de la variation de l'ouverture lorsque la largeur de la fente reste la même. Sur la photographie de droite, la digitation a atteint le sommet de la fente. Il semblerait que la déformation est telle que la membrane se retrouve en contact avec le verre. Théoriquement, le liquide pourrait remonter indéfiniment.

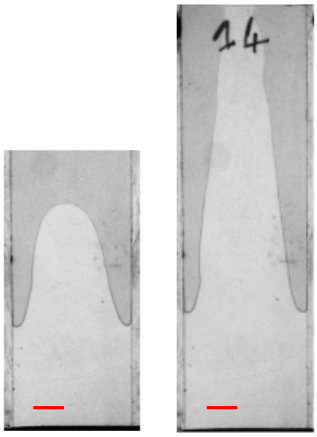


FIGURE 3.46 – Influence de l'ouverture de la fente sur la taille de la digitation. À gauche, l'ouverture est de 210 µm alors qu'elle est de 105 µm à droite. L'échelle de longueur représente 5 mm.

Enfin, nous pouvons nous intéresser à la dynamique de remplissage du cas sandwich. Nous rapportons sur la figure 3.47, une expérience réalisée avec des fentes adjacentes qui ont toutes deux la même ouverture. Normalement, nous pouvons nous attendre à observer la montée de deux fronts plats, sans déformation de la membrane. En effet, l'ouverture des fentes étant identique, la dépression dans le liquide derrière le ménisque devrait être la même des deux côtés. Au contraire, nous avons observé à chaque fois une situation instable. Au premier instant, les deux fronts sont plats et à la même hauteur. Puis, une digitation commence à se former dans l'une des fentes. Dans le même temps, l'interface de l'autre côté se creuse. Une fois cette perturbation installée, l'écart de position entre les deux interfaces grandit avec un développement de la digitation. Les courbes relevant la position des interfaces au cours du temps sont représentées sur cette même figure.
Nous pouvons aussi nous demander à nouveau si les effets élasto-capillaires conduisent à homogénéiser la hauteur de remontée dans deux fentes d'ouverture différente ou l'inverse. D'après la loi de Washburn, la vitesse de l'interface est plus grande aux premiers instants dans les fentes de plus grande ouverture. Les différents scénarii auxquels nous pouvons nous attendre sont les suivants. D'abord, le ménisque prend de l'avance dans la fente de plus grande ouverture. La membrane se déforme vers cette fente car la pression y est plus faible (le liquide n'a pas encore atteint cette altitude dans l'autre fente donc la pression est égale à la pression atmosphérique). À ce stade, deux cas de figures sont envisageables. Soit la déformation est telle que le ménisque ne remonte plus dans la fente qui était initialement la plus fine. Soit le ménisque dans la fente la plus fine à l'état initial accélère avec l'ouverture qui augmente, et rattrape l'autre ménisque. Ce schéma pourrait tendre vers une situation d'équilibre où le ménisque qui prend de l'avance ralentit avec

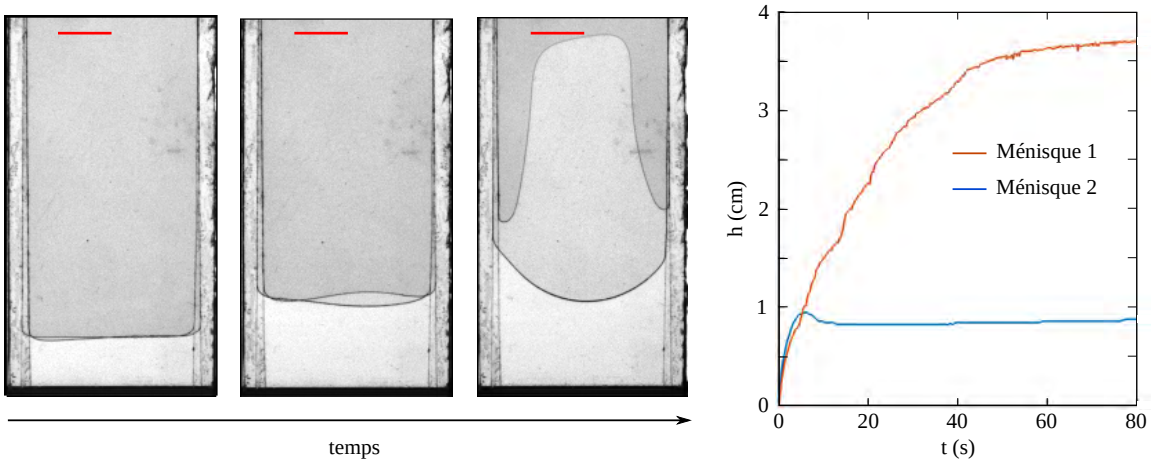


FIGURE 3.47 – Cinétique d'imbibition d'une fente déformable de type sandwich de même ouverture (210 µm). L'échelle de longueur représente 5 mm.

la fermeture de la fente et inversement. En terme d'écoulement en milieu poreux, ces deux phénomènes correspondraient à des effets destabilisants ou stabilisants d'un front de liquides imprégnant des pores couplés par des effets élasto-capillaires. Au contraire, nous avons observé le scénario illustré sur la figure 3.48. Le ménisque prend de l'avance dans la fente de plus grande ouverture. Puis, le ménisque de la fente la plus fine monte progressivement jusqu'à atteindre la position de l'autre ménisque. Il continue sa progression en déformant la membrane vers la fente la plus fine. L'autre ménisque recule alors un petit peu.

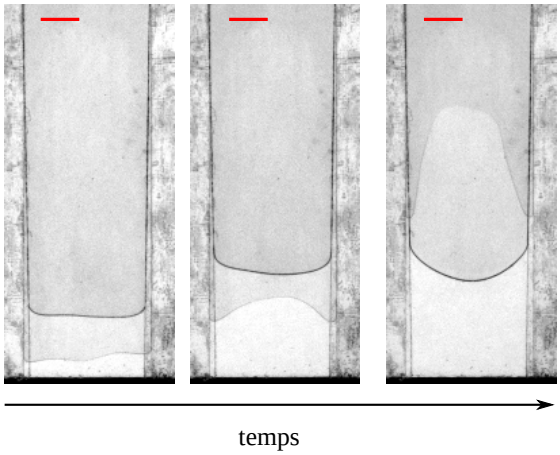


FIGURE 3.48 – Cinétique d'imbibition d'une fente déformable de type sandwich à ouvertures différentes. L'échelle de longueur représente 5 mm.

En conclusion à ces expériences, nous pouvons dire que nous avons mis en avant une phénoménologique riche des cinétiques d'imbibition dans des fentes déformables couplées. La richesse de cette phénoménologie contraste avec le peu de paramètres que nous avons fait varier. Il semble donc intéressant de poursuivre ces expériences avec une analyse plus quantitative de la déformation de l'interface et des cinétiques d'imbibition . Ces expériences nous montrent aussi qu'il y a bel et bien un intérêt à poursuivre des travaux dans des milieux poreux modèles déformables.

3.6 Conclusion du chapitre

L'étude des phénomènes élémentaires d'imbibition et d'évaporation en nanocanal (fente) unique met en évidence des différences avec les situations équivalentes en canal micrométrique avec une influence de la profondeur (ouverture) des nanocanaux sur ces différences.
Dans le cas de l'imbibition, le ralentissement observé par rapport à la loi classique de Washburn reste à clarifier. Nous notons aussi la formation de bulles en imbibition comme en évaporation avec une influence notable de l'ouverture du nanocanal sur l'importance de ce phénomène. L'analyse détaillée de l'ensemble de ces phénomènes reste à faire.
La perspective immédiate dans ce but est de prendre en compte les films liquides épais qui se développent le long des nanocanaux. Ces films sont le phénomène majeur que nous avons identifié pour expliquer le remplissage par le fond lors de l'imbibition des nanocanaux en impasse. Ils sont favorisés par le faible rapport d'aspect profondeur sur largeur des nanocanaux (ou nano-fentes).

À contrario, les expériences de drainage lent dans des réseaux de canaux nanofluidiques à profondeurs (ouvertures) variables ne montrent pas de différences majeures avec leur équivalent en réseaux micrométrique. Tout comme pour le cas micrométrique, l'algorithme de percolation d'invasion permet une prédiction très correcte du drainage à faible nombre capillaire en milieu non ou faiblement déformable.

Cependant, l'étude de l'imbibition en système déformable confirme que la déformation locale des pores est de nature à affecter profondément les motifs d'invasion et sa dynamique. De ce point de vue, la recherche d'un système modèle de canaux déformables pour l'étude du drainage reste à faire, nos diverses tentatives dans ce sens n'ayant pas permis d'aboutir. Compte tenu de nos résultats en canaux nanofluidiques indéformables, l'impact des déformations à petites échelles semble rester la piste la plus sérieuse pour expliquer certains phénomènes observés lors d'expériences de drainage avec des échantillons d'argilite (nous faisons référence ici aux expériences du BGS évoquées dans ce chapitre).

4 Cristallisation à l'échelle d'un pore micrométrique

4.1 Motivations

La compréhension du phénomène de cristallisation est importante dans de nombreux domaines tels que la pharmacologie, les nanomatériaux, la cristallisation de sel et l'étude des flocons de neige [Leng et Salmon, 2009]. Malgré les nombreuses études réalisées sur la nucléation de cristaux et leur croissance dans une solution, *e.g.* [Mullin, 2001], [Nielsen et Toft, 1984] et les références citées, ces phénomènes ne sont toujours pas parfaitement décrits. En particulier, il y a un manque d'observations expérimentales de la nucléation à cause de sa nature stochastique [Grossier *et al.*, 2011]. C'est-à-dire qu'il n'est pas possible de prédire le lieu précis de l'apparition du cristal dans un volume de liquide. Ainsi, de nombreux articles se sont plus focalisés sur une approche statistique que sur une étude locale d'un unique phénomène de nucléation [Laval *et al.*, 2009] [Ildefonso *et al.*, 2011].

Dans le cadre de notre étude des écoulements liquide-gaz en milieu poreux, le phénomène de cristallisation apparaît dans les situations d'évaporation. En effet, lors du séchage d'un milieu poreux, l'eau pure s'évapore, ce qui fait augmenter la concentration en soluté dans la solution. Ainsi, les sels dissous peuvent atteindre une concentration suffisamment élevée pour cristalliser. De nombreuses structures cristallines de sel ont été rapportées dans la littérature. Par exemple, les cristaux peuvent prendre la forme d'efflorescences [Veran-Tissoires et Prat, 2014] ou subflorescences [Sghaier *et al.*, 2014]. Il s'agit de cristaux qui grandissent respectivement à la surface ou au cœur du milieu poreux. Suivant les conditions (tailles des pores, taux d'évaporation), les cristaux forment une croûte de sel ou au contraire des structures ressemblant à des choux-fleurs. À l'échelle d'un pore des cristaux compacts ou *hopper crystal* ont été observés [Desarnaud *et al.*, 2014]. Suivant leur structure, les cristaux peuvent partiellement ou totalement boucher les pores en modifiant les propriétés de transport des fluides dans le milieu. Par exemple, dans le domaine du stockage de CO_2, les cristaux peuvent boucher les puits d'injection de gaz et stopper leur utilisation [Kim *et al.*, 2013]. Les cristaux peuvent également provoquer des dommages ou des fractures dans la matrice solide du milieu poreux à cause de la pression de cristallisation, [Scherer, 2004], [Espinosa-Marzal et Scherer, 2010], [Derluyn *et al.*, 2014], [Steiger, 2005a]. Ainsi, la compréhension du phénomène de cristallisation est importante. En particulier, dans le domaine du génie civil pour prévenir l'érosion des matériaux de construction ou des édifices du patrimoine culturel.

Cette étude se focalise sur le phénomène de croissance cristalline du chlorure de sodium (NaCl) induite par évaporation, à l'échelle d'un pore micrométrique. En particulier, nous nous intéressons à la pression de cristallisation du sel. Il s'agit de la pression que peut générer un cristal de sel dans une solution sursaturée. L'objectif est d'étudier le mécanisme qui conduit aux dommages induits dans les matériaux de construction par la pression de cristallisation.

D'après [Scherer, 2004] et [Steiger, 2005a], le niveau de la pression de cristallisation est directement dépen-

dant de la sursaturation locale en sel dissous à la surface du cristal, c'est-à-dire la quantité d'ions en excès à l'interface cristal-liquide par rapport à la concentration d'équilibre du cristal avec sa solution (voir la définition section 4.2). Des expériences d'évaporation d'une solution de NaCL en tubes capillaires que nous avons menées précédemment (stage M2R) ont montré que la sursaturation à la nucléation était de l'ordre de 1,6 [Naillon *et al.*, 2015]. Cette valeur est en accord avec celle donnée dans [Desarnaud *et al.*, 2014]. Théoriquement, cette sursaturation permet au cristal de NaCl (halite) de générer une pression de cristallisation de l'ordre de 150 MPa. Cependant, aucune fracture n'a été observée dans les capillaires en verre. À travers cette étude, nous essayons donc de déterminer pourquoi nous n'observons pas de dommage dans les capillaires. En particulier, il nous semble important de bien décrire le transport du sel dans la solution pour connaitre l'évolution de la sursaturation à la surface du cristal pendant sa croissance.

Ce chapitre est organisé comme suit. Des pré-requis théoriques concernant la cinétique de croissance du cristal et la pression de cristallisation seront donnés dans la section 4.2. Dans un second temps, le dispositif expérimental sera décrit (section 4.3). Ensuite, nous rapporterons différentes observations phénoménologiques (section 4.4). En particulier, nous présenterons les différentes formes de cristaux que le NaCl peut prendre à l'échelle du pore en décrivant sous quelles conditions ces formes apparaissent. La section 4.5 présentera une approche théorique pour étudier la cinétique de croissance du cristal. Nous mesurerons expérimentalement cette vitesse de croissance section 4.6. Un modèle numérique permettant de calculer le champ de concentration en sel lors de la croissance d'un cristal sera introduit section 4.7. Les différents résultats nous permettront de proposer un diagramme synthétisant les conditions nécessaires à la génération d'une contrainte (section 4.8). Enfin, nous terminerons ce chapitre section 4.9, en rapportant un mécanisme de déformation négative, induit par la cristallisation.

4.2 Pré-requis théoriques

4.2.1 Pression de cristallisation

La croissance d'un cristal dans une solution n'est pas limitée en taille tant qu'il y a des ions en excès. Néanmoins, dans le cas de la croissance dans un milieu poreux, ou dans un microcanal, elle peut être limitée par la forme du pore. Durant cette croissance, une condition nécessaire pour que le cristal puisse appliquer une pression sur les parois d'un pore est qu'il soit géométriquement confiné. C'est-à-dire que deux de ces faces opposées doivent être en contact avec une paroi. Cette situation est illustrée sur la figure 4.1. De plus, pour continuer à croître contre la paroi, des ions doivent être transportés jusqu'à la face qui est sous contrainte mécanique. La présence d'un film fin de liquide piégé entre les interfaces cristal-paroi est donc une seconde condition nécessaire à la transmission d'une contrainte [Steiger, 2005a](voir figure 4.1).

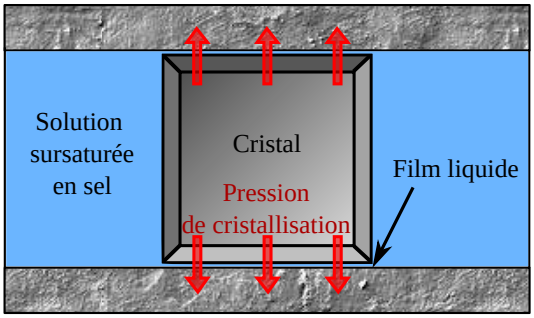


FIGURE 4.1 – Conditions de confinement géométrique pour qu'un cristal puisse générer une contrainte : les deux faces opposées du cristal doivent être en contact avec la paroi et un film de liquide doit rester piégé entre le cristal et la paroi pour alimenter en ions la face sous contrainte mécanique.

Historiquement, deux équations ont été dérivées pour exprimer la pression de cristallisation. L'équation de Correns [Correns et Steinborn, 1939] l'exprime seulement en fonction de la sursaturation de la solution, notée S :

$$\Delta P = \frac{RT}{V_m} \ln S \tag{4.1}$$

où R (J.mol^{-1}.K^{-1}) est la constante de gaz parfaits, T (K) la température, V_m (m^3.mol^{-1}) le volume molaire. ΔP (Pa) est la différence entre la pression dans le cristal et dans le liquide. D'un autre côté, [Everett, 1961] a pris en compte les propriétés de courbure des interfaces pour modéliser la pression de cristallisation des petits cristaux :

$$\Delta P = -\gamma_{cl} \frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}V} \tag{4.2}$$

où γ_{cl} (N/m), A (m^2) et V (m^3) sont respectivement la tension de surface cristal-liquide, la surface du cristal et son volume. Plus récemment, Steiger a développé une approche thermodynamique rigoureuse pour dériver une équation, combinant les effets de sursaturation et de courbure du cristal [Steiger, 2005a] [Steiger, 2005b]. Dans le cas d'un sel dont la formulation est $Y_{\nu_Y} X_{\nu_X}.\nu_0 H_2O$ (ν_Y cations Y de charge z_Y, ν_X anions X de charge z_X, et ν_0 molécules d'eau), la réaction de dissolution est donnée par :

$$Y_{\nu_Y} X_{\nu_X}.\nu_0 H_2O \leftrightarrow \nu_Y Y^{z_Y^+} + \nu_X X^{z_X^-} + \nu_0 H_2O \tag{4.3}$$

Pour un sel de cette composition, Steiger a donné l'expression suivante pour la pression de cristallisation dans le cas d'un grand cristal (supérieur à 1 µm de côté) :

$$\Delta P = \frac{\nu RT}{V_m} \left(\ln \frac{a}{a_0} \right) = \frac{\nu RT}{V_m} \left(\ln \frac{m}{m_0} + ln \frac{\gamma_\pm}{\gamma_{\pm,0}} + \frac{\nu}{\nu_0} ln \frac{a_w}{a_{w,0}} \right) \tag{4.4}$$

où a est l'activité du sel dans la solution, $\nu = \nu_Y + \nu_X$ est le total des ions dissous dans la solution, m(mol/kg de solvant) la molalité, $\gamma_\pm$ le coefficient d'activité moyen des ions et a_w l'activité de l'eau. L'indice $_0$ réfère à l'état d'équilibre (sans pression). Dans cette étude, le rapport $S = m/m_0$ est défini comme la sursaturation. Le premier terme entre parenthèses de l'équation 4.4 traduit l'effet de la concentration sur la pression de cristallisation. Le second terme traduit le comportement non idéal de la solution, qui peut être décrit par l'approche d'interaction ionique de Pitzer (plus de détails sont donnés en annexe F). Le troisième terme prend en compte les effets de l'activité de l'eau et rentre en jeu dans le cas des sels hydratés. En ajoutant les effets de la taille du cristal, Steiger a obtenu la relation suivante :

$$\Delta P = \frac{\nu RT}{V_l} \ln \frac{a}{a_0} - \gamma_{cl} \frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}V} \tag{4.5}$$

Dans le cas d'un cristal cubique de côté l, le dernier terme traduisant l'effet de courbure peut être écrit comme $4\gamma_{cl}/l$. Il devient négligeable pour des cristaux plus grands que 0,1-1 µm. L'équation 4.5 peut aussi être interprétée en disant que la solubilité d'un sel augmente lorsqu'une pression est exercée sur le cristal (le cristal est en équilibre avec une solution plus concentrée). Au contraire, elle décroit avec sa taille. Dans le cadre de notre étude de la cristallisation du chlorure de sodium (NaCl), les relations 4.4 et 4.5 se simplifient en :

$$\Delta P = \frac{2RT}{V_m} \left(\ln S + \ln \frac{\gamma_\pm}{\gamma_{\pm,0}} \right), \tag{4.6}$$

en considérant un "grand" cristal comme le définit Steiger. L'évolution de la pression de cristallisation en

fonction de la sursaturation est donnée figure 4.2 (il est utile de noter que le fait de négliger le comportement non idéal de la solution cause une erreur d'environ 45%. Plus de détails sont donnés dans l'annexe F). Ainsi, nous pouvons dire que la troisième condition nécessaire pour qu'un cristal exerce une pression sur une paroi est que la solution doit être sursaturée à l'interface cristal-liquide.

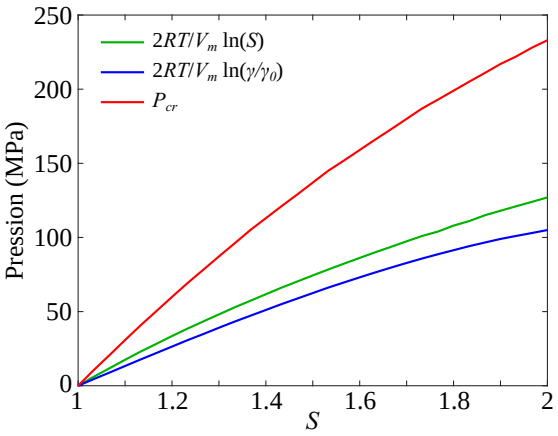


FIGURE 4.2 – Pression de cristallisation en fonction de la sursaturation. La courbe bleue et la verte traduisent respectivement l'effet de la concentration en sel dissous et celui du comportement non idéal de la solution. La courbe rouge est la pression de cristallisation.

4.2.2 Cinétique de croissance du cristal

Concernant la croissance du cristal, il est important de différencier la vitesse de croissance du cristal [Nielsen et Toft, 1984] de la cinétique de nucléation. Cette dernière implique un temps d'induction entre la mise en sursaturation d'une solution et l'apparition du premier cristal [Leng et Salmon, 2009]. Dans la littérature, elles peuvent toutes les deux être trouvées sous l'expression de cinétique de cristallisation (*crystallization kinetics*). Seul le premier phénomène est étudié dans notre travail.

Nous étudions la croissance du cristal dans le cadre de la théorie de croissance par diffusion-réaction [Mullin, 2001] (plus de détails sur les autres théories de croissance sont présentés dans cette même référence : théorie des énergies de surface (*surface energy theory*), théorie de la couche d'adsorption (*adsorption layer theory*) et la théorie cinématique (*kinematic theory*)). La croissance du cristal débute seulement lorsqu'un germe, assez grand pour être stable, apparaît dans la solution méta-stable. Elle repose sur deux étapes couplées : le transport des ions depuis la solution vers la surface du cristal (diffusion et convection le cas échéant), suivi d'une étape de réaction pendant laquelle les ions s'insèrent dans le réseau cristallin (chacune de ces étapes ont été historiquement mises en avant par [Noyes et Whitney, 1897] et [Berthoud, 1912]).

Dans le cas d'un transport purement diffusif, le taux de croissance du cristal, J (kg.m^{-2}.s^{-1}), exprimé en terme de densité de flux massique, s'écrit pour chaque étape :

$$J_D = \frac{1}{A}\frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}t} = k_D\,(c_b - c_i) \tag{4.7}$$

$$J_R = \frac{1}{A}\frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}t} = k_R\left(c_i - c_{eq}\right)^n \tag{4.8}$$

où, M (kg) est la masse du cristal, A sa surface totale (m^2). c_b (kg/m^3) est la concentration massique de sel dissous dans la solution (loin du cristal), c_i la concentration à l'interface liquide-cristal et c_{eq} la concentration d'équilibre. n est appelé l'ordre de la réaction. Il est égal à 1 pour le NaCl. k_D et k_R (m/s)

sont les paramètres de cinétique de croissance par diffusion et réaction. Comme illustrées sur la figure 4.3, ces deux étapes se produisent en série et trois zones peuvent être définies. La première zone correspond à la zone d'absorption à l'interface cristal-liquide. Puis, la concentration augmente dans le liquide avec la propagation d'un front diffusif. Enfin, loin du cristal se trouve la solution à concentration constante.

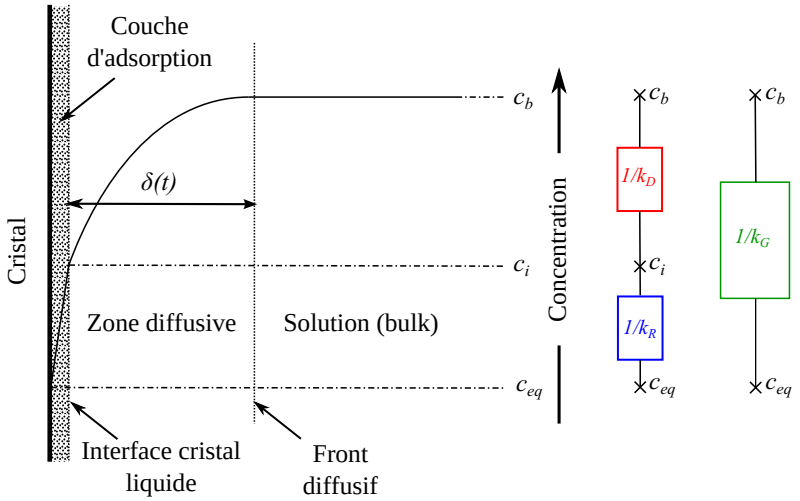


FIGURE 4.3 – Modélisation de la croissance du cristal suivant la théorie de croissance par réaction-diffusion. À gauche : trois zones sont distinguées suivant l'évolution de la concentration en soluté. À droite : schéma équivalent du problème de transport modélisé à l'aide de deux résistances au transfert de masse placées en série.

Ainsi, k_R est un paramètre intrinsèque au cristal et k_D peut être vu comme le rapport du coefficient du sel, D_s, divisé par la longueur diffusive $\delta(t)$. Il est important de noter que la longueur δ augmente avec le temps à partir du moment où le cristal est apparu. Dans le cas d'une réaction d'ordre 1, une équation globale peut être obtenue en modélisant le problème de transport avec deux résistances en série, comme nous le montrons sur la figure 4.3 :

$$J_G = J_R = J_D = \frac{1}{A}\frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}t} = k_G\left(c_b - c_{eq}\right) \tag{4.9}$$

avec :

$$k_G = \frac{1}{\frac{1}{k_D} + \frac{1}{k_R}} = \frac{k_D k_R}{k_D + k_R} \tag{4.10}$$

le paramètre global de cinétique de croissance. Afin de caractériser le phénomène qui contrôle le procédé de cristallisation, Garside [Garside, 1971] suggère de définir un facteur de croissance cristalline effectif, η_r. Il est défini comme le ratio du taux global de croissance par le taux de croissance limité par la réaction, c'est-à-dire lorsque la surface du cristal est exposée à la concentration de la solution, c_b. Cette hypothèse revient à dire que le transport par diffusion est infiniment rapide.

$$\eta_r = \frac{J_G}{k_R\left(c_b - c_{eq}\right)} \tag{4.11}$$

Il est montré dans [Garside, 1971] que η_r peut être écrit comme :

$$\eta_r = \frac{1}{1 + Da} \tag{4.12}$$

où $Da = \frac{k_R}{k_D}$ est le nombre de Damkhöler, qui représente le rapport entre le flux de réaction et de transport.

Lorsque Da est grand et η_r petit, le procédé est contrôlé par diffusion et inversement.

De plus, comme le NaCl a une forme cubique, le taux de croissance massique peut être relié à la vitesse linéaire de ses faces, w_{cr} (m/s) . En effet, en définissant r la demi longueur d'un côté du cristal :

$$\frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}t} = \rho_{cr}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t} = \rho_{cr}\frac{\mathrm{d}(2r)^3}{\mathrm{d}t} = \rho_{cr} \times 6 \times (2r)^2 \frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}t} \tag{4.13}$$

où ρ_{cr} (kg/m^3) est la masse volumique du cristal. Or, la surface du cristal est égale à $6 \times (2r)^2$. En intégrant l'équation 4.9 dans l'équation 4.13, nous obtenons alors :

$$w_{cr} = \frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}t} = \frac{J_G}{\rho_{cr}} = \frac{k_G}{\rho_{cr}}\left(c_b - c_{eq}\right) \tag{4.14}$$

Les considérations théoriques que nous avons développées dans cette section montrent clairement que le paramètre qui contrôle la vitesse de croissance du cristal et la pression de cristallisation est la concentration locale à l'interface cristal-liquide. Nous allons donc chercher dans la suite de ce chapitre à déterminer l'évolution du champ de concentration au cours de la croissance.

4.3 Matériels et méthodes

4.3.1 Expériences

Depuis quelques années, la microfluidique a été utilisée comme un outil efficace pour caractériser et contrôler le phénomène de cristallisation [Leng et Salmon, 2009]. En particulier, elle apporte des conditions expérimentales bien contrôlées et elle permet d'isoler des volumes liquides tellement petits que seulement un évènement de nucléation apparaît dans la solution. Dans notre étude, nous avons développé un dispositif microfluidique relativement simple pour réaliser une étude locale de la cristallisation dans un canal micrométrique unique (voir figure 4.4). Ce dispositif, en PDMS-verre, est fabriqué suivant le protocole décrit dans la section 2.2 du chapitre 2. Le PDMS a été retenu pour sa grande déformabilité. En effet, l'idée est d'utiliser un matériau souple pour observer l'effet de la pression de cristallisation, quelle que soit sa valeur. Contrairement aux expériences réalisées dans des capillaires en verre, au comportement fragile, une faible pression de cristallisation devrait tout de même induire une déformation des canaux de PDMS. Un choix technologique similaire a déjà été fait dans [Sekine *et al.*, 2011] où des contraintes générées par un cristal ont été mesurées grâce aux propriétés photo-élastiques du PDMS. Par contre dans cet article, la sursaturation à la nucléation était très faible car elle était induite par refroidissement (la solubilité du NaCl varie très peu avec la diminution de la température). Une autre différence est que les auteurs ont regardé la croissance aux temps longs, dans des canaux de grandes dimensions. A contrario, nous verrons dans ce paragraphe que la caractéristique de notre étude repose sur l'utilisation de canaux micrométriques et sur la mesure de la vitesse de croissance aux temps très courts (quelques millisecondes).

Les expériences ont été réalisées dans des puces microfluidiques PDMS-verre présentées sur la figure 4.4. Comme pour les études des écoulements liquide-gaz en systèmes nanofluidiques, ce dispositif est composé d'un canal large qui permet d'alimenter en fluide la zone d'intérêt (solution saline et diazote). Les expériences sont réalisées dans des canaux en impasse perpendiculaires au canal d'alimentation. Des canaux de trois sections différentes sont fabriqués : 5×5 µm^2, 20×20 µm^2 et 50×100 µm^2. Pour chacune des sections, trois longueurs de canaux sont réalisées : 100 µm, 200 µm et 300 µm, 200 µm, 400 µm et 800 µm et 500 µm, 900 µm et 1700 µm (les différentes longueurs modifient la quantité de sel en excès disponible pour la cristallisation). Ainsi, le dispositif permet d'induire la cristallisation par l'évaporation d'une solution de chlorure de sodium dans un volume de quelques picolitres (10^{-12} L). Il

permet également d'observer précisément la nucléation et la croissance d'un unique cristal.

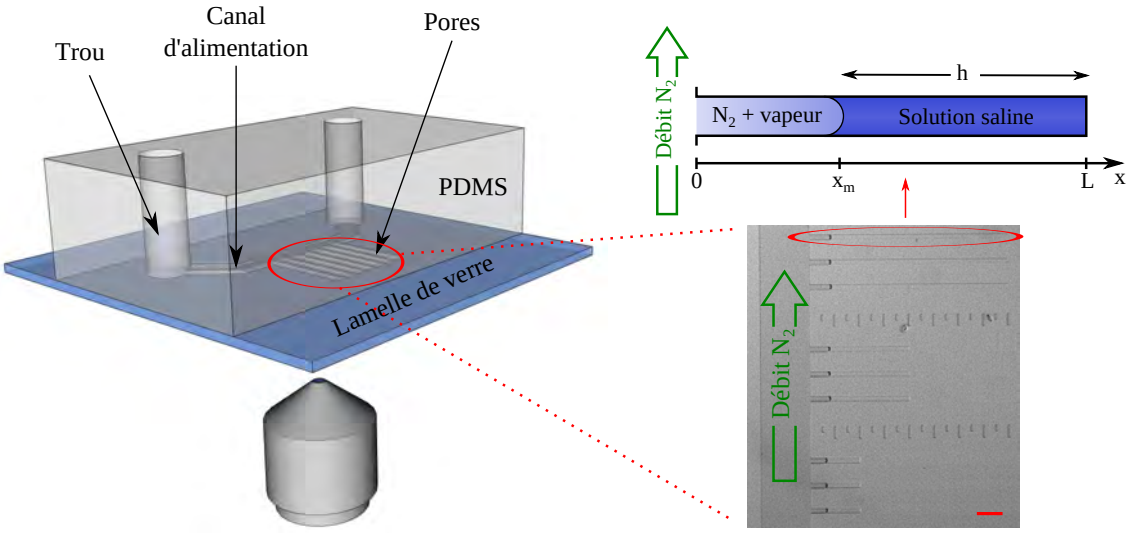


FIGURE 4.4 – Schéma et photographie de la puce microfluidique en PDMS-verre. La cristallisation est observée dans des canaux en impasse. Sur la photographie, une petite graduation représente 50 µm.

Afin d'estimer la pression que génère le cristal en observant la déformation du canal, nous avons caractérisé le module de Young du PDMS, E, avec un test de compression. Nous avons utilisé un banc d'essai motorisé Mark-10 ESM30 couplé avec une jauge de force Mark-10 M5-05. Une éprouvette circulaire est extraite du wafer de PDMS à l'aide d'un poinçon de biopsie de 5 mm de diamètre. L'éprouvette est mise sous compression axiale avec une vitesse de déplacement du plateau égale à $2 \pm 0,004$ mm par minute. Les mesures sont faites avec une fréquence d'échantillonnage de 10 Hz et une précision de ± 2,5 mN. La mesure est faite pendant le chargement et le déchargement de l'éprouvette. Le banc de compression donne le déplacement, $\mathrm{d}l$, et la force, F. La longueur initiale, l_0 et le rayon de l'éprouvette, r, sont mesurés avec un pied à coulisse. Avec ces valeurs, nous pouvons remonter au module de Young avec la relation de l'élasticité linéaire reliant la contrainte à la déformation :

$$\frac{F}{S} = E\frac{\mathrm{d}l}{l_0} \tag{4.15}$$

Nous mesurons une valeur de $E = 1,21 \pm 0,1$ MPa, ce qui est plutôt en bon accord avec les valeurs proposées dans [Johnston *et al.*, 2014] (1,32 MPa pour une réticulation faite à 25°C et 2,05 MPa pour une réticulation à 100°C). Les résultats obtenus pour trois tests réalisés sur trois wafers différents sont présentés sur la figure 4.5. La réversibilité des mesures pendant le déchargement valide l'hypothèse de déformation élastique 4.15.

Une fois que les puces sont caractérisées, les expériences sont réalisées sur un microscope inversé Zeiss Axio observer D1 travaillant en transmission. Nous procédons de la même manière que pour les expériences d'évaporation. La solution de sel est injectée pour saturer le dispositif. Une fois que les canaux en impasse sont saturés (il faut attendre la dissolution du gaz piégé), le diazote est injecté pour drainer la solution du canal d'alimentation, en isolant les volumes de liquide situés dans les canaux en impasse. Le débit de diazote est maintenu pendant toute l'expérience pour évaporer la solution saline.

La solution de chlorure de sodium est préparée avec deux molalités différentes : 1,89 et 4,25 mol/kg. La molalité de saturation est 6,15 mol/kg (ces molalités correspondent respectivement à une fraction

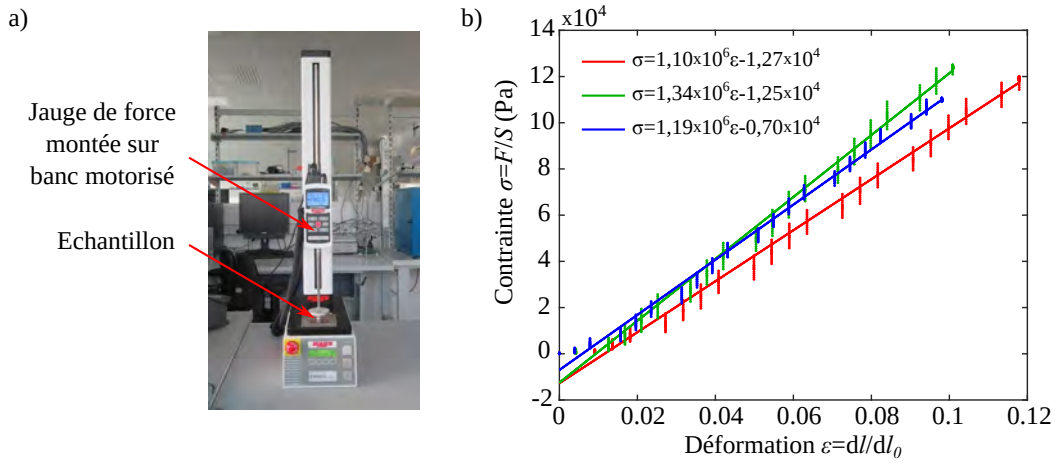


FIGURE 4.5 – a) Image du banc de compression axiale. b)Mesure du module de Young de trois éprouvettes cylindriques de PDMS. Les points correspondent aux valeurs expérimentales obtenues lors du chargement et du déchargement de l'échantillon. Les lignes droites correspondent à une approximation linéaire. L'équation de ces courbes est donnée directement sur le graphique.

massique de 10%, 20% et 26,4%. Par exemple, la solution à 10% massique se prépare en dissolvant 10 g de NaCl dans 90 g d'eau). Le NaCl est fourni par Sigma Aldrich©. Sa pureté est assurée à plus de 99,5%.

Les acquisitions d'images sont exploitées à l'aide des logiciels ImageJ© et Matlab©. L'objectif est de suivre les interfaces liquide-gaz, cristal-liquide et cristal-paroi pour déterminer les vitesses d'évaporation et de cristallisation, et mesurer la déformation du PDMS.

4.3.2 Simulation numérique

Dans le but de discuter les résultats expérimentaux et théoriques, un modèle numérique a été développé dans Comsol multiphysics 5.2©. Il simule la croissance du cristal depuis un germe initial présent dans une solution sursaturée. Le transport du sel dissous par diffusion et convection est pris en compte, tout comme la croissance par réaction. Le modèle est présenté dans la section 4.7.

4.4 Phénoménologie et formes des cristaux

Dans cette section, nous nous intéressons aux différentes formes de cristaux que nous avons pu observer et nous décrivons les conditions sous lesquelles elles apparaissent. Deux cas complètement différents peuvent être identifiés : la cristallisation dans les films de liquide piégés dans les coins des canaux et la cristallisation au milieu de la solution saline.

4.4.1 Cristallisation dans les films de liquide

Il est connu que dans le cas de canaux rectangulaires hydrophiles, des films de liquide se développent dans les coins depuis le ménisque jusqu'à l'extrémité du canal [Ransohoff et Radke, 1988]. La condition géométrique pour que ce type de film existe dans un angle droit est que l'angle de contact liquide-solide soit inférieur à 45°. Ils modifient beaucoup la vitesse d'évaporation qui se passe principalement à leurs extrémités [Chauvet *et al.*, 2009]. Dans ce cas, il y a une augmentation locale de la concentration en sel dissous à l'extrémité des films [Camassel *et al.*, 2005]. L'hypothèse de concentration homogène dans la solution n'est plus valide. Sur la figure 4.6, nous montrons deux séquences de cristallisation dans de tels films. Sur la figure 4.6a, le cristal croît sur les parois du canal, loin du volume liquide et sort du canal. Au début, le cristal est connecté au volume de liquide. Il est alimenté par le sel de la solution à travers des films, et continue à grandir. Sur la figure 4.6.2b, le cristal croît depuis les films de liquide vers le volume de

liquide. Dans ces deux cas, nous ne pouvons pas distinguer avec ces observations si le cristal croît sur la paroi comme dans le phénomène de *creeping* où si ces structures peuvent être comparées par analogie avec les efflorescences et subflorescences observées dans le contexte d'un milieu poreux réel.

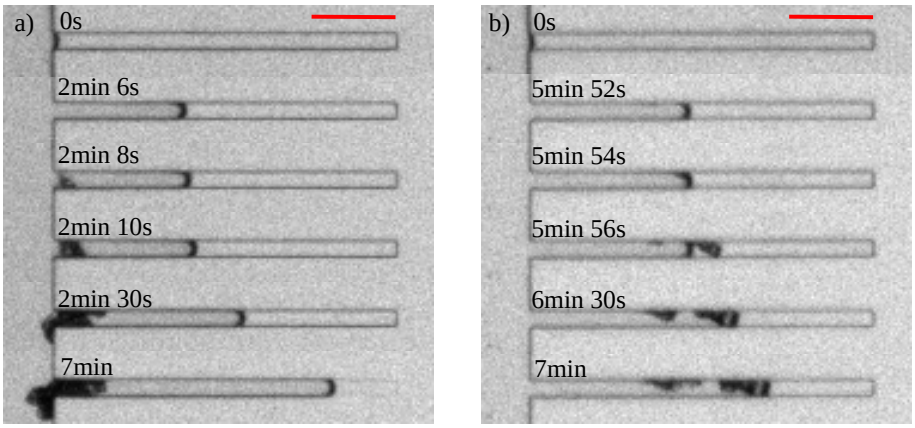


FIGURE 4.6 – Cristallisation dans les films de liquide piégés dans les coins. a) Le cristal croît sur les parois du canal depuis le liquide et sort dans le canal d'alimentation. b) Le cristal grandit depuis les films de liquide vers la solution saline. L'échelle de longueur représente 100 µm.

Ce type de structure cristalline n'a été observé que dans les premières expériences réalisées après la fabrication de ces puces microfluidiques. Nous avons indiqué section 2.2.2, que l'angle de mouillage de l'eau sur le PDMS évoluait avec le temps d'environ 0°à 90°, en quelques minutes ou jours suivant le protocole de fabrication. Pour toutes les expériences où la cristallisation est apparue en avant du ménisque, nous avons mesuré dans les canaux un angle inférieur à 45°, alors qu'il est supérieur lorsque le cristal apparaît dans la solution.

4.4.2 Cristallisation dans la solution

Sur la figure 4.7, nous montrons la forme que prend des cristaux au début de leur croissance (environ une seconde après la nucléation) dans des canaux de différentes sections. Dans les canaux de 5×5 µm^2, le cristal est tout le temps compact, avec une forme quasi-cubique (figure 4.7a). Dans les canaux de 20×20 µm^2, il est compact s'il apparaît entre la paroi du canal et le ménisque, confiné géométriquement, et il est sous forme d'étoile lorsqu'il apparaît au milieu de la solution (respectivement les figures 4.7b et c). Pour ces deux tailles de canaux, un seul cristal est observé la majorité du temps. Au contraire, dans les canaux de 50×100 µm^2 de section, plusieurs cristaux apparaissent dans le même temps, avec des formes variées (figure 4.7d). En conclusion partielle, nous pouvons dire que le confinement géométrique favorise la formation de cristaux compacts alors que le cristal de chlorure de sodium a une croissance dans des directions préférentielles vers les zones de sel en excès.
Sur la figure 4.8, nous présentons la forme des cristaux à la fin des expériences pour différentes longueurs et sections de canal. De la figure 4.8a à 4.8c, nous pouvons voir que le cristal déforme les parois. La déformation est d'autant plus grande que le canal est long. Au maximum, nous voyons une déformation d'environ 5 µm pour un canal de 5 µm de large (soit une déformation relative de 1). Nous pouvons donc confirmer que le cristal exerce bien une pression sur les parois. Pour ces canaux, il semble que le pore soit complètement bouché. Sur les figues 4.8d à 4.8f, pour des canaux de 20×20 µm^2 de section, le cristal est composé d'une zone centrale sous forme d'étoile, entourée par des zones compactes. Plus le canal est long et plus la taille de la zone compacte est grande. Le cristal ne déforme la paroi que dans le cas du canal de plus grande longueur (déformation d'environ 10 µm, soit une déformation relative de 0,5). Sur la figure 4.8e$_2$, il est intéressant de remarquer que le cristal en étoile semble être inclus à l'intérieur

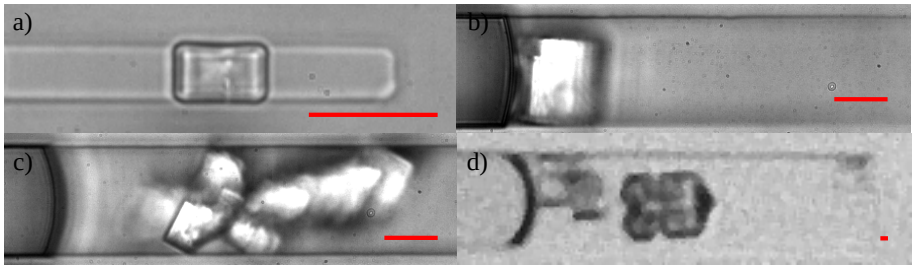


FIGURE 4.7 – Formes des cristaux de NaCl lors la croissance dans une solution sursaturée. a) Une forme quasi-cubique est observée dans les canaux de 5×5 µm^2. b) et c), la forme du cristal dans un canal de 20×20 µm^2 dépend du degré de confinement géométrique. Si le cristal est confiné entre le ménisque et la paroi du pore, le cristal est quasi-cubique. Lorsqu'il apparaît au milieu du canal, il croît avec une forme d'étoile. Dans les canaux de 50×100 µm^2, plusieurs cristaux croissent en même temps. L'échelle de longueur représente 10 µm.

d'un cristal compact. Enfin, sur la figure 4.8g, de nombreux cristaux de formes variées sont observés. Ils semblent être principalement compacts, exceptée une excroissance à l'extrémité gauche, de type *creeping* ou efflorescence.

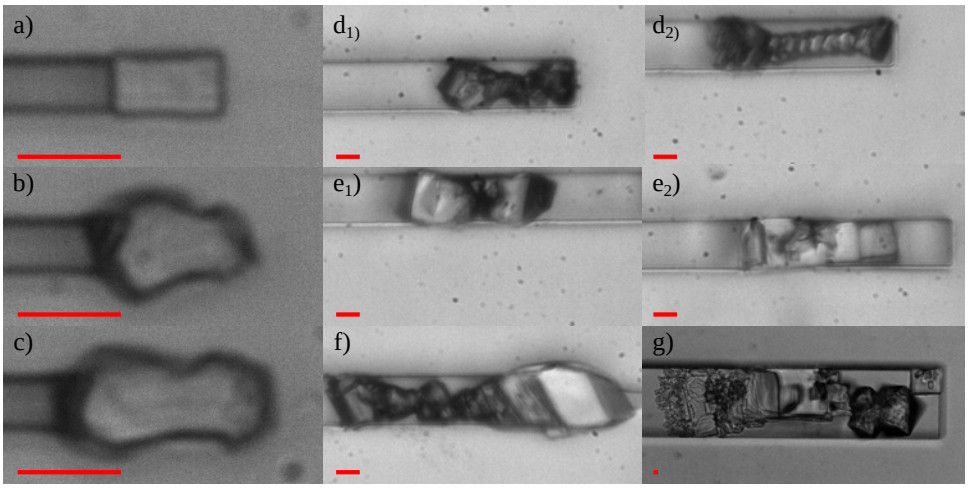


FIGURE 4.8 – Formes des cristaux de NaCl à la fin de la croissance dans des microcanaux de différentes sections. De a) à c), canaux de section de 5×5 µm^2 et respectivement 100 µm, 200 µm et 300 µm de longueur. De d) à f), canaux de section de 20×20 µm^2 et respectivement 200 µm, 400 µm et 800 µm de longueur. Pour d) et e), deux types de formes de cristaux sont présentés pour une même géométrie de canal. g) Canal de 50×100 µm^2 de section et 900 µm de longueur. L'échelle de longueur représente 10 µm.

Le point commun de tous ces cristaux est que leur forme devient compacte à la fin de leur croissance. Nous pouvons supposer que la fin de la croissance, lente, est limitée par la diffusion du sel dans la solution (cette hypothèse sera vérifiée dans la section 4.2). Cela veut dire que la forme compacte traduit une croissance diffusive. Dans le cas des cristaux dans les canaux de 5×5 µm^2 de section, et des cristaux qui apparaissent dans le coin du ménisque, il semblerait que le confinement géométrique limite la croissance. Nous pouvons penser que le transport de sel est plus difficile vers les faces du cristal proches des parois.

4.4.3 Sursaturation à la nucléation

Nous pouvons terminer cette section sur la phénoménologie de la cristallisation en microcanaux en donnant la valeur de la sursaturation à la nucléation. Comme nous l'avons expliqué dans la section 4.2, la concentration en sel dissous dans la solution est le paramètre qui contrôle la pression de cristallisation et la vitesse de croissance. Un moyen facile de déterminer cette concentration pendant l'évaporation est de suivre la position du ménisque et de réaliser un bilan de masse basé sur un rapport de volumes. Connaissant le volume initial (V_0) de la solution saline et sa concentration (c_0), et connaissant le volume de la solution à la nucléation (plus précisément le moment où le cristal est détecté pour la première fois sur les images), la concentration moyenne de cristallisation ($c_n = c_b$) est donnée par :

$$c_n = \frac{V_0}{V_n} c_0 \tag{4.16}$$

Cette équation s'obtient en prenant en compte le fait que la quantité de sel reste constante pendant l'évaporation (seulement l'eau pure s'évapore). Elle sous-entend implicitement que la concentration est homogène à travers toute la solution. Pour valider cette hypothèse, il est possible de définir un nombre de Péclet, noté Pe, comme le rapport entre le taux de production d'ions lié au recul du ménisque par évaporation, et le flux de diffusion [Naillon *et al.*, 2015].

$$Pe = \frac{\frac{\mathrm{d}x_m}{\mathrm{d}t} h}{D_s} \tag{4.17}$$

où x_m représente la position du ménisque en prenant l'origine à l'entrée du canal, et h la longueur du volume liquide (voir sur la figure 4.4, la convention d'écriture change par rapport au chapitre 3). L'hypothèse de concentration homogène n'est valide que si le nombre de Péclet est bien plus petit que 1 (faible vitesse d'évaporation par rapport à la diffusion). Figure 4.9, il est montré que c'est toujours le cas dans nos expériences.

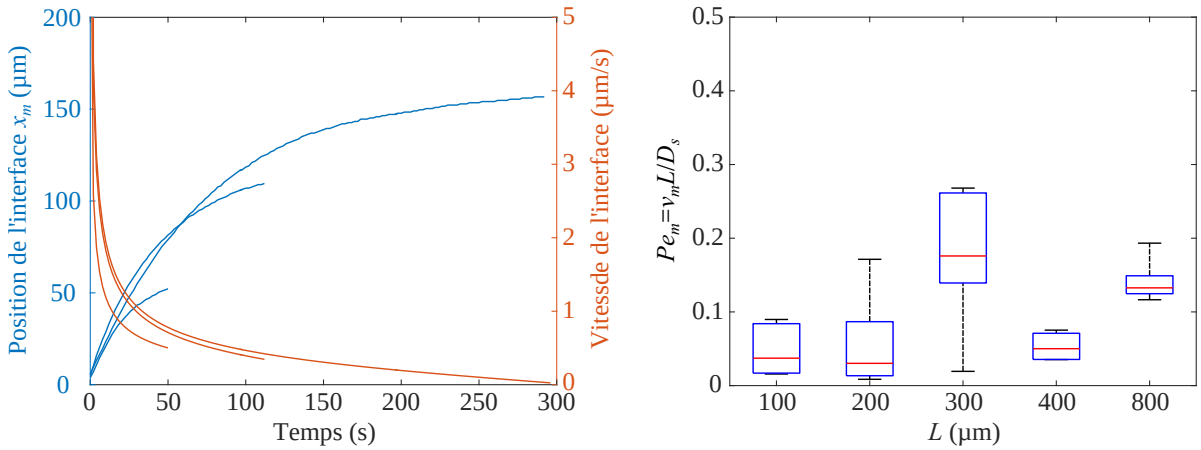


FIGURE 4.9 – Vitesse d'évaporation d'une solution de chlorure de sodium. À gauche : position et vitesse de l'interface liquide-gaz lors de l'évaporation d'une solution saline initialement à une molalité de 4,25 kg/mol dans des canaux de trois longueurs différentes : 100 µm, 200 µm et 300 µm. À droite : valeur du nombre de Péclet moyen à la nucléation suivant la définition de l'équation 4.17. Les valeurs du Pe sont présentées pour l'ensemble des canaux de 5×5 µm^2 et 20×20 µm^2. La représentation est de type boîte à moustaches (ou diagramme en boîte, *box plot*). Le trait rouge représente la valeur médiane. Les extrémités des rectangles donnent le premier et le troisième quartile. L'extrémité des "moustaches" donnent les valeurs extrèmes.

La valeur de la sursaturation est mesurée sur une centaine d'expériences (figure 4.10). La valeur moyenne

est égale à $S = 1,72$, ce qui est cohérent avec la valeur donnée par les études précédentes [Naillon *et al.*, 2015] [Desarnaud *et al.*, 2014]. Aucune dépendance à la longueur du canal et à sa profondeur n'est remarquée. Théoriquement, cette valeur de la sursaturation correspond à une pression de cristallisation aussi grande que 184 MPa (équation 4.6).

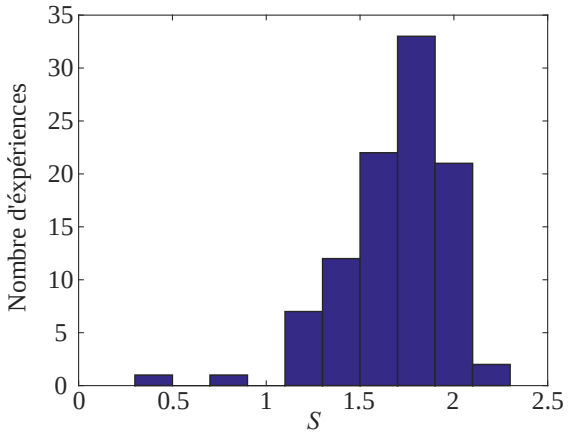


FIGURE 4.10 – Valeur de la sursaturation à la nucléation calculée dans 99 expériences. Deux valeurs ne sont pas cohérentes car la saturation est inférieure à 1. Elles correspondent à des expériences du type de celles présentées figure 4.6, avec l'apparition de cristaux dans les films de coin. Ces valeurs ne sont pas prises en compte pour faire la moyenne.

Nous pouvons revenir sur la valeur de la déformation que nous avons observée sur la figure 4.8. Nous avons cherché à obtenir un ordre de grandeur de la contrainte que doit générer le cristal sur la paroi pour déformer le canal. La détermination de cette pression a été effectuée en résolvant numériquement la situation présentée sur la figure 4.11. Nous avons calculé avec Comsol© la déformation induite par l'application d'une pression homogène dans le canal. Le module de Young du PDMS est pris égal à la valeur mesurée, soit 1,72 Mpa. Celui du verre est pris égale à 64 GPa. Ce modèle nous montre que la pression nécessaire pour reproduire un déplacement de 5 µm dans les canaux de 5×5 µm^2 de section est de l'ordre de 0,5 MPa. Le déplacement de 10 µm dans les canaux de 20×20 µm^2 de section s'obtient quant à lui avec une pression de 0.25 MPa (la déformation, ou déplacement relatif, est plus faible dans les canaux de 20×20 µm^2 de section). D'aprés l'équation 4.6, ces pressions correspondent à une sursaturation de l'ordre de 1,001.

La sursaturation évaluée indirectement par la relation contrainte déformation est bien inférieure à celle donnée par la sursaturation à la nucléation. Néanmoins, la comparaison de ces deux estimations est biaisée. En effet, elles ne sont pas réalisées au même instant. C'est-à-dire que la sursaturation est d'abord calculée au moment de la nucléation, lorsque le cristal est tout petit. Tandis que la déformation est bien évidemment estimée une fois que le cristal a suffisamment grandi pour déformer le canal. Ces observations justifient le fait de s'intéresser aux phénomènes de transport du sel dissous dans la solution pour déterminer l'évolution de sursaturation à l'interface cristal-liquide.

4.5 Cinétique de croissance théorique et paramètre global de cinétique de croissance, k_G

L'évolution de la concentration en sel dissous dépend du transport du sel et de sa précipitation. En particulier la cinétique de précipitation des ions (autrement dit la vitesse à laquelle le cristal consomme les ions en excès) influence la vitesse à laquelle la concentration en sel dissous décroît à la surface du

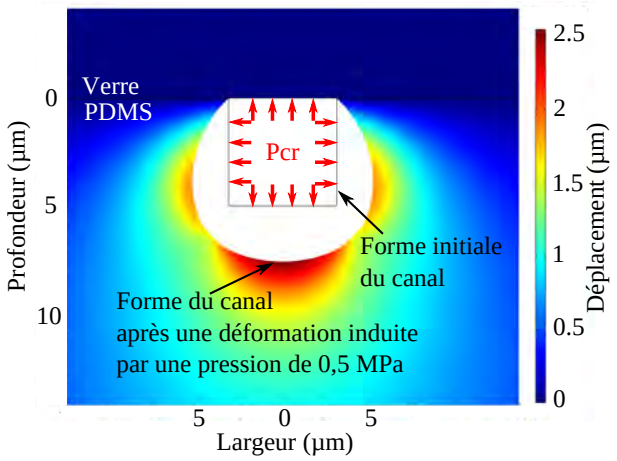


FIGURE 4.11 – Simulation de la déformation d'un canal de PDMS-verre sous une pression uniforme. La section iniale du canal est de 5×5 µm^2. Le déplacement maximal de l'interface est de l'ordre de 5 µm pour une pression uniforme de 0,5 MPa.

cristal.

D'après [Garside, 1971], la valeur du paramètre de cinétique de croissance par réaction, k_R, est difficile à mesurer car la croissance du cristal peut être limitée par le transport du sel pendant la durée de la mesure. Il précise également qu'il faut toujours se demander si la vitesse de croissance que nous mesurons est réellement contrôlée par la réaction et non par le transport. Dans ce cas, la mesure est biaisée est ne correspond pas à k_R, propriété intrinsèque du cristal.
Nous avons donc cherché des valeurs de k_R dans la littérature. Nous indiquons les différentes valeurs que nous avons relevées dans le tableau 4.1. Soit ces valeurs sont données telles quelles dans les références que nous citons, soit nous avons calculé un paramètre de croissance à partir des données de vitesse de croissance et de concentration présentées dans ces articles en utilisant l'équation 4.14. Dans ces différents travaux, la loi de croissance est exprimée sous une forme différente, avec des unités différentes presque à chaque fois. Nous avons donc traduit toutes les valeurs suivant la convention de l'équation 4.13, adaptée par Mullin [Mullin, 2001]. Le calcul de conversion de ces différentes valeurs est présenté en annexe E.

Références	Sursaturation S	k_G µm/s	t_m
[Zhao *et al.*, 2012]	1,001 - 1,044	11,77 ± 1,1	-
[Al-Jibbouri et Ulrich, 2002]	1 - 1,004	4,75 ± 0,6	15 min
[Naillon *et al.*, 2015]	1,62	11,8	5 min
[Shahidzadeh et Desarnaud, 2012]	1,93 - 1,98	23,4 ± 2,7	20 s
[Grossier *et al.*, 2010]	1,21	121	2 s

TABLE 4.1 – Valeurs du paramètre global de cinétique de croissance du NaCl issues de la littérature. Le temps d'intégration, t_m, est le temps qui a permis de calculer la valeur moyenne de la vitesse de croissance. C'est-à-dire que la vitesse de l'interface (ou la variation de masse) est calculée en divisant l'augmentation de taille (ou de masse) par t_m.

Suivant les articles, il n'est pas forcément précisé s'il s'agit d'une croissance par diffusion ou réaction. Nous indiquons également dans le tableau 4.1, le temps d'intégration, t_m, qui a permis de calculer la valeur moyenne de croissance. C'est-à-dire que la vitesse de l'interface (ou la vitesse de variation masse) est calculée en divisant l'augmentation de taille (ou de masse) par t_m. Dans ce tableau, il est clair qu'il y a une dépendance de la valeur du paramètre global de croissance avec le temps d'intégration. En particulier, plus t_m est petit et plus k_G est grand. À ce stade, nous pouvons dire que les valeurs que nous avons

trouvées dans la littérature correspondraient donc plutôt au paramètre global de croissance, k_G, et non au paramètre de cinétique de croissance par réaction, k_R, qui ne dépend pas du temps.

Pour comprendre cette dépendance au temps, il est intéressant de regarder la solution théorique du problème 1D de réaction-diffusion dans un domaine semi-infini. La configuration du problème que nous étudions est représentée sur la figure 4.12.

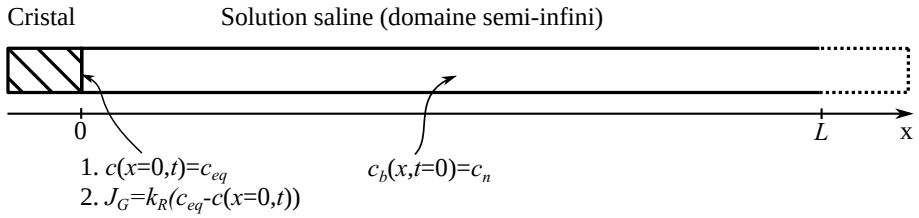


FIGURE 4.12 – Modélisation du problème de diffusion-réaction du sel dans un domaine semi-infini. À l'instant initial, la concentration en sel est uniforme dans la solution égale à c_b. Deux types de conditions limites sont envisagés. Cas 1 : la concentration est fixée à l'interface cristal-liquide. Elle est égale à c_{eq}. Ce cas correspond à un k_R infiniment grand. Cas 2 : résistance au transfert de masse fixée.

Dans ce modèle, nous ne considérons que le transport par diffusion. C'est-à-dire que l'écoulement créé par le déplacement de l'interface cristal-liquide n'est pas pris en compte. Nous regardons la solution du problème dans un milieu semi-infini pour la plus grande simplicité des expressions en comparaison à la solution dans un domaine fini. Cette approximation est valide tant que le front diffusif qui part à l'instant initial, depuis la surface du cristal, ne voit pas l'extrémité du volume de liquide. En d'autres termes, la solution de ce problème dans un domaine fini ou infini est la même après un temps beaucoup plus petit que le temps diffusif $t_D = L^2/D_s$, où L est la longueur du domaine fini (par exemple, si L=100 µm, t_D ~7 s). À l'instant initial, nous considérons que la concentration de la solution, c_b, est constante dans tout le domaine. Elle est égale à la concentration à la nucléation, notée c_n. Deux conditions limites ont été envisagées. Nous nous sommes d'abord intéressés au cas où la concentration est fixée à c_{eq} à l'interface cristal-liquide (condition limite 1 sur la figure 4.12). Cette condition correspond au cas où k_R est infiniment grand. L'évolution du champ de concentration pour cette configuration est donnée dans [Crank, 1975] :

$$\frac{c(x,t)-c_{eq}}{c_n-c_{eq}} = \mathrm{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_s t}}\right) \tag{4.18}$$

Le flux diffusif de sel s'obtient en utilisant l'expression de la dérivée de la fonction "erf" $\frac{\mathrm{d}erf(x)}{\mathrm{d}x} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} exp(-x^2)$:

$$-D_s\frac{\partial c}{\partial x} = -D_s(c_n-c_{eq})\frac{2}{\sqrt{\pi}}\exp\left(-\frac{x^2}{4D_s t}\right)\frac{1}{2\sqrt{D_s t}} = -(c_n-c_{eq})\sqrt{\frac{D_s}{\pi t}}\exp\left(-\frac{x^2}{4D_s t}\right) \tag{4.19}$$

Cela donne au niveau de l'interface (x=0) :

$$-J_G = -J_D = -D\frac{\partial c}{\partial x} = -(c_n-c_{eq})\sqrt{\frac{D_s}{\pi t}} \tag{4.20}$$

Dans ces expressions, le flux est considéré positif lorsqu'il est dans le sens de x. En utilisant l'équation

4.14, qui relie le flux de sel à la vitesse de croissance du cristal, nous obtenons :

$$w_{cr,D}(t) = \frac{c_n - c_{eq}}{\rho_{cr}} \sqrt{\frac{D_s}{\pi t}} \tag{4.21}$$

Expérimentalement, nous mesurons une valeur moyenne de croissance entre l'instant initial et notre instant de mesure, t_m. La vitesse moyenne théorique entre ces deux instants s'exprime :

$$\overline{w_{cr,D}}(t_m) = \left[\int_0^{t_m} w_{cr,D}\,\mathrm{d}t\right] \sqrt{1}\, t_m = \frac{2\left(c_n - c_{eq}\right)}{\rho_{cr}} \sqrt{\frac{D_s}{\pi t_m}} \tag{4.22}$$

En faisant l'analogie entre les équations 4.22 et 4.14, nous pouvons identifier l'expression du paramètre global théorique de croissance dans le cas d'un transport limité uniquement par la diffusion :

$$\frac{2\left(c_n - c_{eq}\right)}{\rho_{cr}} \sqrt{\frac{D_s}{\pi t_m}} = \frac{k_G}{\rho_{cr}} \left(c_b - c_{eq}\right) \tag{4.23}$$

$$\Rightarrow k_{G,th}(t_m) = k_{D,th}(t_m) = 2\sqrt{\frac{D_s}{\pi t_m}} \tag{4.24}$$

Dans le cas où la croissance est limitée par la diffusion, avec un k_R infiniment grand, la valeur de k_G évolue donc suivant une loi en $t_m^{-0,5}$, typique d'un phénomène diffusif (ici $k_G = k_D$). Nous avons représenté l'évolution théorique de k_G sur la figure 4.13 (courbe continue bleue) en superposant les points extraits de la littérature. Nous pouvons nous apercevoir que ces points s'alignent également sur une droite de pente très proche de la solution diffusive dans un graphique loglog ($t^{-0,496}$). Nous pouvons supposer que l'écart entre les deux solutions, environ égal à un facteur 3 ,est dû aux hypothèses de géométrie 1D ou d'interface fixe. Ce résultat confirme que les différentes valeurs de k_G issues de la littérature relèvent toutes d'un régime limité par la diffusion.

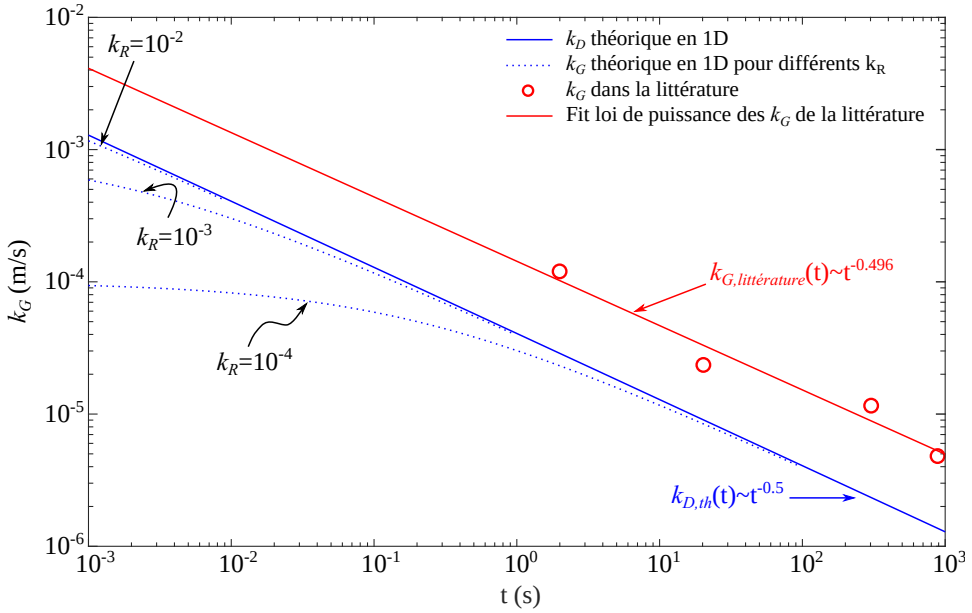


FIGURE 4.13 – Évolution théorique du paramètre global de cinétique de croissance en fonction du temps et du paramètre de cinétique de croissance par réaction. En ligne pointillée bleue : évolution de k_G obtenue avec le modèle théorique 1D pour différents k_R. En ligne continue bleue : évolution de k_G théorique pour $k_G = k_D$ dans le cas d'un k_R infini. En ligne continue rouge : approximation des valeurs de k_G issues de la bibliographie (cercles rouges) avec une loi de puissance. Les valeurs de k_R sont données en m/s.

Il semble donc intéressant de regarder l'influence du paramètre de croissance par réaction, k_R, sur la valeur théorique du paramètre global, k_G. Pour ce faire, la condition limite 2 de la figure 4.12 est considérée. C'est-à-dire qu'une résistance de réaction est imposée à l'interface au lieu de la concentration d'équilibre (condition limite de type Neumann) :

$$-\left(D\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = k_R\left(c_{eq} - c\left(x=0,t\right)\right) \tag{4.25}$$

Pour cette nouvelle configuration, l'évolution de la concentration en sel dissous est également proposée dans [Crank, 1975] :

$$\frac{c(x,t)-c_n}{c_{eq}-c_n} = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_s t}}\right) - \exp\left(Kx + K^2 D_s t\right)\operatorname{erfc}\left[\frac{x}{2\sqrt{D_s t}} + K\sqrt{D_s t}\right] \tag{4.26}$$

où $K = \frac{k_R}{D}$. Le flux de sel à l'interface se calcule en insérant l'expression de l'évolution de la concentration à l'interface $c(x=0,t)$, obtenue avec l'équation 4.26, dans la condition limite de flux (équation 4.25). Ainsi :

$$c\left(x=0,t\right) = c_{eq} + \left(c_n - c_{eq}\right)\exp\left(K^2 D_s t\right)\operatorname{erfc}\left(K\sqrt{D_s t}\right) \tag{4.27}$$

et

$$J_G = -k_R\left(c_{eq} - c\left(x=0,t\right)\right) = k_R\left(c_n - c_{eq}\right)\exp\left(K^2 D_s t\right)\operatorname{erfc}\left(K\sqrt{D_s t}\right) \tag{4.28}$$

La vitesse de croissance peut donc être exprimée par :

$$\begin{aligned} w_{cr,G}(t) &= \frac{-J_G}{\rho_{cr}} \\ &= -k_R\frac{c_n - c_{eq}}{\rho_{cr}}\exp\left(K^2 D_s t\right)\operatorname{erfc}\left(K\sqrt{D_s t}\right) \end{aligned} \tag{4.29}$$

et la vitesse moyenne au bout du temps t_m :

$$\overline{w_{cr,G}}\left(t_m\right) = \frac{c_n - c_{eq}}{\rho_{cr}}\left[\frac{\exp\left(K^2 D_s t_m\right)\operatorname{erfc}\left(K\sqrt{D_s t_m}\right)}{K t_m} - \frac{1}{K t_m} + 2\sqrt{\frac{D_s}{\pi t_m}}\right] \tag{4.30}$$

En faisant l'analogie entre les équations 4.30 et 4.14 nous pouvons identifier l'expression du paramètre global théorique de croissance :

$$k_{G,th}(t_m) = \frac{\exp\left(K^2 D_s t_m\right)\operatorname{erfc}\left(K\sqrt{D_s t_m}\right)}{K t_m} - \frac{1}{K t_m} + 2\sqrt{\frac{D_s}{\pi t_m}} \tag{4.31}$$

Sur la figure 4.13, nous avons tracé de nouveau l'évolution du paramètre global de croissance en fonction du temps de mesure et pour différentes valeurs de k_R (courbe pointillée bleue). Aux temps courts, le paramètre global de croissance tend vers le paramètre de croissance par réaction ($k_G \to k_R$ pour $t \to 0$). À l'inverse, il tend vers le paramètre de croissance par diffusion aux temps longs ($k_G \to k_D$ pour $t \to \infty$).

Pour réussir à calculer numériquement l'évolution de la concentration à l'interface, il est intéressant de montrer que ces équations prennent une forme très simplifiée sous forme adimensionnelle. En effet, en définissant une longueur de référence $L_{ref} = 1/K = D_s/k_R$, et un temps de référence $t_{ref} = L_{ref}^2/D_s =$

D_s/k_R^2 :

$$x^* = x \times K \tag{4.32}$$

$$t^* = t \times \frac{D_s}{k_R^2} \tag{4.33}$$

$$c^*\left(x^*, t^*\right) = \frac{c(x,t) - c_{eq}}{c_n - c_{eq}} \tag{4.34}$$

les équations 4.26 et 4.27 deviennent :

$$c^*\left(x^*, t^*\right) = \operatorname{erf}\left(\frac{x^*}{2\sqrt{t^*}}\right) + \exp\left(x^* + t^*\right)\operatorname{erfc}\left(\frac{x^*}{2\sqrt{t^*}} + \sqrt{t^*}\right) \tag{4.35}$$

$$c^*\left(x^* = 0, t^*\right) = \exp\left(t^*\right)\operatorname{erfc}\left(\sqrt{t^*}\right) \tag{4.36}$$

Avec cette adimensionnalisation, la concentration c^* est comprise entre 0 (pour c_{eq}) et 1 (pour c_n). L'évolution de la concentration adimensionnelle dans la solution au cours du temps est tracée sur la figure 4.14a. Lorsque t^* tend vers l'infini, ces équations sont difficiles à résoudre numériquement parce qu'elles font intervenir le produit d'une fonction qui tend vers l'infini ($\exp t^*$) par une fonction qui tend vers 0 ($\operatorname{erfc}\sqrt{t^*}$). Aux temps longs, la solution est obtenue en utilisant le développement asymptotique suivant, écrit pour une variable z quelconque qui tend vers l'infini :

$$\exp\left(z^2\right)\operatorname{erfc}(z) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\sum_{i=1}^{n\to\infty}\left((-1)^{i-1}\frac{1}{2^{i-1}}\frac{1}{z^{2i-1}}\right) \sim \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{z} - \frac{1}{2z^3} + \frac{1}{2^2}\frac{1}{z^5} - ...\right), \text{ pour } z \to \infty \tag{4.37}$$

Ainsi, la concentration à l'interface peut être approximée par :

$$c^*\left(x^* = 0, t^*\right) \sim \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{\sqrt{t^*}} - \frac{1}{2\sqrt{t^*}^3} + \frac{1}{2^2}\frac{1}{\sqrt{t^*}^5}\right) \tag{4.38}$$

Nous pouvons voir sur la figure 4.14b que le développement asymptotique est proche de la solution exacte pour $t^* > 5$. Cette courbe montre également que la concentration c^* a diminué à la surface du cristal jusqu'à une valeur de 0,05 pour $t^* = 100$. Pour fixer les idées, si nous prenons une valeur de $k_R = 1 \times 10^{-4}$ m/s, la longueur et le temps de référence valent $L_{ref} \sim 10$ µm et $t_{ref} \sim 100$ ms. Cela veut dire que l'excès de concentration n'est plus que de $0,05 \times (c_n - c_{eq})$ au bout de 10 s ($100 \times t_{ref}$). Néanmoins, nous pouvons voir que l'évolution de la concentration à l'interface cristal-solution dépend de k_R dont la valeur ne semble pas être rapportée dans la littérature.

Dans cette section nous avons confirmé que les valeurs du paramètre de cinétique de croissance issues de la littérature semblent toutes correspondre au paramètre de cinétique de croissance par diffusion, k_D, et non au paramètre de croissance par réaction k_R. Dans le but de comprendre l'évolution de la concentration à l'interface cristal-liquide, il semble alors primordial de connaître la valeur de k_R. Cependant, nous avons vu que le régime de croissance par réaction n'était dominant qu'aux premiers instants. La mesure de k_R est l'objet de la section suivante.

4.6 Cinétique expérimentale de croissance du cristal

Afin de déterminer la valeur du paramètre de croissance par réaction, k_R, la cinétique de croissance du cristal est enregistrée aux temps très courts (de l'ordre de la seconde), avec une fréquence d'acquisition d'environ 1000 images par seconde. Des extraits de séquences d'enregistrement sont montrés sur la figure 4.15a.

Expérimentalement, il peut être difficile de capturer la croissance du cristal sans créer des volumes de

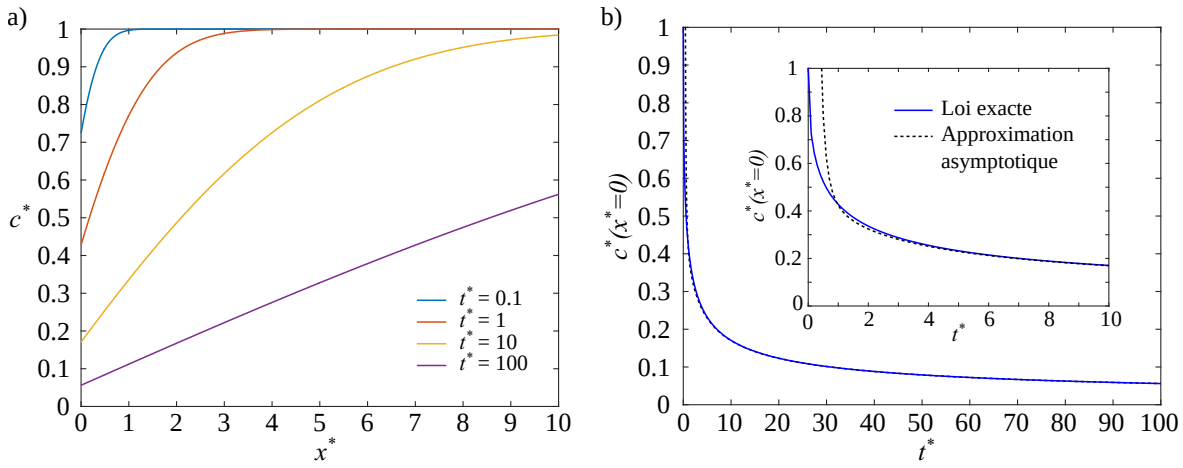


FIGURE 4.14 – a) Évolution du champ de concentration théorique 1D tracée à différents instants. b) Évolution de la concentration à l'interface cristal-liquide

données gigantesques sans manquer le début de la croissance. En effet, il n'est pas possible de savoir à quel moment le cristal va apparaître et il n'est pas raisonnable d'acquérir mille images par seconde pendant plusieurs minutes. La caméra rapide que nous utilisons (voir chapitre 2), est parfaitement adaptée à ce type d'enregistrement. En effet, elle est équipée d'une mémoire interne qui peut stocker 2 Go de données. Nous pouvons alors lancer l'acquisition qui est enregistrée en boucle sur les deux gigaoctets de mémoire. Puis nous stoppons l'enregistrement avec un signal de fin. C'est-à-dire que la caméra conserve les deux derniers gigaoctets d'images qui étaient en mémoire au moment où l'on arrête l'acquisition. La vitesse de croissance est ensuite extraite en suivant l'interface liquide-cristal dans la direction principale de croissance (ligne noire sur la figure 4.15a). Par rapport à la phénoménologie que nous avons présentée dans la section 4.4, nous mesurons la vitesse de croissance uniquement pour les expériences où le cristal apparaît au milieu de la solution. Par exemple, nous ne prenons pas en compte l'expérience 2 de la figure 4.15a car nous supposons que la vitesse de croissance est modifiée par le confinement géométrique imposé par le ménisque.

Pour toutes les expériences dont nous avons extrait la cinétique de croissance (une dizaine de mesures), deux phases peuvent être observées (4.15b et c). La première est très courte (10-100 ms) avec une vitesse quasi-constante. Pendant la seconde phase, la vitesse diminue. Il apparaît que la vitesse de croissance que nous observons est très rapide juste après la nucléation. En effet, une étude précédente [Grossier *et al.*, 2010] a rapporté des vitesses de l'ordre de 10 µm/s, en disant qu'elles étaient plus rapides que celles attendues. Cependant, la fréquence d'acquisition de la caméra qu'ils ont utilisée ne permettait pas de mesurer cette vitesse aux instants très courts (0,5 images/s). Dans notre étude, nous nous intéressons aux premières millisecondes, lorsque la vitesse de croissance semble être constante. Nous avons mesuré une valeur moyenne égale à $\mathrm{d}r/\mathrm{d}t = 271 \pm 62$ µm/s (la valeur moyenne et son écart type sont calculés en utilisant la vitesse de croissance mesurée dans les deux sens opposés de croissance, pour chacune des dix expériences). Afin de s'affranchir des conditions initiales de concentration et de comparer différentes vitesses entre-elles, il est préférable d'exprimer la vitesse de croissance en terme de k_G à l'aide de l'équation 4.14, $k_G = w_{cr}\rho_{cr}/\left(c_n - c_{eq}\right)$. Cette valeur est calculée après 10 ms pour toutes les expériences, lorsque le cristal a encore une forme compacte. Dans le cas du cristal en forme d'étoile, k_G est aussi mesuré après 100 ms pour la branche non confinée géométriquement (figure 4.15a expérience 1 et figure 4.15c courbe bleue). Nous trouvons une valeur de $k_G = 2,33 \times 10^3 \pm 0,2 \times 10^3$ µm/s après 10 ms pour tous les cristaux et $k_G = 2,23 \times 10^3 \pm 0,1 \times 10^3$ µm/s pour les cristaux en forme d'étoile. Comme nous pouvons le voir dans le tableau 4.1, ces valeurs sont 1 à 2 ordres de grandeurs supérieurs à celles de la

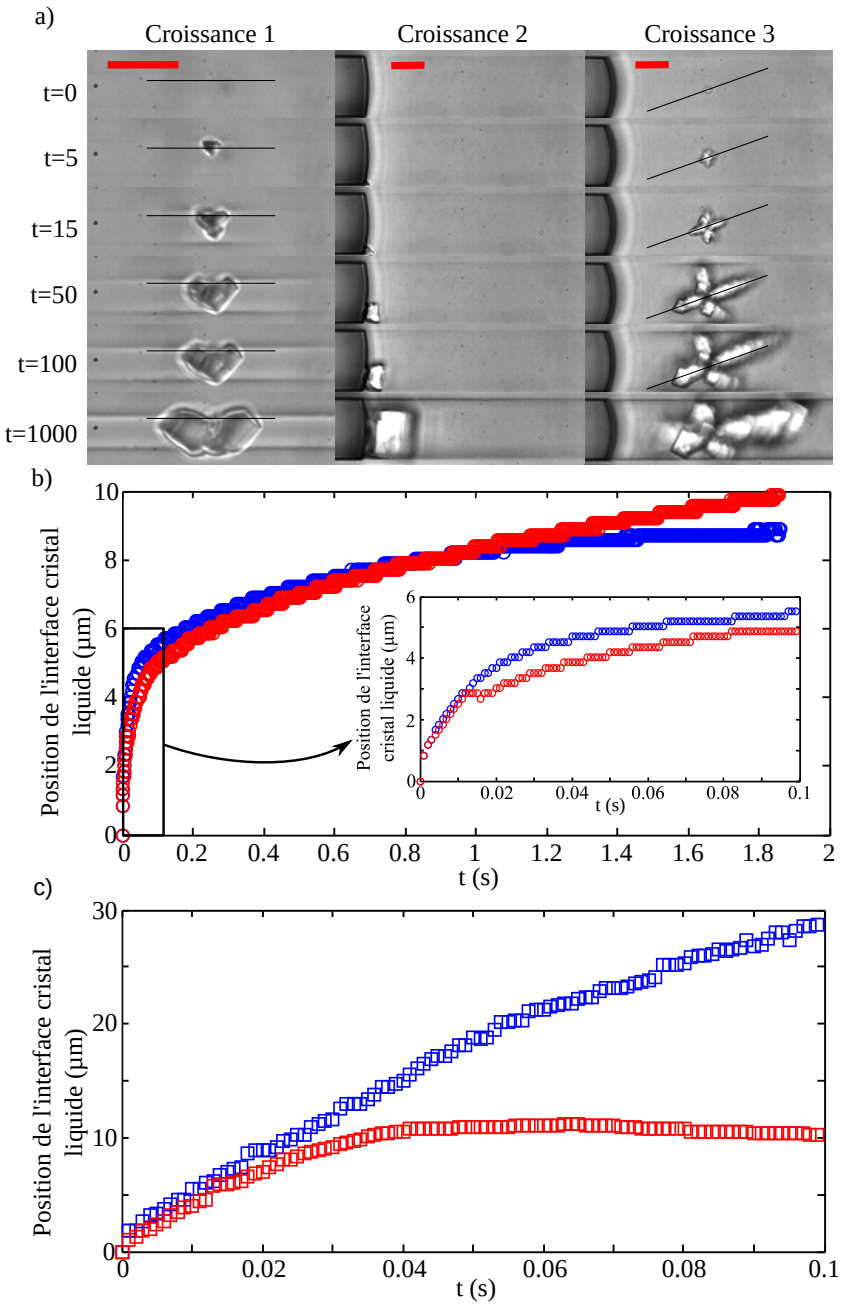


FIGURE 4.15 – Mesure de la vitesse de croissance des cristaux. a) Séquence d'images acquisent pendant la croissance d'un cristal. Les lignes noires représentent la direction dans laquelle la vitesse de l'interface liquide-cristal est mesurée pour les graphiques b et c. Ces graphiques représentent respectivement le suivi de l'évolution de la position au cours du temps de l'interface liquide-cristal des expériences 1 et 3. Les courbes bleues représentent la croissance vers la gauche et les courbes rouges vers la droite. L'encart de la figure b est un zoom sur les cents premières millisecondes. Sur la figure c, la cinétique de croissance n'est mesurée que pour les cent premières millisecondes car le cristal tourne dans le canal aprés ce temps. L'échelle de longueur sur les photographies représente 50 µm et le temps est donné en milliseconde.

littérature.

Nous pouvons tracer ces deux points de mesure sur la figure 4.16 pour voir à quelle position ils se situent par rapport aux prédictions de la théorie de croissance 1D. Après 10 ms, pour les cristaux compacts, nous pouvons voir que la valeur du k_G se situe très près de l'approximation par une loi de puissance des

points issus de la littérature. Cela veut dire que la réaction est déjà limitée par la diffusion 10 ms après l'apparition d'un cristal de NaCl dans une solution sursaturée.
Pour le cristal en étoile, nous pouvons voir que le k_G que nous avons calculé à partir des mesures est au-dessus de l'approximation par une loi de puissance, ce qui peut paraître incohérent. En effet, cette approximation correspond à une croissance limitée par la diffusion, c'est-à-dire pour un k_R infini. Le cristal ne devrait donc pas pouvoir grandir plus vite à moins de changer les propriétés de transport. Nous pouvons penser que cette observation est liée à la forme allongée de la branche principale de croissance. C'est-à-dire que cette branche semble pousser principalement à son extrémité en s'élargissant peu sur les côtés. Cela voudrait dire que la pointe de la branche consomme la majorité du sel issue de toute la section du canal et provenant de plusieurs directions (en avant et autour du cristal).
De plus, nous avons dit au début de ce paragraphe que la vitesse de croissance était constante pendant les dix premières millisecondes. Cela revient à dire que la valeur du k_G est la même pour les instants plus courts et que la croissance est limitée par la réaction. Nous pourrions alors conclure en disant que la valeur de k_G que nous avons mesurée est égale au paramètre de cinétique de croissance par réaction, k_R. Néanmoins, il nous a semblé que la résolution spatiale de nos acquisitions (avec les effets de diffraction dans le cristal) et la fréquence de 1000 images par seconde n'étaient pas suffisamment précises pour être affirmatives. Nous proposons tout de même une nouvelle valeur limite pour le paramètre de cinétique de croissance par réaction : $k_R \geq 2{,}3 \times 10^3$ µm/s.

Nous pouvons revenir au développement adimensionnel que nous avons présenté à la fin de la section 4.2. En prenant $k_R \sim 2 \times 10^{-3}$ m/s, la longueur de référence $L_{ref} = 1/K \sim 0{,}5$ µm et $t_{ref} = D_s/k_R^2 \sim 0{,}25$ ms. Nous avons vu que la concentration c^* à l'interface diminuait jusqu'à une valeur de 0,05 au bout de $t^* = 100$. Sous forme dimensionnelle, cela veut dire que l'excès de concentration n'est plus que de $0{,}05 \times (c_n - c_{eq})$ au bout de 25 ms ($100 t_{ref}$). La sursaturation devient alors rapidement très faible à la surface du cristal. Cette remarque pourrait donc expliquer pourquoi nous observons une faible déformation du canal alors que la sursaturation est très forte à la nucléation. C'est-à-dire que la concentration chute très rapidement à la surface du cristal pendant la croissance, avant de rejoindre la paroi.

Nous avons donc vu dans cette section que le paramètre de cinétique de croissance par réaction est plus élevé que les valeurs que nous avons trouvées dans la littérature. Nous avons également montré que cette valeur pouvait expliquer pourquoi nous observons une déformation qui correspond à une pression de cristallisation limitée. Dans la suite, nous avons développé un modèle numérique pour simuler la croissance du cristal dans une solution sursaturée. L'objectif de ce modèle est de connaître la valeur de la sursaturation à l'interface cristal-liquide pendant la croissance. En particulier, l'objectif est de déterminer la valeur de la sursaturation au moment où le cristal atteint la paroi.

4.7 Simulation de la croissance d'un cristal

Un modèle numérique est développé dans le but de simuler la croissance d'un cristal dans une solution sursaturée. Un premier objectif est de discuter les observations expérimentales. En particulier, le but est de comprendre pourquoi nous n'observons pas une déformation plus importante dans les expériences. Un second objectif est de calculer l'évolution de la concentration en sel à la surface du cristal pendant la croissance. L'influence de la valeur du paramètre de cinétique de croissance par réaction, k_R, sur la solution est aussi regardée.

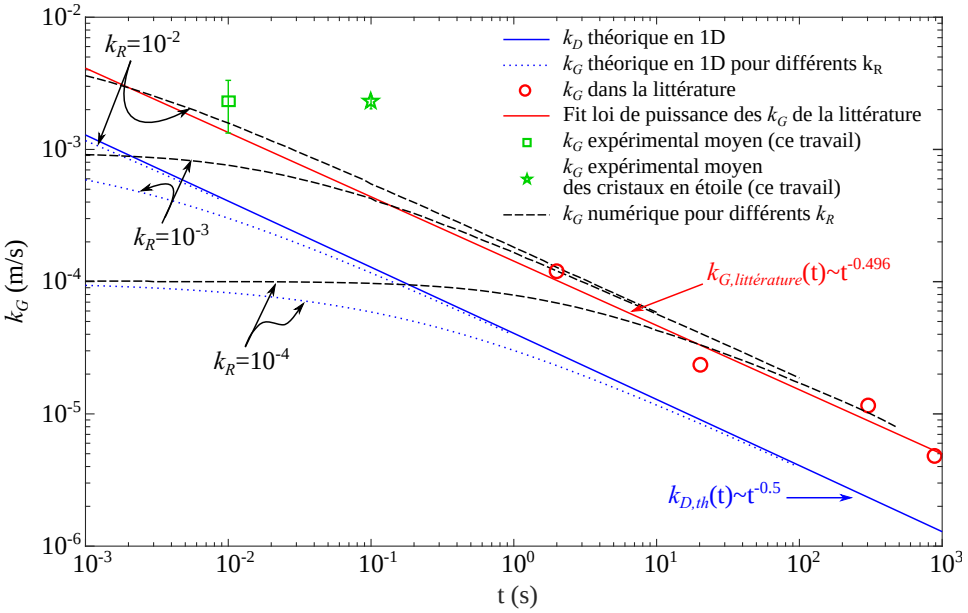


FIGURE 4.16 – Évolution du paramètre global de cinétique de croissance en fonction du temps et du paramètre de cinétique de croissance par réaction. En ligne pointillée bleue : évolution de k_G obtenue avec le modèle théorique 1D pour différents k_R. En ligne continue bleue : évolution de k_G théorique pour $k_G = k_D$ dans le cas d'un k_R infini. En ligne continue rouge : approximation des valeurs de k_G issues de la bibliographie (cercles rouges). En ligne discontinue noire : évolution de k_G obtenue par simulation pour différent k_R. Le carré vert est la valeur de k_G mesurée dans notre étude aprés 10 ms. L'étoile correspond à la valeur de k_G mesurée dans le cas d'un cristal en "étoile" aprés 100 ms. Les valeurs de k_R sont données en m/s.

4.7.1 Configuration

Dans le but de réduire les temps de calcul, la simulation est réalisée dans une géométrie axisymétrique, au lieu de la section carrée des canaux expérimentaux. C'est-à-dire que le cristal est considéré sphérique à l'instant initial, dans un pore cylindrique (voir figure 4.17). Néanmoins, nous supposons que cela ne modifie pas les conclusions de l'étude. Ainsi, par symétrie, seulement un quart du problème est simulé en 2D axisymétrique. Comme nous nous intéressons aux premiers instants de la croissance, l'évaporation est négligée dans la simulation. À l'instant initial, un germe sphérique est au centre du canal. Sa taille est inférieure à $0{,}1W$, ce qui correspond à un millième du volume qu'il aura lorsqu'il atteindra la paroi. Nous vérifions à la fin de la simulation que la taille initiale du germe n'a pas d'influence sur le résultat final. La sursaturation initiale, S_0, est fixée à la valeur moyenne calculée dans nos expériences (S=1,72, voir paragraphe 4.4.3). L'influence du paramètre de cinétique de croissance par réaction, k_R, est regardée tout comme celle de la géométrie du pore. Le coefficient de diffusion du sel, D_s, est pris égal à $1{,}3 \times 10^{-9}$ m^2/s.

4.7.2 Définitions des différents termes de transport

Avant de commencer à décrire le modèle mathématique, il est utile de définir quelques termes. En considérant une solution saline (indice $_l$) comme un mélange binaire, composé de sel (indice $_s$) et d'eau (indice $_w$), et en considérant que la surface du cristal (indice $_{cr}$)se déplace à une vitesse w_{cr} lors de sa croissance, nous pouvons définir les grandeurs suivantes :

– en terme de concentration des espèces :
  . c_i (kg.m^{-3}), la concentration massique de l'espèce i : $c_i = \frac{M_i}{V_l}$;
  . ρ_l (kg.m^{-3}), la masse volumique de la solution : $\rho_l = c_s + c_w$;
  . x_i (-), la fraction massique de l'espèce i : $x_i = \frac{c_i}{\rho_l}$;
  . ρ_{cr} (kg.m^{-3}), la masse volumique du cristal. Nous la prenons variable suivant la loi proposée dans

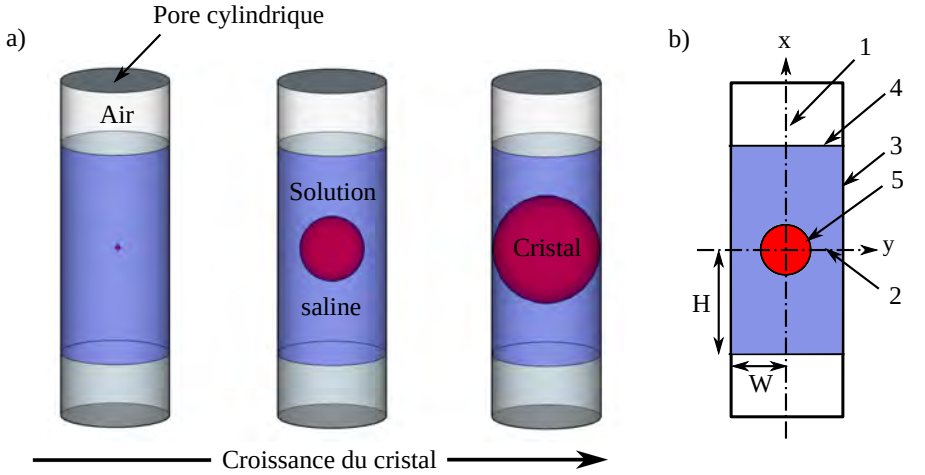


FIGURE 4.17 – Configuration de la géométrie prise en compte dans la simulation croissance du cristal. a) Un germe initialement sphérique est placé au centre d'un pore cylindrique. b) Par symétrie, seulement un quart du problème est résolu en 2D axysimétrique. Les nombres 1 à 5 sont les conditions limites : 1. Symétrie de révolution, 2. Symétrie axiale, 3. Condition de paroi (flux nul à travers), 4. Interface liquide-air (imperméabilité au sel et à l'eau), 6. Interface cristal-liquide (imperméabilité à l'eau et flux de réaction).

[Camassel *et al.*, 2005]. $\rho_l = \frac{\rho_{w,pure}}{1-0{,}7x_s}$

– En terme de vitesse de transport dans la solution :
  . $\mathbf{v_i}$ (m.s^{-1}), la vitesse de l'espèce i. Les espèces se déplacent chacune avec une vitesse différente dans le mélange ;
  . $\mathbf{v_l}$ (m.s^{-1}), la vitesse du mélange : $\mathbf{v_l} = \frac{c_s\mathbf{v_s}+c_w\mathbf{v_w}}{\rho_l}$;
  . $\mathbf{J_i}$ (kg.m^{-2}.s^{-1}), la densité de flux massique de l'espèce i par rapport au repère fixe : $\mathbf{J_i} = c_i\mathbf{v_i}$;
  . $\mathbf{j_i}$ (kg.m^{-2}.s^{-1}), la densité de flux massique relative de l'espèce i par rapport à la vitesse de la solution $\mathbf{v_l}$: $\mathbf{j_i} = c_i(\mathbf{v_i} - \mathbf{v_l})$;

– En terme de flux à travers une interface mobile :
  . $\mathbf{w_j}$ (m.s^{-1}), la vitesse de l'interface j ;
  . $\boldsymbol{\phi_i}$ (kg.m^{-2}.s^{-1}), la densité de flux massique de l'espèce i à travers l'interface mobile j : $\boldsymbol{\phi_i} = c_i\left(\mathbf{v_i} - \mathbf{w_j}\right)$.

Nous notons $\mathbf{n_j}$ le vecteur unitaire normal à la surface j, et qui pointe vers le liquide (voir l'attribution du numéro des conditions limites sur la figure 4.17).

4.7.3 Modèle mathématique

La modélisation mathématique du problème est effectuée dans la suite en utilisant les différentes notations que nous venons d'introduire. Dans la solution saline (mélange), l'équation de continuité pour le mélange, l'équation de conservation de quantité de mouvement du mélange et l'équation de transport du

sel (NaCl) sont exprimées par :

$$\frac{\partial \rho_l}{\partial t} + \nabla . \rho_l \mathbf{v_l} = 0 \tag{4.39}$$

$$\rho_l \left[\frac{\partial \mathbf{v_l}}{\partial t} + \mathbf{v_l} \nabla . \mathbf{v_l} \right] = -\nabla P_l + \mu_l \nabla^2 \mathbf{v_l} \tag{4.40}$$

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} + \nabla . (c_s \mathbf{v_l}) = \nabla . \left(D_s \rho_l \nabla x_s \right) \tag{4.41}$$

L'équation 4.41 est obtenue en considérant que le flux de sel est décomposé en la somme d'un flux convectif et d'un flux diffusif :

$$\mathbf{J_s} = c_s \mathbf{v_l} + \mathbf{j_s} = c_s \mathbf{v_l} - rho_l D_s \nabla x_s \tag{4.42}$$

Nous reviendrons un peu plus loin sur la formulation que nous avons choisie pour le flux diffusif (loi de Fick) : $\mathbf{j_s} = -rho_l D_s \nabla \mathbf{x_s}$.

Ensuite nous pouvons exprimer les différentes conditions limites :

– Pour les parois et les différents axes de symétrie, nous écrivons la condition de vitesse normale nulle et de flux nul (parois 1,2 et 3 sur la figure 4.17) :

$$\mathbf{J_s}.\mathbf{n_j} = \phi_\mathbf{s}.\mathbf{n_j} = c_s \mathbf{v_l} - \rho_l D_s \nabla x_s = 0 \tag{4.43}$$

$$\mathbf{v_l}.\mathbf{n_j} = 0 \tag{4.44}$$

– À l'interface gaz-liquide (interface 4 sur la figure 4.17), nous pouvons écrire la condition d'imperméabilité à l'eau et au sel. Pour l'eau :

$$\phi_\mathbf{w}.\mathbf{n_4} = c_w \left(\mathbf{v_w} - \mathbf{w_4} \right).\mathbf{n_4} = \left[c_w \mathbf{v_l} - \rho_l D_s \nabla x_w - c_w \mathbf{w_4} \right].\mathbf{n_4} = 0 \tag{4.45}$$

Le remplacement de x_w par $1 - x_s$ et c_w par $\rho_l - c_s$ donne :

$$\left[c_s \mathbf{v_l} - \rho_l D_s \nabla x_s \right].\mathbf{n_4} = \left[\rho_l \mathbf{v_l} - \left(\rho_l - c_s \right) \mathbf{w_4} \right].\mathbf{n_4} = \mathbf{J_s}.\mathbf{n_4} \tag{4.46}$$

Pour le sel :

$$\phi_\mathbf{s}.\mathbf{n_4} = c_s \left(\mathbf{v_s} - \mathbf{w_4} \right) = \left[c_s \mathbf{v_l} - D_s \rho_l \nabla x_s - c_s \mathbf{w_4} \right].\mathbf{n_4} = 0 \tag{4.47}$$

Cela donne :

$$\left[c_s \mathbf{v_l} - \rho_l D_s \nabla x_s \right].\mathbf{n_4} = c_s \mathbf{w_4}.\mathbf{n_4} = \mathbf{J_s}.\mathbf{n_4} \tag{4.48}$$

Cette dernière équation est la condition limite sur le transport du sel à l'interface liquide-gaz. À cette interface, la condition de vitesse de la solution est obtenue en effectuant la différence entre les équations 4.47 et 4.48 :

$$\mathbf{v_l} = \mathbf{w_4} \tag{4.49}$$

– À l'interface liquide-cristal, deux conditions peuvent aussi être dérivées. La première traduit l'imperméabilité de l'interface à l'eau :

$$\phi_\mathbf{w}.\mathbf{n_{cr}} = c_w \left(\mathbf{v_w} - \mathbf{w_{cr}} \right).\mathbf{n_{cr}} = \left[c_w \mathbf{v_l} - \rho_l D_s \nabla x_w - c_w \mathbf{w_{cr}} \right].\mathbf{n_{cr}} = 0 \tag{4.50}$$

Le remplacement de x_w par $1-x_s$ et de c_w par $\rho_l - c_s$ donne :

$$\left[c_s\mathbf{v_l} - \rho_l D_s \nabla x_s\right].\mathbf{n_{cr}} = \left[\rho_l \mathbf{v_l} - \left(\rho_l - c_s\right)\mathbf{w_{cr}}\right].\mathbf{n_{cr}} = \mathbf{J_s}.\mathbf{n_{cr}} \tag{4.51}$$

La seconde condition à l'interface liquide-cristal traduit l'égalité entre le flux de masse de sel dissous qui traverse l'interface et la variation de masse du cristal :

$$\left(\phi_s + \rho_{cr}\mathbf{w_{cr}}\right).\mathbf{n_{cr}} = \left[c_s\left(\mathbf{v_s} - \mathbf{w_{cr}}\right) + \rho_{cr}\mathbf{w_{cr}}\right].\mathbf{n_{cr}} = 0 \tag{4.52}$$

$$\Leftrightarrow \left[c_s\mathbf{v_l} - \rho_l D_s \nabla x_s - c_s\mathbf{w_{cr}} + \rho_{cr}\mathbf{w_{cr}}\right].\mathbf{n_{cr}} = 0 \tag{4.53}$$

Cela se ré-arrange :

$$\left[c_s\mathbf{v_l} - \rho_l D_s \nabla x_s\right].\mathbf{n_{cr}} = -\left(\rho_{cr} - c_s\right)\mathbf{w_{cr}}.\mathbf{n_{cr}} = \mathbf{J_s}.\mathbf{n_{cr}} \tag{4.54}$$

Il s'agit de la condition limite sur le transport de sel à l'interface cristal-liquide.

À cette interface, la condition de vitesse de la solution saline est donnée par la soustraction des équations 4.51 et 4.54 :

$$\mathbf{v_l}.\mathbf{n_{cr}} = \left(1 - \frac{\rho_{cr}}{\rho_l}\right)\mathbf{w_{cr}}.\mathbf{n_{cr}} \tag{4.55}$$

où w_{cr} est donnée par l'équation de la vitesse de croissance que nous avons introduit section 4.2 :

$$\mathbf{w_{cr}}.\mathbf{n_{cr}} = \frac{k_r}{\rho_{cr}}\left(c_i - c_{eq}\right).\mathbf{n_{cr}} \tag{4.56}$$

4.7.4 Résultats

Sur la figure 4.18, nous présentons l'évolution de la position de l'interface cristal-liquide dans la direction radiale au cours du temps ainsi que la sursaturation à la surface du cristal dans la direction radiale en fonction de la position de l'interface (la direction radiale est la direction dans laquelle le cristal va rentrer en contact avec la paroi). Les résultats sont tracés pour différentes valeurs de k_R et un pore de 1 µm de diamètre. Nous pouvons voir que le cristal grandit d'autant plus vite que la valeur du k_R est grande, mais dans le même temps, la sursaturation à l'interface pour une taille de cristal donnée est plus faible. Dans un pore de 1 µm de diamètre, nous pouvons voir que la sursaturation diminue jusqu'à $S = 1$ au moment du contact avec la paroi, pour $k_R \sim 10^{-3}$ m/s.

Nous avons réalisé ces mêmes simulations en prenant un diamètre de pore très grand pour obtenir l'évolution de la vitesse de croissance du cristal dans un milieu "semi-infini". De la même manière que pour l'étude expérimentale, nous avons ré-exprimé la vitesse de croissance en terme de k_G. Les résultats numériques sont présentés sur la figure 4.16 (courbes discontinues noires). Nous pouvons voir que ces courbes se superposent bien à la solution diffusive aux temps longs et nous retrouvons le même type de saturation de la vitesse aux temps courts.

Afin de vérifier le bon fonctionnement de notre modèle, nous avons vérifié la conservation de la masse totale de sel dans le système qui correspond à la somme de la masse de sel cristallisé plus la masse de sel dissous :

$$M_{totale} = M_{cr} + M_{dissous} = V_{cr}\rho_{cr} + \int_{V_l} c_s \mathrm{d}V_l \tag{4.57}$$

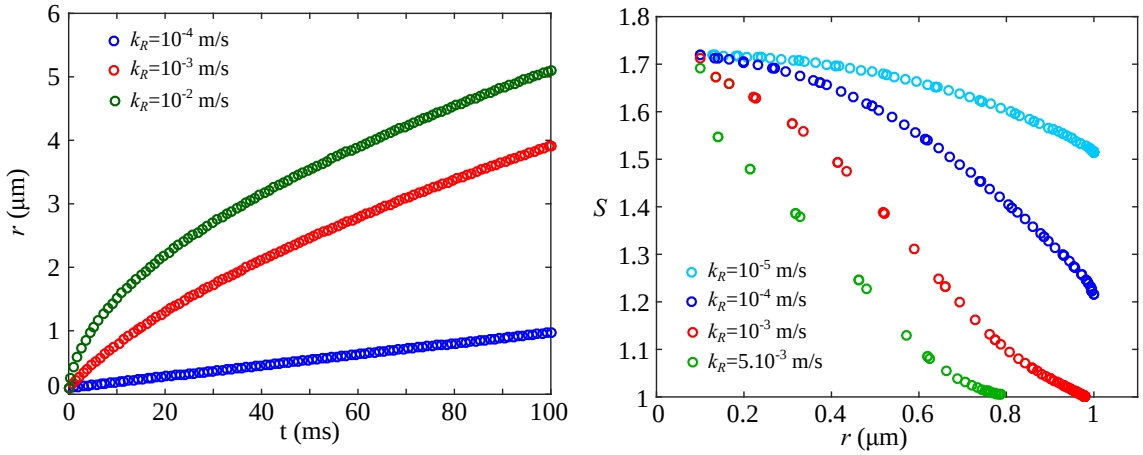


FIGURE 4.18 – Résultats issus de la simulation de la croissance du cristal. Les résultats sont présentés pour différentes valeurs de k_R. À gauche : évolution de la position de l'interface liquide-cristal lors de la croissance dans un domaine infini. À droite : évolution de la sursaturation au cours du temps à l'interface cristal-solution dans la direction radiale.

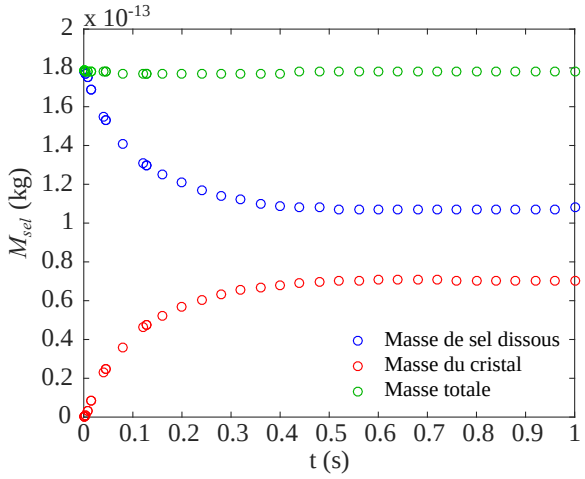


FIGURE 4.19 – Vérification de la conservation de la masse pendant la simulation de la croissance d'un cristal avec $k_R = 0,17 \times 10^{-2}$ m/s, H=2,5 µm et H/W=7 µm.

4.7.5 Discussion sur la forme de l'expression du flux diffusif

Dans cette section, nous revenons sur la forme de l'expression que nous avons pris pour le transfert par diffusion, que nous rappelons ici :

$$\mathbf{j_s} = -\rho_l D_s \nabla x_s \tag{4.58}$$

Il s'agit de la forme de la loi de Fick qu'il faut utiliser lorsque est pris en compte une variation de la masse volumique.

Dans de nombreux ouvrages, elles se trouvent sous la forme $\mathbf{j_s} = -D_s \nabla c_s$. Cette dernière n'est valide que dans le cas où la masse volumique est constante. Dans le cas d'une diffusion multi-consituants, [Quintard *et al.*, 2006] et [Whitaker, 1999] ont démontré que la forme 4.58 était celle a utiliser. Pour résumer, la démonstration de la forme du flux de diffusion se base sur l'écriture de la conservation de la masse de chacune des espèces et l'utilisation de l'équation du flux de diffusion généralisé de Maxwell-Stefan.

Dans le cas où la forme $\mathbf{j_s} = -D_s \nabla c_s$ est utilisée avec une masse volumique variable, des termes en $\nabla \rho_l$ apparaissent dans l'écriture des conditions limites sur l'eau pure (∇c_w donne $\nabla \rho_l - \nabla c_s$).

Il est donc important de considérer la forme de l'équation de diffusion 4.58 pour calculer de manière cohérente l'écoulement généré par la croissance du cristal.

4.8 Diagramme de phase de la pression de cristallisation

Dans cette section, nous cherchons à connaître la valeur de la pression de cristallisation au moment où le cristal atteint les parois. L'objectif est de déterminer les conditions sous lesquelles un cristal peut générer une contrainte.

Le modèle numérique que nous avons introduit dans la section précédente est utilisé en faisant varier la géométrie du pore et le paramètre de cinétique de croissance par réaction. Le rayon du pore varie entre 0,5 µm et 5 µm et le rapport de la longueur du volume de liquide par le rayon du pore H/W varie entre 7 et 60. La valeur du paramètre de cinétique de croissance par réaction est testée entre 10^{-2} et 10^{-4} m/s. Nous relevons la valeur de la sursaturation au moment où le cristal touche la paroi. En pratique, nous relevons la valeur de la sursaturation lorsque le cristal est à 5 nm de la paroi (le calcul a des difficultés à converger pour des distances plus faibles pour lesquelles la taille des cellules du maillage devient toute petite). Cette distance est cohérente avec l'épaisseur des films de liquide qui restent entre le cristal et la paroi [Desarnaud *et al.*, 2016].

Afin de généraliser nos résultats, nous cherchons à les représenter en fonction de paramètres adimensionnels. En terme de transport, le paramètre naturel est le nombre de Damkhöler que nous avons introduit dans la section 4.2, $Da = k_R/k_D$. Théoriquement, nous avons montré que $k_D \sim \sqrt{D_s/t}$ (équation 4.24). Nous obtenons donc $Da \sim k_R/\sqrt{t/D_s}$. Ce nombre adimensionnel sort également naturellement de la solution théorique de l'évolution de la concentration à l'interface (équation 4.26) appliquée en $x = 0$:

$$c(x=0,t) = c_{eq} + \left(c_n - c_{eq}\right)\exp\left(K^2 D_s t\right)\operatorname{erfc}\left[K\sqrt{D_s t}\right] \tag{4.59}$$

$$\Leftrightarrow c(x=0,t) = c_{eq} + \left(c_n - c_{eq}\right)\exp\left(Da^2\right)\operatorname{erfc}\left[Da\right] \tag{4.60}$$

Afin de prendre en compte la géométrie du canal, nous pouvons proposer de construire une échelle de temps basée sur la vitesse de croissance par réaction. C'est-à-dire que dans le cas d'un transport de sel infiniment rapide, le cristal rejoindrait la paroi dans un temps $t = W/w_{cr} = \rho_{cr} W/\left(k_R\left(c_n - c_{eq}\right)\right)$. En remplaçant ce temps dans l'expression du nombre de Damkhöler, nous obtenons :

$$Da = \sqrt{\frac{\rho_{cr} k_R}{\Delta c D_s} W} \tag{4.61}$$

en notant $\left(c_n - c_{eq}\right) = \Delta c$. Ce nombre prend en compte les propriétés intrinsèques du cristal (ρ_{cr} et k_R), les propriétés de transport du sel dans la solution (D_s), la géométrie du pore (W), et les conditions initiales. Les simulations montrent que cette expression de Da est pertinente. En effet, deux simulations réalisées pour des paramètres différents mais un même nombre de Damkhöler identique donnent une même valeur de sursaturation au contact cristal-paroi (par exemple : $Da = 3,85 \times 10^{-1}$ pour $k_R = 10^{-3}$ m/s et $W = 0,5$ µm, et pour $k_R = 10^{-4}$ m/s et $W = 5$ µm). Le second paramètre adimensionnel que nous définissons est le rapport géométrique, H/W.

La valeur de la sursaturation au moment où le cristal rentre en contact avec la paroi est représentée sur la figure 4.20a en fonction de Da et H/W. Nous pouvons observer que la sursaturation au contact est comprise entre $S = 1$ et $S = 1,47$ dans cette gamme de paramètre, ce qui correspond à une pression de cristallisation comprise entre 0 et 131 MPa.
Sur la figure 4.20b, nous avons récapitulé les conditions nécessaires pour que le cristal atteigne la paroi

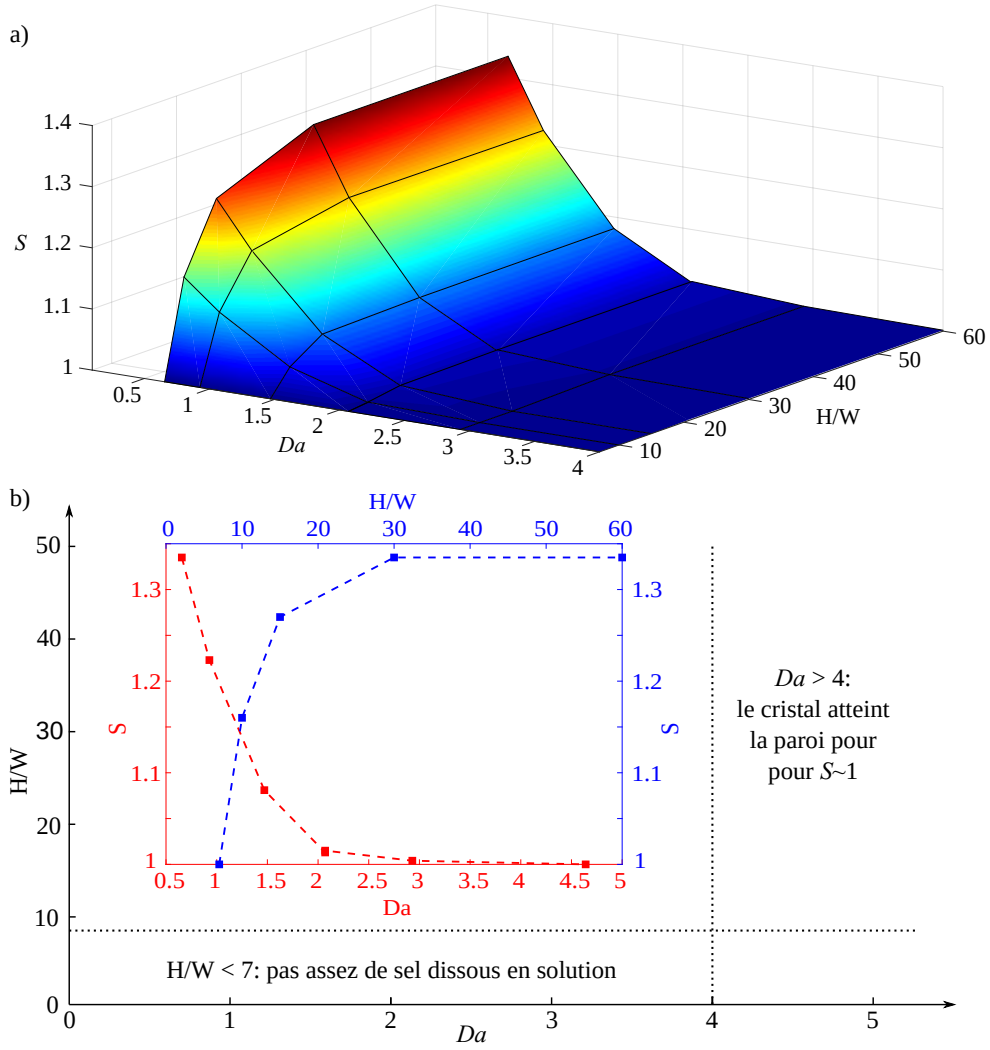


FIGURE 4.20 – Diagramme de phase de la sursaturation en fonction de Da et du rapport entre la longueur du volume liquide L et le rayon du pore W. La valeur de la sursaturation est relevée quand le cristal est à 5 nm des parois. a) Chaque point à l'intersection de ligne correspond à une simulation. b) Représentation des conditions nécessaires qui permettent d'observer la génération d'une contrainte. Dans l'encart, la courbe rouge correspond à la valeur de sursaturation lorsque le cristal est à 5 nm de la paroi, représentée en fonction du Da pour un rapport H/W égal à 60. La courbe bleue correspond à la valeur de sursaturation lorsque le cristal est à 5 nm de la paroi, représentée en fonction du rapport H/W pour un rapport Da égal à 0,66. Sur les deux graphiques, S=1 correspond au cas où le cristal n'atteint pas les parois, ou les atteint dans un équilibre quasi-statique.

dans une solution sursaturée. En résumé, pour un rapport H/W fixé, plus le nombre de Damkhöler est petit et plus la sursaturation au moment du contact est grande (courbe rouge de l'encart de la figure 4.20b). Pour un nombre de Damkhöler supérieur à 4, le cristal atteint la paroi pour une valeur de sursaturation égale à 1. Dans ce cas, la croissance du cristal a fait chuter la concentration en sel dissous à l'interface cristal-liquide avant que cette dernière n'atteigne la paroi. Le cristal croît en quasi-équilibre avec la solution. À l'inverse, pour un nombre de Damkhöler fixé, plus le rapport H/W est grand et plus la sursaturation au moment du contact est grande (courbe bleue de l'encart de la figure 4.20b). La valeur de la sursaturation au moment du contact semble tendre vers un plateau pour un rapport H/W supérieur à 60. Lorsque H/W devient suffisamment grand, le plateau s'explique par le fait que la croissance du cristal se passe comme si la longueur du volume de liquide était infini. C'est-à-dire que le front diffusif de concentration n'a pas atteint l'extrémité du liquide et que la concentration, loin du cristal, est toujours

égale à c_n au moment où il touche la paroi. Au contraire, lorsque le rapport H/W est inférieur à 7, un argument géométrique montre qu'il n'y a pas assez de sel dans la solution pour que le cristal atteigne la paroi. Nous ne pouvons donc pas mesurer une sursaturation de contact. En effet, en supposant que le cristal a une forme sphérique à la fin de la croissance, son volume limite pour toucher les deux parois est :

$$V_{cr,lim} = \frac{4}{3}\pi W^3 \tag{4.62}$$

Si le cristal consomme tout le sel en excès dans la solution, son volume final s'exprime :

$$V_{cr,f} = \frac{M_{excès}}{\rho_{cr}} = \frac{M_{nucléation} - M_{équilibre}}{\rho_{cr}} = \frac{\left(c_n - c_{eq}\right) 2\pi W^2 H}{\rho_{cr}} \tag{4.63}$$

où $M_{excès}$ est la masse de sel dissous en excès dans la solution, c'est-à-dire la différence entre la masse de sel dissous à la nucléation et la masse de sel dissous à l'équilibre. Pour que le cristal puisse déformer le canal, il faut que $V_{cr,lim} < V_{cr,f}$. Cette condition donne :

$$\frac{H}{W} < \frac{3}{2}\frac{\left(c_n - c_{eq}\right)}{\rho_{cr}} \approx 7 \tag{4.64}$$

La valeur de 7 correspond à nos conditions initiales.

En conclusion partielle à cette section, nous avons proposé l'expression d'un nombre de Damkhöler qui caractérise la possibilité qu'a ou non un cristal de générer une contrainte sur les parois d'un canal. Ce nombre prend en compte les propriétés intrinsèques du cristal, les propriétés de transport du sel dans la solution, la géométrie du pore, et les conditions initiales de concentration en sel dissous.

4.9 Déformation négative

Nous pouvons terminer ce chapitre en rapportant un mécanisme de déformation, qui n'a jamais été décrit à notre connaissance. Nous pouvons qualifier ce phénomène de déformation négative. Un exemple de ce mécanisme est montré sur les figures 4.21 et 4.22. Un cristal compact nucléé, puis grandit jusqu'à occuper toute la section du canal. L'évaporation continue et l'interface liquide-air atteint le cristal. À partir de cet instant, les parois du pore situées entre le canal et la fin de l'impasse se déforment progressivement vers l'intérieur, jusqu'à se fermer totalement. Dans le même temps, le cristal continue à grandir. Sur l'avant dernière image de la figure 4.21a, nous pouvons voir un front qui part de l'arrière du canal (extrémité du trait clair) en se dirigeant vers le cristal. Il peut s'agir du front de la mise en contact des parois. Il peut aussi correspondre à l'extrémité d'un volume de liquide. Notre hypothèse est qu'il correspond à ces deux phénomènes. Suivant les expériences, le canal peut se réouvrir après quelques secondes (voir figure 4.22) ou rester fermé pendant plusieurs semaines. Sur la figure 4.21b, nous avons superposé les contours du cristal à différents instants. Il apparaît que la face avant ne bouge pas tandis que la face arrière avance en s'élargissant.

Ces différentes observations nous amènent à penser que les canaux se ferment par capillarité. En d'autres termes, nous supposons que l'interface gaz-liquide se retrouve dans des pores de petites tailles lorsqu'il atteint le cristal. Ces pores pourraient être présents autour ou à l'intérieur du cristal (par exemple, les films de liquide entre le cristal et la paroi ou une porosité liée à un début de croissance en forme d'étoile). Dans ce scénario, le liquide serait mis en tension lorsque le ménisque atteint les pores. La pression négative générée dans le liquide est donnée par la loi de Laplace, que nous rappelons ici dans le cas d'un pore

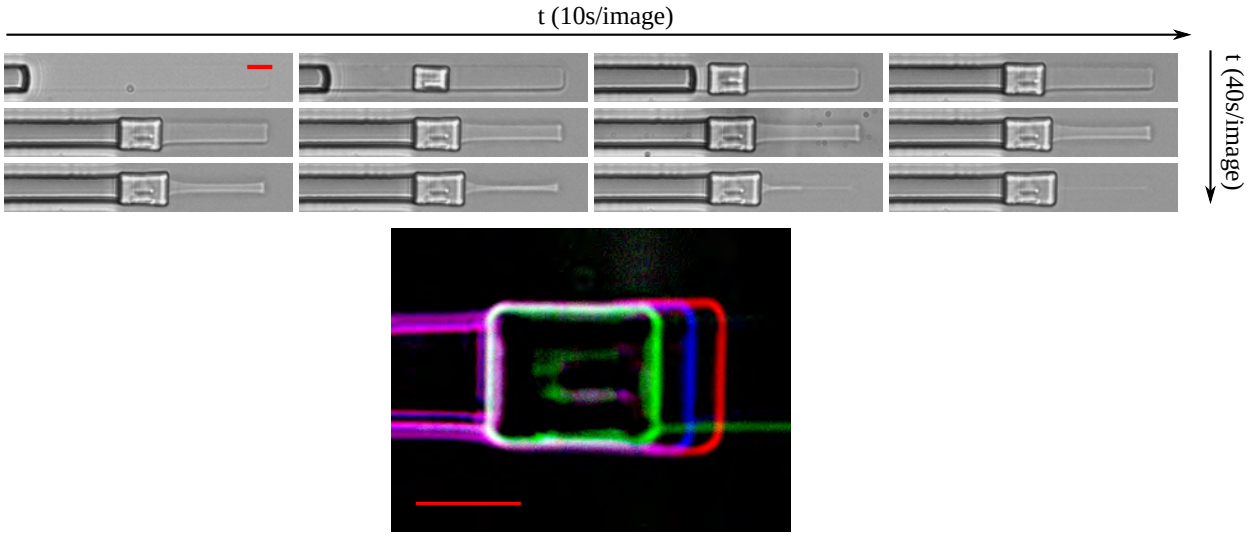


FIGURE 4.21 – Fermeture d'un canal par déformation négative. a) Un cristal apparaît dans un canal de 5×5 µm^2 de section et le bouche en le déformant latéralement. L'interface gaz-liquide continue à reculer par évaporation. Lorsqu'il atteint le cristal, le canal commence à se déformer vers l'intérieur jusqu'à se refermer complétement. b) Le contour du cristal est superposé à trois instants différents. Chaque couleur correspond à un instant (vert, bleu, rouge, dans l'ordre chronologique). Le mélange des couleurs permet d'identifier les directions dans lesquelles le cristal n'a pas grandi. L'échelle de longueur représente 5 µm.

cylindrique :

$$P_l - P_g = -\frac{2\gamma\cos\theta}{r_{pore}} \tag{4.65}$$

En réalisant le même type de simulation que pour la figure 4.11 (calcul de la déformation du canal induite par une pression homogène), nous pouvons voir que le canal se referme pour une pression négative de l'ordre de 0,5-0,7 MPa. En prenant en compte un angle de mouillage inférieur à 3°[Corti et Krieger, 2007], et une tension de surface égale à 72 mN/m, la taille typique des pores pour générer cette contrainte doit être inférieure à 300 nm. Nous pouvons également nous demander si ce phénomène n'est pas lié à la pervaporation de l'eau à travers le PDMS [Randall et Doyle, 2005], [Verneuil *et al.*, 2004]. Sous ces hypothèses, le cristal créerait un bouchon imperméable et l'eau s'évaporerait à travers le PDMS en créant une dépression dans le liquide. Néanmoins un argument contre ce scénario est de dire que de l'air extérieur devrait migrer jusqu'au canal à travers le PDMS, en maintenant la canal à pression atmosphérique. À ce jour, nous n'avons pas pu trancher sur le scénario qui permet de générer une dépression dans le canal, tout en faisant grandir le cristal par sa face arrière.

4.10 Conclusion du chapitre

En conclusion à ce chapitre, nous avons montré que la valeur de la sursaturation était une valeur locale et transitoire, qui dépendait principalement de la compétition entre la vitesse de transport du sel dissous vers le cristal et la vitesse de précipitation. Le cinétique de croissance du cristal a été enregistrée dans les 10 premières millisecondes après la nucléation. Une valeur limite du paramètre de croissance par réaction est proposée : $k_R \geq 2,3 \times 10^{-3}$ m/s. Elle est un à deux ordres de grandeur supérieure aux valeurs issues de la littérature. Les expériences dans des microcanaux de 5×5 µm^{2}et 20×20 µm^{2}de section ont également permis d'observer la déformation des parois d'un pore par la pression de cristallisation.

L'approche théorique purement diffusive a montré que cette valeur élevée du paramètre de croissance

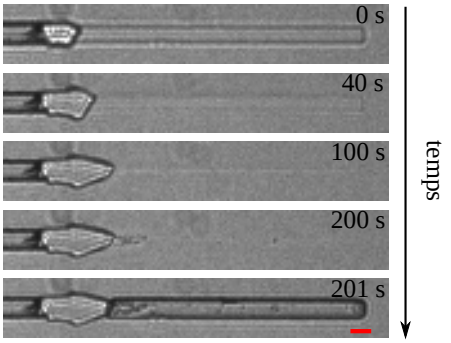


FIGURE 4.22 – Un canal se ferme par déformation négative. Dans certains cas, il se ré-ouvre en moins d'une seconde, aprés un délai plus ou moins long (secondes à jours). L'échelle de longueur représente 5 µm.

par réaction entrainait une diminution rapide de la sursaturation à l'interface. Ces observations ont été confirmées numériquement et un nombre adimensionnel a été proposé pour caractériser la possibilité qu'à un cristal de rentrer en contact avec les parois d'un pore dans un état sursaturé. Il prend en compte les propriétés intrinsèques du cristal, les propriétés de transport du sel dissous, la géométrie du pore et les conditions initiales de concentration. En résumé, si les propriétés de transport du sel dissous sont fixées (D_s), ce nombre indique qu'il faut que le rayon du pore soit suffisamment petit par rapport à la vitesse de précipitation du sel pour que le cristal atteigne les parois avant que la sursaturation à l'interface ne tende vers 1.

Néanmoins, d'autres mécanismes pourraient exister pour maintenir une sursaturation à la surface du cristal. Par exemple, Desarnaud *et al.* ont réalisé des expériences dans lesquelles un cristal grandit dans une goutte confinée entre deux lames distantes de 50 µm[Desarnaud *et al.*, 2016]. Ils ont mesuré une augmentation de la force appliquée par le cristal tout au long de l'évaporation de la goutte, pendant plus de 4 h. Cette force correspond à une pression d'environ 220 MPa. D'après le mécanisme que nous avons décrit, la concentration en sel aurait du redescendre à la concentration d'équilibre à la surface du cristal bien avant les quatre heures de cette expériences. Mais les valeurs de pression qu'ils ont mesurées correspondent à des sursaturations très élevées. D'autres mécanismes de maintien de la sursaturation élevée reste à élucider.

Enfin, le modèle numérique doit être amélioré afin de mieux représenter les phénomènes convectifs qui pourraient apparaître pour des valeurs de k_R de l'ordre de 10^{-2} m/s.

5 Conclusion

Bilan

L'objectif initial de cette thèse était d'étudier les écoulements liquide-gaz : imbibition, évaporation et drainage, dans des systèmes modèles afin d'identifier les spécificités liées au confinement géométrique micro et nanométrique.

Les technologies de nanofabrication ont permis de fabriquer des dispositifs nanofluidiques composés de nanocanaux dont la profondeur constante est comprise dans la gamme 25-400 nm. Ce type de dispositif a fait ses preuves dans de nombreux domaines en étant utilisé comme modèle d'un pore unique. Ils nous ont permis d'étudier le phénomène d'imbibition et d'évaporation. Cependant, nous avons montré leur limite dans le cadre de l'étude des écoulements liquide-gaz dans des réseaux de pores. En effet, la variabilité du seuil capillaire des nanocanaux à profondeur constante est trop faible par rapport à la pression capillaire pour que ces nanomodèles soient pertinents. Un nouveau protocole de fabrication a donc été développé et a permis de fabriquer des nanocanaux à profondeurs variables en une seule étape. Il est basé sur une lithographie laser à niveaux de gris. Des canaux droits à profondeurs variables (marches ou pentes) ont été fabriqués, tout comme des réseaux de 15×15 pores à profondeurs variables.

L'étude de l'imbibition dans différents dispositifs à profondeur constante a permis de mettre en avant le rôle de la pression capillaire dans le transport du gaz. En particulier, plus les nanocanaux sont fins, plus la pression capillaire est grande et plus le gaz est pressurisé. Dans le cas du remplissage de géométries complexes (réseaux ou doublets), nous avons observé que les bulles de gaz piégées dans le liquide avaient tendance à être dissoutes sur place pour les dispositifs de 40 nm de profondeur alors qu'elles sont advectées dans les canaux de plus grande ouverture. Dans le cas de l'imbibition de nanocanaux en impasse, nous avons montré que la cinétique d'imbibition était moins affectée par la présence de la poche de gaz piégée dans le fond de l'impasse pour les canaux les plus fins. Comme dans le cas des bulles, la pression capillaire permet de comprimer fortement le gaz. La concentration en gaz dissous à l'interface est alors d'autant plus grande (loi de Henry) et le transport du gaz par diffusion est accéléré. Transposés à des milieux réels, ces résultats indiquent que la saturation volumique en gaz lors de l'imbibition d'un milieu nanoporeux devrait être plus faible que pour un milieu microporeux. De plus, cette saturation en gaz devrait diminuer plus rapidement dans le milieu nanoporeux. Dans ces mêmes expériences, l'importance des films de liquide piégés dans les coins a été mise en avant, entre autre avec un mécanisme de remplissage de canaux en impasse par le fond.
Des expériences d'évaporation ont permis de mettre en évidence l'apparition d'une bulle qui croît dans le liquide tandis que l'interface liquide-gaz reste piégée à l'entrée du canal. Dans le cas du drainage à faible nombre capillaire, les motifs observés expérimentalement dans des réseaux ne présentent pas de différence avec ceux prédits numériquement par une simulation sur réseau de pores suivant la théorie

de percolation d'invasion, malgré l'échelle typique des canaux, largement sub-micrométrique. Ainsi, les expériences n'ont pas permis d'expliquer les chemins préférentiels que semble emprunter le gaz dans les expériences menées par le BGS dans l'argilite. L'une des pistes à envisager serait un couplage entre les écoulements et la déformation par capillaire de la matrice solide du milieu poreux.
Dans cet esprit, nous avons montré l'intérêt de poursuivre cette étude dans des milieux poreux déformables en réalisant des expériences simples de remplissage de fentes micrométriques déformables, et couplées l'une avec l'autre. Les expériences ont montré que la diminution de l'ouverture des fentes les plus fines favorisait leur remplissage, mais se faisait au détriment de la remontée du liquide dans la fente voisine.

La cristallisation du chlorure de sodium induite par évaporation a été étudiée à l'échelle d'un pore micrométrique. Une approche expérimentale, théorique et numérique a mis en avant la compétition entre le transport par diffusion et la précipitation du sel. Une limite inférieure au paramètre de croissance par réaction a été mesurée expérimentalement, un à deux ordres de grandeur plus grande que les valeurs que nous avons pu trouver dans la littérature. Nous avons montré que la valeur élevée du paramètre de croissance par réaction provoquait la diminution rapide de la sursaturation à la surface du cristal. En effet, le transport du sel vers le cristal n'est pas assez rapide pour compenser la précipitation du sel dissous sur le cristal. Un nombre de Damkhöler a été défini en prenant en compte les propriétés de transport des ions, celles du cristal, la géométrie du pore et la condition initiale de concentration : $Da = \sqrt{\frac{\rho_{cr} k_R}{\Delta c D_s} W}$. Nous avons montré que le cristal atteignait les parois d'un pore dans une solution sursaturée si ce nombre de Damköhler était faible. Pour un sel donné, cela veut dire que le rayon du pore doit être suffisamment petit pour que le cristal atteigne les parois avant que la concentration en sel dissous à sa surface n'ait eu le temps de diminuer trop fortement.

Perspectives

En perspectives, il paraît intéressant de poursuivre l'étude des écoulements liquide-gaz en milieux déformables afin de comprendre ce qu'il peut se passer dans des milieux nanoporeux réels. En effet, les pressions capillaires y sont si élevées qu'elles peuvent déformer la matrice solide des milieux poreux. De plus, à ces échelles, une modification du rayon des pores de seulement quelques nanomètres est importante par rapport à leur rayon. Cependant, cette étude demande un effort important en termes de conception de systèmes modèles. L'objectif est de fabriquer un réseau de canaux couplés par leurs parois déformables. C'est-à-dire que la fermeture d'un canal par capillarité doit entraîner l'ouverture du pore voisin. En terme d'échelle géométrique d'étude, deux approches peuvent être envisagées. La première consiste à concevoir un système dont la taille des pores est de l'ordre de quelques micromètres, avec des parois très déformables. L'autre approche repose sur la fabrication de systèmes composés de pores nanométriques, avec des parois plus rigides. L'idée de base est d'avoir un rapport $\frac{EL_{système}}{\gamma}$, c'est-à-dire le rapport de la déformabilité sur la pression capillaire, favorable aux effets élasto-capillaires.
Une seconde perspective est d'étudier plus précisément les effets des films de liquide piégés dans les coins. En effet, dans un milieu nanoporeux réel, nous pouvons supposer que de nombreux films de ce type se développent dans les anfractuosités. La part des écoulements qui ont lieu dans ces films pourrait devenir prépondérante par rapport à l'écoulement du liquide derrière le ménisque principal.
Les expériences d'imbibition pourraient aussi être utilisées comme une nouvelle approche originale, de métrologie des propriétés thermodynamiques des équilibres liquide-gaz en nanocanaux. C'est-à-dire que les expériences d'imbibition des canaux en impasse auraient intérêt à être utilisées pour mesurer les propriétés de dissolution d'un gaz dans un liquide donné avec différents degrés de confinement géométrique.

En termes de cristallisation, les expériences que nous avons réalisées pourraient être renouvelées avec différents sels. En particulier, le sulfate de sodium est connu pour créer plus de dommages que le chlorure de sodium. Il serait intéressant de mesurer son paramètre de croissance par réaction pour vérifier si son aptitude à casser ne vient pas d'une cinétique de précipitation lente. Ce sel a également la caractéristique de se trouver sous plusieurs formes cristallines (Na_2SO_4, $Na_2SO_4.7H_2O$ et $Na_2SO_410H_2O$). Certains auteurs ont réalisé des expériences qui suggèrent que le changement de forme cristalline permet de générer une contrainte importante [Flatt *et al.*, 2014](sursaturation différente suivant la forme cristalline). Il pourrait être intéressant de regarder ce changement d'état cristallin dans un canal déformable pour voir s'il induit des déformations.
La cristallisation pourrait aussi être étudiée dans des systèmes modèles de type réseau de pores, dans lesquels le cristal pourraient être alimenté dans plusieurs directions. Cela accélèrerait le transport du sel dissous vers le cristal. Par exemple, un cristal qui grandit dans un pore à l'intersection de quatre liens peut être alimenté dans ces quatre directions. Ceci constituerait une étape naturelle vers la compréhension du phénomène de génération de contraintes au sein d'une microstructure de milieu poreux réel.
Une approche nanofluidique pourrait aussi être menée pour l'étude de la cristallisation. À ces dimensions, la sursaturation à la surface du cristal devrait être très grande au moment où il rentre en contact avec les parois. Néanmoins, des effets de courbure des interfaces du cristal peuvent rentrer en compte et diminuer la pression de cristallisation (plus précisément, un petit cristal convexe a une solubilité plus importante). Enfin, le mécanisme de déformation négative est à étudier plus en détail pour déterminer si ce scénario peut être envisagé dans des milieux poreux réels.

A Synthèse sur le collage en micro et nanofabrication

L'intégralité des informations présentées dans cette annexe proviennent de l'ouvrage *Bonding in Microsystem Technology* (Chapitre 4) de J.A. Dziuban [Dziuban, 2006]

Nous avons indiqué dans le paragraphe 2.3.2 du chapitre 2 que l'étape de collage était critique lors de la réalisation de nanocanaux. Cette annexe est un complément aux informations données dans le corps de la thèse. Dans un premier temps, l'objectif est de présenter les différentes techniques de collage que nous aurions pu mettre en œuvre pour le scellement des dispositifs nanofluidiques. Ensuite, nous détaillons avec précision les mécanismes qui aboutissent au collage lors de la soudure anodique. Quelques remarques et pistes d'amélioration du procédé standard utilisé au laboratoire sont proposées mais n'ont pas été testées.

A.1 Introduction sur le collage

Le collage peut être décrit en trois étapes : 1) préparation des wafers avec le nettoyage et l'activation des surfaces, 2) alignement des composants à assembler et pré-collage, 3) et enfin le collage final. Les différents types de collage peuvent être distingués suivant la température du procédé. Elle est considérée comme haute si elle est supérieure à 700˚C, moyenne si elle est comprise en 300˚C et 700˚C, et basse si elle est inférieure à 300˚C. Le collage peut être activé autant par la thermique que par une excitation électrique. Il peut être réalisé en atmosphère propre, inerte ou chimiquement active, à pression atmosphérique ou sous vide.

A.2 Nettoyage des surfaces et activation

La préparation des surfaces est primordiale pour le collage des wafers. Elles doivent être propres et sans poussière pour que les wafers adhérent fermement entre eux. La surface d'un wafer peut être tant hydrophile que hydrophobe suivant le type de nettoyage appliqué. Un nettoyage piranha ($H_2O_2 + H_2SO_4$) qui permet d'enlever toutes traces de composé organique donne un angle de contact inférieur à 10˚(d'autres résultats sont présentés figure A.1).

Il est recommandé d'utiliser des wafers CMP (*chemichal mechanical polishing*) car la soudure est plus facile que pour les wafers standards. En effet, un précollage spontané apparaît plus facilement entre des surfaces lisses et hydrophiles.

Points pratiques :

. aucune déshydratation n'est préconisée contrairement à ce qui se trouve dans les protocoles standard. Dans le cas d'un stockage des wafers de verre avant soudure, il est même possible de le faire dans une solution d'eau DI.

. Une technique pour éviter l'apparition de poussière sur les surfaces est de mettre les wafers en contact en solution d'eau déionisée très propre. Le nettoyage peut aussi se faire sous nettoyage megasonic.

No.	Treatment	Temperature
1	RCA1, 10 min	100°C
2	Piranha: H_2SO_4:H_2O_2, 10 min	100°C
3	H_2SO_4:H_2O_2, RCA2, 10 min	96°C
4	RCA1 + RCA2 10 min each.	100°C
5	NH_3:H_2O:H_2O_2, HCl:H_2O_2:H_2O_2, each for 10 min	95°C
6	KOH	80°C
7	Wet oxidation	1100°C
8	Polyethylene glycol	room temperature
9	Non-treated, covered with intrinsic oxides	room temperature
10	Ethylenediamine pyrocatèchol etched (EDP)	118°C
11	Isocyanide-propyl-dimethyl-chloromonosilane	room temperature
12	Etched in HNO_3:HF	32°C
13	Immersed in HF	room temperature
14	Dichloro-dimethyl-monosilane (DDS)	—

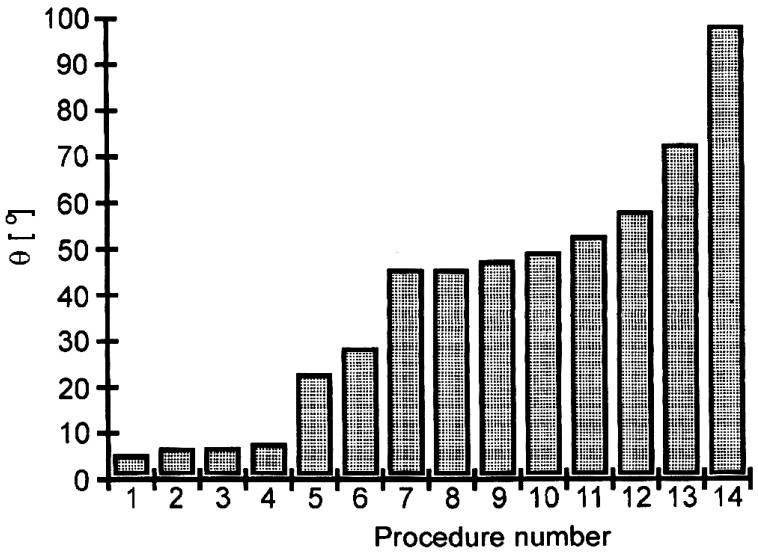


FIGURE A.1 – Angle de contact obtenu après nettoyage, reproduit de [Dziuban, 2006].

. Les meilleurs résultats sont obtenus dans le cas où les wafers sont stockés à la verticale dans une solution d'eau DI.
. Une méthode proposée est de pulvériser de l'eau DI sur un wafer mis ensuite en rotation.

A.3 Collage par fusion à haute température

Il s'agit des techniques de SFB, SDB, STB (*silicon fusion, direct* ou *thermal bonding*).

– Collage Si-Si : des liaisons spontanées Si-O, Si-H, O-H et Si-OH apparaissent lors de la mise en contact de deux wafers de silicium. Ce résultat indique qu'il se forme entre deux wafers une couche intermédiaire composée d'une fine couche d'oxyde, de monocouche de molécules d'eau, d'une monocouche de groupement silanol Si-OH, et de pont Si-H. Une méthode de collage consiste à amener les wafers à 1100°C, pour former des liaisons Si-O-Si. En fin de process, l'énergie de liaison peut être égale à $\gamma = 2\ J/m^2$ (voir figure A.2).
– Collage $Si/SiO_2 - Si$:
Le collage spontané apparaît aussi dans le cas d'une couche isolante de SiO_2. Néanmoins, l'énergie de liaison dépend fortement de la rugosité de la couche d'oxyde. Elle est égale à $\gamma = 2\ J/m^2$, dans le

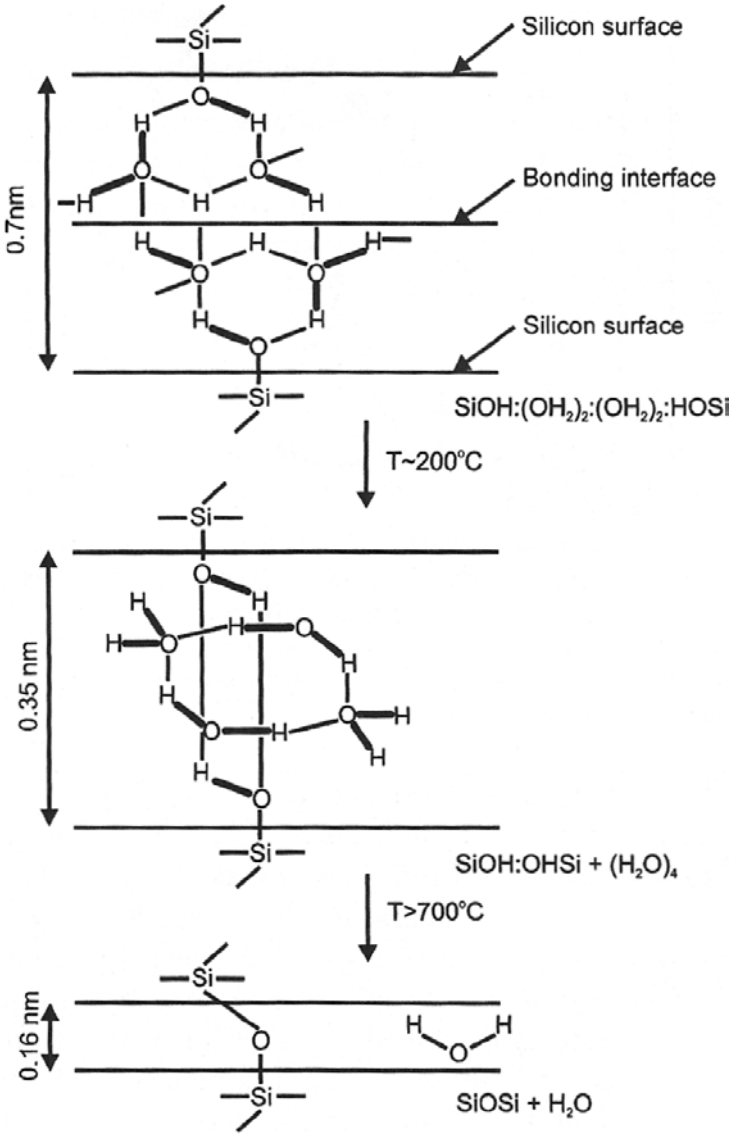


FIGURE A.2 – Mécanisme de la soudure à haute température.

meilleur des cas, pour une température de collage de 1400˚C.

A.4 Collage à basse température

La haute température peut être problématique dans le cas du collage de deux matériaux ayant des propriétés thermiques différentes (conductivité, dilatation). Également, les propriétés diélectriques des isolants où celles des dopants peuvent être endommagées. Un collage est considéré à basse température lorsqu'elle n'excède pas 300˚C.

Après nettoyage et activation standard, une activation supplémentaire des surfaces par plasma O_2 peut réduire fortement la température de collage à une valeur inférieure à 300˚C. Ce collage s'explique par la formation de nombreux groupes silanol en surface. Des valeurs d'énergie de collage de γ=1 à 1,5 J/m^2. L'inconvénient est que cette technique favorise la formation de bulles. L'énergie de collage pourrait être augmentée en appliquant un plasma après collage, ce qui enlèverait la couche moléculaire d'eau entre les wafers et permettrait de créer des liaisons Si-Si.

Des techniques alternatives permettent également de coller deux surfaces à basse ou moyenne température. Par exemple, nous pouvons citer les techniques qui utilisent un verre à bas point de fusion ou celles

basées sur la dépôt d'une couche intermédiaire à base de sol-gel.
Il existe aussi différentes techniques de collage à température ambiante. Par exemple, il est bien évidemment possible d'utiliser une colle polymère. Une autre technique permet de coller du verre à l'acide fluorhydrique (HF). Le protocole consiste à nettoyer les surfaces pour obtenir une surface propre hydrophile. Puis les wafers sont gravés dans une solution de HF à 1% et mis en contact en laissant une goutte de HF entre les deux wafers. Ils sont ensuite mis en compression entre 4 et 10 MPa pendant au moins 12h.

A.5 Soudure anodique

La soudure anodique est définie comme le collage entre un matériau inorganique, isolant à conduction ionique (verre, quartz), avec un matériau conducteur d'électrons comme le métal ou les semi-conducteurs (tel le silicium ou le germanium). La technique consiste à mettre en contact les deux wafers nettoyés et activés à moyenne température (sous le point de "ramollissement") pour augmenter la conductance de l'isolant. Puis, l'isolant est polarisé négativement (cathode) alors que le métal ou le semi conducteur est polarisé positivement (anode). Le procédé qui conduit à la soudure n'a pas encore été totalement expliqué et fait encore débat (voir paragraphe)
L'équipement de base pour faire une soudure anodique se base sur une plaque chauffante dont la surface est plane et lisse, une source de haute tension, et une électrode de polarisation (ponctuelle ou plane). Le silicium est chauffé à une température entre 300˚C et 500˚C. Puis une tension entre 500 et 2000 V est appliquée. Ainsi, la conductance du verre est élevée et les ions, principalement sodium, migrent à travers le verre. Une couche de déplétion chargée négativement apparaît à l'interface silicium verre et forme l'équivalent d'un condensateur. La lame séparatrice est de quelques nanomètres. Un saut de polarisation entre les deux surfaces crée une très forte pression électrostatique qui attire les deux surfaces (voir paragraphe 2.3.2 de la thèse). La distance devient tellement faible que des liaisons Si-O-Si se forment.

A.5.1 Verre pour la soudure anodique

Les coefficients d'expansion du silicium et du verre sont généralement différents. Le refroidissement jusqu'à la température ambiante doit donc être lent pour éviter la détérioration des matériaux. Ainsi, le verre idéal doit avoir des propriétés mécaniques stables, une bonne résistance aux chocs thermiques, un coefficient de dilatation proche de celui du silicium, une bonne conductance et doit résister à de fortes sollicitations électriques.

A.5.2 Mécanisme de la soudure anodique

A.5 Comme nous l'avons dit précédemment, la résistivité du verre diminue avec l'augmentation de la température. Les cations peuvent ainsi migrer à travers le verre sous l'influence du champ électrique. Dans le même temps, les anions restent fixes du fait de leur faible mobilité. Les charges négatives ne sont donc pas compensées et une couche ionique chargée négativement apparaît à l'interface.
Deux théories différentes prétendent expliquer le phénomène de soudure anodique. La première est basée sur l'oxydation locale de l'anode de silicium. On suppose que les ions O^- et OH^- proches de l'interface dans la couche déplétée migrent vers le silicium sous l'effet du champ électrique et favorisent le formation de liaisons Si-O-Si. L'autre explication ne prend en compte que l'effet d'une forte force électrostatique qui met les deux surfaces en contact. Les deux théories proposent d'expliquer la neutralisation des ions Na^+ par la formation de Na_2O en surface du verre.

A.5.3 Réaction chimique pour le modèle de collage

Il est couramment accepté que le collage est formé par des liaisons siloxane Si-O-Si. Deux modèles différents expliquent ce collage. Un premier modèle explique que l'électrolyse du Na_2O génère des ions sodium et oxygène :

$$Na_2O \longrightarrow 2Na^+ + O^{2-} . \tag{A.1}$$

Dans le même temps, l'eau adsorbée se dissocie :

$$H_2O \longrightarrow H^+ + OH^- \,. \tag{A.2}$$

Les ions H^+ migrent alors dans le verre et participe à l'électrolyse :

$$Na_2O + H^+ \longrightarrow 2Na^+ + OH^- \,. \tag{A.3}$$

Ensuite, les ions O^{2-} migrent vers l'anode et réagissent avec le silicium pour donner du SiO_2 et SiOH. Le sodium est alors neutralisé en réagissant avec l'oxygène de l'air. Dans le même temps, les surfaces oxydées sont déshydratées et maintenues en contact par la forte pression électrostatique.

$$Si - OH + OH - Si \longrightarrow Si - O - Si + H_2O \,. \tag{A.4}$$

Un second modèle est basé sur le fait que le défaut d'ion sodium est compensé par les ions H^+. La première étape consiste en la décomposition de l'eau absorbée en surface :

$$H_2O \longrightarrow H^+ + OH^- \,. \tag{A.5}$$

Les groupes hydroxydes participent à la réaction :

$$Si + 4OH^- \longleftarrow Si(OH)_4 + 4e^- \,. \tag{A.6}$$

Les groupes silanol sont ensuite déshydratés :

$$Si(OH)_4 \longrightarrow SiO_2 + 2H_2O \,. \tag{A.7}$$

L'eau relâchée participe à nouveau au cycle de décomposition. Les ions hydrogène remplacent les ions sodium dans les groupements bore et aluminium.
Remarque : la couche d'eau adsorbée joue un rôle très important ce qui confirme que la déshydratation ne serait pas nécessaire.
Pour résumer, la soudure anodique est composée de trois grandes étapes (un schéma synthétique est présenté figure A.3) :

- La première étape consiste en la formation de liaisons faibles, liées au nettoyage et l'activation des surfaces. Ce collage est spontané et provient des ponts hydrogène et/ou des forces de Vander Walls.
- La seconde étape débute avec la mise en tension du système, une couche de déplétion apparait. La dissociation de l'eau permet de former des liaisons silanol puis la déshydratation de ces groupes les remplacent par des liaisons siloxanes. La distance entre deux wafers devient de l'ordre de 0,3-0,5 nm. Le courant augmente d'abord fortement puis décroit progressivement. Cette décroissance correspond à la consommation des molécules d'eau à la surface du wafer.
- La dernière étape correspond au moment où toute l'eau a été consommée et le courant stabilisé à sa valeur minimale. L'énergie de surface obtenue peut ainsi atteindre $\gamma = 3,5$ J/m^2 et la force de cohésion entre le verre et le silicium devient plus forte que celle à l'intérieur du silicium.

A.5.4 Charges et courant

Lors du collage, l'intensité du courant dépend à la fois de la température, la tension appliquée, le type et l'épaisseur du verre, du type d'atmosphère, et enfin légèrement de la méthode de préparation des échantillons. Le type d'électrode et la pression appliquée ont aussi leur importance. De manière générale, le courant maximal est plus fort à haute température et à haute tension. Il est également plus fort dans

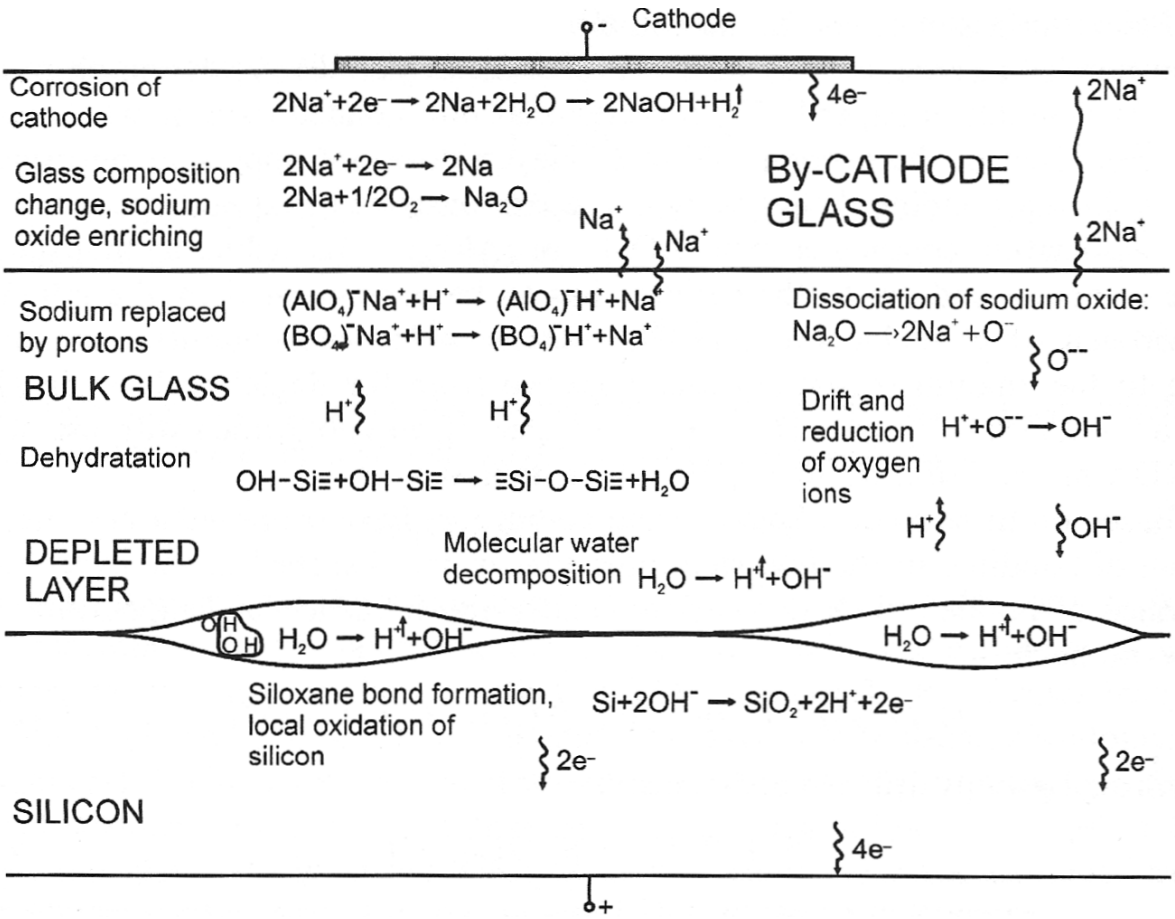


FIGURE A.3 – Mécanisme de la soudure anodique.

l'air que dans le vide ou sous atmosphère d'argon.

Point pratique : à la vue des remarques précédentes, il semblerait intéressant de faire la soudure anodique dans l'air.

A.5.5 Soudure verre silicium dans l'air

Des tests destructifs ont montré que pour les verres de type Borofloat 33 et Corning 7740, un process à 250˚C et 500 V permettait d'obtenir une résistance à 20 MPa. Pour le SD2, une température de 300˚C est nécessaire.

Pour déclencher le phénomène de soudure anodique, une tension minimale est à appliquer et dépend de la température. A 370˚C, (température standard du LAAS), la tension minimale à appliquer est de 300 V, pour le borofloat33 (1 mm), 400 V pour le corning7740 (1 mm), 600 V pour le borofloat33 (2 mm).

Points pratiques : il semblerait que la tension d'activation de la soudure anodique dépende de l'épaisseur du verre. Pour le borofloat avec 170 µmd'épaisseur, elle pourrait être inférieure à 300 V et permettrait de diminuer fortement le risque d'affaissement des canaux (diminution de la pression électrostatique).

A.5.6 Soudure verre silicium sous vide

Sous vide (<0.1 Pa), le procédé est plus long, et la tension minimale à appliquer pour démarrer le procédé est plus grande (jusqu'à deux fois plus grande). Également, il a été montré expérimentalement que la pression dans des cavités entre deux wafers mis en contact reste grande (10 kPa avec un vide de 0,1 Pa). Un inconvénient des machines sous vide comme celle du LAAS est qu'il est impossible de voir la vague de propagation de collage. La seule indication du courant ne peut pas suffire car il se peut que cette vague

soit arrêtée par un obstacle, puis au bout d'un moment reparte.

A.5.7 Dureté et découpe

Comme une zone très dure apparaît au niveau de la soudure, il est possible de cliver des wafers de verre et silicium collés ensemble. Le clivage pourrait permettre d'éviter l'étape de découpe à la scie diamantée qui peut être une source de pollution (poussière de silicium et eau de refroidissement)

A.5.8 Collage à travers une couche de $Si0_2$

La présence d'une couche diélectrique à la surface du silicium modifie considérablement la dynamique de la soudure. Il a été démontré que le collage d'un wafer avec une couche d'oxyde était possible sans aucune modification pour des épaisseurs d'oxyde jusqu'à 400 nm. Pour une épaisseur de 1000 nm, le collage a été démontré expérimentalement avec le protocole : nettoyage et activation, stockage dans l'eau DI pendant 30 min, mis en contact dans un bain d'eau dé-ionisée, maintien d'une température de 405°C et de la tension pendant 1 heure.

B Plans du support des puces nanofluidiques

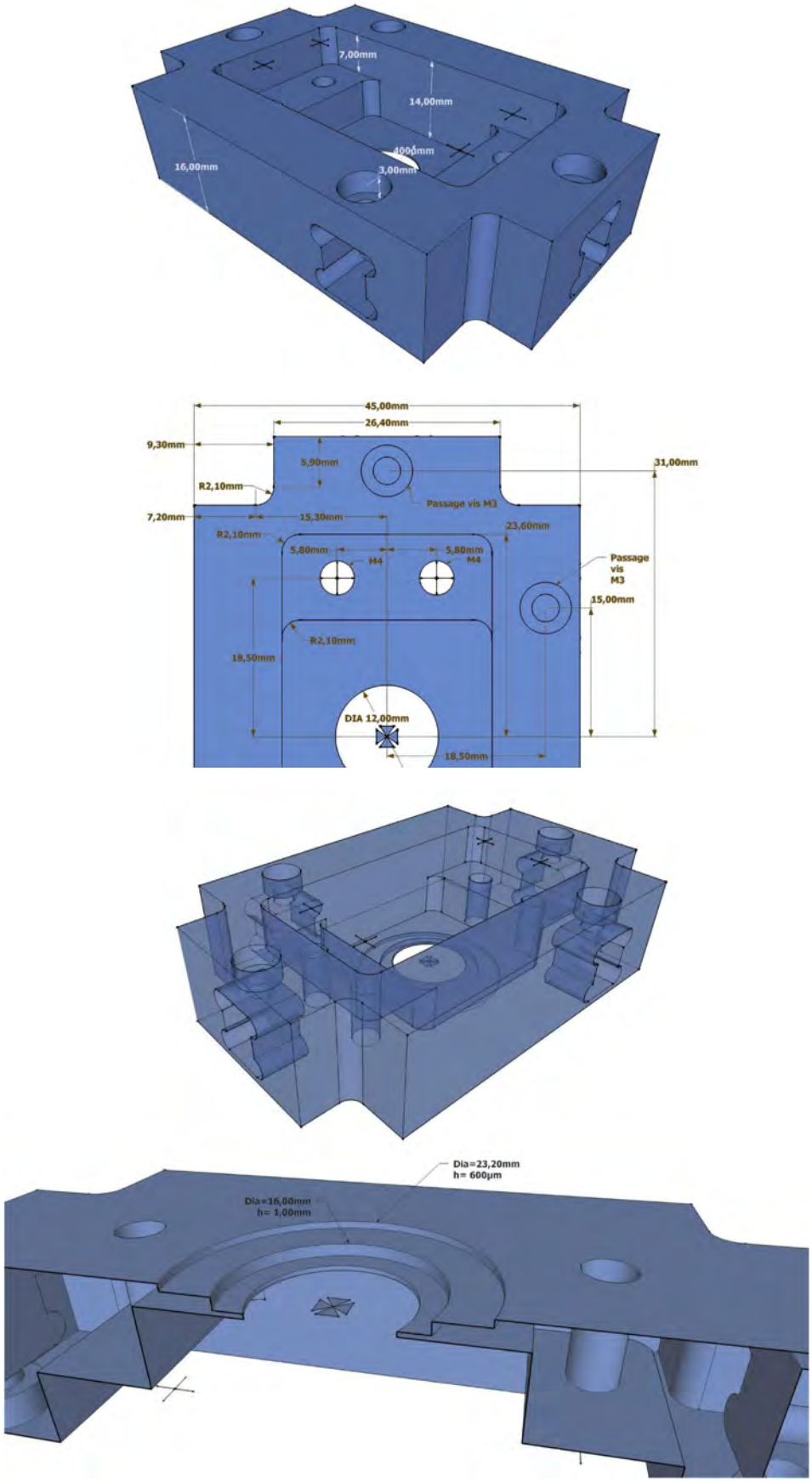


FIGURE B.1 – Base du support des dispositifs nanofluidiques (sur le plan 2D, l'unité est le µm et non le mm)

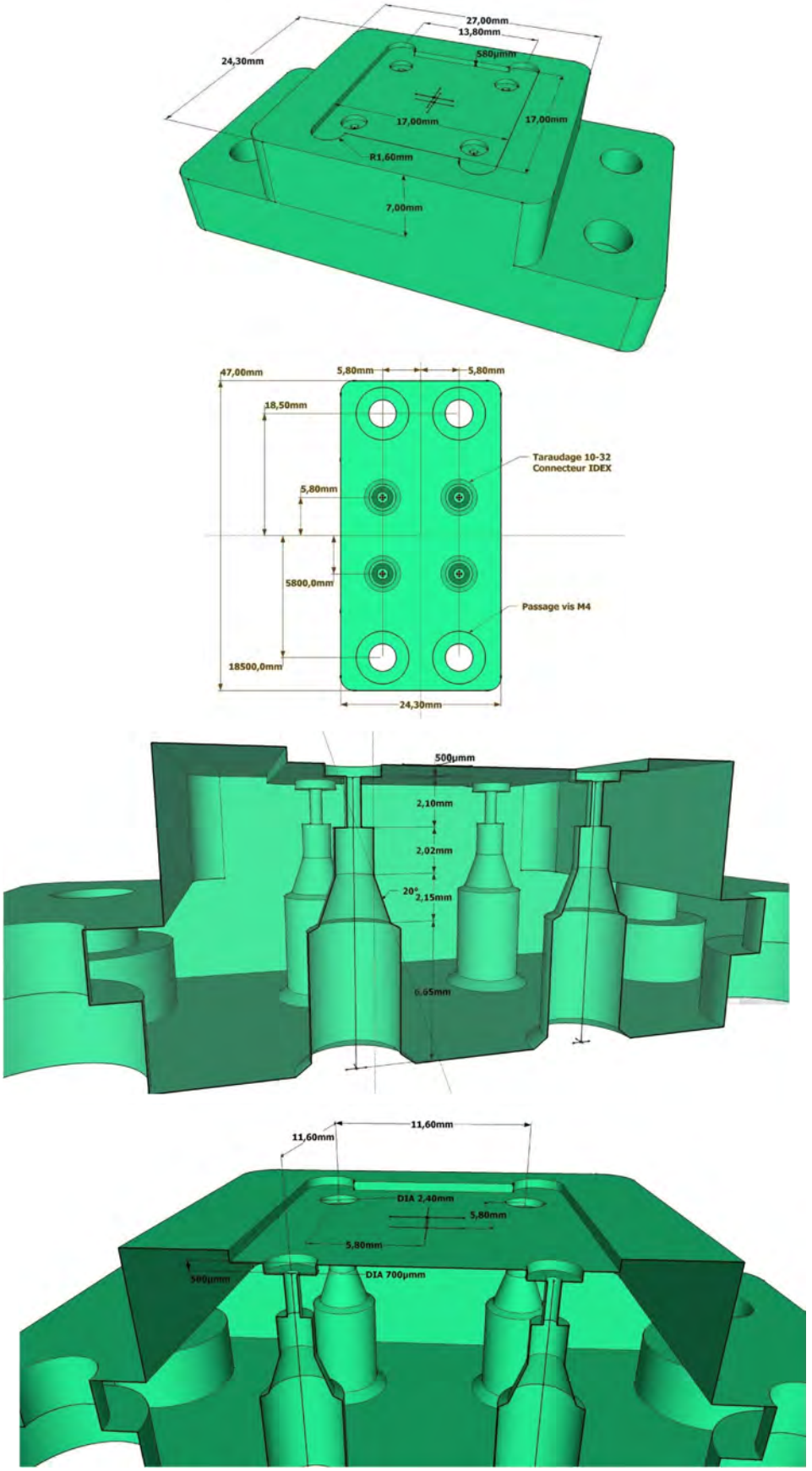


FIGURE B.2 – Capot du support des dispositifs nanofluidiques (sur le plan 2D, l'unité est le µm et non le mm).

C Démonstration des lois d'écoulements liquide-gaz

L'objectif de cette annexe et de démontrer certaines lois qui ont été introduites dans le chapitre 3. Une première partie est consacrée aux écoulements de Stokes, avec le calcul du champ de vitesse dans une fente infiniment large et la définition de la résistance hydraulique, analogue à la résistance électrique. La seconde partie propose une démonstration de la loi de Washburn dans le cas vertical et horizontal. La troisième partie propose une démonstration de la loi d'évaporation d'un tube capillaire.

C.1 Écoulements de Stokes

C.1.1 Profil de vitesse

Dans le cas général de l'écoulement d'un fluide Newtonien incompressible, les équations de Navier-Stokes, conservation de la masse et de la quantité de mouvement, se mettent sous la forme :

$$\nabla.\mathbf{v} = 0 \tag{C.1}$$

$$\rho\left[\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t}+\mathbf{v}.\nabla\mathbf{v}\right] = -\nabla P+\mu_l\Delta\mathbf{v} \tag{C.2}$$

où $\mathbf{v}=u(x,y,z)\mathbf{x}+v(x,y,z)\mathbf{y}+w(x,y,z)\mathbf{z}$ est le vecteur vitesse du liquide. À petite échelle, le terme inertiel, $\mathbf{v}.\nabla\mathbf{v}$ peut souvent être négligé. En effet, si nous définissons une échelle de longueur caractéristique du système, L, et une échelle de vitesse caractéristique du système, U. Les termes stationnaires évoluent comme :

$$\mathbf{v}.\nabla\mathbf{v} \sim \frac{U^2}{L} \tag{C.3}$$

$$\mu_l\Delta\mathbf{v} \sim \frac{U}{L^2} \tag{C.4}$$

$$\nabla P \sim \frac{P}{L} \tag{C.5}$$

Si L est tout petit, le terme inertiel (equation C.3) devient petit devant le terme visqueux (équation C.4). La comparaison de l'ordre de grandeur des effets visqueux et inertiels se fait habituellement en définissant le nombre de Reynolds :

$$Re=\frac{\rho_l UL}{\mu_l} \tag{C.6}$$

Lorsque le nombre de Reynolds est faible, les équations de Navier-Stokes se simplifient en équation de Stokes :

$$\nabla.\mathbf{v} = 0 \tag{C.7}$$

$$\nabla P = \mu_l\Delta\mathbf{v} \tag{C.8}$$

Dans le cas d'un écoulement liquide-gaz, $P \sim P_{cap} \sim \gamma / L$, le terme de pression évolue donc comme le terme visqueux en L^{-2}.

De plus, en considérant l'écoulement permanent et établi dans un canal à faible rapport d'aspect comme celui présenté figure 3.2, c'est à dire $d \ll w$, la vitesse s'exprime comme :

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}(y, z). \tag{C.9}$$

En ajoutant l'hypothèse qu'il n'y a pas de modification de section et que l'écoulement est laminaire, l'écoulement ne peut être que dans la direction de x :

$$\mathbf{v} = u(y, z)\mathbf{x}. \tag{C.10}$$

Au final, la conservation de la masse est triviale (0=0), alors que la conservation de la quantité de mouvement devient :

$$\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial P}{\partial z} = 0 \tag{C.11}$$

$$\frac{\partial P}{\partial x} = \mu_l \left(\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) = K \tag{C.12}$$

La seconde équation est nécessairement égale à une constante car le membre de gauche ne dépend que de x et celui de droite de y et z. En considérant que la pression varie de $\Delta P = P_a - P_b$ entre les points a et b séparés d'une distance L, l'intégration donne :

$$P = -\frac{\Delta P}{L} x + P_a + \frac{\Delta P}{L} x_a \tag{C.13}$$

Ainsi, le champ de vitesse est régi par l'équation :

$$\frac{\partial P}{\partial x} = -\frac{\Delta P}{L} = \mu_l \left(\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) \tag{C.14}$$

La condition $w \gg d$, permet de négliger le terme en ∂y^2 devant celui en ∂z^2. Nous pouvons alors intégrer l'expression suivante avec la condition de non glissement en $\pm d/2$:

$$-\frac{\Delta P}{L} = \mu \left(\frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) \tag{C.15}$$

$$\Rightarrow u = \frac{1}{8} \frac{\Delta P}{L \mu} \left(d^2 - 4z^2 \right) \tag{C.16}$$

Le profil parabolique de vitesse obtenu est caractéristique d'un profil de type Poisseuille. Enfin, en intégrant cette dernière expression sur la hauteur du canal, nous obtenons la vitesse moyenne de l'écoulement :

$$u_{moy} = \frac{\Delta P}{12 \mu L} d^2 \tag{C.17}$$

L'hypothèse $w \gg d$ permet de négliger les effets de bords. La solution analytique prenant en compte ces effets est proposée dans [Bruus, 2008]. Dans cet ouvrage, Bruus a montré que la prise en compte des bords introduisait un terme correctif dont l'influence était non négligeable seulement sur une distance transversale de l'ordre de la profondeur du canal.

C.1.2 Notion de résistance hydraulique

La forme de l'équation de Stokes (équation C.8) et celle de la vitesse moyenne C.17 permettent de définir une résistance hydraulique, R_h, en référence à la résistance électrique. En effet, il est possible d'écrire :

$$\Delta P = R_h Q \tag{C.18}$$

où $Q = u_{moy} d w$. Ainsi les différents termes s'expriment :

$$R_h = \frac{12\mu_l L}{d^3 w} \ , \ Q = \frac{d^3 w}{12\mu_l L}\Delta P \ \text{ et } \ u = \frac{d^2}{12\mu_l L}\Delta P \tag{C.19}$$

C.2 Démonstration de la loi d'imbibition capillaire spontanée (loi de Washburn)

À présent, nous pouvons utiliser les résultats de la section précédente pour démontrer la loi d'invasion capillaire, ou imbibition. Cette démonstration se base sur l'article [Washburn, 1921]. Dans ce papier, les différentes hypothèses sont :

- effets inertiels négligés,
- écoulement de type Poiseuille,
- absence de résistance liée à l'écoulement du gaz,
- absence de glissement à la paroi ;

La démonstration de Washburn est ensuite adaptée en ajoutant les hypothèses suivantes :

- canal de section rectangulaire à fort rapport d'aspect,
- canal droit,
- $\Sigma P = P_{cap} + P_{hyd}$ où $P_{cap} = \frac{2\gamma\cos\theta}{d}$ et $P_{hyd} = -\rho_l g h$ (dans son article, Washburn raisonne en terme de pression mais il semble plus facile de faire un bilan de forces).

En intégrant ces hypothèses à l'équation C.19, l'expression de la position du ménisque en fonction du temps est :

$$v = \frac{dh}{dt} = \frac{d^2}{12\mu_l h}\left(\frac{2\gamma\cos\theta}{d} - \rho_l g h\right) = \frac{\gamma\cos\theta d}{6\mu h} - \frac{\rho_l g d^2}{12\mu_l} \tag{C.20}$$

Pour simplifier la résolution, nous pouvons noter $A = \frac{\gamma\cos\theta d}{6\mu}$ et $B = -\frac{\rho g d^2}{12\mu}$. L'équation précédente se ré-écrit alors :

$$\frac{dh}{dt} = \frac{A}{h} + B \tag{C.21}$$

La résolution se fait en séparant les variables temporelles et spatiales :

$$dt = \frac{h}{A + Bh} dh \tag{C.22}$$

La décomposition en élément simple de la fraction rationnelle précédente (par division euclidienne des deux polynômes), puis son intégration donne :

$$dt = \frac{1}{B}\left[1 - \frac{1}{1 + \frac{B}{A}h}\right] dh \tag{C.23}$$

$$t = \frac{1}{B}\left[h - \frac{A}{B} ln\left(1 + \frac{B}{A}h\right)\right] + K \tag{C.24}$$

La prise en compte de la condition initiale $h(t=0)=0$ permet de déterminer que $K=0$. Le remplacement de A et B par leur expression, donne :

$$v = \frac{dh}{dt} = \frac{d^2}{12\mu_l h}\left(\frac{2\gamma\cos\theta}{d}+\rho_l g h\right) = \frac{\gamma\cos\theta d}{6\mu_l h} - \frac{\rho_l g d^2}{12\mu_l} \tag{C.25}$$

$$t = -\frac{12\mu_l}{\rho_l g d^2}\left[h+\frac{2\gamma\cos\theta}{\rho_l g d} ln\left(1-\frac{\rho_l g d}{2\gamma\cos\theta}h\right)\right] \tag{C.26}$$

Dans le cas du canal horizontal, l'expression C.20 se résume à :

$$v = \frac{dh}{dt} = \frac{\gamma\cos\theta d}{6\mu_l h} \tag{C.27}$$

soit,

$$h^2 = \frac{\gamma\cos\theta d}{3\mu_l} t \tag{C.28}$$

C.3 Imbibition avec prise en compte des effets inertiels et des effets de pressurisation du gaz

La solution de Washburn à l'inconvénient de donner une vitesse qui diverge à l'instant initial. Cette constatation est dû au fait que les effets inertiels sont négligés dans cette solution. Il peut alors être intéressant d'utiliser la solution qui prend en compte les effets inertiels pour obtenir une vitesse finie. Nous écrivons ici les équation avec également une pression de gaz non nulle, comme cela a été fait dans l'article [Chauvet *et al.*, 2012] et évoqué dans le paragraphe 3.2.1 du chapitre 3.

Les différentes forces mises en jeux sont les forces capillaires F_c, la force liée à la pression du gaz F_p, et les forces de viscosité F_v. Les forces visqueuses s'expriment par :

$$F_v = S\mu_l\left(\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}z}\right)_{z=\pm d/2} \tag{C.29}$$

L'expression de u s'obtient avec les équations C.16 et C.17. S correspond à la surface du canal en contact avec le liquide, soit $S=2wh$ (le facteur 2 permet de prendre en compte les deux côtés du canal). Ainsi, nous trouvons :

$$F_v = 12\mu_l\frac{w}{d}h\dot{h} \tag{C.30}$$

où $\dot{h}=\frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}t}$. Ainsi, le principe fondamental de la dynamique s'écrit :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(M_l u_l) = F_c - F_p - F_v \tag{C.31}$$

Cela revient à :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\rho_l d w h\dot{h}\right) = dw\left(\frac{2\gamma\cos\theta}{d}-p_g\right) - 12\mu_l\frac{w}{d}h\dot{h} \tag{C.32}$$

Après réarrangement :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(h\dot{h}\right) = \frac{2\gamma\cos\theta}{\rho_l d}\left(1-\frac{d}{2\gamma\cos\theta}p_g\right) - \frac{12\mu_l}{\rho_l d^2}h\dot{h} \tag{C.33}$$

Pour l'adimensionnalisation, posons $h^* = h/h_0$ et $t^* = t/t_0$. L'équation C.33 devient alors :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(h^*\dot{h}^*\right) = \frac{2\gamma\cos\theta}{\rho_l d}\left(1 - \frac{d}{2\gamma\cos\theta}p_g\right)\frac{t_0^2}{h_0^2} - \frac{12\mu_l}{\rho_l d^2}t_0 h^*\dot{h}^* \tag{C.34}$$

Alors, en définissant $t_0 = \frac{\rho_l d^2}{12\mu_l}$ et $h_0 = \frac{\sqrt{\rho_l\gamma d^3}}{6\mu_l}$, en supprimant les * et en tenant compte de la définition de t_0 et h_0 :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(h\dot{h}\right) = \frac{\cos\theta}{2}\left(1 - \frac{d}{2\gamma\cos\theta}p_g(t)\right) - h\dot{h} \tag{C.35}$$

Pour résoudre cette équation, nous posons :

$$f = 2h\dot{h} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(h^2\right) \tag{C.36}$$

L'équation C.35 :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(f\right) = \cos\theta\left(1 - \frac{d}{2\gamma\cos\theta}p_g(t)\right) - f \tag{C.37}$$

Dans le cas où $p_g(t)$ dépend du temps, il faut résoudre numériquement. Sinon, si $p_g = 0$, nous résolvons :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(f\right) = \cos\theta - f \tag{C.38}$$

La solution de cette équation différentielle est :

$$f = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(h^2\right) = K_1\exp\left(-t\right) + \cos\theta \tag{C.39}$$

D'où :

$$h^2 = K_2\exp\left(-t\right) + \cos\theta\, t + K_3 \tag{C.40}$$

En prenant $h\left(t=0\right) = 0$, et $\dot{h}(t=0)$ fini, $K_2 = -K_3 = \cos\theta$, l'équation C.40 devient :

$$h^2 = \cos\theta\left(\exp\left(-t\right) + t - 1\right) \tag{C.41}$$

Sous forme dimensionnelle, cette équation donne :

$$h^2 = h_0^2\cos\theta\left(\exp\left(-\frac{t}{t_0}\right) + \frac{t}{t_0} - 1\right) \tag{C.42}$$

Cette dernière équation correspond à l'équation que nous avons pris en compte pour l'étude de la dissolution du gaz dans le liquide lors de l'imbibition (paragraphe 3.2.1 du chapitre 3).

C.4 Imbibition avec compression d'une poche de gaz

L'objectif est de modéliser le remplissage spontané par capillarité d'un un canal en impasse (fermé à l'une des extrémité). Cette situation est celle étudiée dans le paragraphe 3.2.3 du chapitre 3. Un liquide envahit un canal grâce aux forces capillaires en comprimant la gaz qui occupait initialement le canal. Nous cherchons à connaitre la vitesse de l'interface pendant la phase de compressibilité, jusqu'à atteindre une position d'équilibre pour laquelle la pression dans le gaz est égale à la pression capillaire.

C.4.1 Hypothèses

Pour cette étude, nous faisons les hypothèses suivantes :

– le gaz ne se dissous pas dans le liquide lors de l'imbibition ;
– la pression dans le gaz évolue selon la loi des gaz parfaits ;
– l'évolution de pression se fait de manière isotherme.

Cette étude a été conduite dans l'article [Phan *et al.*, 2010]. L'hypothèse de non dissolution du gaz revient à dire que le temps de remplissage du canal jusqu'à la position d'équilibre est plus court que celui de dissolution la dissolution du gaz.

C.4.2 Bilan des forces

Les différentes forces s'exerçant sur le domaine liquide sont les forces capillaires motrices, F_c, les forces de viscosité, F_v, et les forces de pression du gaz devant le ménisque, F_p. En négligeant les termes inertiels qui ne sont importants qu'aux temps très courts (voir section C.3), le bilan des forces s'écrit :

$$F_c - F_v - F_p = 0 \tag{C.43}$$

$$2b\gamma\cos\theta - 12\mu_l\frac{w}{d}h\dot{h} - wd((p_g + p_0) - p_0) = 0 \tag{C.44}$$

où d représente la profondeur du canal, w sa largeur, h la position du ménisque et p_g la pression relative du gaz devant le ménisque.

En désignant par L la longueur du canal, nous pouvons écrire l'évolution de p_g en ne prenant en compte que le rapport de volume :

$$p_0 L = (p_0 + p_g)(L - h) \tag{C.45}$$

$$\Rightarrow p_g = \frac{p_0 h}{L - h} \tag{C.46}$$

Ainsi,

$$F_p = wdp_0\frac{h}{L-h} \tag{C.47}$$

Le bilan des forces se ré-écrit sous la forme :

$$\frac{2\gamma\cos\theta}{d} - \frac{12\mu_l}{d^2}h\frac{dh}{dt} - p_0\frac{h}{L-h} = 0 \tag{C.48}$$

$$\Leftrightarrow \quad \frac{dh}{dt} = \frac{d\gamma\cos\theta}{6\mu_l h} - p_0\frac{d^2}{12\mu_l}\frac{1}{L-h} \tag{C.49}$$

C.4.3 Adimensionnalisation

Nous choisissons les paramètres de référence suivant :

– Longueur de référence : L, la longueur du tube.
– Temps de référence : $2t_{imb} = 2\frac{3\mu_l L^2}{d\gamma\cos\theta}$, deux fois le temps de remplissage d'un canal ouvert de longueur L ouvert.
– Pression de référence : $P_c = \frac{2\gamma\cos\theta}{d}$, la pression capillaire

Au final l'équation sans dimension suivante est obtenue :

$$\frac{dh^*}{dt^*} = \frac{1}{h^*} - \frac{\alpha}{1-h^*} \tag{C.50}$$

où $\alpha = \frac{dp_0}{2\gamma\cos\theta}$ (α représente le rapport entre la pression initiale et la pression capillaire). L'équation C.50 s'intègre en procédant à une décomposition en élément simple de la fraction rationnelle (les * ont été enlevés pour ne pas surcharger les écritures) :

$$dt = \frac{h-h^2}{1-h-\alpha h}dh \tag{C.51}$$

La décomposition en éléments simples est faite en réalisant la division euclidienne des deux polynômes. Nous trouvons :

$$dt = \left(\frac{1}{1+\alpha}h - \frac{\alpha}{(1+\alpha)^2} - \frac{\alpha}{(1+\alpha)^2}\frac{1}{(1+\alpha)h-1}\right)dh \tag{C.52}$$

L'intégration de l'expression précédente donne :

$$t(h) = \frac{h^2}{2(1+\alpha)} - \frac{\alpha h}{(1+\alpha)^2} - \frac{\alpha}{(1+\alpha)^3}\ln(1-(1+\alpha)h) \tag{C.53}$$

Nous pouvons alors tracer la cinétique d'imbibition d'un canal en impasse et la comparer au cas d'un canal ouvert. Le résultat est présenté sur la figure 3.19 dans le paragraphe 3.2.3 du chapitre 3.

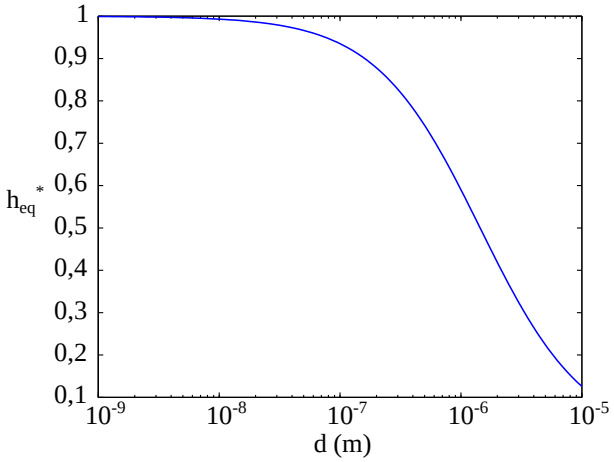


FIGURE C.1 – Position d'équilibre mécanique du ménisque lors de l'imbibition d'un canal en impasse.

La position d'équilibre est atteinte lorsque t tend vers l'infini. Elle est déterminée de la manière suivante :

$$\lim_{t\to\infty} e^{-t} = \lim_{t\to\infty} e^{-\left(\frac{h^2}{2(1+\alpha)} - \frac{\alpha}{(1+\alpha)^2}h - \frac{\alpha}{(1+\alpha)^3}\ln(1-(1+\alpha)h)\right)} \tag{C.54}$$

$$0 = \lim_{t\to\infty} e^{-\frac{h^2}{2(1+\alpha)}} e^{-\frac{\alpha h}{(1+\alpha)^2}} (1-(1+\alpha)h)^{-\frac{\alpha}{(1+\alpha)^3}} \tag{C.55}$$

Lorsque $t \to +\infty$, h tend vers une valeur finie. Cela veut dire que :

$$1-(1+\alpha)h = 0 \tag{C.56}$$

Ainsi, la position d'équilibre du ménisque, noté h_{eq}, au cours de l'imbibition dans un canal en impasse est :

$$h_{eq} = \frac{1}{1+\alpha} \tag{C.57}$$

Cette équation traduit le fait que plus α est petit (donc la pression capillaire élevée), et plus la position d'équilibre et proche de l'extrémité fermée de l'impasse.
La dépendance de la position d'équilibre en fonction de la profondeur du canal est montrée sur la figure C.1. Sur cette figure, nous pouvons voir que le comportement est radicalement différent dans les canaux de profondeur micrométrique par rapport à ceux dont la profondeur est inférieure à 100 nm. En effet, dans le premier cas, le liquide envahit moins de la moitié du canal avant de se retrouver bloqué par la pression du gaz. Dans le second cas, il envahit plus de 90% du canal avant de s'arrêter

C.5 Démonstration de la vitesse de recul d'une interface par évaporation (loi de Stefan)

L'étude du phénomène d'évaporation dans un tube circulaire remonte aux travaux historiques de Stefan [Stefan, 1889]. La configuration étudiée est celle d'un tube, fermé à une extrémité, et occupé en partie par un liquide volatil pur. Il s'agit toujours de la configuration de la figure C.2 (exceptionnellement, l'axe x est orienté vers le bas.

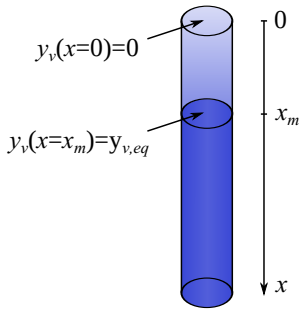


FIGURE C.2 – Configuration du problème d'évaporation de Stefan.

Cet ensemble est placé dans une atmosphère sèche et au repos. Ainsi, l'évaporation est induite par la différence de pression partielle de vapeur entre la phase gaz, au dessus de l'interface, et l'atmosphère lointaine. Le phénomène étudié peut être vu comme un phénomène de vaporisation "diffusionnelle", avec la vaporisation du liquide à l'interface, et un transport par diffusion de la vapeur dans la phase gazeuse. Dans cette disposition, le transport de matière est le phénomène limitant. L'évaporation est alors lente, ce qui permet de faire l'hypothèse d'équilibre thermodynamique local à l'interface. C'est-à-dire que la pression de vapeur à l'interface peut être considérée comme la pression partielle de vapeur à l'équilibre. De plus, la cinétique lente nous permet de supposer le système isotherme. Dans ces conditions, nous pouvons prévoir la vitesse de recul de l'interface en utilisant la loi proposée par Stefan. Nous exposons ici une solution inspirée de celle présentée par Bird dans [Bird *et al.*, 1960].
Afin de résoudre le problème, nous avons besoin de définir les valeurs suivantes :
– la vitesse totale du mélange : $\mathbf{v} = \frac{c_a \mathbf{v_a} + c_v \mathbf{v_v}}{c_a + c_v}$;
– la vitesse d'une espèce par rapport à la vitesse du mélange : $\mathbf{u_i} = \mathbf{v_i} - \mathbf{v}$;
– la densité de flux massique par rapport à un repère fixe : $\mathbf{N_i} = c_i \mathbf{v_i}$;
– la densité de flux massique par rapport à la vitesse totale : $\mathbf{n_i} = c_i(\mathbf{v_i} - \mathbf{v})$;
où $\mathbf{v_i}$ est la vitesse de l'espéce i (m/s) (vapeur ou air), c_i la concentration molaire de l'espèce i (mol/m^3).
Dans la phase gaz, la densité de flux molaire d'une espèce "i" s'exprime comme la somme des densités de flux diffusif et convectif, soit :

$$\mathbf{N_i} = c_i(\mathbf{v_i} - \mathbf{v}) + c_i \mathbf{v} \tag{C.58}$$

En supposant l'évaporation suffisamment lente pour pouvoir considérer le système quasi-stationnaire

(hypothèse vérifiée à la fin de cette section), la densité de flux diffusif s'exprime à l'aide de la loi de Fick : $\mathbf{j_i} = -c_m D_v \nabla y_i$, où y_i représente la fraction molaire de l'espèce i, D_v le coefficient de diffusion moléculaire (m^2/s) et $c_m = c_v + c_a$, la concentration molaire totale du mélange. Avec ces notations, la densité de flux molaire de la vapeur suivant la direction x devient :

$$N_v = y_v(N_v + N_a) - c_m D_v \frac{dy_v}{dx} \tag{C.59}$$

De plus, en considérant le gaz quasi-stagnant dans le tube, soit : $N_a \ll N_v$, et en posant les conditions aux limites, $y_v = 0$ en x=0 et $y_v = y_{v,eq}$ en x=$x_m(t)$, où $x_m(t)$ correspond à l'abscisse du ménisque (l'origine des x est prise au sommet du tube, et l'axe vertical orienté vers le bas, soit $x_m(t) = L - h(t)$ sur la figure 3.2), nous obtenons la forme simplifiée :

$$N_v = -\frac{c_m D_v}{1 - y_v} \frac{dy_v}{dx} \tag{C.60}$$

Dans l'équation précédente, seule la fraction molaire du mélange dépend de x. Effectivement, l'hypothèse de quasi-stationnarité implique que la densité du flux de vapeur est constante suivant x. La fraction molaire, y_v, ne dépend elle que de la pression atmosphérique, P_a, et de la température ambiante, T_a. Suivant la loi des gaz parfaits : $P_a V = nRT_a \Leftrightarrow c_a = \frac{P_a}{RT_a}$. Enfin, en phase gazeuse, le coefficient de diffusion est considéré comme indépendant de la composition locale du mélange. Il est donc facile d'intégrer de $y(0) = 0$ à $y(x_m) = y_{v,eq}$. Nous pouvons remarquer que la condition aux limites à la sortie du tube est idéalisée. En toute rigueur, une résistance diffusive aurait pu être prise en compte au sommet. Nous obtenons alors :

$$N_v = -\frac{c_m D_v}{x_m} ln\left(\frac{1}{1 - y_{v,eq}}\right) \tag{C.61}$$

Enfin, le taux d'évaporation, E (en kg/s), peut être écrit de deux manières suivant qu'il est écrit côté gaz ou côté liquide :

- $E = \mathbf{M_v} S_{tube} J_v$, où $\mathbf{M_v}$ est la masse molaire de la vapeur (kg/mol) ;
- $E = \rho_l S_{tube} \frac{dx_m}{dt}$ où ρ_l correspond à la masse volumique du liquide.

En combinant ces deux équations et en remplaçant N_v par son expression, puis en intégrant par rapport au temps entre un temps initial t_0, et un temps t, nous obtenons :

$$\begin{aligned} -\rho_l S_{tube} \frac{dx_m}{dt} &= -\mathbf{M_v} S_{tube} \frac{P_a}{RT_a} \frac{D_v}{x_m} ln\left(\frac{1}{1 - y_{v,eq}}\right) \\ \Rightarrow x_m(t) &= \sqrt{\frac{2\mathbf{M_v} P_a D_v}{\rho_l RT_a} ln\left(\frac{1}{1 - y_{v,eq}}\right)(t - t_0) + x_{m,0}^2} \end{aligned} \tag{C.62}$$

La solution ainsi trouvée est la solution de Stefan. Dans le cas d'une atmosphère à pression de vapeur $y_{v,atm}$, cette loi devient :

$$x_m(t) = \sqrt{\frac{2\mathbf{M_v} P_a D_v}{\rho_l RT_a} ln\left(\frac{1}{1 - y_{v,eq}}\right)(t - t_0) + x_{m,0}^2} \tag{C.63}$$

Nous pouvons alors revenir sur l'hypothèse de quasi-stationnarité. Pour ce faire, il est intéressant de comparer le temps caractéristique d'évaporation, t_E par rapport à celui de diffusion, t_D . Pour cela, il est possible de définir :

- $t_E \sim \dfrac{x_m^2 \rho_l RT_a}{2\mathbf{M_v} P_a D_v ln\left(\dfrac{1 - y_{v,atm}}{1 - y_{v,eq}}\right)}$, d'après C.62 ;

- $t_D \sim \frac{z_m^2}{D_v}$.

Dans les conditions normales d'expérimentation (P=101325 Pa et T=293K), on trouve un rapport $t_E/t_D \sim 2.10^4$. Une fluctuation du flux d'évaporation ne modifie donc quasiment pas le problème qui est essentiellement diffusif. Néanmoins, il est tout de même intéressant de noter que puisqu'il y a un gradient de fraction molaire de vapeur le long du tube, il y en a également un d'air. Cet air ne peut pénétrer dans le liquide, ce qui veut dire qu'un mouvement convectif existe bien dans le tube, et l'hypothèse de gaz stagnant pourrait être mise en cause. Néanmoins, Chauvet [Chauvet *et al.*, 2009] explique que les différentes études sur le sujet ont montré que cette solution était bonne dans le cas des gaz dilués. Aussi, il est indiqué que l'écart entre la solution de Stefan et les différentes études de la littérature augmente lorsque la longueur de la colonne gazeuse diminue et/ou lorsque la fraction molaire de vapeur à l'équilibre augmente.

D Protocole de fabrication des dispositifs microfluidiques déformables

Dans cette annexe, nous donnons les paramètres de photolithographie qui ont permis d'obtenir des structures en PDMS avec des rapports d'aspect de l'ordre de sept (rapport hauteur du mur par sa largeur). Les murs font 10 µm de large, 70 µm de haut, espacés entre eux de 10 µm.
Nous présentons ici les paramètres qui ont permis de fabriquer le moule pour mettre en forme le PDMS. Il se base sur la structuration d'une résine SU-8. La principale difficulté pour obtenir ces structures à fort rapport d'aspect, séparées par une faible distance, est d'insoler suffisamment la résine pour qu'elle soit réticulée jusqu'au substrat, tout en évitant de sur-insoler pour éviter un élargissement de la structure. Le protocole est le suivant :

- Préparation du wafer : la wafer est nettoyé avec un plasma O_2 de 800 W pendant 5 min. Il est ensuite déshydraté pendant 15 min en étuve à environ 150˚C.
- Enduction de la résine SU-8 3050 : environ 5 ml de résine est enduite par centrifugation pendant 40 s à une vitesse de 500 rpm et une accélération de 500 rpm/s, puis 30 s à 4400 rpm avec une accélération de 5000 rpm/s.
- Insolation : elle est faite pendant 21 s sur la machine MA 150 en mode CP (toutes les longueurs d'onde de la lampe UV) et avec un filtre passe bande à 365 nm. La puissance d'insolation est mesurée avant insolation. Elle est égale à 6,8 mW/m^2
- Recuit PEB (*Post Exposure Bake*) : le recuit se fait selon la rampe de température suivante, 65˚C pendant 1 min, puis augmentation de température à 10˚C/min jusqu'à 95˚C. Cette température est maintenue pendant 3 min. Le retour à la température ambiante se fait avec une vitesse de 4˚C/min.
- Développement : le développement se fait dans du SU-8 developper pendant 5 min plus 12 min (le produit a du mal à atteindre le fond des tranchées à fort rapport d'aspect. Un sur-développement de 12 min est nécessaire). Le développeur est rincé à l'isopropanol.
- Recuit (*Hard Bake*) : les structures sont ensuite consolidées en faisant un recuit suivant la même rampe de température que précédemment.
- Le wafer est rendu hydrophobe à l'aide d'un dépôt d'une couche moléculaire de FDTS par traitement SPD.

Nous présentons un test de résolution sur la figure D.1. Des murs de 70 µm de haut, 10 µm de large espacés de 10 µm. Les flancs des murs sont légèrement inclinés vers l'intérieur (la base est un peu plus fine que le sommet) ce qui traduit une légère sous insolation.

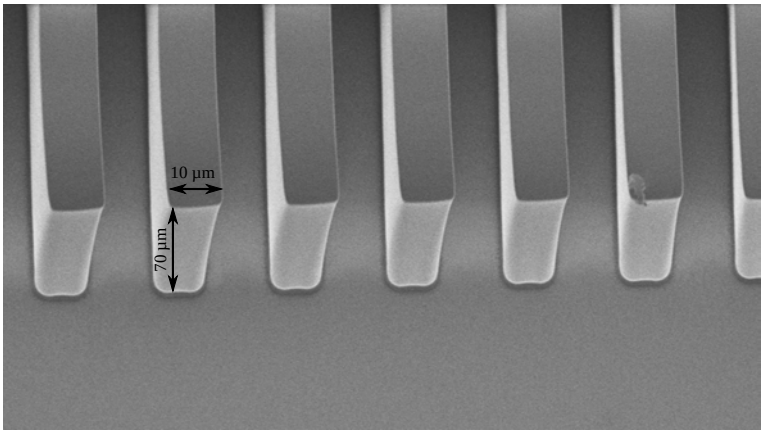


FIGURE D.1 – Image MEB d'un test de résolution composé de murs de 70 µm de haut et 10 µm de large, espacés de 10 µm. Ces structures sont issues du wafer qui a servi pour les tests d'expérience d'écoulements en dispositifs déformables. L'échelle verticale et horzontale n'est pas la même du à l'inclinaisons du wafer pendant l'acquisition MEB.

E Calcul du paramètre k_G issus des données de la littérature

Dans cette annexe, nous présentons les calculs de conversion que nous avons fait pour extraire les valeurs du paramètre globale de croissance de réaction. L'objectif est d'exprimer k_G (m/s) selon les conventions de cette étude, c'est-à-dire traduisant le lien entre le flux de précipitation massique et la différence de concentration à son interface :

$$\frac{1}{A}\frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}t} = k_G\left(c_i - c_{eq}\right) \tag{E.1}$$

Tout d'abord, nous donnons les relations utiles qui relient les différentes "concentration", puis nous présentons les valeurs de k_G issues de la littérature.

E.1 Relation entre concentration massique, concentration molaire, fraction massique et molalité

L'indice $_l$ désigne la solution saline, c'est à dire la mélange binaire composé de sel dissous (indice $_s$) et d'eau (indice $_w$). L'indice $_c r$ désigne le cristal

E.1.1 Définition des différentes expression de la concentration

- Concentration massique (kg/m^3)

$$c_i = \frac{\text{Masse de l'expèce i}}{\text{Volume de la solution}} = \frac{M_i}{V_i} \tag{E.2}$$

- Fraction massique (∅)

$$x_i = \frac{\text{Masse de l'espèce i}}{\text{Masse de la solution}} = \frac{M_i}{M_l} = \frac{c_i}{\rho_l} \tag{E.3}$$

- Molalité

$$m_i = \frac{\text{Nombre de moles del'espèce i}}{\text{Masse de solvant libre}} = \frac{n_i}{M_{solvant}} \tag{E.4}$$

  Dans notre cas, $M_{solvant}$ correspond à la masse de l'eau pure.
- Sursaturation

$$S = \frac{\text{Molalité}}{\text{Molalité d'équilibre}} = \frac{m}{m_{eq}} \tag{E.5}$$

E.1.2 Relation entre les différentes "concentrations"

- Nous utilisons la relation donnée dans [Camassel *et al.*, 2005] qui relie la masse volumique de sel avec la fraction massique de sel :

$$\rho_l = \frac{\rho_w}{1-0,7x_s} = \frac{\rho_w}{1-0,7\frac{c_s}{\rho_l}} = \rho_w + 0,7c_s \tag{E.6}$$

  où ρ_w est la masse volumique de l'eau pure.
- La relation entre la masse volumique est les concentrations massiques des espèces est :

$$\rho_l = c_s + c_w \tag{E.7}$$

- Relation entre molalité et concentration massique de sel :

$$m_s = \frac{n_s}{M_w} = \frac{c_s}{\mathbf{M_s}c_w} = \frac{c_s}{\mathbf{M_s}\left(\rho_l - c_s\right)} = \frac{c_s}{\mathbf{M_s}\left(\rho_w - 0,3c_s\right)} \tag{E.8}$$

  où $\mathbf{M_s}$ (kg/mol) est la masse molaire du sel. Au contraire :

$$c_s = \frac{m_s\mathbf{M_s}\rho_w}{1+0,3m_s\mathbf{M_s}} \tag{E.9}$$

E.2 Valeurs de k_G issues de la littérature

À l'aide de ces différentes relations, nous avons calculé la valeur moyenne du paramètre k_G issue de la littérature. Les valeurs moyennes sont présentées dans le tableau 4.1.

E.2.1 Données issues de [Zhao *et al.*, 2012]

Données de l'article		Calculs		
$\overline{x_n} - \overline{x_{eq}}$	$d(2r)/dt$ (m/s)	c_n (kg/m^3)	J_G (kg/m^2/s)	k_G (m/s)
0,4	$4,20\times10^{-8}$	327,70	$4,55\times10^{-5}$	$1,40\times10^{-5}$
0,6	$5,60\times10^{-8}$	329,31	$6,06\times10^{-5}$	$1,24\times10^{-5}$
0,8	$7,00\times10^{-8}$	330,93	$7,58\times10^{-5}$	$1,16\times10^{-5}$
1,0	$8,50\times10^{-8}$	332,55	$9,20\times10^{-5}$	$1,13\times10^{-5}$
1,2	$1,00\times10^{-7}$	334,17	$10,8\times10^{-5}$	$1,11\times10^{-5}$
1,4	$1,16\times10^{-7}$	335,79	$12,6\times10^{-5}$	$1,10\times10^{-5}$
1,6	$1,31\times10^{-7}$	337,41	$14,1\times10^{-5}$	$1,09\times10^{-5}$

TABLE E.1 – Valeurs de k_G issues de [Zhao *et al.*, 2012].

Le terme noté $\overline{x_n}$ dans cet article correspond à la masse de sel à l'instant initial pour 100 g d'eau pure. Nous pouvons utiliser la relation : $m_n = \overline{x_n}/100/\mathbf{M_s}$. En utilisant cette relation dans l'équation E.9, nous obtenons :

$$c_n = \frac{\overline{x_n}\rho_w}{100+0,3\overline{x_n}} \tag{E.10}$$

J_G est déterminé en utilisant l'équation 4.14, puis k_G avec l'équation 4.9.

E.2.2 Données issues de [Al-Jibbouri et Ulrich, 2002]

Données de l'article		Calculs
$c_n - c_{eq}$ (kg/m^3)	J_G (kg/m^2/s)	k_G (m/s)
0	0	/
0,202	$1,13 \times 10^{-6}$	$5,61 \times 10^{-6}$
0,410	$1,77 \times 10^{-6}$	$4,31 \times 10^{-6}$
0,627	$2,62 \times 10^{-6}$	$4,17 \times 10^{-6}$
0,840	$3,67 \times 10^{-6}$	$4,37 \times 10^{-6}$
1,049	$5,55 \times 10^{-6}$	$5,29 \times 10^{-6}$

TABLE E.2 – Valeurs de k_G issues de [Al-Jibbouri et Ulrich, 2002].

k_G est directement déterminé avec l'équation 4.9.

E.2.3 Données issues de [Naillon *et al.*, 2015]

Dans cet article, nous pouvons extraire une taille de cristal après cinq minutes de croissance. Nous trouvons 1,6 µm/s.

Données de l'article		Calculs		
$S(m/m_0)$	$d(2r)/dt$ (m/s)	c_n (kg/m^3)	J_G (kg/m^2/s)	k_G (m/s)
1,62	$1,60 \times 10^{-6}$	492	$1,73 \times 10^{-3}$	$1,03 \times 10^{-5}$

TABLE E.3 – Valeurs de k_G issues de [Naillon *et al.*, 2015].

E.2.4 Données issues de [Shahidzadeh et Desarnaud, 2012]

Données de l'article		Calculs		
m	$d(2r)/dt$ (m/s)	c_n (kg/m^3)	J_G (kg/m^2/s)	k_G (m/s)
11,90	$5,30 \times 10^{-6}$	575	$5,74 \times 10^{-3}$	$2,29 \times 10^{-5}$
12,20	$5,10 \times 10^{-6}$	587	$5,52 \times 10^{-3}$	$2,10 \times 10^{-5}$
11,36	$5,60 \times 10^{-6}$	554	$6,06 \times 10^{-3}$	$2,64 \times 10^{-5}$

TABLE E.4 – Valeurs de k_G issues de [Shahidzadeh et Desarnaud, 2012].

E.2.5 Données issues de [Grossier *et al.*, 2010]

Dans cette article, nous savons que qu'un cristal cubic fait 15 µmde côté après 2 s de croissance.

Données de l'article		Calculs		
M_n (mol/l)	$d(2r)/dt$ (m/s)	c_n (kg/m^3)	J_G (kg/m^2/s)	k_G (m/s)
6,7	$7,5 \times 10^{-6}$	392	$8,11 \times 10^{-3}$	$1,20 \times 10^{-4}$

TABLE E.5 – Valeurs de k_G issues de [Grossier *et al.*, 2010].

F Calcul de la relation entre la molalité et la pression de cristallisation

Nous avons indiqué dans le corps du manuscrit que la pression de cristallisation pouvait s'exprimer dans le cas du NaCl comme :

$$\Delta P = \frac{2RT}{V_m}\left(ln\frac{m}{m_0} + ln\frac{\gamma_\pm}{\gamma_{\pm,0}}\right) \tag{F.1}$$

Le coefficient d'activité moyen $gamma_\pm$ peut être calculé suivant la paramétrisation de Pitzer dans l'article [Steiger, 2005a].

Nous considérons la réaction de dissolution suivante :

$$Y_{\nu_Y}X_{\nu_X}.\nu_0 H_2O \leftrightarrow \nu_Y Y^{z_Y^+} + \nu_X X^{z_X^-} + \nu_0 H_2O \tag{F.2}$$

Dans le cas du NaCl, Y correspond à Na, X à Cl, $z_Y = 1$, $z_X = -1$, $\nu_Y = \nu_X = 1$ et $\nu_0 = 0$. Le coefficient moyen d'activité d'un cristal de sel unique est calculé par :

$$\ln\left(\gamma_\pm\right) = |z_Y z_X| f^\gamma + 2m\frac{\nu_Y\nu_X}{\nu}B^\gamma_{YX} + 2m^2\frac{(\nu_Y\nu_X)^{3/2}}{\nu}C^\gamma_{YX} \tag{F.3}$$

où $\nu = \nu_Y + \nu_X = 2$ et m est la molalité en sel dissous (mole de soluté / masse de solvant pure). En prenant en compte les paramètres du NaCl, l'équation F.3 se simplifie en :

$$\ln\left(\gamma_\pm\right) = f^\gamma + mB^\gamma_{YX} + \frac{m^2}{2}C^\gamma_{YX} \tag{F.4}$$

Les différents coefficients f^γ, B^γ_{YX} et C^γ_{YX} s'expriment de la manière suivante :

- Expression de f^γ :

$$f^\gamma = -A_\phi\left[\frac{I^{1/2}}{1+bI^{1/2}} + \frac{2}{b}\ln\left(1+bI^{1/2}\right)\right] \tag{F.5}$$

où :
- $I = \frac{1}{2}\sum_i m_i z_i^2 = \frac{1}{2}\left(m_{Na^+} + m_{Cl^-}\right) = m$
- $A_\phi = 0,39148\ \left(\left(\mathrm{kg/mol}\right)^{1/2}\right)$)
- $b = 1,2\ \left(\left(\left(\mathrm{kg/mol}\right)^{1/2}\right)\right)$

- Expression de B^γ_{YX}

$$B^\gamma_{YX} = 2\beta^{(0)}_{YX} + \frac{2\beta^{(1)}_{YX}}{\alpha_1^2 I}\left[1-\left(1+\alpha_1 I^{1/2} - \frac{1}{2}\alpha_1^2 I\right)\exp\left(-\alpha_1 I^{1/2}\right)\right] + \frac{2\beta^{(2)}_{YX}}{\alpha_2^2 I}\left[1-\left(1+\alpha_2 I^{1/2} - \frac{1}{2}\alpha_2^2 I\right)\exp\left(-\alpha_2 I^{1/2}\right)\right] \tag{F.6}$$

où :
- $\beta_{YX}^{(0)} = 0,2558$ kg/mol
- $\beta_{YX}^{(1)} = 0,5700$ kg/mol
- $\beta_{YX}^{(2)} = -0,4493$ kg/mol
- $\alpha_1 = 1,4$
- $\alpha_2 = 0,2$

• Expression de C_{YX}^{γ}

$$C_{YX}^{\gamma} = \frac{3}{2} C_{YX}^{\phi} \tag{F.7}$$

où :
- $C_{YX}^{\phi} = -0,009405$ kg^2/mol^2

Cette paramétrisation permet de tracer l'expression de la pression de cristallisation du NaCl avec $m_0 = 6,15$ mol/kg (kg d'eau pure), et $\frac{\nu RT}{V_l}$=183,5 MPa dans le cas du sel. L'évolution de la pression de cristallisation en fonction de la sursaturation est tracée sur la figure 4.2. Une approximation raisonnable dans la cas du NaCl est donnée par : $\Delta P = 3,404 \times 10^8 \ln(S)$

Bibliographie

[Abgrall et a M Gué, 2007] ABGRALL, P. et a M GUÉ (2007). Lab-on-chip technologies : making a microfluidic network and coupling it into a complete microsystem—a review. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 17:R15–R49.

[Abgrall *et al.*, 2013] ABGRALL, P., BANCAUD, A. et JOSEPH, P. (2013). Systèmes nanofluidiques. Technologies et applications. *Techniques de l'ingénieur*, NM-250:1–15.

[Al-Jibbouri et Ulrich, 2002] AL-JIBBOURI, S. et ULRICH, J. (2002). The growth and dissolution of sodium chloride in a fluidized bed crystallizer. *Journal of Crystal Growth*, 234(1):237–246.

[Azimi *et al.*, 2014] AZIMI, S., DANG, Z., ZHANG, C., SONG, J., BREESE, M. B. H., SOW, C. H., van KAN, J. A. et van der MAAREL, J. R. C. (2014). Buried centimeter-long micro- and nanochannel arrays in porous silicon and glass. *Lab on a Chip*, 14(12):2081–2089.

[Berthier *et al.*, 2015] BERTHIER, J., GOSSELIN, D. et BERTHIER, E. (2015). A generalization of the Lucas–Washburn–Rideal law to composite microchannels of arbitrary cross section. *Microfluidics and Nanofluidics*, 19(3):497–507.

[Berthoud, 1912] BERTHOUD, A. (1912). Théorie de la formation des faces d ' un cristal. *Journal de Chimie Physique*, 10:624–635.

[Bird *et al.*, 1960] BIRD, R., STEWART, W. et LIGHTFOOD, E. (1960). *Transport Phenomena*. John wiley édition.

[Bocquet et Charlaix, 2010] BOCQUET, L. et CHARLAIX, E. (2010). Nanofluidics, from bulk to interfaces. *Chemical Society Reviews*, 39(3):1073–1095.

[Bocquet et Tabeling, 2014] BOCQUET, L. et TABELING, P. (2014). Physics and technological aspects of nanofluidics. *Lab on a Chip*, 14(17):3143–3158.

[Bruus, 2008] BRUUS, H. (2008). *Theoretical Microfluidics*. Oxford University Press.

[Camassel *et al.*, 2005] CAMASSEL, B., SGHAIER, N., PRAT, M. et BEN NASRALLAH, S. (2005). Evaporation in a capillary tube of square cross-section : application to ion transport. *Chemical Engineering Science*, 60(3):815–826.

[Cambau *et al.*, 2011] CAMBAU, T., BICO, J. et REYSSAT, E. (2011). Capillary rise between flexible walls. *EPL (Europhysics Letters)*, 96(2):24001.

[Chapuis *et al.*, 2008] CHAPUIS, O., PRAT, M., QUINTARD, M., CHANE-KANE, E., GUILLOT, O. et MAYER, N. (2008). Two-phase flow and evaporation in model fibrous media. Application to the gas diffusion layer of PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 178(1):258–268.

[Chauvet *et al.*, 2009] CHAUVET, F., DURU, P., GEOFFROY, S. et PRAT, M. (2009). Three periods of drying of a single square capillary tube. *Physical Review Letters*, 103(12):124502.

[Chauvet *et al.*, 2012] CHAUVET, F., GEOFFROY, S., HAMOUMI, A., PRAT, M. et JOSEPH, P. (2012). Roles of gas in capillary filling of nanoslits. *Soft Matter*, 8(41):10738–10749.

[Chen, 2012] CHEN, C. (2012). *Evaporation au sein de systèmes microfluidiques : des structures capillaires à gradient d'ouverture aux spirales phyllotaxiques*. Thèse de doctorat.

[Colin et Baldas, 2004] COLIN, S. et BALDAS, L. (2004). Effets de raréfaction dans les micro-écoulements gazeux. *Comptes Rendus Physique*, 5(5):521–530.

[Correns et Steinborn, 1939] CORRENS, C. W. et STEINBORN, W. (1939). Experimente zur Messung und Erklärung der sogenannten Kristallisationskraft. *Zeitschrift fur kristallographie*, 11:117–133.

[Corti et Krieger, 2007] CORTI, T. et KRIEGER, U. K. (2007). Improved inverted bubble method for measuring small contact angles at crystal-solution-vapor interfaces. *Applied Optics*, 46(23):5835.

[Courson *et al.*, 2014] COURSON, R., CARGOU, S., CONEDERA, V., FOUET, M., BLATCHE, M. C., SERPENTINI, C. L. et GUE, a. M. (2014). Low-cost multilevel microchannel lab on chip : DF-1000 series dry film photoresist as a promising enabler. *RSC Adv.*, 4:54847–54853.

[Crank, 1975] CRANK, J. (1975). *The mathematics of diffusion*. Oxford University Press, second edi édition.

[Daïan, 2010] DAÏAN, J.-F. (2010). *Equilibre et transferts en milieux poreux I- Etats d'équilibre*. < hal-00452876v1 >.

[Darcy, 1856] DARCY, H. (1856). *Les fontaines publiques de la ville de Dijon*. Paris.

[Datta *et al.*, 2014] DATTA, S. S., DUPIN, J.-B. et WEITZ, D. a. (2014). Fluid breakup during simultaneous two-phase flow through a three-dimensional porous medium. *Physics of Fluids*, 26(6):062004.

[de Gennes *et al.*, 2005] de GENNES, P. G., BROCHARD-WYART, F. et QUÉRÉ, D. (2005). *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Paris.

[de Laplace, 1805] de LAPLACE, P. S. (1805). Oeuvres complètes de Laplace, t. IV.

[Deng *et al.*, 2016] DENG, K., ZHOU, W., ZHOU, L., WAN, Y., DENG, H., XIE, R. et CHEN, W. (2016). Influencing factors of micropores in the graptolite shale of Ordovician Pingliang Formation in Ordos Basin, NW China. *Petroleum Exploration and Development*, 43(3):416–424.

[Derluyn *et al.*, 2014] DERLUYN, H., MOONEN, P. et CARMELIET, J. (2014). Deformation and damage due to drying-induced salt crystallization in porous limestone. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 63:242–255.

[Desarnaud *et al.*, 2016] DESARNAUD, J., BONN, D. et SHAHIDZADEH, N. (2016). Measurement of the Pressure induced by salt crystallization in confinement. *Scientific reports*, pages 23–26.

[Desarnaud *et al.*, 2014] DESARNAUD, J., DERLUYN, H., CARMELIET, J., BONN, D. et SHAHIDZADEH, N. (2014). Metastability limit for the nucleation of NaCl crystals in confinement. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(5):890–895.

[Duan *et al.*, 2012] DUAN, C., KARNIK, R., LU, M.-C. et MAJUMDAR, A. (2012). Evaporation-induced cavitation in nanofluidic channels. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 109(10):3688–93.

[Duan et Majumdar, 2010] DUAN, C. et MAJUMDAR, A. (2010). Anomalous ion transport in 2-nm hydrophilic nanochannels. *Nature Nanotechnology*, 5(12):848–52.

[Duan *et al.*, 2013] DUAN, C., WANG, W. et XIE, Q. (2013). Review article : Fabrication of nanofluidic devices. *Biomicrofluidics*, 7(2):26501.

[Duffy *et al.*, 1998] DUFFY, D. C., MCDONALD, J. C., SCHUELLER, O. J. A. et WHITESIDES, G. M. (1998). Rapid prototyping of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane). *Analytical Chemistry*, 70(23):4974–4984.

[Dziuban, 2006] DZIUBAN, J. A. (2006). *Bonding in microsystem Technology*. Springer édition.

[Eddington *et al.*, 2006] EDDINGTON, D. T., PUCCINELLI, J. P. et BEEBE, D. J. (2006). Thermal aging and reduced hydrophobic recovery of polydimethylsiloxane. *Sensors and Actuators, B : Chemical*, 114(1):170–172.

[Eijkel *et al.*, 2005] EIJKEL, J., DAN, B., REEMEIJER, H., HERMES, D., BOMER, J. et van den BERG, A. (2005). Strongly Accelerated and Humidity-Independent Drying of Nanochannels Induced by Sharp Corners. *Physical Review Letters*, 95(25):256107.

[Espinosa-Marzal et Scherer, 2010] ESPINOSA-MARZAL, R. M. et SCHERER, G. W. (2010). Advances in understanding damage by salt crystallization. *Accounts of chemical research*, 43(6):897–905.

[Everett, 1961] EVERETT, D. H. (1961). The thermodynamics of frost damage to porous solids. *Transactions of the Faraday Society*, 57:1541.

[Flatt *et al.*, 2014] FLATT, R. J., CARUSO, F., SANCHEZ, A. M. A. et SCHERER, G. W. (2014). Chemo-mechanics of salt damage in stone. *Nature communications*, 5:4823.

[Gale *et al.*, 1994] GALE, M. T., ROSSI, M., PEDERSEN, J. et SCHULZ, H. (1994). Fabrication of Continuous-Relief Micro-Optical Elements By Direct Laser Writing in Photoresists. *Optical Engineering*, 33(11):3556–3566.

[Garside, 1971] GARSIDE, J. (1971). The Concept of effectiveness factors in crystal growth. *Chemical Engineering Science*, 26:1425–1431.

[Gorce *et al.*, 2016] GORCE, J.-B., HEWITT, I. et VELLA, D. (2016). Capillary imbibition into converging tubes : Beating Washburn's law and the optimal imbibition of liquids. *Langmuir*, 32:1560–1567.

[Grossier *et al.*, 2011] GROSSIER, R., HAMMADI, Z., MORIN, R. et VEESLER, S. (2011). Predictive Nucleation of Crystals in Small Volumes and Its Consequences. *Physical Review Letters*, 107(2):025504.

[Grossier *et al.*, 2010] GROSSIER, R., MAGNALDO, A. et VEESLER, S. (2010). Ultra-fast crystallization due to confinement. *Journal of Crystal Growth*, 312(4):487–489.

[Hamblin *et al.*, 2011] HAMBLIN, M. N., HAWKINS, A. R., MURRAY, D., MAYNES, D., LEE, M. L., WOOLLEY, A. T. et TOLLEY, H. D. (2011). Capillary flow in sacrificially etched nanochannels. *Biomicrofluidics*, 5(2):1–6.

[Han et Craighead, 2002] HAN, J. et CRAIGHEAD, H. G. (2002). Characterization and optimization of an entropic trap for DNA separation. *Analytical Chemistry*, 74(2):394–401.

[Haneveld *et al.*, 2008] HANEVELD, J., TAS, N. R., BRUNETS, N., JANSEN, H. V. et ELWENSPOEK, M. (2008). Capillary filling of sub-10nm nanochannels. *Journal of Applied Physics*, 104:014309.

[Ho *et al.*, 2015] HO, C. M. B., NG, S. H., LI, K. H. H. et YOON, Y.-j. (2015). 3D printed microfluidics for biological applications. *Lab On A Chip*, 15(18):3627–3637.

[Holtzman et Juanes, 2010] HOLTZMAN, R. et JUANES, R. (2010). Crossover from fingering to fracturing in deformable disordered media. *Physical Review E*, 82(4):046305.

[Hultmark *et al.*, 2011] HULTMARK, M., ARISTOFF, J. M. et STONE, H. a. (2011). The influence of the gas phase on liquid imbibition in capillary tubes. *Journal of Fluid Mechanics*, 678:600–606.

[Ildefonso *et al.*, 2011] ILDEFONSO, M., CANDONI, N. et VEESLER, S. (2011). Using Microfluidics for Fast, Accurate Measurement of Lysozyme Nucleation Kinetics. *Crystal Growth & Design*, 11(5):1527–1530.

[Iliescu *et al.*, 2012] ILIESCU, C., TAYLOR, H., AVRAM, M., MIAO, J. et FRANSSILA, S. (2012). A practical guide for the fabrication of microfluidic devices using glass and silicon. *Biomicrofluidics*, 6:016505.

[Johnston *et al.*, 2014] JOHNSTON, I. D., MCCLUSKEY, D. K., TAN, C. K. L. et TRACEY, M. C. (2014). Mechanical characterization of bulk Sylgard 184 for microfluidics and microengineering. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 24(3):035017.

[Ke *et al.*, 2005] KE, K., HASSELBRINK, E. F. et HUNT, A. J. (2005). Rapidly prototyped three-dimensional nanofluidic channel networks in glass substrates. *Analytical Chemistry*, 77(16):5083–5088.

[Keita, 2014] KEITA, E. (2014). *Physique du séchage des sols et des matériaux de construction.* Thèse de doctorat, Université de Paris Sud-Est.

[Kelly *et al.*, 2016] KELLY, S., TORRES-VERDÍN, C. et BALHOFF, M. T. (2016). Anomalous liquid imbibition at the nanoscale : the critical role of interfacial deformations. *Nanoscale*, 8(5):2751–2767.

[Kim *et al.*, 2013] KIM, M., SELL, A. et SINTON, D. (2013). Aquifer-on-a-Chip : understanding pore-scale salt precipitation dynamics during CO2 sequestration. *Lab on a Chip*, 13(13):2421–2662.

[Ku, 1999] KU, J. (1999). Operating Characteristics of Loop Heat Pipes. *29 th International Conference on Environmental System*, page 16.

[Laval *et al.*, 2009] LAVAL, P., CROMBEZ, A. et SALMON, J. B. (2009). Microfluidic Droplet Method for Nucleation Kinetics Measurements. *Langmuir*, 25(3):1836–1841.

[Lee *et al.*, 2016] LEE, J. B., LAAN, N., de BRUIN, K. G., SKANTZARIS, G., SHAHIDZADEH, N., DEROME, D., CARMELIET, J. et BONN, D. (2016). Universal rescaling of drop impact on smooth and rough surfaces. *Journal of Fluid Mechanics*, 786:R4.

[Lee *et al.*, 2003] LEE, J. N., PARK, C. et WHITESIDES, G. M. (2003). Solvent Compatibility of Poly (dimethylsiloxane) -Based Microfluidic Devices. 75(23):6544–6554.

[Lefort, 2014] LEFORT, P. (2014). *Etude des déplacements eau-gaz dans les argilites du callovo-oxfordien a l'aide de la théroie de percolation en gradient.* Thèse de doctorat, INP Toulouse.

[Leng et Salmon, 2009] LENG, J. et SALMON, J.-B. (2009). Microfluidic crystallization. *Lab on a chip*, 9(1):24–34.

[Lenormand *et al.*, 1988] LENORMAND, P., TOUBOUL, E. et ZARCONE, C. (1988). Numerical models and experiments on immiscible displacements in porous media. *Journal of Fluid Mechanics*, 189(C):165–187.

[Li *et al.*, 2009] LI, L., GATTASS, R. R., GERSHGOREN, E., HWANG, H. et FOURKAS, J. T. (2009). Achieving l/20 Resolution by One Color Initiation and Deactivation of Polymerization. *Science*, 324(May):910–913.

[Liao *et al.*, 2013] LIAO, Y., CHENG, Y., LIU, C., SONG, J., HE, F., SHEN, Y., CHEN, D., XU, Z., FAN, Z., WEI, X., SUGIOKA, K. et MIDORIKAWA, K. (2013). Direct laser writing of sub-50 nm nanofluidic channels buried in glass for three-dimensional micro-nanofluidic integration. *Lab on a chip*, 13(8):1626–1631.

[Lin et Sullivan, 1972] LIN, C. et SULLIVAN, R. F. (1972). An Application of White Light Interferometry in Thin Film Measurements. *IBM Journal of Research and Development*, 16(3):269–276.

[Lorthois *et al.*, 2011] LORTHOIS, S., CASSOT, F. et LAUWERS, F. (2011). Simulation study of brain blood flow regulation by intra-cortical arterioles in an anatomically accurate large human vascular network : Part I : Methodology and baseline flow. *NeuroImage*, 54(2):1031–1042.

[Madou, 2011] MADOU, M. J. (2011). *Fundamentals of Microfabrication and Nanotechnology.* CRC Press, third edit édition.

[Mao et Han, 2005] MAO, P. et HAN, J. (2005). Fabrication and characterization of 20 nm planar nanofluidic channels by glass-glass and glass-silicon bonding. *Lab on a Chip*, 5(8):837–44.

[Mcdonald *et al.*, 2000] MCDONALD, J. C., DUFFY, D. C., ANDERSON, J. R. et CHIU, D. T. (2000). Review - Fabrication of microfluidic systems in poly (dimethylsiloxane). *Electrophoresis*, 21:27–40.

[MicroChemicals GmbH, 2013] MICROCHEMICALS GMBH (2013). Greyscale Lithography with Photoresists. Rapport technique.

[Mohajerani, 2011] MOHAJERANI, M. (2011). *Étude expérimentale du comportement thermo-hydro-méecanique de l'argilite du Callovo-Oxfordien*. Thèse de doctorat, Université Paris Est.

[Mullin, 2001] MULLIN, J. (2001). *Crystallization*. Elsevier, 4th editio édition.

[Naillon *et al.*, 2015] NAILLON, A., DURU, P., MARCOUX, M. et PRAT, M. (2015). Evaporation with sodium chloride crystallization in a capillary tube. *Journal of Crystal Growth*, 422:52–61.

[Nge *et al.*, 2013] NGE, P. N., ROGERS, C. I. et WOOLLEY, A. T. (2013). Advances in microfluidic materials, functions, integration, and applications. *Chemical Reviews*, 113(4):2550–2583.

[Nielsen et Toft, 1984] NIELSEN, A. E. et TOFT, J. M. (1984). Electrolyte crystal growth kinetics. *Journal of Crystal Growth*, 67(2):278–288.

[Noblin *et al.*, 2012] NOBLIN, X., ROJAS, N. O., WESTBROOK, J., LLORENS, C., ARGENTINA, M. et DUMAIS, J. (2012). The Fern Sporangium : A Unique Catapult. *Science*, 335(6074):1322–1322.

[Noyes et Whitney, 1897] NOYES, A. A. et WHITNEY, W. R. (1897). Rate of solution in solid substances in their own solution. *Journal of American Chemical Society*, 19(12):930–934.

[Oh *et al.*, 2009] OH, J. M., FAEZ, T., BEER, S. et MUGELE, F. (2009). Capillarity-driven dynamics of water–alcohol mixtures in nanofluidic channels. *Microfluidics and Nanofluidics*, 9(1):123–129.

[Pagay *et al.*, 2014] PAGAY, V., SANTIAGO, M., SESSOMS, D. a., HUBER, E. J., VINCENT, O., PHARKYA, A., CORSO, T. N., LAKSO, A. N. et STROOCK, A. D. (2014). A microtensiometer capable of measuring water potentials below -10 MPa. *Lab on a Chip*, 14(15):2806–17.

[Patera *et al.*, 2016] PATERA, A., DERLUYN, H., DEROME, D. et CARMELIET, J. (2016). Influence of sorption hysteresis on moisture transport in wood. *Wood Science and Technology*, 50(2):259–283.

[Perry *et al.*, 2012] PERRY, J. M., HARMS, Z. D. et JACOBSON, S. C. (2012). 3D nanofluidic channels shaped by electron-beam-induced etching. *Small*, 8(10):1521–1526.

[Persson *et al.*, 2007] PERSSON, F., THAMDRUP, L. H., MIKKELSEN, M. B. L., JAARLGARD, S. E., SKAFTE-PEDERSEN, P., BRUUS, H. et KRISTENSEN, a. (2007). Double thermal oxidation scheme for the fabrication of SiO 2 nanochannels. *Nanotechnology*, 18(24):245301.

[Phan *et al.*, 2011] PHAN, V. N., JOSEPH, P., DJEGHLAF, L., ALLOUCH, A. E. D., BOURRIER, D., ABGRALL, P., GUÉ, A.-M., YANG, C. et NGUYEN, N.-T. (2011). Capillary Filling in Nanochannels—Modeling, Fabrication, and Experiments. *Heat Transfer Engineering*, 32(7-8):624–635.

[Phan *et al.*, 2010] PHAN, V. N., NGUYEN, N.-T., YANG, C., JOSEPH, P., DJEGHLAF, L., BOURRIER, D. et GUE, A.-M. (2010). Capillary filling in closed end nanochannels. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 26(16):13251–5.

[Prat, 2002] PRAT, M. (2002). Recent advances in pore-scale models for drying of porous media. *Chemical Engineering Journal*, 86(1-2):153–164.

[Quéré, 1997] QUÉRÉ, D. (1997). Inertial capillarity. *Europhysics Letters (EPL)*, 39(5):533–538.

[Quintard *et al.*, 2006] QUINTARD, M., BLETZACKER, L., CHENU, D. et WHITAKER, S. (2006). Nonlinear, multicomponent, mass transport in porous media. *Chemical Engineering Science*, 61(8):2643–2669.

[Rammohan *et al.*, 2011] RAMMOHAN, A., DWIVEDI, P. K., MARTINEZ-DUARTE, R., KATEPALLI, H., MADOU, M. J. et SHARMA, A. (2011). One-step maskless grayscale lithography for the fabrication of 3-dimensional structures in SU-8. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 153(1):125–134.

[Ranchon *et al.*, 2016] RANCHON, H., MALBEC, R., PICOT, V., BOUTONNET, A., TERRAPANICH, P., JOSEPH, P., LEICHLÉ, T. et BANCAUD, A. (2016). DNA separation and enrichment using electro-hydrodynamic bidirectional flows in viscoelastic liquids. *Lab Chip*, 16:1243–1253.

[Randall et Doyle, 2005] RANDALL, G. C. et DOYLE, P. S. (2005). Permeation-driven flow in poly(dimethylsiloxane) microfluidic devices. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(31):10813–10818.

[Ransohoff et Radke, 1988] RANSOHOFF, T. et RADKE, J. (1988). Laminar Flow of a Wetting Liquid along the Corners of a Predominantly Gas-Occupied Noncircula Pore. *Journal of Colloid and Interface Science*, 121(2):392–401.

[Reyssat *et al.*, 2008] REYSSAT, M., COURBIN, L., REYSSAT, E. et STONE, HOWARD A. (2008). Imbibition in geometries with axial variations. *Journal of Fluid Mechanics*, 615:335.

[Rogers *et al.*, 2004] ROGERS, J. D., KÄRKKÄINEN, A. H. O., TKACZYK, T., RANTALA, J. T. et DESCOUR, M. R. (2004). Realization of refractive microoptics through grayscale lithographic patterning of photosensitive hybrid glass. *Optics Express*, 12(7):1294–1303.

[Roman et Bico, 2010] ROMAN, B. et BICO, J. (2010). Elasto-capillarity : deforming an elastic structure with a liquid droplet. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 22(49):493101.

[Scherer, 1999] SCHERER, G. W. (1999). Crystallization in pores. 29(December 1998):1347–1358.

[Scherer, 2004] SCHERER, G. W. (2004). Stress from crystallization of salt. *Cement and Concrete Research*, 34(9):1613–1624.

[Schoch *et al.*, 2008] SCHOCH, R. B., HAN, J. et RENAUD, P. (2008). Transport phenomena in nanofluidics. *Reviews of Modern Physics*, 80(3):839–883.

[Segerink et Eijkel, 2014] SEGERINK, L. I. et EIJKEL, J. C. T. (2014). Nanofluidics in point of care applications. *Lab on a Chip*.

[Sekine *et al.*, 2011] SEKINE, K., OKAMOTO, A. et HAYASHI, K. (2011). In situ observation of the crystallization pressure induced by halite crystal growth in a microfluidic channel. *American Mineralogist*, 96(7):1012–1019.

[Selimis *et al.*, 2015] SELIMIS, A., MIRONOV, V. et FARSARI, M. (2015). Microelectronic Engineering Direct laser writing : Principles and materials for scaffold 3D printing. *Microelectronic Engineering*, 132:83–89.

[Sghaier *et al.*, 2014] SGHAIER, N., GEOFFROY, S., PRAT, M., ELOUKABI, H. et BEN NASRALLAH, S. (2014). Evaporation-driven growth of large crystallized salt structures in a porous medium. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 90(4):1–6.

[Shahidzadeh et Desarnaud, 2012] SHAHIDZADEH, N. et DESARNAUD, J. (2012). Damage in porous media : role of the kinetics of salt (re)crystallization. *The European Physical Journal Applied Physics*, 60(2):24205.

[Shih, 2004] SHIH, W.-P. (2004). Collapse of microchannels during anodic bonding : Theory and experiments. *Journal of Applied Physics*, 95(5):2800.

[Stavis *et al.*, 2010] STAVIS, S. M., GEIST, J. et GAITAN, M. (2010). Separation and metrology of nanoparticles by nanofluidic size exclusion. *Lab on a chip*, 10(19):2618–2621.

[Stavis *et al.*, 2012] STAVIS, S. M., GEIST, J., GAITAN, M., LOCASCIO, L. E. et STRYCHALSKI, E. a. (2012). DNA molecules descending a nanofluidic staircase by entropophoresis. *Lab on a chip*, 12(6):1174–1182.

[Stavis *et al.*, 2009] STAVIS, S. M., STRYCHALSKI, E. a. et GAITAN, M. (2009). Nanofluidic structures with complex three-dimensional surfaces. *Nanotechnology*, 20(16):165302.

[Stefan, 1889] STEFAN, J. (1889). Über die Verdampfung und die Auflösung als Vorgänge der Diffusion. *J. Stefan Über die Verdampfung und die Auflösung als Vorgänge der Diffusion Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften Wien*, 98:1418–144.

[Steiger, 2005a] STEIGER, M. (2005a). Crystal growth in porous materials—I : The crystallization pressure of large crystals. *Journal of Crystal Growth*, 282(3-4):455–469.

[Steiger, 2005b] STEIGER, M. (2005b). Crystal growth in porous materials—II : Influence of crystal size on the crystallization pressure. *Journal of Crystal Growth*, 282(3-4):470–481.

[Stroock *et al.*, 2014] STROOCK, A. D., PAGAY, V. V., ZWIENIECKI, M. a. et MICHELE HOLBROOK, N. (2014). The Physicochemical Hydrodynamics of Vascular Plants. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 46(1):615–642.

[Sugioka et Cheng, 2014] SUGIOKA, K. et CHENG, Y. (2014). Femtosecond laser three-dimensional micro- and nanofabrication. *Applied Physics Reviews*, 1:041303.

[Tabeling, 2003] TABELING, P. (2003). *Introduction à la microfluidique*.

[Tas *et al.*, 2004] TAS, N. R., HANEVELD, J., JANSEN, H. V., ELWENSPOEK, M. et VAN DEN BERG, A. (2004). Capillary filling speed of water in nanochannels. *Applied Physics Letters*, 85(15):3274–3276.

[Totsu *et al.*, 2006] TOTSU, K., FUJISHIRO, K., TANAKA, S. et ESASHI, M. (2006). Fabrication of three-dimensional microstructure using maskless gray-scale lithography. *Sensors and Actuators A : Physical*, 130-131:387–392.

[Van Heeren *et al.*, 2015] VAN HEEREN, H., TANTRA, R. et SALOMON, P. (2015). Microfluidic devices : a road forward by standardization of interconnecs and classifications. *Microfluid Nanofluid*, 19(5):1203–1207.

[van Honschoten *et al.*, 2007] van HONSCHOTEN, J. W., ESCALANTE, M., TAS, N. R., JANSEN, H. V. et ELWENSPOEK, M. (2007). Elastocapillary filling of deformable nanochannels. *Journal of Applied Physics*, 101(9):094310.

[Veran-Tissoires et Prat, 2014] VERAN-TISSOIRES, S. et PRAT, M. (2014). Evaporation of a sodium chloride solution from a saturated porous medium with efflorescence formation. *Journal of Fluid Mechanics*, 749:701–749.

[Verneuil *et al.*, 2004] VERNEUIL, E., BUGUIN, A. et SILBERZAN, P. (2004). Permeation-induced flows : Consequences for silicone-based microfluidics. *Europhysics Letters (EPL)*, 68(3):412–418.

[Vincent *et al.*, 2014a] VINCENT, O., MARMOTTANT, P., GONZALEZ-AVILA, S. R., ANDO, K. et OHL, C.-D. (2014a). The fast dynamics of cavitation bubbles within water confined in elastic solids. *Soft Matter*, 10(10):1455–1461.

[Vincent *et al.*, 2014b] VINCENT, O., SESSOMS, D. a., HUBER, E. J., GUIOTH, J. et STROOCK, A. D. (2014b). Drying by Cavitation and Poroelastic Relaxations in Porous Media with Macroscopic Pores Connected by Nanoscale Throats. *Physical Review Letters*, 113(13):1–5.

[Vincent *et al.*, 2016] VINCENT, O., SZENICER, A. et STROOCK, A. D. (2016). Capillarity-Driven Flows at the Continuum Limit. *Soft Matter*, 12:6656–6661.

[Vlassiouk et Siwy, 2007] VLASSIOUK, I. et SIWY, Z. S. (2007). Nanofluidic diode. *Nano Letters*, 7(3):552–556.

[Wang, 2011] WANG, Z. (2011). Polydimethylsiloxane Mechanical Properties Measured by Macroscopic Compression and Nanoindentation Techniques. Rapport technique, University of South Florida.

[Washburn, 1921] WASHBURN, E. W. (1921). The dynamics of capillary flow. *Physical review*, 17(3):273 – 283.

[Wheeler et Stroock, 2008] WHEELER, T. D. et STROOCK, A. D. (2008). The transpiration of water at negative pressures in a synthetic tree. *Nature*, 455(7210):208–12.

[Wheeler et Stroock, 2009] WHEELER, T. D. et STROOCK, A. D. (2009). Stability limit of liquid water in metastable equilibrium with subsaturated vapors. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 25(13):7609–22.

[Whitaker, 1999] WHITAKER, S. (1999). *The Method of Volume Averaging*. Kluwer Academic Publishers, Dordrech.

[Wu *et al.*, 2002] WU, M. H., PARK, C. et WHITESIDES, G. M. (2002). Fabrication of arrays of microlenses with controlled profiles using gray-scale microlens projection photolithography. *Langmuir*, 18(24): 9312–9318.

[Xia et Whitesides, 1998] XIA, Y. et WHITESIDES, G. M. (1998). Soft lithography. *Annual Review of Material science*, 28(12):153–184.

[Yang *et al.*, 2016] YANG, M., CAO, B.-Y., WANG, W., YUN, H.-M. et CHEN, B.-M. (2016). Experimental study on capillary filling in nanochannels. *Chemical Physics Letters*, 662:137–140.

[Yazdi *et al.*, 2016] YAZDI, A. A., POPMA, A., WONG, W., NGUYEN, T., PAN, Y. et XU, J. (2016). 3D printing : an emerging tool for novel microfluidics and lab-on-a-chip applications. *Microfluidics and Nanofluidics*, 20(3):1–18.

[Young, 1805] YOUNG, T. (1805). An Essay on the Cohesion of Fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 95(0):65–87.

[Young, 2004] YOUNG, W. B. (2004). Analysis of capillary flows in non-uniform cross-sectional capillaries. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 234(1-3):123–128.

[Zhang *et al.*, 2013] ZHANG, J., GUO, C., ZHANG, H. et LIU, Q. (2013). One-step fabrication of micro/nano-tunnels in metal interlayers. *Nanoscale*, 5(18):8351–8354.

[Zhao *et al.*, 2012] ZHAO, J., MIAO, H., DUAN, L., KANG, Q. et HE, L. (2012). The mass transfer process and the growth rate of NaCl crystal growth by evaporation based on temporal phase evaluation. *Optics and Lasers in Engineering*, 50(4):540–546.

[Zhong *et al.*, 2014] ZHONG, K., GAO, Y., LI, F., ZHANG, Z. et LUO, N. (2014). Fabrication of PDMS microlens array by digital maskless grayscale lithography and replica molding technique. *Optik*, 125(10):2413–2416.