



HAL
open science

Films réinscriptibles sur supports souples

Fanny Tricot

► **To cite this version:**

Fanny Tricot. Films réinscriptibles sur supports souples. Optique / photonique. Université de Lyon, 2016. Français. NNT : 2016LYSES007 . tel-01767573

HAL Id: tel-01767573

<https://theses.hal.science/tel-01767573v1>

Submitted on 16 Apr 2018

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.

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE JEAN MONNET DE SAINT-ETIENNE

Par

Fanny TRICOT

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR EN SCIENCES

FILMS REINSCRIPTIBLES SUR SUPPORTS SOUPLES

Soutenue le 3 février 2016 devant le jury composé de :

Roberta BONGIOVANNI	Professeur, Politecnico di Torino	Rapporteur
Thierry GACOIN	Dir. de recherche, Ecole polytechnique	Rapporteur
Naceur BELGACEM	Professeur, Grenoble INP	Président du jury
Philippe BELLEVILLE	Dir. de recherche, CEA le Ripault	Examineur
Nathalie DESTOUCHES	Professeur, Université Jean Monnet	Directrice de thèse
Francis VOCANSON	Professeur, Université Jean Monnet	Co-directeur
Didier CHAUSSY	Professeur, Grenoble INP	Co-directeur

REMERCIEMENTS

Ces trois années de doctorat se sont déroulées entre le laboratoire Hubert Curien à Saint Etienne et le LGP2 à Grenoble. Avant de rapporter les travaux effectués, je souhaiterais revenir sur les rencontres dont ont été rythmées ces années et qui ont contribué à faire de la thèse une expérience mémorable.

Pour commencer, je souhaite vivement remercier Mme Roberta Bongiovanni et M Thierry Gacoin pour avoir accepté de rapporter mon manuscrit et l'expertise qu'ils y ont apportée. Mes remerciements s'adressent ensuite chaleureusement à M Naceur Belgacem pour avoir accepté d'évaluer mon travail malgré le court temps imparti et pour avoir habilement présidé le jury en allégeant l'atmosphère. Merci également à M Philippe Belleville pour l'intérêt porté à mes travaux et sa participation au jury malgré un emploi du temps chargé.

Une thèse n'en serait pas une sans directeurs de thèse. Parce que j'ai eu la chance d'être encadrée par des personnes passionnées et passionnantes, je tiens à remercier sincèrement Mme Nathalie Destouches, M Francis Vocanson, M Didier Chaussy et M Davide Beneventi. Nathalie, merci pour la confiance que tu m'as accordée et pour ta rigueur scientifique. Merci Francis pour m'avoir transmis les secrets du sol-gel et également pour tous tes conseils et ton attention. Didier, en plus de ton soutien scientifique, un merci particulier pour ton enthousiasme et ta bienveillance. Davide, tu n'étais pas officiellement co-directeur de cette thèse mais tu en as suivi toutes les étapes et as toujours été disponible pour me conseiller, je t'en remercie. Je suis très heureuse de pouvoir continuer à travailler avec certains d'entre vous et espère vivement rester en contact avec les autres.

Je souhaiterais ensuite remercier les membres du projet Photoflex. Notre collaboration a été une expérience très enrichissante et agréable. Particulièrement, mes remerciements s'adressent à Christophe, Nicolas et Mathieu, toujours présents pour donner un coup de main. Je n'oublierai pas non plus notre entre-aide entre doctorants/post-doc et nos nombreuses discussions, scientifiques bien sûr ! Merci à Daouda, Juan, Zéming et Giorgio pour cela.

Un grand merci également à Stéphanie et Yaya pour les nombreuses heures passées devant le MEB ou le MET afin d'obtenir des images exploitables ! Et mille mercis à Jean – Yves pour son efficacité toutes les fois où j'arrivais à son bureau pour un « problème technique » avec le laser, le spectro, le profilo etc...

Pour tous les moments de convivialité et de détente, je voudrais dire un grand merci à toute « l'équipe café », notamment Patrick, Colette, Isabelle, Sabine, Emilie, Gérard, Anne-Laure, Anthony, Fred, Anne Sophie, Yves, Jean-Claude, François, Eric, Julie, Juliette, Nathalie et Véronique, qui assure l'animation de la vie au labo ! J'ai passé de très bons moments avec vous !

La thèse est aussi la rencontre de nouveaux amis. Olga, j'ai été très heureuse de faire ta connaissance et on n'était pas trop de deux pour affronter la salle de gym ! Florent, Loic, Said, Valentin et Florian, même si votre passe-temps favori était de me taquiner, j'ai bien rigolé avec vous et ai considérablement augmenté ma culture générale...quoique parfois vos théories semblent quelques peu saugrenues (je doute toujours de la bienveillance des Siths...) ! En tous cas, merci à vous tous d'avoir partagé ces années avec moi, j'en garde plein de bon souvenirs !

Par ailleurs, mes remerciements s'adressent à tout le personnel enseignant, administratif et technique du LGP2. Merci à vous pour votre accueil. Je souhaiterais profiter de l'occasion pour exprimer ma reconnaissance aux enseignants de Pagora pour m'avoir transmis leur passion pour nos domaines d'étude lorsque j'étais élève-ingénieure. Je suis intimement persuadée que fibres cellulosiques et procédés d'impression sont voués à déboucher sur de très belles innovations !

Parce qu'à chaque fois, ils ont toujours été là pour m'aider au mieux et me réserver un petit créneau sur les appareils les plus prisés du labo, un sincère merci à Mikael et Cécile !

Je remercie tous les doctorants du LGP2 pour leur accueil toujours aussi enthousiaste malgré ma présence ponctuelle. En particulier, j'ai été heureuse de partager ces moments avec quelques-unes de la bande « des mamies », Elsa et Claire et d'apprendre à (mieux) vous connaître vous : Jennifer, Fanny, Jordan, Sébastien, Fanny, Benoît, Lorenzo et tous les autres. Je voudrais faire une mention spéciale pour mes copains de bureau Vincent et Louis : merci pour votre bonne humeur !

De façon plus personnelle, mes pensées vont vers les dijonnais : Aleth, Pascal, Clémentine, Renaud, Cécile, Maxime (et Choupi) ! Vous m'avez accueilli à bras ouverts dans votre famille et m'avez toujours soutenue, jusqu'à effectuer 250 km pour venir me voir discuter de chimie, d'impression et d'optique ! Toutes vos attentions me font chaud au cœur.

Parce que sans eux, je ne serai jamais arrivée jusqu'ici, je tiens à remercier du fond du cœur toute ma famille. Depuis toujours, vous croyez en moi et êtes présents dans les rires comme dans les pleurs, je pense que je ne vous dirai jamais assez Merci !

Maman, Papa : merci pour tout, pour tout ce que vous m'avez inculqué, pour toujours soutenir mes choix, pour toujours faire en sorte que ma vie rime avec bonheur et réussite...merci pour tout votre amour !

Pour finir, un immense merci à toi Martin ! Merci de m'avoir soutenue durant ces trois dernières années en gardant toujours ta bonne humeur. Merci aussi de m'avoir rejoint à Saint Etienne, parce qu'à deux, tout est plus beau ! Et enfin merci de toujours avoir ce petit truc pour me faire sourire, ce petit truc qui fait qu'à tes côtés je me sens bien... Main dans la main, tout est à notre portée alors fonçons !

TABLE DES MATIERES

Liste des abréviations et symboles	11
Introduction Générale	15
CHAPITRE 1 : Etat de l'art	19
I. Vers un marquage innovant sur supports souples	19
I. 1. Technologie d'inscription par laser développée sur verre.....	19
I. 1. 1. Sensibilisation de la surface du verre au marquage laser	19
I. 1. 2. Marquage laser.....	20
I. 1. 2. 1. Motifs actualisables	20
I. 1. 2. 2. Motifs permanents	20
I. 2. Transfert de la technologie sur supports souples.....	21
I. 2. 1. Présentation des supports souples	21
I. 2. 1. 1. Film plastique PET	22
I. 2. 1. 2. Le papier Powercoat d'Arjowiggins	22
I. 2. 2. Les verrous technologiques de l'adaptation aux supports souples.....	23
I. 2. 3. Intérêt de l'adaptation du marquage laser aux supports souples	24
II. Techniques de dépôt	24
II. 1. Spin-coating.....	25
II. 2. Procédés d'impression	25
II. 2. 1. Le procédé Flexographie ^[14]	26
II. 2. 2. Le procédé Jet d'encre.....	27
II. 2. 2. 1. La phase d'éjection des gouttes.....	28
II. 2. 2. 2. La phase de dépôt des gouttes	29
II. 2. 3. Caractéristiques des encres en fonction du procédé	30
II. 2. 4. Interaction encre/support	31
III. Elaboration des films par voie Sol-Gel	32
III. 1. Elaboration des films mésoporeux de TiO ₂	32
III. 1. 1. La voie Sol-Gel	32
III. 1. 1. 1. Généralités	32
III. 1. 1. 2. La réaction	33
III. 1. 1. 3. Vieillessement et séchage du gel	34
III. 1. 2. La méthode EISA	35
III. 1. 2. 1. Principe	35
III. 1. 2. 2. Utilisation des surfactants de types copolymères bloc	36
III. 1. 3. Les différentes techniques d'extraction du surfactant	36
III. 1. 4. Résumé des principales synthèses de films mésoporeux de TiO ₂	37
III. 2. Films Ag : TiO ₂ par la voie Sol-Gel.....	38
III. 2. 1. Imprégnation du film mésoporeux de TiO ₂	38
III. 2. 2. Incorporation de l'argent dans le sol	39
IV. Elaboration des films par formulation d'encre	41
IV. 1. Composition des encres pour impression.....	41
IV. 2. Dispersion de nanoparticules de TiO ₂ en suspension aqueuse	42
IV. 2. 1. Prérequis	42
IV. 2. 2. Méthodes physiques de dispersion.....	43
IV. 2. 3. Effet de la composition du milieu sur la dispersion	43
IV. 2. 3. 1. La théorie D.LV.O	44

IV. 2. 3. 2. Propriétés et composants du milieu favorisant la dispersion	44
IV. 3. Encres aqueuses de TiO ₂ recensées dans la littérature	45
V. Propriétés optiques des films Ag : TiO₂.....	47
V. 1. Propriétés photochromes des films Ag : TiO ₂	47
V. 1. 1. Définition du photochromisme ^[85]	47
V. 1. 2. Photochromisme des films Ag : TiO ₂	48
V. 1. 2. 1. Origine de la forme colorée.....	48
V. 1. 2. 2. Photochromisme des films Ag : TiO ₂	52
V. 2. Coloration permanente de la matière	55
V. 2. 1. Un savoir-faire d'antan.....	55
V. 2. 2. Coloration dichroïque et permanente	56
VI. Conclusion.....	58
CHAPITRE 2 : Elaboration des films Ag : TiO₂ par voie Sol-Gel-----	59
I. Matériels et Méthodes.....	59
I. 1. Réactifs et Substrats	59
I. 1. 1. Les supports utilisés.....	59
I. 1. 2. Les réactifs chimiques	59
I. 1. 2. 1. Formulation du Sol	59
I. 1. 2. 2. Solution d'imprégnation de sel d'argent.....	60
I. 2. Elaboration des films Ag : TiO ₂ sur PET	60
I. 2. 1. Formulation du sol de précurseurs de titane	60
I. 2. 1. 1. Adaptation du sol développé pour des dépôts sur verre.....	60
I. 2. 1. 2. Synthèse du sol modifié de précurseurs de titane	61
I. 2. 2. Obtention des films mésoporeux de TiO ₂	61
I. 2. 2. 1. Techniques de dépôt employées	61
I. 2. 2. 2. Traitements post-dépôts.....	64
I. 2. 3. Incorporation de l'argent dans le film mésoporeux de TiO ₂	65
I. 3. Elaboration des films Ag : TiO ₂ sur papier	65
I. 3. 1. Formulation du sol de précurseurs de titane et sel d'argent.....	66
I. 3. 2. Obtention des films Ag : TiO ₂	66
I. 4. Outils de caractérisation.....	66
I. 4. 1. Caractérisation des sols.....	66
I. 4. 2. Caractérisation des supports, des films mésoporeux de TiO ₂ et Ag : TiO ₂	67
I. 4. 2. 1. Energie de surface des supports.....	67
I. 4. 2. 2. Caractérisation physique des films élaborés	68
I. 4. 2. 3. Détermination de la composition des films élaborés	69
I. 4. 2. 4. Caractérisation à l'échelle nanométrique	71
II. Résultats et Interprétations	72
II. 1. Caractérisation des supports	72
II. 1. 1. Propriétés intrinsèques.....	72
II. 1. 2. Résistance aux traitements post-dépôt.....	73
II. 1. 2. 1. Résistance à la stabilisation des films à 110°C	73
II. 1. 2. 2. Résistance aux procédés post-dépôts mis en œuvre	75
II. 2. Caractérisation des sols formulés	76
II. 2. 1. Comportement rhéologique	76
II. 2. 2. Adaptabilité des sols aux procédés d'impression et supports	77
II. 3. Mise en place des procédés d'impression pour dépôt sur PET	78
II. 3. 1. Impression par jet d'encre.	78
II. 3. 1. 1. Ejectabilité.....	78
II. 3. 1. 2. Dépôt.....	80
II. 3. 2. Impression par flexographie	81

II. 4. Caractérisation des films élaborés sur PET	82
II. 4. 1. Films mésoporeux de TiO ₂ déposés sur PET.....	82
II. 4. 1. 1. Caractéristiques des films après dépôt par différentes techniques	83
II. 4. 1. 2. Caractéristiques des films selon le traitement post-dépôt appliqué.....	83
II. 4. 1. 3. Caractéristiques des films déposés et recuits IR en fonction du sol utilisé	88
II. 4. 2. Caractéristiques des films Ag : TiO ₂ sur support PET	92
II. 5. Films déposés sur Papier	93
II. 5. 1. Propriétés de surface.....	93
II. 5. 2. Composition des couches	94
III. Conclusion	96
CHAPITRE 3 : Elaboration des films Ag : TiO₂ par formulation d'encre pour jet	
d'encre -----	97
I. Matériels et Méthodes.....	97
I. 1. Substrats et Réactifs	97
I. 1. 1. Le support plastique utilisé	97
I. 1. 2. Les réactifs.....	97
I. 1. 2. 1. La suspension commerciale de nanoparticules de TiO ₂	97
I. 1. 2. 2. Les autres composants chimiques.....	98
I. 2. Formulation de l'encre Ag : TiO ₂ pour jet d'encre	98
I. 2. 1. Dispersion des nanoparticules de TiO ₂ dans la suspension commerciale	99
I. 2. 1. 1. Stabilité de la dispersion commerciale	99
I. 2. 1. 2. Effet de l'ajout d'un dispersant non ionique sur la dispersion.....	99
I. 2. 1. 3. Effet de l'ajout du sel de nitrate d'argent sur la dispersion	100
I. 2. 2. Encre pour jet d'encre.....	100
I. 2. 2. 1. Propriétés initiales de la suspension de TiO ₂	100
I. 2. 2. 2. Adaptation de la suspension de TiO ₂ au procédé jet d'encre.....	100
I. 3. Impression des encres Ag : TiO ₂ par jet d'encre.....	102
I. 3. 1. Optimisation de l'impression jet d'encre pour les couples encre de TiO ₂ /PET	102
I. 3. 2. Application à l'impression de l'encre Ag : TiO ₂	102
I. 4. Outils de caractérisation.....	103
I. 4. 1. Caractérisation des suspensions de TiO ₂ et Ag : TiO ₂	103
I. 4. 1. 1. Mesure du diamètre hydrodynamique	103
I. 4. 1. 2. Mesure du potentiel zéta.....	104
I. 4. 2. Caractérisation des encres de TiO ₂ et Ag : TiO ₂	105
I. 4. 3. Caractérisation des films de TiO ₂ et Ag : TiO ₂	105
II. Résultats et Interprétations	106
II. 1. Formulation de l'encre Ag : TiO ₂	106
II. 1. 1. Elaboration de la suspension Ag : TiO ₂	106
II. 1. 1. 1. Stabilité de la dispersion de TiO ₂ dans la suspension commerciale	106
II. 1. 1. 2. Effet de l'ajout de dispersants non ioniques	107
II. 1. 1. 3. Ajout de sel d'argent	108
II. 1. 2. Adaptation de la suspension aqueuse de TiO ₂ au procédé jet d'encre	109
II. 1. 2. 1. Propriétés de la suspension de TiO ₂	109
II. 1. 2. 2. Adaptation de la tension superficielle	110
II. 1. 2. 3. Adaptation du comportement rhéologique	110
II. 1. 3. Caractérisation des encres Ag : TiO ₂ formulées	111
II. 1. 3. 1. Etat de dispersion des particules de TiO ₂ dans les encres	111
II. 1. 3. 2. Nombre adimensionnel inverse d'Onhesorge.....	113
II. 2. Impression des encres	113
II. 2. 1. Ejectabilité des encres de TiO ₂	114
II. 2. 2. Dépôt des encres de TiO ₂	116
II. 2. 2. 1. Dépôt de l'encre aqueuse	116

II. 2. 2. 2. Dépôt de l'encre à co-solvant eau/PEG	118
II. 2. 3. Application au dépôt de l'encre Ag : TiO ₂	119
II. 3. Caractérisation des imprimés	120
II. 3. 1. Détermination de la composition des imprimés	120
II. 3. 1. 1. Analyses spectrales	120
II. 3. 1. 2. Analyse à l'échelle nanométrique des films Ag : TiO ₂	122
II. 3. 2. Caractérisation physique des imprimés	123
II. 3. 3. Adhésion des films de TiO ₂ et Ag : TiO ₂	124
III. Conclusion	124
CHAPITRE 4 : Propriétés optiques des films Ag : TiO₂ élaborés sur supports souples -----	127
I. Matériels et Méthodes.....	127
I. 1. Matériels	127
I. 1. 1. Les échantillons étudiés	127
I. 1. 1. 1. Présentation	127
I. 1. 1. 2. Rappel sur la composition des échantillons	128
I. 1. 2. Sources lumineuses utilisées	128
I. 1. 2. 1. Choix des sources lumineuses	128
I. 1. 2. 2. Dispositifs d'insolation	128
I. 2. Photochromisme	129
I. 2. 1. Résistance des supports aux insolation lumineuses	130
I. 2. 2. Photochromisme des films Ag : TiO ₂ réalisés sur supports souples	130
I. 2. 2. 1. Croissance de nanoparticules d'argent par voie optique	130
I. 2. 2. 2. Oxydation des nanoparticules d'argent par voie optique	130
I. 2. 2. 3. Cycles photochromiques	131
I. 2. 3. Stabilité des échantillons dans le temps	131
I. 2. 4. Exemple d'application du comportement photochrome	131
I. 3. Coloration permanente des films Ag : TiO ₂	132
I. 3. 1. Coloration des échantillons étudiés	132
I. 3. 2. Stabilité dans le temps des inscriptions	132
I. 3. 3. Caractère permanent des inscriptions	132
I. 4. Outils de caractérisation	133
II. Résultats et Interprétations	133
II. 1. Photochromisme	133
II. 1. 1. Résistance des supports face aux insolation lumineuses	133
II. 1. 2. Photochromisme des films Ag : TiO ₂ réalisés sur supports souples	135
II. 1. 2. 1. Croissance de nanoparticules d'argent par voie optique	135
II. 1. 2. 2. Oxydation des nanoparticules d'argent par voie optique	141
II. 1. 2. 3. Cycles photochromiques	146
II. 1. 3. Stabilité dans le temps des échantillons	151
II. 1. 4. Exemple d'application du comportement photochrome	152
II. 2. Coloration permanente des films Ag : TiO ₂	153
II. 2. 1. Coloration des films Ag : TiO ₂	153
II. 2. 2. Stabilité dans le temps des inscriptions	154
II. 2. 3. Caractère permanent des inscriptions	155
II. 2. 4. Caractérisation des échantillons photo-inscrits	156
II. 2. 4. 1. Caractérisation du film Ag : TiO ₂	156
II. 2. 4. 2. Modification induite sur le film Ag : TiO ₂ et le support	158
III. Conclusion	160
Conclusion générale & Perspectives-----	161

<i>ANNEXE 1 : Détermination des conditions de recuit infrarouge</i> -----	165
<i>ANNEXE 2 : Fiche technique de l'acétyl-acetone (AcAc)</i> -----	175
<i>ANNEXE 3 : Fiche technique du benzoyl-acetone (BzAc)</i> -----	177
<i>ANNEXE 4 : Fiche technique du Pluronic P123</i> -----	179
<i>ANNEXE 5 : Caractérisation complémentaire du PET</i> -----	181
<i>Bibliographie</i> -----	183
<i>Publications et Communications</i> -----	193

LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLES

1D	Une dimension
A	Absorbance
AcAc	Acétylacétone
ATR	Attenuated total reflection
Brij 56	C ₁₆ EO ₁₀
Brij 58	C ₁₆ EO ₂₀
BzAc	Benzoylacétone
CMC	Concentration micellaire critique
CCD	Charge coupled device
D	Coefficient de diffusion
D.L.V.O	Théorie de Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek
d _h	Diamètre hydrodynamique
DOD	Drop on demand
E	Champ électrique
EISA	Evaporation induced self-assembly
EO ou PEO	Poly(oxyde d'éthylène)
F127	(EO) ₁₀₆ (PO) ₇₀ (EO) ₁₀₆
FNT	Face non traitée acrylique du PET Melinex ST504
FT	Face traitée acrylique du PET Melinex ST504
HAADF	High angle annular dark field
I	Intensité lumineuse
IR	Infrarouge

IRTF	Infrarouge à transformée de fourrier
K_b	Constante de Boltzmann
MEB	Microscope électronique à balayage
MET	Microscope électronique à transmission
NPs	Nanoparticules
P	Puissance lumineuse
P123	$(EO)_{20}(PO)_{70}(EO)_{20}$
PEG	Polyéthylène glycol
PET	Polyéthylène téréphtalate
pH	Potentiel d'hydrogène
PO ou PPO	Poly(oxyde de propylène)
PVA	Alcool polyvinylique
r	Rayon du faisceau lumineux
R (%)	Réflexion
Ra	Rugosité arithmétique moyenne
STEM	Scanning transmission electron microscopy
T	Température
T (%)	Transmission
TEOT	Tetraethyl orthotitanate
TiPT	Tétra-isopropoxyde de titane
Ue	Mobilité électrophorétique
UP	Ultra-pure
US	Ultrason
UV	Ultraviolet

V_{anilox}	Volume total des alvéoles de l'anilox
γ	Tension superficielle
ϵ_0	Permittivité diélectrique du vide
ϵ_r	Permittivité diélectrique du milieu
ζ	Potentiel zéta
η	Viscosité dynamique
λ	Longueur d'onde
ν	nombre d'onde

INTRODUCTION GENERALE

Parmi les problématiques d'actualité, celles liées au stockage de données, à l'identification et à la sécurisation des produits prennent de plus en plus d'importance. Face à ces enjeux, des technologies innovantes sont à élaborer en préambule à la mise en place de solutions performantes.

Dans ce contexte, le laboratoire Hubert Curien a initié le projet ANR Photoflex en partenariat avec quatre collaborateurs : le laboratoire du Génie des Procédés Papetiers (LGP2) à Grenoble, l'institut P' à Poitiers, l'école des Mines de Saint Etienne et la société HEF à Saint Etienne. L'objectif est de mettre au point une technologie d'inscription sans contact de motifs actualisables ou permanents et possédant des propriétés optiques uniques, sur tous types de supports. A l'issue du projet, la technologie doit pouvoir être adaptable à l'industrie. Elle repose sur le comportement optique d'un film mince constitué d'une matrice de dioxyde de titane contenant des nanoparticules d'argent ($\text{Ag} : \text{TiO}_2$) exposé sous des rayonnements lasers émettant en continu dans l'UV et le visible. Afin de proposer la solution la plus performante et de comprendre les phénomènes impliqués, le projet a été divisé en trois tâches : (i) l'élaboration des films photosensibles sur des supports rigides et flexibles par dépôt par pulvérisation magnétron et par impression de solutions ou suspensions, (ii) l'interaction des films réalisés avec des rayonnements lumineux émettant dans l'UV et le visible et sa modélisation, (iii) la caractérisation des couleurs générées et la mise en place d'un système de prédiction des couleurs en fonction des insulations lumineuses considérées.

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit sont en charge de deux sous tâches du projet Photoflex, l'une comprise dans la tâche (i), l'autre dans la tâche (ii). Ils ont été effectués dans le cadre d'une collaboration entre le laboratoire Hubert Curien, apportant son expertise en chimie du Sol-Gel et en optique photonique, et le LGP2, entre autre expert des procédés d'impression et en formulation d'encre. Leur objectif est la mise au point de films minces $\text{Ag} : \text{TiO}_2$ sur supports plastique et papier par impression de solutions ou suspensions et la détermination expérimentale de leur comportement sous irradiations lumineuses émettant dans l'UV et le visible. Pour ce faire, les travaux s'appuient sur les résultats établis par des études précédemment réalisées au laboratoire Hubert Curien sur support rigide.

Au cours de celles-ci, une voie d'élaboration de films minces $\text{Ag} : \text{TiO}_2$ sur verre a été développée. Elle consiste à formuler une solution de précurseurs de titane contenant un agent structurant à partir de la chimie du Sol-Gel. Cette solution est déposée par trempage-retrait (dip-coating) sur verre, l'échantillon étant ensuite calciné afin d'obtenir un film mésoporeux de TiO_2 suite à la dégradation de l'agent structurant et à la polymérisation des précurseurs de

titane. L'argent est enfin incorporé en immergeant l'échantillon dans une solution de sel de nitrate d'argent. Le revêtement élaboré est initialement transparent. Lors d'une succession d'insolations UV et visible, il est tour à tour coloré et décoloré grâce au passage, induit par les expositions lumineuses, de l'argent de sa forme ionique à métallique et inversement. Fait notable, la coloration du matériau après exposition sous UV s'avère stable sur une durée minimale de deux ans. Cette stabilité est engendrée par le contrôle de la porosité de la matrice de TiO_2 . Insolé sous un faisceau laser visible d'intensité plus importante, l'échantillon peut être coloré de façon permanente selon différentes couleurs, les propriétés de ces dernières variant en fonction des conditions d'observation.

Transférer la procédure d'élaboration des films photosensibles sur supports plastique et papier demande quelques modifications. En effet, de tels supports résistant peu à la température, les traitements thermiques traditionnellement utilisés sont à bannir. Par ailleurs, la procédure d'élaboration doit être compatible avec une production à grande échelle. Les méthodes de dépôt sont donc à choisir en conséquence. Pour satisfaire à ces nouvelles exigences, les travaux effectués ont consisté à étudier et à comparer deux voies d'élaboration de films minces $\text{Ag} : \text{TiO}_2$. La première vise à modifier la voie Sol-Gel développée pour support verre afin de la rendre compatible avec les substrats nouvellement étudiés. La deuxième propose une nouvelle approche : formuler une encre aqueuse composée de nanoparticules de TiO_2 et d'ions argent adaptée à l'impression jet d'encre. Pour les deux voies, les méthodes de dépôt choisies sont des procédés d'impression pour encre fluide communément utilisés dans le monde industriel : à savoir le procédé jet d'encre, particulièrement adapté à la personnalisation et le procédé flexographie, permettant d'importants tirages et bien connus du monde de l'emballage. Une fois les revêtements mis en place, leurs interactions avec un rayonnement lumineux UV et visible ont été analysées afin d'évaluer leur performance.

Ce manuscrit présente les résultats des travaux décrits ci-dessus au travers de quatre chapitres. Le premier permet d'introduire le contexte de l'étude, de définir les différentes notions scientifiques abordées et enfin de dresser un état de l'art dans les domaines considérés. Les chapitres 2 et 3 traitent de l'élaboration des revêtements photosensibles. Le chapitre 2 montre comment la voie Sol-Gel initialement mise en œuvre sur support verre peut être adaptée aux supports souples plastique et papier. La compatibilité de la solution de précurseurs de titane avec les procédés d'impression est également abordée. Enfin les caractéristiques des films $\text{Ag} : \text{TiO}_2$ réalisés sur plastique et papier selon cette voie sont développées. Le chapitre 3 exploite la piste de la formulation d'une encre aqueuse $\text{Ag} : \text{TiO}_2$ et son impression par jet d'encre. Les différentes étapes de la formulation et les

caractéristiques de l'encre sont présentées. Les revêtements obtenus sur plastique par cette méthode sont ensuite comparés à ceux réalisés au chapitre 2. Enfin le chapitre 4 étudie le comportement optique sous expositions lumineuses des différents films Ag : TiO₂ réalisés sur plastique et papier. Les réactions des films sont comparées en fonction de leur voie de synthèse. Les solutions les plus performantes sont mises en avant. Le manuscrit se termine par une conclusion générale synthétisant l'ensemble des travaux en mettant l'accent sur les résultats notables. Des perspectives d'étude sont également proposées en vue d'améliorer les performances atteintes.

CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART

Ce premier chapitre expose le contexte dans lequel les travaux présentés s'inscrivent et la mission qui leur incombe. Il définit également les principes et notions nécessaires à la compréhension de l'étude et rapporte les résultats issus de la littérature. Sont ainsi abordées les techniques de dépôt envisagées ainsi que deux voies d'élaboration de films minces, l'une par Sol-Gel et l'autre par formulation d'encre. Finalement, les propriétés optiques attendues des matériaux à synthétiser sont présentées.

I. Vers un marquage innovant sur supports souples

I. 1. Technologie d'inscription par laser développée sur verre

Lors d'études précédentes, l'équipe « Nanoparticules » de la thématique « Micro&Nano Structuration » du laboratoire Hubert Curien a mis au point une technologie de marquage par laser applicable sur des surfaces en verre. Les motifs inscrits peuvent être au choix actualisables ou permanents. La réalisation d'un tel procédé se décompose en deux temps : (i) la sensibilisation de la surface au marquage laser et (ii) le marquage lui-même.

I. 1. 1. Sensibilisation de la surface du verre au marquage laser

Afin de sensibiliser la surface du verre au marquage laser, un film mince photosensible constitué d'une matrice de dioxyde de titane (TiO_2) contenant de l'argent (Ag) est déposé sur un substrat de verre. Ce film est élaboré en deux étapes :

- Un film mésoporeux de TiO_2 est d'abord réalisé par voie Sol-Gel détaillée au § III. 1. Brièvement une solution de précurseurs de titane contenant un agent structurant est formulée puis déposée par trempage-retrait (dip-coating) ou enduction-centrifuge (spin-coating) sur la surface du verre. Un traitement thermique à 340°C est ensuite appliqué pour éliminer l'agent structurant et libérer la mésoporosité.^[1]
- Le substrat recouvert du film mésoporeux est ensuite immergé dans une solution de sel d'argent. Un film de TiO_2 contenant de l'argent principalement sous forme d'ions est finalement obtenu. Il est initialement transparent.^[1]

I. 1. 2. Marquage laser

Le film Ag : TiO₂ déposé sur la surface du verre est sensible aux rayonnements UV-visible. Ceci permet de colorer la surface des verres suivant le motif voulu. Les propriétés des couleurs dépendent des caractéristiques énergétiques du rayonnement laser utilisé.

I. 1. 2. 1. Motifs actualisables

Les motifs actualisables sont les premiers à avoir été mis en place. Ils reposent sur le comportement photochrome (§ V. 1), capacité à changer de couleur de façon réversible, qu'ont révélé les films photosensibles Ag : TiO₂ sous exposition à la lumière ultraviolette (UV) et visible.^{[2],[1],[3],[4]} Ainsi un motif peut être inscrit par coloration locale suite à une exposition sous UV. Il peut ensuite être effacé par exposition en lumière visible d'une certaine intensité. Un nouveau motif peut alors être inscrit à la place du premier. La Figure 1-1^[3] montre un échantillon témoin de ce comportement réalisé sur verre au laboratoire Hubert Curien. Les propriétés des motifs ainsi générés sont :

- Une persistance exceptionnelle, d'une durée minimale de deux ans, des états coloré et décoloré^[4],
- Un maintien de la qualité du marquage sur une même zone après cinq marquage/effacement.^[1]
- Une sensibilité à un rayonnement lumineux d'une certaine énergie. Les échantillons sont donc peu altérés à la lumière du jour.

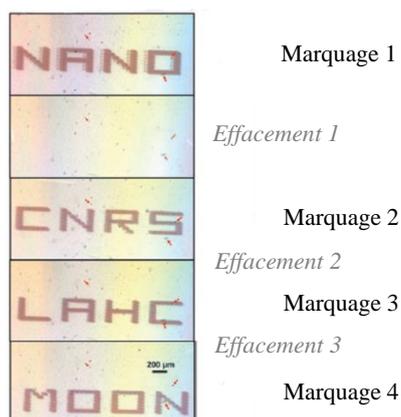


Figure 1-1 : Marquage/effacement sur une même zone d'une surface en verre recouverte de la couche photosensible Ag : TiO₂.^[3]

I. 1. 2. 2. Motifs permanents

Les motifs permanents ont été étudiés dans un deuxième temps. Il a alors été mis en avant qu'une insolation sous faisceau laser visible à forte intensité (\geq à plusieurs kW/cm²) colore le

film avec des propriétés originales, inimitables et ineffaçables quelles que soient les conditions environnementales.^[4] Le caractère inimitable repose sur l'origine des couleurs, à savoir un réseau 1D de particules d'argent formé lors de l'insolation.^[5] Or les paramètres de ce réseau dépendent de l'état initial de l'échantillon et une fois l'inscription réalisée, il est impossible de retrouver cet état. Par ailleurs, la particularité des couleurs est leur changement d'aspect en fonction du mode d'observation et de la polarisation de la source lumineuse utilisée pour les observer.^[6] La Figure 1-2^[4] donne un exemple de motifs réalisés au laboratoire Hubert Curien sur une surface de verre préalablement recouverte d'une couche photosensible dans les conditions discutées.

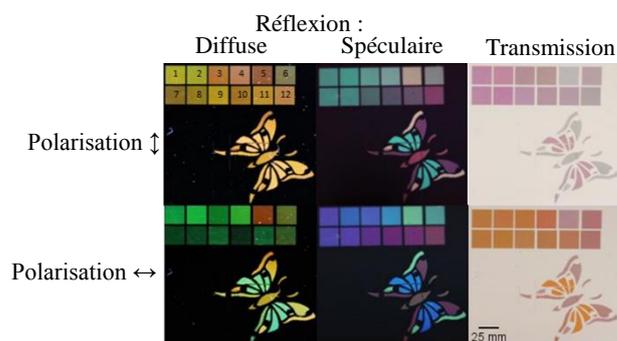


Figure 1-2 : Exemple de coloration permanente et originale réalisée sur une surface de verre recouverte d'un film mince Ag : TiO₂.^[4]

Cette technologie de marquage laser n'a été développée que sur support rigide résistant en température tel que le verre. L'objectif du travail présenté dans ce manuscrit est de l'adapter pour des supports souples. Par ailleurs les solutions proposées doivent pouvoir être transférable à l'industrie.

I. 2. Transfert de la technologie sur supports souples

Avant d'introduire les verrous que doivent débloquent les travaux présentés, il convient de préciser ce à quoi correspondent les supports souples.

I. 2. 1. Présentation des supports souples

Il est entendu par support souple, tout support (i) possédant une certaine flexibilité et (ii) résistant faiblement à la température. Dans le cadre de la thèse, deux types de tels supports ont été considérés : le plastique polyéthylène téréphtalate (PET) et un papier spécial développé pour l'électronique imprimée par Arjowiggins. Les substrats choisis sont relativement lisses par rapport à d'autres plastiques ou papiers afin de limiter les problèmes liés à la rugosité de la surface à sensibiliser au marquage laser. Ils sont maintenant présentés.

I. 2. 1. 1. Film plastique PET

Le PET est un thermoplastique semi-cristallin synthétisé à partir d'éthylène glycol et d'acide téréphtalique. Sa formule semi-développée est présentée en Figure 1-3. Le PET utilisé dans ces travaux est le Melinex ST504 de Dupont Teijin Film. Il s'agit d'un film transparent d'épaisseur 175 µm dont une face est recouverte d'un traitement acrylique, l'autre non. Concernant ses propriétés thermiques, sa stabilité dimensionnelle est satisfaisante jusqu'à des températures de l'ordre de 150°C / 30 min. Il fond à 255°C. Le choix s'est porté sur ce type de plastique afin de travailler sur un support transparent dans le visible, de structure relativement lisse et d'épaisseur suffisante pour maintenir la planéité des échantillons notamment pendant les dépôts.

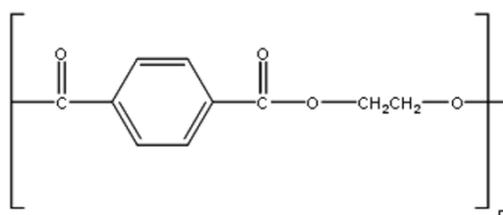


Figure 1-3 : Formule semi-développée du PET.

Le PET fait partie des « plastiques » les plus utilisés dans la vie quotidienne : emballages alimentaires, cartes au format « cartes de crédit », textiles, rangements etc... Son étude permet donc d'imager des applications dans nombre de domaines.

I. 2. 1. 2. Le papier Powercoat d'Arjowiggins

Le papier considéré fait partie de la gamme Powercoat HD commercialisée par Arjowiggins. Comme tout papier, le Powercoat HD est initialement constitué d'un réseau de fibres cellulosiques macroporeux. Afin d'améliorer son état de surface, en particulier fermer la structure poreuse et lisser la surface, cette dernière est enduite d'une sauce de couchage pigmentaire, dont la formulation n'est pas divulguée. Les images a) et b) de la Figure 1-4 montre la différence entre les deux faces du papier. Une seule (image a) est recouverte de la couche pigmentaire et présente une surface lisse. Sur l'autre face, les fibres cellulosiques sont visibles (image b). La vue en coupe (image c) de la Figure 1-4 permet de visualiser le réseau fibreux recouvert de la couche pigmentaire sur la face supérieure. Concernant ses propriétés thermiques, sa stabilité dimensionnelle reste satisfaisante après un séjour de 5 min à 200 °C. Cependant un tel traitement entraîne un jaunissement du papier perceptible par l'œil. Le papier est également un matériau omniprésent dans la vie quotidienne, qui quelquefois concurrence le plastique. Son étude permet donc aussi d'ouvrir le champ des applications du marquage laser.

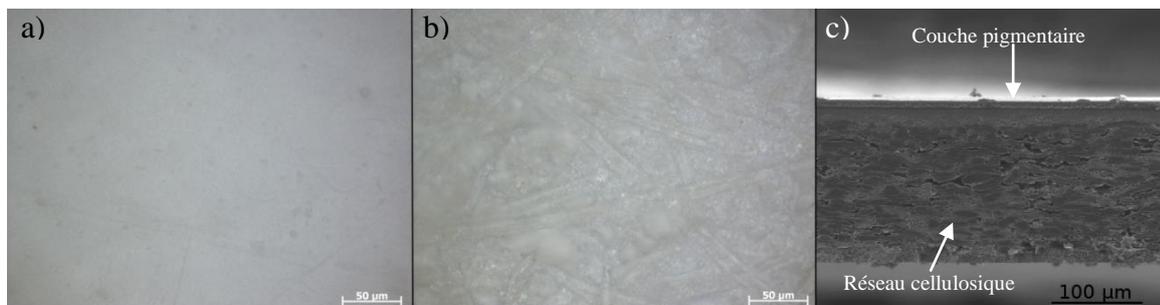
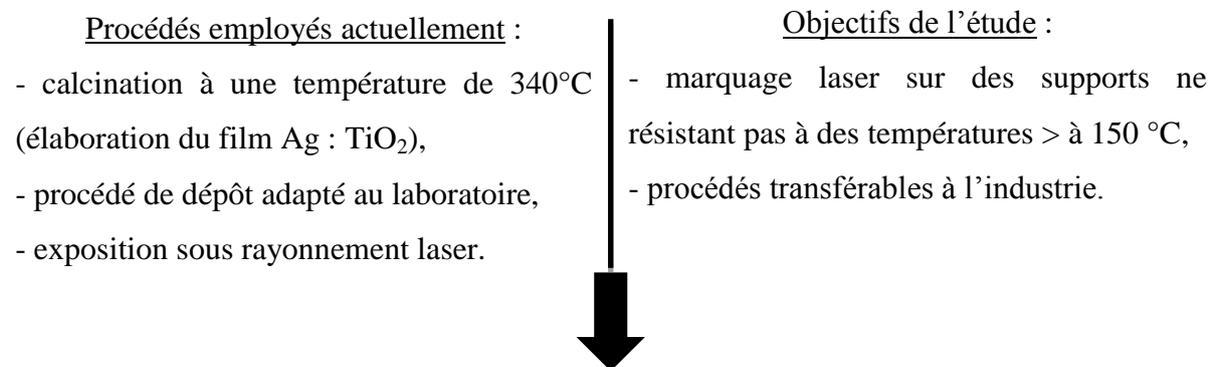


Figure 1-4 : Observation en réflexion au microscope optique a) de la face enduite de la couche pigmentaire du papier Powercoat et b) de la face non enduite. c) Observation au microscope électronique à balayage d'une coupe du papier Powercoat.

I. 2. 2. Les verrous technologiques de l'adaptation aux supports souples

Les procédés actuellement employés dans la technologie de marquage et les objectifs de l'étude se confrontent de la manière suivante :



Trois verrous technologiques apparaissent :

- se passer de l'étape de calcination,
- utiliser des méthodes, notamment de dépôt, adaptées à une production à grande échelle,
- déterminer l'effet des rayonnements lasers sur des films déposés sur supports souples.

Pour répondre à ces problématiques, les travaux présentés envisagent d'appliquer les stratégies présentées dans le Tableau 1-1.

Verrous	Stratégies envisagées
<i>Traitement à 340 °C</i>	1) Elaboration du film Ag : TiO ₂ par voie Sol-Gel avec une technique alternative d'extraction de l'agent structurant. 2) Elaboration du film Ag : TiO ₂ par formulation d'une encre aqueuse jet d'encre à partir de nanoparticules de TiO ₂ et de sel d'argent : - Le TiO ₂ est déjà formé → pas de réaction à maîtriser, - L'argent est inclus dans l'encre.
<i>Compatible avec l'industrie</i>	Dépôt du sol ou de l'encre par procédés d'impression. L'utilisation de l'encre aqueuse remplace un solvant alcoolique par de l'eau.
<i>Exposition sous laser</i>	Diminuer les intensités d'insolations habituellement utilisées.

Tableau 1-1 : Verrous technologiques et stratégies envisagées dans le cadre des travaux présentés.

Ainsi ce manuscrit propose d'adapter la technologie de marquage laser développée par le laboratoire Hubert Curien pour des supports souples ne résistant pas à la température en considérant deux voies différentes d'élaboration de films Ag : TiO₂ et des procédés de dépôt connus des industries.

I. 2. 3. Intérêt de l'adaptation du marquage laser aux supports souples

La technologie d'inscription par laser de motifs actualisables ou permanents et originaux est susceptible d'intéresser de nombreux domaines : stockage de données, ^{[3],[7],[8]} sécurité, ^[9] objets « smart »...^[10] La plupart de ces secteurs travaille sur supports souples ne résistant pas à la température, tels le papier ou le plastique. En effet, un nouveau moyen de stockage de données ou de marquage sécurité pourrait susciter un intérêt certain dans le monde des emballages par exemple. Or la grande majorité de ces derniers sont en plastique ou carton. De même, les secteurs de la sécurisation des documents officiels ou cartes type « carte de crédit » pourraient s'intéresser à la technologie proposée si elle était applicable sur leurs matériaux de travail.

Pour le transfert de technologie proposé, les procédés d'impression sont considérés comme moyen de dépôt. Leur utilisation impose des exigences particulières aux liquides, ici le sol et l'encre, à synthétiser. Il convient donc dans un premier temps de définir les procédés d'impression envisagés et les propriétés des liquides à déposer requises.

II. Techniques de dépôt

La technologie de marquage laser développée sur verre prévoit le dépôt du sol de précurseurs de titane par dip-coating ou spin-coating. L'utilisation du deuxième procédé suggère que le sol développé est de faible viscosité. En effet, il a été montré que l'obtention de films uniformes par spin-coating nécessite un sol de viscosité inférieure à environ 10 mPa.s.^[11] Par ailleurs, les encres aqueuses ont également une faible viscosité, le solvant étant au moins en partie de l'eau. Ainsi, le sol et l'encre à élaborer au cours de ces travaux seront a priori caractérisés par de faibles viscosités (≤ 10 mPa.s). Des techniques d'impression pour encre fluide ont donc été sélectionnées et sont présentées dans cette partie. Cependant afin d'évaluer leur performance, des dépôts références seront à réaliser au moyen d'un procédé déjà maîtrisé au laboratoire Hubert Curien. Ainsi le procédé de référence choisi est le spin-coating.

II. 1. Spin-coating

Le dépôt par spin-coating ou « enduction-centrifuge » est réalisé par une succession de quatre étapes présentées en Figure 1-5.^[12] Tout d'abord, le fluide est déposé en excès sur le substrat fixé à un axe de rotation, de manière à le recouvrir entièrement. Le support est ensuite mis en rotation à vitesse imposée. Lors de l'accélération permettant d'atteindre cette vitesse, le fluide s'écoule radialement à cause de la force centrifuge et l'excès est éjecté. L'épaisseur de la couche de fluide déposée diminue jusqu'à ce que les forces de pression puissent la maintenir sur le support. Le régime constant atteint, les forces de viscosité entrent en jeu et amincissent le film préformé jusqu'à ce que l'évaporation du solvant prédomine et fige ce dernier sur le substrat.^[13] L'épaisseur du film obtenu dépend de la viscosité du fluide et de la vitesse de rotation imposée. Idéalement pour obtenir un film uniforme, le dépôt doit s'effectuer à grande vitesse de rotation et le fluide doit être Newtonien.^[11]

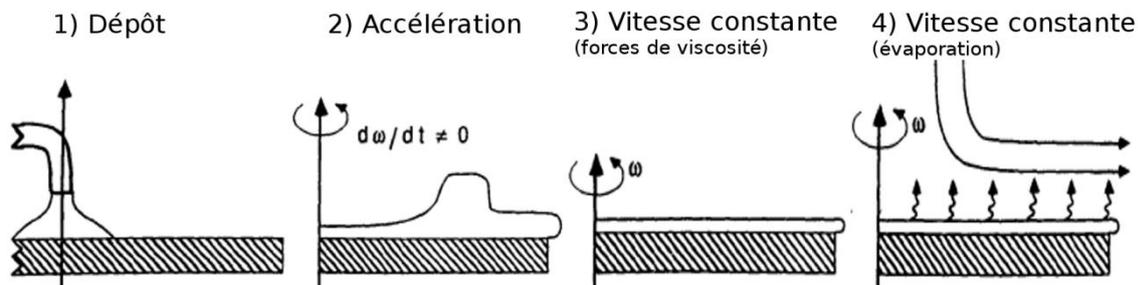


Figure 1-5 : Schéma du procédé spin-coating.^[12]

Le spin-coating, qui permettra de réaliser les dépôts de référence, est ici préféré au dip-coating pour deux raisons :

- Le support reste selon un plan horizontal, il n'y a donc pas de risque de flexion de l'échantillon, lié à sa faible rigidité, durant le dépôt.
- Une seule face est recouverte du liquide à déposer. Le recouvrement de la face arrière poserait problème lors de l'étude du substrat papier. En effet sa face arrière n'étant pas enduite d'une couche pigmentaire, le liquide pourrait imprégner le papier dans son épaisseur et provoquer sa dégradation.

II. 2. Procédés d'impression

D'après les caractéristiques rhéologiques attendues du sol et de l'encre à développer, deux procédés d'impression pour encres fluides ont été sélectionnés : la flexographie et le jet d'encre. A noter que le procédé héliogravure également adapté aux encres fluides n'a pas été retenu car il n'est rentable que pour de grands tirages et la préparation du matériel d'impression est peu commode (gravure du cylindre encreur selon le motif à imprimer).

II. 2. 1. Le procédé Flexographie^[14]

Procédé traditionnellement utilisé pour l'impression sur étiquette et dans le domaine de l'emballage, la flexographie est particulièrement adaptée au dépôt d'encre fluides sur des supports flexibles et peu absorbants tels que les films plastiques. Son principal atout est de ne nécessiter que de faibles pressions lors des transferts d'encre.

Lors d'une impression en flexographie :

- L'encre est déposée sur un cylindre (anilox) en céramique ou acier constitué d'une multitude d'alvéoles destinées à recevoir l'encre. Ce cylindre tramé est caractérisé par le nombre d'alvéoles par unité de longueur ainsi que par leur volume (V_{anilox} en mL/m²). Une racle permet d'uniformiser l'encre.
- L'anilox entre ensuite en contact avec un deuxième cylindre surmonté d'un cliché, couche polymère sur laquelle le motif à imprimer est marqué en relief. Le cliché est ici caractérisé par son énergie de surface γ (mJ/m²) et sa rugosité arithmétique moyenne de surface R_a (nm). Cependant sa dureté est aussi un élément conditionnant la qualité de l'imprimé.
- L'encre est enfin transférée du cliché au support comme représenté sur la Figure 1-6. Le cliché compressible, à l'image d'un tampon encreur, peut s'adapter à l'état de surface du support d'impression afin d'améliorer le transfert d'encre.

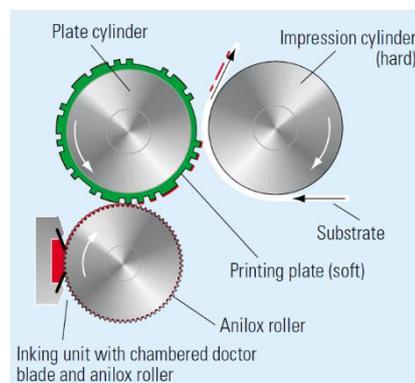


Figure 1-6: Représentation du transfert d'encre en flexographie.^[14]

La qualité de l'impression dépend de deux catégories d'éléments :

- Le matériel choisi : l'anilox (V_{anilox}) et le cliché (γ et R_a)
- Les paramètres d'impression : pressions exercées à l'interface anilox/cliché et cliché/support, vitesse de défilement du support (v en m/s), nombre de couches d'encre déposées successivement ou avec un séchage intermédiaire.

Ces éléments devront donc être ajustés au sol (ou encre) élaboré et au support considéré durant l'étude afin d'obtenir des dépôts de qualité.

Dans la littérature, peu de travaux utilisent la flexographie pour déposer un film par voie Sol-Gel,^{[15],[16],[17]} cette technique étant mise en œuvre essentiellement dans les secteurs de l'électronique^{[15],[16]} et du photovoltaïque.^[17]

II. 2. 2. Le procédé Jet d'encre

Le jet d'encre est un procédé d'impression numérique, permettant une économie des matières premières et une réduction des étapes de fabrication. Le motif final est imprimé sur le substrat par projection sur des zones déterminées de gouttes d'encre de quelques picolitres. Deux technologies de génération des gouttes sont possibles et présentées en Figure 1-7^[14] :

- le jet continu : il génère un flux liquide continu se segmentant en gouttelettes déviées électrostatiquement pour n'en déposer que certaines sur le substrat.

- le système goutte à la demande (DOD, « Drop On Demand ») : il dispose d'un réservoir d'encre. L'encre qu'il contient forme un ménisque au niveau de la buse (orifice par lequel l'encre sort de la tête d'impression) jusqu'à ce qu'une force provoque l'éjection de la goutte. Plusieurs moyens existent pour créer cette force. La technique la moins contraignante et la plus utilisée fait intervenir un élément piézoélectrique en céramique. La déformation rapide de cet élément, provoquée par une onde électrique, entraîne une variation de volume du réservoir et pousse un micro-volume d'encre vers l'extérieur à travers la buse.^[14]

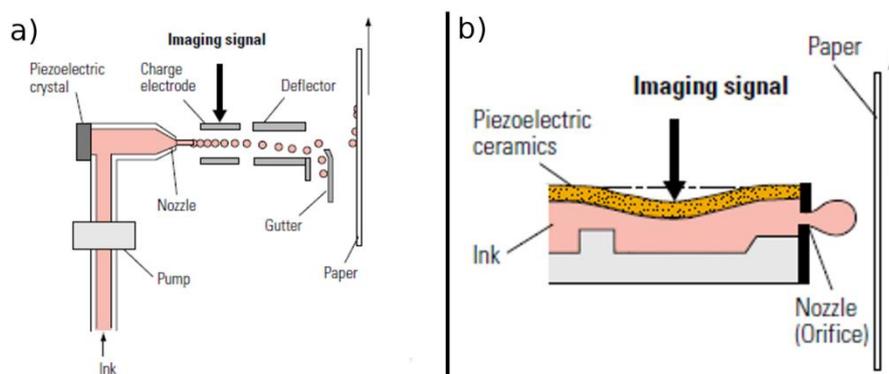


Figure 1-7: Schématisation des procédés jet d'encre.^[14]

a) Jet d'encre technologie jet continu. b) Jet d'encre technologie DOD piézoélectrique.

L'impression par jet d'encre DOD piézoélectrique est celle sélectionnée pour la réalisation des travaux présentés. Elle se décompose en deux temps à contrôler pour obtenir un imprimé uniforme, décrits ci-après.

II. 2. 2. 1. La phase d'éjection des gouttes

Le but est d'éjecter via les buses des gouttes d'encre sphériques, sans traînée et de trajectoire non déviée. Ces caractéristiques sont conditionnées par la vitesse et le volume des gouttes. En effet, si ces deux grandeurs prennent des valeurs trop faibles, l'éjection n'a pas lieu car les forces retenant l'encre au niveau des buses sont trop importantes ou bien les gouttes éjectées sont déviées par des fluctuations d'air. En revanche, si leurs valeurs sont trop importantes, un filament d'encre se forme entre la buse et la goutte (queue de comète). Durant l'éjection, ce filament s'étire jusqu'à se scinder en petites gouttes sphériques parasites afin de minimiser l'énergie du fluide.^{[18],[19]}

En premier lieu, le nombre adimensionnel inverse d'Ohnesorge, défini par l'équation (Eq 1-1), permet de prédire l'adéquation entre l'encre et les buses d'éjection utilisées.

$$Z = \frac{\sqrt{\alpha \rho \sigma}}{\eta} \quad (\text{Eq 1-1})$$

avec α diamètre de la buse, ρ masse volumique de l'encre, σ sa tension superficielle et η sa viscosité.

Pour une bonne adéquation, Z doit être compris dans l'intervalle $[1 - 14]$ ^[20] ou $[4 - 14]$ ^[21], selon les auteurs.

Une fois cette première vérification faite, la forme de l'onde électrique appliquée à l'élément piézoélectrique est à étudier. Elle contrôle la vitesse et le volume des gouttes éjectées. Ainsi ajuster l'éjection d'une encre revient à ajuster la forme de l'onde électrique, dont l'allure est donnée en Figure 1-8.^[22] En particulier les paramètres de l'onde à étudier sont les suivants :

- la tension électrique appliquée à l'élément piézoélectrique T (V)
- la durée totale de l'impulsion d (μs)
- le segment T1 (%V/ μs) représentant la vitesse de rétractation de l'élément piézoélectrique attirant l'encre dans la chambre de la tête d'impression,
- le segment T2 (μs) représentant le temps pendant lequel l'encre est attirée dans la chambre de la tête d'impression,
- le segment T3 (%V/ μs) représentant l'énergie fournie à l'encre lors de son expulsion,
- le segment T4 (μs) correspondant au temps durant lequel la goutte est éjectée,
- les segments T5 et T6 correspondant au retour à la position initiale de l'élément piézoélectrique.

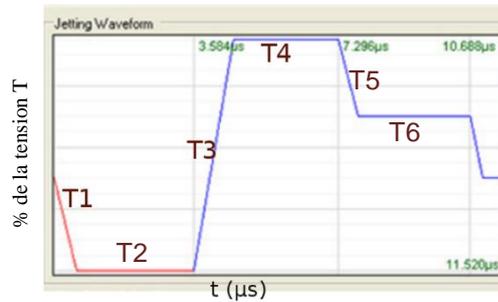


Figure 1-8 : Forme d'onde standard pour l'impression au moyen de l'imprimante jet d'encre DOD piézoélectrique Dimatix DMP-2831.

II. 2. 2. 2. La phase de dépôt des gouttes

Elle consiste à obtenir un motif uniforme. Pour assurer la juxtaposition correcte des gouttes éjectées sur le support, les paramètres d'impression à régler sont l'espace entre les gouttes déposées, la température du substrat, la distance buse/support et la fréquence d'éjection.

Cependant, lors de l'utilisation d'un solvant aqueux, comme il est proposé dans ces travaux, l'obtention d'un motif uniforme n'est pas aisée. Afin d'en comprendre les raisons, il convient de revenir sur les études menées sur l'évaporation du solvant (non aqueux) d'une goutte de suspension étalée sur un support. Il a été montré que la distribution en température à l'interface liquide/air est non uniforme et induit un gradient de température et donc un gradient de tension superficielle.^{[23],[24]} Par définition de l'effet Marangoni, ces conditions donnent naissance à un flux de matière se déplaçant des zones de valeurs de tension superficielle élevées vers celles de valeurs plus faibles. De plus, à proximité de la ligne de contact encre/support, une zone au niveau de laquelle le sens des gradients, et donc du flux de matière, s'inverse a été mise en évidence.^[24] Ainsi toute au long de l'évaporation, la circulation de flux de matière représentée en Figure 1-9^[25] permet d'obtenir un motif final avec une distribution de particules uniforme.^[25]

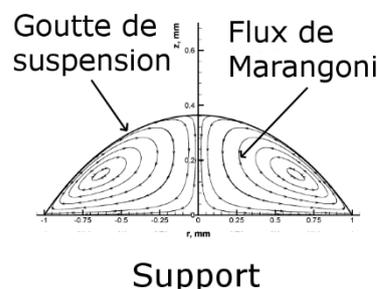


Figure 1-9 : Schéma des flux de matière (effet Marangoni) au sein d'une goutte de suspension lors de l'évaporation du solvant.^[25]

Cependant lorsque l'eau est utilisée comme solvant, le flux de Marangoni est expérimentalement inexistant. Sa suppression est due à la contamination de l'eau quasi-inévitable par des surfactants.^{[25],[24]} Un effet néfaste apparaît : le « coffee ring effect ». Cet effet est couramment observé lorsqu'une goutte de café tombe sur une table sèche, laissant une marque circulaire brunâtre. Les particules de café sont regroupées en périphérie de la tâche et le centre ne contient pratiquement pas de matière. Deegan et al sont les premiers à avoir étudié ce phénomène^{[26],[27],[28]} et ont trouvé deux causes principales, s'ajoutant à la suppression de l'effet Marangoni^[23]: le blocage de la ligne de contact entre la goutte déposée et le support à cause d'irrégularités de surface et l'évaporation du solvant non uniforme. Lors du dépôt d'une goutte de suspension sur un support, l'évaporation du solvant est plus importante sur les bords de la goutte qu'au centre. La ligne de contact liquide/solide étant bloquée, un flux de solvant entraînant les particules de la suspension et se déplaçant du centre vers les bords est créé pour compenser l'évaporation rapide en bord de goutte. De cette manière, après évaporation totale du solvant, le dépôt est constitué d'un anneau de matière correspondant au périmètre du cercle créé par la goutte, au centre duquel très peu de particules sont présentes.^{[26],[27],[28]} Pour contrer ce phénomène et rétablir un flux de Marangoni, un co-solvant est généralement ajouté, à hauteur de 15 à 30% en volume lors de la formulation de l'encre. Celui-ci doit posséder un point d'ébullition plus important que celui de l'eau et une tension superficielle plus faible.^{[29],[20],[30]} Le N,N-diméthylformamide,^[29] le glycérol^[20] et le polyéthylène glycol^[30] sont des exemples de co-solvant couramment utilisé.

Dans la littérature, quelques études traitent de l'emploi du jet d'encre pour déposer des sols dans les domaines de l'électronique^{[31],[32],[33]} et de la photocatalyse.^[34] Ce procédé est également employé pour imprimer des encres aqueuses à base de nanoparticules de TiO₂.

II. 2. 3. Caractéristiques des encres en fonction du procédé

Les liquides à déposer doivent posséder des propriétés particulières adaptées au procédé d'impression choisi afin d'obtenir des dépôts de qualité. Le Tableau 1-2 présente les propriétés exigées au liquide par les procédés flexographie et jet d'encre.

Procédé	Viscosité (mPa.s)	Tension superficielle (mN/m)	Taille des particules (µm)	% d'encre sèche restant sur support
<i>Flexographie</i>	10 – 100 ^[35]	25 – 40 ^[35]	/	20-30
<i>Jet d'encre</i>	5 – 20 ^[14] (10 – 12)*	25 – 35 ^[14] (28 – 42)*	< 1	3-5

Tableau 1-2 : Caractéristiques des encres selon le procédé d'impression.

*Recommandations de Fujifilm pour l'impression par une imprimante Dimatix DMP-2831.^[22]

II. 2. 4. Interaction encre/support

Malgré un procédé d'impression parfaitement optimisé et une encre répondant à toutes les propriétés requises, un dernier élément est à considérer afin d'obtenir un dépôt uniforme : l'interaction entre l'encre (ou le sol) à déposer et le support considéré. En particulier, il faut s'assurer que l'encre a effectivement la capacité de s'étaler sur le support. Cette propriété est prédictible par deux approches possibles :

La mesure de l'angle de contact :^[36] lors du dépôt d'une goutte d'un liquide sur un solide, trois cas, mesurable par l'angle de contact θ_e entre la goutte déposée et le support, sont possibles et illustrés en Figure 1-10^[36] :

- cas a : le liquide s'étale complètement sur le solide ($\theta_e = 0$) et forme un film ; il s'agit du mouillage total.
- cas b : l'étalement peut également être partiel ($\theta_e < 90^\circ$), c'est le mouillage partiel.
- cas c : le liquide peut rester sous forme de goutte ($\theta_e > 90^\circ$), il ne mouille pas le support.

Une encre adaptée au support d'étude conduit à un mouillage partiel permettant l'impression d'un motif uniforme et non déformé.

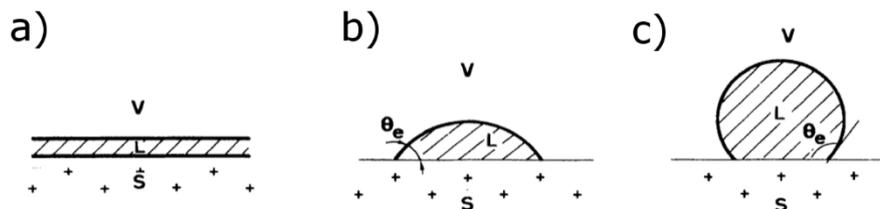


Figure 1-10 : Dépôt d'une goutte de liquide sur un solide : les différentes possibilités.^[36]

La notion de tension superficielle : elle permet d'expliquer les interactions entre l'encre et le support à l'interface. Elle est la résultante des forces d'attraction exercées par des molécules d'un milieu sur leurs semblables se trouvant en surface. Ces forces dépendent de la nature chimique du milieu. Il peut s'agir de liaisons hydrogène, liaisons métalliques, etc. En revanche, les interactions dispersives de London sont toujours présentes quel que soit le milieu considéré et conduisent à une force d'attraction. Ainsi à l'interface entre un liquide et un solide, les molécules du liquide subissent l'attraction de leurs congénères ainsi que l'attraction des molécules du solide due aux interactions de London et à toute autre interaction existant à la fois dans le liquide et le solide.^[37] De ces phénomènes, le coefficient d'étalement S , exprimé par l'équation (Eq 1-2) est déduit.

$$S = \gamma_S - (\gamma_L - \gamma_{SL}) \quad (\text{Eq 1-2})$$

avec γ_S et γ_L la tension superficielle du solide et du liquide en contact avec l'air ambiant et γ_{SL} la tension superficielle à l'interface liquide/solide.

Si $S > 0$, l'attraction du solide sur les molécules de liquide à l'interface est plus importante que l'attraction exercée par leurs semblables et le liquide s'étale sur le solide.^[37] En pratique, si $\gamma_s > \gamma_L$, la condition d'étalement est vérifiée. Finalement, connaissant l'énergie de surface du support considéré, l'encre doit être formulée de manière à avoir une tension superficielle inférieure.

Ainsi, lors de la synthèse du sol et de l'encre, il sera important d'ajuster leur tension superficielle en fonction de l'énergie de surface du plastique et du papier choisis.

Afin de déterminer quelles mesures sont à prendre pour (i) que l'encre et le sol à développer répondent aux exigences des procédés d'impression et (ii) qu'ils soient compatibles avec les supports souples considérés, il convient maintenant de présenter leur mode d'élaboration et comment sont obtenus les films Ag : TiO₂. La voie Sol-Gel est d'abord présentée, la formulation d'encre aqueuse de nanoparticules suit.

III. Elaboration des films par voie Sol-Gel

L'élaboration des films Ag : TiO₂ par voie Sol-Gel comprend deux étapes : d'une part la réalisation d'un film mésoporeux de TiO₂ et d'autre part l'insertion de l'argent.

III. 1. Elaboration des films mésoporeux de TiO₂

La mise au point des films mésoporeux de TiO₂ couple deux méthodes : la voie Sol-Gel classique et la méthode EISA (Evaporation-Induced Self-Assembly).

III. 1. 1. La voie Sol-Gel

III. 1. 1. 1. Généralités

Le procédé Sol-Gel est un processus de polymérisation inorganique lors duquel un système liquide, le Sol (solution), passe dans un état de Gel (gélification).

A l'état initial, le sol est formé par l'ensemble des réactifs permettant la polymérisation, soit (i) un précurseur métallique oxydable, (ii) un solvant, (iii) de l'eau pour activer la réaction dans la majorité des cas, (iiii) des additifs ajustant la réactivité du milieu. Sa composition évolue au cours de l'avancement de la réaction vers la formation du gel, en passant par un mélange de monomères hydrolysés, d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules.^[38] Le système évoluant, il sera important d'étudier le comportement

rhéologique du sol dans le temps afin de déterminer dans quelles mesures son impression par jet d'encre et flexographie peut être réalisée.

Le gel est un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, possédant des liaisons chimiques qui assurent la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable.^[38]

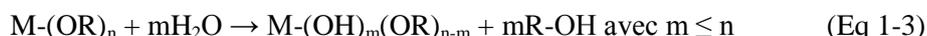
III. 1. 1. 2. La réaction

Présentation

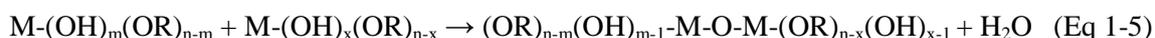
Deux voies de synthèse existent : polymérique, utilisée dans l'étude, et colloïdale. Seule la première est présentée. Elle met en jeu un alcoxyde métallique de formule $M(OR)_n$ en solution organique, où M représente un atome métallique de valence n et R une chaîne alkyle. L'utilisation comme solvant de l'alcool correspondant au ligand OR de l'alcoxyde permet d'éviter des réactions supplémentaires.^[38] Par ailleurs, le choix d'un tel solvant confère au sol des valeurs de viscosité et de tension superficielle s'approchant de celles recommandées pour une impression par jet d'encre ou flexographie. Par exemple, le 1-propanol a une viscosité à 25°C de 1,95 mPa.s^[39] et une tension superficielle de 20,9 mN/m.^[40] De plus, plastique et papier ne sont pas dégradés par les alcools, ainsi le sol est compatible avec un dépôt sur leur surface.

La réaction permettant le passage du sol au gel se déroule en deux étapes: l'hydrolyse puis la condensation. Ces réactions sont équivalentes à des substitutions nucléophiles des ligands alcoxy -OR par des espèces hydroxylées XOH avec $X=M$ ou $X=H$.^[41]

L'hydrolyse est l'étape d'initiation, permettant la formation d'espèces contenant des groupes hydroxyles, meilleurs nucléophiles, donc davantage réactifs, que les alcoxydes. Elle commence dès l'ajout d'eau dans le milieu. L'équation (Eq 1-3) de la réaction^[38] suit :



La condensation débute dès que le milieu présente les premiers alcoxydes partiellement hydrolysés. Elle consiste en l'assemblage des entités aboutissant à la formation du gel. Deux mécanismes sont en compétition pendant cette étape: l'alcoxolation (Eq 1-4) réaction entre deux alcoxydes dont seulement un est hydrolysé et l'oxolation (Eq 1-5), réaction entre deux alcoxydes partiellement hydrolysés.^[41]



Paramètres influents sur la réaction dans le cadre de l'étude

Dans cette section, seuls les paramètres considérés lors des travaux présentés sont discutés.

Premièrement, la vitesse de réaction dépend du précurseur utilisé. Le but étant l'élaboration de films mésoporeux de TiO_2 , un alcoxyde de titane sera utilisé. Ce métal, faisant partie de la famille des métaux de transition, est très réactif. Ainsi, l'hydrolyse et la condensation se produisent spontanément. Afin de ralentir la réaction et de pouvoir conserver le sol, l'introduction d'un agent inhibiteur est nécessaire. Son rôle est de diminuer la réactivité des alcoxydes vis-à-vis de l'eau en bloquant l'hydrolyse par formation d'un complexe entre l'agent inhibiteur et le précurseur.^{[38],[41]} Parmi les agents couramment utilisés, l'acétylacétone et le benzoylacétone, présentés en Annexe 2 et 3, peuvent être cités.^{[1],[42],[43]} Par ailleurs, grâce à l'ajout d'un agent inhibiteur, les propriétés rhéologiques du sol devraient être stabilisées, élément important pour la conservation et l'impression. Ceci sera à vérifier.

Deuxièmement, le pH du milieu influence également la réaction selon les tendances suivantes^{[38],[41]} :

- Un pH acide accélère l'hydrolyse et favorise la croissance d'un réseau. Un gel polymérique et des films denses sont obtenus.
- Un pH basique favorise la nucléation pendant la condensation. Un gel colloïdal et des films poreux sont obtenus.

Ainsi, un milieu acide est à favoriser dans le cadre de l'étude.

III. 1. 1. 3. Vieillessement et séchage du gel

Lors des travaux présentés, le sol est déposé en film mince. Après dépôt, la viscosité augmente jusqu'à ce que le système soit constitué d'un cluster de taille infinie rigide macroscopiquement. Cependant au niveau microscopique, le sol est encore présent dans les mailles du gel formé et la polymérisation se poursuit. Durant ce processus, la structure du gel se modifie : il vieillit.^[38]

Après le vieillissement, le gel doit être séché afin d'éliminer toutes traces de solvant et d'achever la polymérisation. Pour cela, la méthode développée sur substrat verre par le laboratoire Hubert Curien consiste en une calcination à $340^\circ C$, permettant d'obtenir un xérogel, matériau dense. Durant cette étape, l'agent inhibiteur introduit dans le sol est dégradé afin d'achever la polymérisation des précurseurs de titane.^[1] Cependant, ce procédé n'est pas utilisable sur les supports souples étudiés. Un traitement alternatif sera donc à mettre en place.

III. 1. 2. La méthode EISA

III. 1. 2. 1. Principe

Tout d'abord, il convient de rappeler les propriétés des surfactants. Ces composés moléculaires ou ioniques, également appelés tensio-actifs, sont amphiphiles et possèdent une chaîne hydrophobe liée à une tête hydrophile. Mises en solution au-delà d'une certaine concentration, la Concentration Micellaire Critique (CMC), les molécules s'organisent en micelles, agrégats sphéroïdaux dont le cœur contient la partie du surfactant sans affinité avec le solvant. Si la concentration augmente davantage, une deuxième CMC est atteinte et entraîne l'organisation de micelles selon des structures définies (ex: cubique, lamellaire, hexagonale).

Dans les années 1990, Brinker et al ont élaboré un procédé d'auto-assemblage induit par évaporation, en anglais « Evaporation-Induced Self-Assembly » (EISA), permettant d'introduire des nanostructures dans des matériaux. Par définition, l'auto-assemblage correspond à l'organisation spontanée de matériaux grâce à des interactions non covalentes et sans intervention externe.^[44] Ce procédé nécessite donc l'emploi de surfactants capables de s'auto-assembler. En combinant cette méthode à la voie Sol-Gel, des films mésoporeux d'oxydes métalliques sont préparés. Le surfactant est introduit dans le sol en concentration inférieure à la CMC. Lors du dépôt, le solvant s'évapore et la concentration en surfactant dépasse la CMC. Ce dernier s'organise en micelles dans le film tout juste formé. La condensation de l'oxyde se réalise autour des micelles. Finalement, après vieillissement et consolidation du réseau d'oxyde, les micelles sont extraites du film par diverses voies (calcination, solvataion, ...), libérant la porosité.^{[44],[45]} La Figure 1-11^[1] schématise les étapes du procédé. Les premiers films mésoporeux réalisés suivant cette méthode ont été synthétisés en 1992 par la société Mobile Oil (USA).^[46]

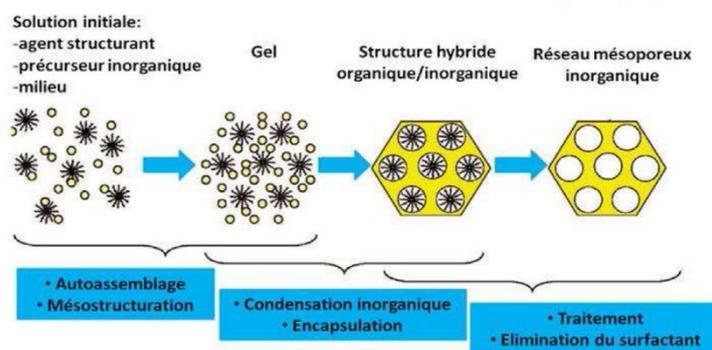


Figure 1-11 Elaboration d'un film mésoporeux par voie Sol-Gel et méthode EISA.^[1]

III. 1. 2. 2. Utilisation des surfactants de types copolymères bloc

Dans les premiers temps, la synthèse de films mésoporeux d'oxydes par la méthode décrite utilisait des surfactants ioniques entraînant plusieurs contraintes : synthèse réalisée dans des conditions extrêmes de pH, matériau final constitué de pores de diamètre inférieur à 50 Å et de murs d'épaisseur maximale entre 8 et 13 Å. A partir de 1998,^[47] des copolymères blocs ont remplacé les surfactants ioniques afin de dépasser ces limites. Il s'agit de macromolécules constituées de plusieurs blocs de répétition de monomères, connectés entre eux en séquence linéaire. La Figure 1-12^[45] montre les principaux copolymères blocs utilisés pour la réalisation d'oxyde mésoporeux.

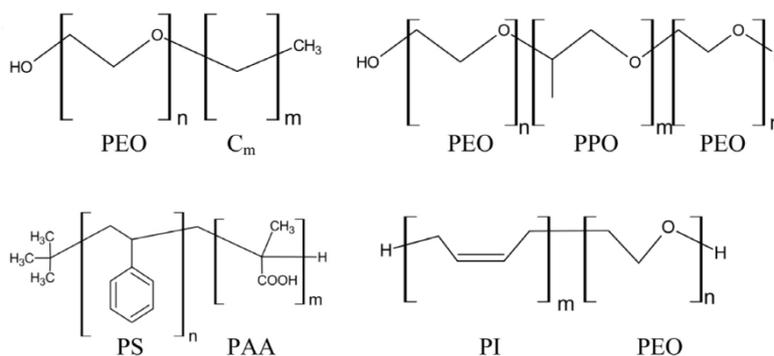


Figure 1-12: Copolymères blocs souvent employés lors de la synthèse d'oxydes mésoporeux.^[45]

L'utilisation de tels surfactants a permis l'obtention de structure avec des murs plus épais, d'épaisseur de 15 à 40 Å, ainsi que le contrôle de la porosité. En effet, la taille des pores dépend du copolymère choisi.^[45] Par ailleurs, les copolymères blocs établissent des liaisons hydrogènes et non électrostatique avec la structure.^[45] Leur extraction par solvataion est alors facilitée.

Ainsi des films mésoporeux de TiO₂ peuvent être réalisés en combinant la voie Sol-Gel à la méthode EISA. Cependant, les films étant déposés sur supports ne résistant pas à la température, la question de la méthode d'extraction du surfactant est délicate. Le paragraphe suivant expose les principales techniques rencontrées dans la littérature.

III. 1. 3. Les différentes techniques d'extraction du surfactant

Le Tableau 1-3 résume les procédés les plus employés à ce jour pour éliminer un surfactant contenu dans une matrice d'oxyde métallique. La majorité des travaux relevés a été réalisée sur des films mésoporeux de SiO₂,^{[48],[49],[50]} peu traitant de films de TiO₂.^{[51],[52]} Les supports des films sont du verre,^{[51],[49]} des métaux^[48] ou des plastiques.^[52]

Technique	Avantage	Inconvénient
<i>Calcination</i> ^{[49],[50]}	Procédé rapide (quelques heures). Cristallisation du réseau de TiO ₂ pour une température supérieure à 350°C.	Une température trop élevée peut dégrader le support et/ou l'organisation de la porosité.
<i>Extraction par solvant</i> ^{[51],[53]}	Procédé à température ambiante (ou à la température d'ébullition du solvant). Organisation de la porosité non affectée.	Procédé long (12 à 24 heures). Exige une stabilité de la matrice lors de l'extraction. Extraction incomplète si fort lien électrostatique entre le surfactant et le réseau d'oxyde.
<i>Extraction sous ozone</i> ^{[52],[50]}	Procédé à température ambiante. Pas d'utilisation de solvant.	Procédé long (environ 12 heures). Décomposition du surfactant mal connue.

Tableau 1-3 : Présentation des principales techniques d'extraction utilisées.

Parmi les procédés présentés, seules les méthodes d'extraction par solvant ou sous ozone sont envisageables sur des supports peu résistants en température. Pour le support papier, une restriction supplémentaire existe. D'après sa structure présentée au § I. 2. 1. 2, sa face arrière n'est pas fermée. Ainsi il ne peut être immergé dans un liquide sans que ce dernier pénètre dans son cœur. Par conséquent, l'extraction par solvant est à bannir pour ce type de support.

Les moyens utilisables dans ces travaux sont limités et nécessitent des temps de traitement longs. La mise en place d'une nouvelle technique d'élimination du surfactant, plus rapide et donc davantage compatible avec des productions à grande échelle est ainsi un challenge du travail présenté.

III. 1. 4. Résumé des principales synthèses de films mésoporeux de TiO₂

Plusieurs films mésoporeux de TiO₂ ont déjà été réalisés dans la littérature grâce à la voie Sol-Gel combinée à la méthode EISA. Dans la plupart des cas, des optimisations ou des variantes des quelques formulations présentées dans le Tableau 1-4 sont utilisées.

Précurseur	Surfactant	Tech. Extraction	Méso./Cristallisation	Année/Réf.
TEOT	P123	250°C-400°C Calcination	Lamellaire, hexagonal ou cubique Amorphe ou anatase	2002 ^[53]
TiCl ₄	F127, Brij56, Brij58, P123	350°C-400°C Calcination	Cubique ou hexagonal Amorphe ou anatase	2003 ^[54]
TIPT	P123	300°C-600°C Calcination	Cubique ou vermiculaire Amorphe ou anatase	2004 ^[55]
TIPT	P123	Solvatation	Non préciser Anatase	2011 ^[52]
Ti(OBu) ₄	F127	350°C-600°C Calcination	Cubique ou vermiculaire Anatase	2012 ^[56]

Tableau 1-4: Précurseur et surfactant utilisés pour les principales synthèses de films de TiO₂ mésoporeux (solvant éthanol) et propriétés des structures obtenues (mésosstructure/cristallisation).

Dans la majorité des cas, les procédés de réalisation de films mésoporeux de TiO₂ présentés dans la littérature utilise une étape de calcination pour achever la polymérisation des précurseurs de titane et extraire le surfactant. Proposer une alternative applicable à tout support permettrait alors de compléter la littérature.

Pour résumer, la voie Sol-Gel couplée à la méthode EISA est une voie maîtrisée dans la réalisation de films mésoporeux de TiO₂ sur des supports résistants en température. Concernant la conception de tels films sur supports souples, cette voie apparaît partiellement compatible, d'où le choix de l'étudier afin de la rendre pleinement adaptée.

Une fois l'élaboration des films mésoporeux de TiO₂ en place, la question de l'introduction de l'argent se pose.

III. 2. Films Ag : TiO₂ par la voie Sol-Gel

Deux procédures permettent d'introduire l'argent dans un film mince de TiO₂. La première consiste à incorporer l'argent après obtention de la matrice mésoporeuse. L'autre possibilité est d'introduire l'argent dans le sol, la suite de la réalisation du film étant la même que celle présentée précédemment.

III. 2. 1. Imprégnation du film mésoporeux de TiO₂

Dès 1997,^[57] l'imprégnation par une solution de nitrate d'argent (AgNO₃) a été utilisée sur des poudres de silice mésoporeuse. Après cette étape, le matériau imprégné est recuit afin de réduire le sel d'argent en argent Ag⁰ conduisant à la formation des nanoparticules.^{[57],[58]} Les travaux ont montré qu'une solution d'AgNO₃ ayant pour solvant un mélange eau : éthanol

(1 :1 en volume) diffuse plus facilement dans la mésostructure grâce à la différence de tension superficielle entre les deux solvants.^[58] Le procédé d'imprégnation a ensuite été appliqué à des films de silice mésoporeuse.^[59] La tâche s'est initialement avérée plus difficile que sur les poudres.^[59] Une imprégnation homogène de films mésoporeux est tout de même obtenue en introduisant une base, de l'ammoniaque (NH₄OH) dans la solution d'imprégnation. Celle-ci a deux effets. Elle conduit à la formation du complexe [Ag(NH₃)₂]⁺ dans la solution et lors de l'imprégnation du film, elle permet de neutraliser les charges en surface. Par conséquent, la solution de sels d'argent diffuse rapidement dans le film et de manière homogène. De même que dans le cas des poudres, la présence de deux solvants (eau/éthanol) est favorable.^[60] Ces résultats ont été appliqués à des films mésoporeux de TiO₂ et validés par plusieurs études.^{[61],[10],[2],[62],[63]} Après imprégnation, les ions argent peuvent être réduits par procédé chimique,^[2] thermique^[2] ou optique^{[64],[3]} afin de former des atomes d'argent métallique dont la nucléation et croissance aboutissent à des nanoparticules.

L'imprégnation est la technique d'incorporation de l'argent dans le film de TiO₂ utilisée pour la technologie de marquage laser développée sur verre au laboratoire Hubert Curien. Elle est également envisageable sur plastique. En revanche, elle ne peut pas être appliquée sur papier à cause de sa face arrière poreuse. Une deuxième solution est alors envisagée.

III. 2. 2. Incorporation de l'argent dans le sol

Des premières études ont d'abord montré l'élaboration de nanoparticules d'Ag en solution à partir de sels d'argent AgNO₃ mis dans un solvant en présence de copolymère bloc de type Pluronic. Ces polymères sont composés de trois blocs: un bloc central de poly(oxyde de propylène) (PO) et deux blocs externes de poly(oxyde d'éthylène) (EO) (ex: P123: EO₂₀-PO₇₀-EO₂₀).^{[65],[66]} Le bloc EO hydrophile entraîne, en s'oxydant, la réduction d'Ag⁺ en Ag⁰.^[66] Ce processus est accéléré par chauffage. Quant au bloc PO, il permet l'adsorption du polymère à la surface des nanoparticules, assurant ainsi leur stabilisation.^[65] Ainsi, le copolymère bloc est un agent stabilisant et réducteur permettant la formation de nanoparticules non agrégées et réparties de façon homogène dans la solution.^{[65],[66]} Suite à ces résultats, des synthèses par voie Sol-Gel et mono-étape ont été élaborées pour la réalisation de films mésoporeux de SiO₂ ou de TiO₂ contenant des nanoparticules d'Ag.^{[67],[68]} Le sel d'Ag est inséré dans le sol avec le précurseur métallique et le copolymère à bloc. Lors du dépôt sous forme de films minces, la réduction de l'argent par le copolymère étant lente, la formation de la mésostructure n'est pas altérée^[68] et l'argent se trouve principalement sous formes d'ions.^[67] Ceux-ci sont répartis de manière homogène dans le films puisqu'ils se trouvent dans la zone hydrophile des micelles de copolymère, comme le montre la Figure 1-

13.^[67] Pour former les nanoparticules, une dernière étape de réduction est nécessaire. Elle peut être chimique (par immersion du film dans une solution réductrice de NaBH_4 par exemple), thermique (par chauffage entre 200°C ^[67] et 400°C favorisant la réduction des ions argent par le copolymère) ou optique (insolation sous UV).^[68] Le premier et le dernier cas conduisent à des nanoparticules en surface du film alors que dans le deuxième, les particules sont réparties dans l'épaisseur du film.^[67] Lorsque la température de la calcination permet de dégrader le copolymère, le matériau obtenu est mésoporeux et s'il s'agit de TiO_2 , le réseau peut être cristallisé. En fonction de la quantité d'argent introduite, les nanoparticules se trouvent d'abord dans les murs du réseau puis croissent dans les pores, pouvant entraîner leur bouchage.^[68]

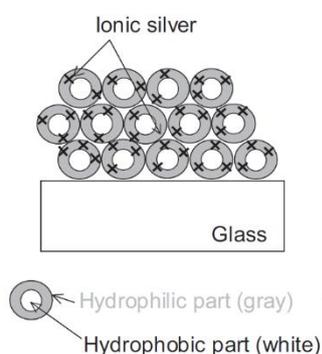


Figure 1-13: Schéma de la mésostructure du film avant réduction de l'argent.^[67]

La première voie d'élaboration de films $\text{Ag} : \text{TiO}_2$ sur supports souples envisagée est une voie maîtrisée sur supports résistants à la température par le laboratoire Hubert Curien. Les sols utilisés semblent relativement adaptés aux impressions par flexographie et jet d'encre. En revanche, l'utilisation de supports souples est incompatible avec les techniques classiquement employées lors des étapes : (i) d'achèvement de la polymérisation des précurseurs de titane et (ii) d'extraction du surfactant. Peu de méthodes alternatives sont proposées et ces dernières sont davantage adaptées à une utilisation de laboratoire. L'enjeu des travaux présentés est alors de trouver une nouvelle solution pour ces étapes.

Par ailleurs, une deuxième voie de réalisation de films $\text{Ag} : \text{TiO}_2$ a été retenue. Il s'agit de la formulation d'une encre aqueuse pour jet d'encre constituée de nanoparticules de TiO_2 et d'ions argent. Cette piste n'a jamais été étudiée par le passé. Ses atouts principaux sont de travailler avec les matériaux finaux (TiO_2 déjà formé) et en solvant aqueux. Les connaissances acquises par la communauté scientifique quant à la formulation d'une encre aqueuse à base de nanoparticules sont maintenant présentées. Elles constituent la base du travail mené durant la thèse.

IV. Elaboration des films par formulation d'encre

L'objectif est de formuler (i) une encre aqueuse pour le procédé jet d'encre, (ii) contenant des nanoparticules de TiO_2 et des ions argent Ag^+ . Ces derniers seront apportés par la dissolution d'un sel d'argent dans l'encre. Dans un premier temps, la composition d'une encre pour impression est donnée. La mise en suspension dans l'eau de nanoparticules est ensuite discutée.

IV. 1. Composition des encres pour impression

Une encre est un liquide destiné à recouvrir tout ou partie d'un support afin de lui donner une nouvelle fonction^[69] (ex: décoration, transmission d'informations, conducteur électrique...). Elle est constituée de trois catégories de composants présentées dans le Tableau 1-5, les composants étant choisis en fonction de l'application souhaitée, du support considéré et du procédé d'impression employé pour le dépôt.

Type de composants	Fonction	% dans l'encre
<i>Pigment/Molécule fonctionnels</i>	Donne la fonction attendue à l'encre.	20%
<i>Véhicule</i>	<i>Liant</i> : Conserve la dispersion, protège, lie entre eux les pigments.	70%
	<i>Solvant</i> : Transporte les composants lors du dépôt. Impose les caractéristiques rhéologiques et de séchage.	
<i>Additifs</i>	Donne des propriétés supplémentaires (ex: antimousse, tensio-actif, etc.) et ajuste les propriétés du solvant.	10%

Tableau 1-5 : Les trois catégories de composants d'une encre, leur fonction et proportion.^{[69],[70],[14]}

Dans le cadre de l'étude :

- les éléments fonctionnels sont les nanoparticules de TiO_2 et les ions Ag^+ ,
- le solvant est l'eau,
- les additifs et le liant sont à déterminer.

De cette manière, la formulation de l'encre revient à élaborer une suspension de nanoparticules de TiO_2 dispersées de manière stable dans le solvant aqueux en présence d'ions Ag^+ . La dispersion est importante d'une part pour obtenir un imprimé uniforme et d'autre part pour éviter la présence d'agglomérat de l'ordre du micromètre, incompatible avec le procédé jet d'encre (voir § II. 2. 3). Ainsi les problématiques rencontrées lors de la dispersion de nanoparticules dans un solvant aqueux sont à définir.

IV. 2. Dispersion de nanoparticules de TiO_2 en suspension aqueuse

IV. 2. 1. Prérequis

Avant tout, une distinction est à faire. Généralement, il est impossible de séparer les nanoparticules une à une. Il reste des assemblages que les méthodes de dispersion ne peuvent casser, ce sont des agrégats. Au sein de ceux-ci, les nanoparticules sont liées par des liaisons chimiques fortes. Par conséquent, le but de la dispersion est de défaire des assemblages plus grands que les agrégats, nommés agglomérats et liés par des interactions de Van der Waals plus faibles.^[71] Ces différences d'assemblage sont représentées en Figure 1-14.^[71]

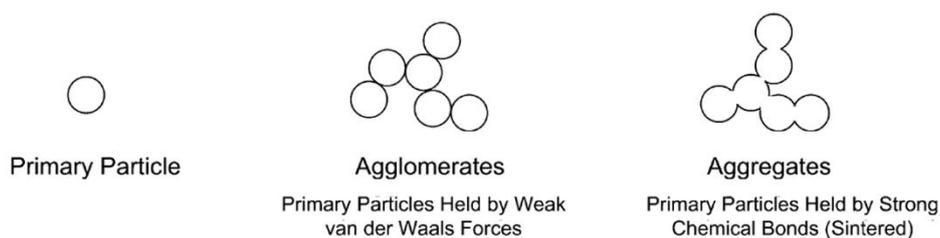


Figure 1-14 : Schéma des différents assemblages de nanoparticules.^[71]

La dispersion de nanoparticules est évaluée par trois grandeurs : le diamètre des particules perçues (particules primaires, agrégats ou agglomérats selon l'état de la dispersion), leur diamètre hydrodynamique et leur potentiel zéta (ζ).^{[71],[72]} Lorsqu'une nanoparticule (ou agrégat) est mise en suspension, les groupes fonctionnels à sa surface s'ionisent. La particule se charge alors en surface. D'après la théorie de la double couche électrique développée par Stern,^[73] une couche d'ions de charge opposée à celle de la particule l'entoure. Autour de cette couche de Stern, une couche diffuse se met en place dans laquelle les ions se répartissent en fonction de l'intensité des interactions avec la particule entourée par la couche de Stern. Lors du déplacement de la particule, la couche de Stern et une partie de la couche de diffusion se déplacent avec elle. De plus, si le milieu contient des molécules s'adsorbant à la surface de la nanoparticule, ces molécules se trouvent dans la zone mobile. Le diamètre hydrodynamique correspond au diamètre d'une sphère équivalente à la particule entourée de la double couche se déplaçant avec elle.^[71] Le potentiel zéta est le potentiel électrique entre la particule et la limite de la double couche mobile.^[73] Ces deux grandeurs sont illustrées en Figure 1-15.^[74] Une bonne dispersion est caractérisée par un diamètre de particules perçues proche du diamètre primaire de la nanoparticule, un diamètre hydrodynamique faible et un potentiel zéta (ζ) avec une valeur absolue supérieure à 30 mV afin d'assurer une répulsion suffisante entre les particules.^[71]

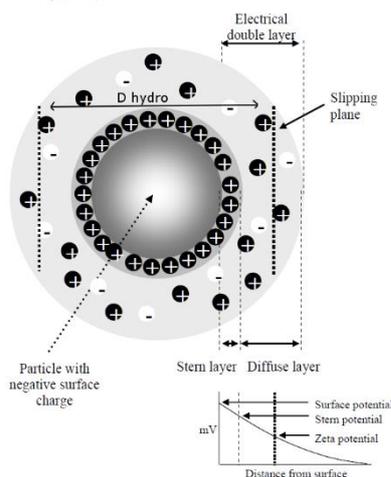


Figure 1-15: Schéma d'une particule en suspension et des grandeurs la caractérisant.^[74]

IV. 2. 2. Méthodes physiques de dispersion

Lors de leur mise en suspension, les nanoparticules restent agglomérées si elles l'étaient sous forme solide et ont tendance à s'agglomérer si aucune action n'est réalisée. Ainsi une étape physique rompant les agglomérats est à prévoir. A noter que le milieu doit au préalable être adapté pour favoriser la stabilisation de la dispersion afin d'éviter une ré-agglomération des particules au bout d'un certain temps. Ce paragraphe se consacre aux techniques physiques de désassemblage des agglomérats. L'adaptation du milieu est traitée dans la section suivante. Le Tableau 1-6 présente les différentes méthodes recensées dans la littérature, à utiliser avec précaution enfin d'éviter une augmentation de température.

Méthode	Avantage	Inconvénient
Bain à ultrason	Facilité d'acquisition et d'emploi.	Diminue seulement la taille des agglomérats. ^[71]
Sonde à ultrason	Facilité d'acquisition et d'emploi. Casse les agglomérats. ^[71]	Formation de nouveaux agglomérats en cas d'utilisation prolongée. ^[71]
Broyeur à perle (50µm)	Casse les agglomérats. ^[75]	Efficace seulement pour des concentrations en nanoparticules de 2 à 3% en volume. ^[75]
Homogénéiseur sous pression	Casse les agglomérats. Dispersion stable dans le temps. ^[76]	Acquisition et emploi moins aisé.

Tableau 1-6: Méthodes physiques permettant de casser les agglomérats lors de la mise en suspension de nanoparticules.

IV. 2. 3. Effet de la composition du milieu sur la dispersion

Cette section permet de déterminer la composition du milieu aqueux idéal pour favoriser la dispersion, i.e pour qu'après séparation physique les agglomérats ne s'assemblent pas à nouveau.

IV. 2. 3. 1. La théorie D.L.V.O

La théorie mise au point par Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek (D.L.V.O) définit les interactions entre des colloïdes en suspension responsables de la dispersion ou de l'agglomération de ces derniers.^{[72],[77]} Ces interactions sont de deux types : des interactions électrostatiques répulsives et des interactions de Van der Waals attractives. L'intensité des interactions répulsives diminue exponentiellement avec la distance entre particules alors que celle des interactions attractives diminue plus lentement.^[77] En fonction des interactions dominantes, les particules ont donc tendance à se repousser ou à coaguler. Cependant dans certains cas, ces deux types d'interaction ne suffisent pas à expliquer la répulsion observée entre particules. Les auteurs ont constaté que pour certains systèmes, tel que des particules de SiO₂ en suspension aqueuse,^[78] des forces supplémentaires d'hydratation ou dues à la rugosité de la surface interviennent en faveur de la répulsion.^{[77],[78]} En ce qui concerne les suspensions aqueuses de TiO₂, les auteurs ne s'accordent pas. Certains prétendent avoir observé de telles forces^[77] alors que d'autres non.^[79] Plus récemment, des auteurs ont observé dans de tels systèmes la présence d'une force répulsive et l'absence de force de Van der Waals lorsque le milieu possède un fort pH. L'origine de cette force reste aujourd'hui inconnue.^[80] D'après la théorie D.L.V.O, un milieu aqueux adapté à la dispersion de nanoparticules de TiO₂ doit favoriser les interactions électrostatiques. D'autre part, si des forces de répulsions supplémentaires existent dans le milieu considéré, elles ne seront que bénéfiques.

IV. 2. 3. 2. Propriétés et composants du milieu favorisant la dispersion

Ici sont présentés les éléments permettant de favoriser les interactions électrostatiques dans le milieu et ceux néfastes pour la dispersion de nanoparticules de TiO₂. Le Tableau 1-7 résume les résultats des recherches recensées dans la littérature.

Propriétés/ Composant	Effet
<i>pH</i>	- <i>pH</i> <4.2 (ou <i>pH</i> >8.2) : la surface des particules se charge positivement (ou négativement) dans des proportions telles que $ \zeta > 30\text{mV}$, i.e répulsion favorisée. ^[72] - <i>pH</i> =6.2 : pas de charge en surface des particules, coagulation favorisée. ^[72]
<i>Dispersant</i>	- <i>ionique</i> : sel composé d'un cation et d'un anion qui s'adsorbe à la surface de la particule pour l'entourer d'une couronne de charges, favorisant les interactions électrostatiques. ^[81] - <i>non ionique</i> : s'adsorbe à la surface des particules et évite l'agglomération par gêne stérique. Dans ce cas les interactions électrostatiques n'interviennent pas. ^[76]
<i>Electrolyte</i>	Un électrolyte ne s'adsorbant pas à la surface de la particule augmente la force ionique du milieu. La double couche électrique entourant la particule est compressée. A partir d'une certaine concentration en électrolyte, $ \zeta $ diminue, l'agglomération est favorisée. ^{[71],[72]}

Tableau 1-7: Influence du milieu sur la dispersion des nanoparticules de TiO₂ dans l'eau.

D'après ces propriétés, l'introduction du sel d'argent dans l'encre sera à doser pour éviter l'agglomération des particules de TiO₂.

IV. 3. Encres aqueuses de TiO₂ recensées dans la littérature

En formulant une suspension aqueuse de nanoparticules de TiO₂ alliant les propriétés nécessaires à la dispersion et à l'impression par jet d'encre, plusieurs auteurs ont élaboré des encres pour jet d'encre. Le Tableau 1-8 présente les caractéristiques de ces dernières. A noter qu'aucune formulation d'encre aqueuse pour jet d'encre contenant des nanoparticules de TiO₂ et un sel d'argent n'a été trouvée.

Méthode de dispersion	Taille NPs en suspension	Autres composants	η (mPa.s)	γ (mN/m)	ζ (mV)	Année
Ultrason	/	<u>Co-solvant</u> : Ethylène glycol <u>Dispersant</u> : Copolymère acide méthacrylique et acrylate n-butyl	0.36	/	/	1998 ^[82]
Broyeur	< 500 nm	<u>Co-solvant</u> : Glycérol <u>Surfactant</u> : Triton X-100	1.8	32	-40	2012 ^[20]
Sonde à ultrason	< 700 nm	<u>Dispersant</u> : Zetaperse 1200 <u>Sel</u> : Na ₄ P ₂ O ₇	1-2	37	< -30	2012 ^[83]
Agitation*	/	<u>Co-solvant</u> : alcool polyvinylique <u>Surfactant</u> : Triton X-100	2.8	30	/	2012 ^[84]
Bain à ultrason	/	<u>Co-solvant</u> : Ethylène glycol et Polyéthylène glycol	/	/	/	2013 ^[30]

Tableau 1-8: Exemples de caractéristiques d'encres aqueuses pour jet d'encre à base de nanoparticules de TiO₂.

*Dans ce cas, les auteurs ont utilisé des nanoparticules fonctionnalisées. Les groupements greffés en surface permettent la dispersion dans l'eau sous simple agitation.

Dans la majorité des cas, un co-solvant est utilisé afin de limiter le « coffee ring effect ». Certains d'entre eux, tel le polyéthylène glycol, ont une double fonction puisqu'ils jouent également le rôle de dispersant.

Pour résumer, les résultats de la littérature montrent que la formulation d'une encre aqueuse à base de nanoparticules de TiO₂ et son impression par jet d'encre est possible. En revanche, l'ajout d'un sel d'argent dans le système semble délicat en raison de sa tendance à favoriser l'agglomération des nanoparticules. L'enjeu des travaux sera donc de trouver le bon compromis entre la dispersion des nanoparticules de TiO₂ et la quantité introduite de sel d'argent. Par ailleurs, en fonction de la composition de l'encre retenue, une étape de séchage compatible avec les supports plastique et papier sera à considérer.

Une fois les films Ag : TiO₂ réalisés sur plastique et papier, leur photosensibilité sera à vérifier. Les propriétés optiques attendues sont à présent décrites.

V. Propriétés optiques des films Ag : TiO₂

D'après la technologie de marquage laser développée sur verre, deux propriétés sont attendues : une coloration effaçable (§ I. 1. 2. 1) et une coloration permanente (§ I. 1. 2. 2). La première repose sur le caractère photochrome du matériau et la deuxième sur une croissance auto-organisée de nanoparticules d'argent.

V. 1. Propriétés photochromes des films Ag : TiO₂

V. 1. 1. Définition du photochromisme^[85]

Le terme photochromisme a été introduit en 1950 par Hirshberg. Il vient du grec « phos » signifiant lumière et « chroma » pour couleur. Le phénomène se traduit par une transformation réversible induite par l'absorption d'un rayonnement électromagnétique, d'une espèce chimique entre deux formes A et B possédant des spectres d'absorbance différents, comme le schématise la Figure 1-16. La forme thermodynamiquement stable A est transformée par irradiation en forme B moins stable. B peut ensuite être reconvertie en A par voie thermique (photochromisme de type T) ou par voie photochimique (photochromisme de type P). Le photochromisme est dit positif lorsque la forme A est incolore ou jaune pâle et se colore lors de l'irradiation pour donner B. Il est dit négatif si la forme A est colorée et B incolore ou si les deux formes sont colorées. Ce phénomène a d'abord été observé à l'état liquide par Fritzsche en 1867, en constatant le blanchiment d'une solution orange de tétracène à la lumière du jour et une régénération de la couleur dans le noir. En 1899, Marckwald découvre également son existence à l'état solide en observant la coloration sous exposition lumineuse de deux molécules organiques, l'hydrochloride de benzo [c]-1,8-naphthyridine anhydre et le 2,3,4,4-tetrachloro 1 (4H)-naphtalène, et leur perte de couleur dans le noir.^[86]

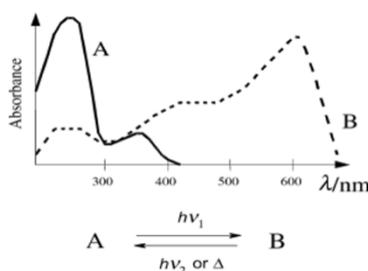


Figure 1-16 : Formes A et B d'une espèce photochrome.^[85]

Les matériaux photochromes peuvent être organiques, inorganiques, composites inorganiques/inorganiques ou hybrides organiques/inorganiques. Historiquement, les plus étudiés sont les matériaux organiques. Cependant depuis la première moitié du XX siècle, les

matériaux inorganiques suscitent de plus en plus d'intérêts, le caractère photochrome étant plus marqué et stable que celui des matériaux organiques.^[87]

V. 1. 2. Photochromisme des films Ag : TiO₂

Les films Ag : TiO₂ font partie des matériaux inorganiques photochromes. Ils possèdent donc deux formes, l'une colorée et l'autre non. D'après le I. 1. 2. 1, la technologie développée par le laboratoire Hubert Curien permet la stabilité des deux formes définies ci-après :

- La forme non colorée est le film dans son état initial, i.e le film mésoporeux de TiO₂ contenant des ions argent.^{[1],[4]}

- La forme colorée correspond au film de TiO₂ comprenant l'argent sous forme de nanoparticules et non plus d'ions.^{[10],[88],[3]}

Afin de comprendre l'origine de la coloration et comment la maîtriser, il convient de revenir sur les propriétés des nanoparticules métalliques.

V. 1. 2. 1. Origine de la forme colorée

Propriété des nanoparticules métalliques

Grâce à leur petite taille, les nanoparticules métalliques bénéficient de propriétés optiques singulières. Notamment, leur irradiation par une onde électromagnétique de fréquence particulière provoque une oscillation collective des électrons de conduction autour des noyaux des nanoparticules, comme illustré en Figure 1-17.^[89] Ce phénomène se nomme résonance plasmon de surface localisée^[90] et se traduit par l'absorption par les nanoparticules de l'onde à la longueur d'onde (λ) correspondante à la fréquence d'excitation. Pour les nanoparticules d'argent, la résonance plasmon de surface localisée a lieu pour des longueurs d'onde supérieures à 370 nm.^[90] Ainsi les nanoparticules d'argent absorbent des longueurs d'onde appartenant au domaine du visible, un matériau contenant des nanoparticules dispersées sera perçu de manière colorée.

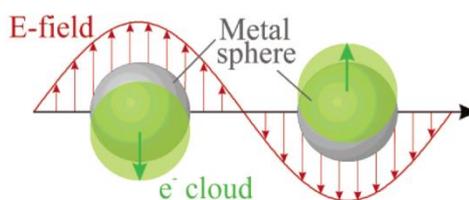


Figure 1-17 : Schéma de l'oscillation des électrons autour du noyau d'une nanoparticule sphérique soumise à un champ électromagnétique.^[89]

La fréquence d'excitation (et donc la longueur d'onde) à laquelle les nanoparticules sont sensibles est fonction des propriétés intrinsèques de celles-ci (taille, forme, composition) ainsi que de leur environnement (indice de réfraction, composition). Par conséquent, pour déterminer la bande d'absorption d'un matériau constitué de nanoparticules d'argent dispersées dans une matrice, il convient de déterminer l'effet de chaque paramètre cité sur la résonance plasmon.

Paramètres influents sur la résonance plasmon de surface localisée

Les propriétés intrinsèques aux nanoparticules. La taille, la forme et la composition des nanoparticules métalliques conditionnent la position et la largeur de la bande d'absorption plasmonique.

Pour commencer, il a été observé expérimentalement que la taille des particules influe sur la bande d'absorption plasmonique de la manière suivante :^[91]

- Pour les très petites nanoparticules (< 20 nm), la largeur de la bande augmente lorsque la taille des nanoparticules diminue.
- Pour les nanoparticules > 25 nm, la largeur de la bande augmente lorsque la taille des nanoparticules augmente.
- De manière générale, le maximum d'absorbance est décalé vers les grandes longueurs d'onde lorsque la taille des nanoparticules augmente.

Ces observations sont représentées pour le cas de nanoparticules d'or en Figure 1-18.^[90]

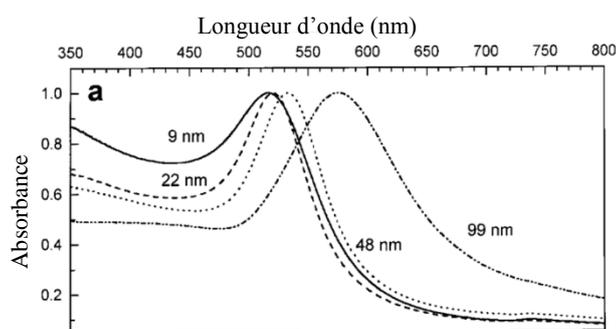


Figure 1-18 : Influence de la taille de nanoparticules d'or sur la largeur et la position de la bande d'absorption plasmonique.^[90]

Deuxièmement, la forme des nanoparticules a également un rôle vis-à-vis de la bande d'absorption due à la résonance plasmon de surface localisée des particules. En effet, deux phénomènes peuvent être observés lorsque les absorptions de nanoparticules de forme différentes sont comparées :

- La position de la bande d'absorption plasmonique varie, comme il est mis évidence sur la Figure 1-19.^[92]

- Si les nanoparticules sphériques conduisent à une seule bande d'absorption (voir Figure 1-18), lorsque leur géométrie change plusieurs bandes peuvent apparaître (voir Figure 1-19). Par exemple pour un nano-cylindre orienté aléatoirement, deux bandes d'absorption sont présentes. Elles sont dues au fait que les électrons peuvent osciller dans une direction parallèle ou perpendiculaire au grand axe du cylindre.^[90]

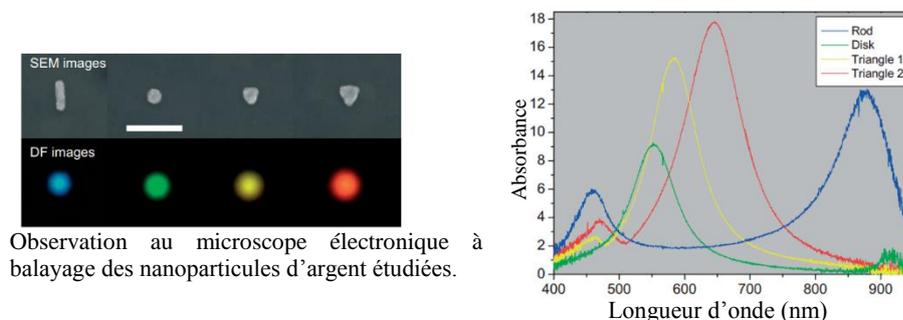


Figure 1-19 : Bandes d'absorption plasmonique des nanoparticules d'argent en fonction de leur forme.^[92]

Troisième, la composition des particules a une importance considérable. Dans le cas de l'argent, si les nanoparticules ne sont pas uniquement constituées d'argent métallique mais d'un cœur métallique enrobé d'une couche d'oxyde d'argent Ag₂O, la position et l'intensité de la bande d'absorption plasmonique se trouvent fortement changées. Précisément, plus la couche d'oxyde d'argent est importante, plus l'absorption est faible et décalée vers les grandes longueurs d'onde, comme le montre la Figure 1-20.^[93] Ceci est dû à la différence d'indice de réfraction existante entre la coquille d'oxyde et le milieu environnant.^[4]

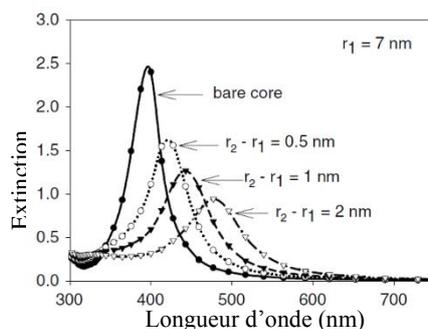


Figure 1-20 : Bande d'absorption d'une nanoparticule d'argent de rayon $r_1 = 7$ nm et évolution de cette bande en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde Ag₂O l'entourant (r_2 représente le rayon de la particule enrobée de la couche d'oxyde).^[93]

Le milieu environnant. Théoriquement et expérimentalement, il apparaît que l'indice de réfraction du milieu dans lequel se trouvent les nanoparticules influe sur la position spectrale de la résonance plasmon. En effet, plus l'indice de réfraction est élevé, plus la résonance plasmon est décalée vers les grandes longueurs d'onde. La Figure 1-21 illustre ce phénomène.^[94]

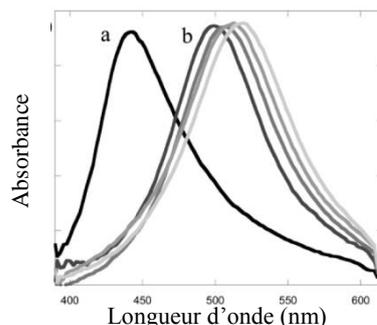


Figure 1-21 : Position de la résonance plasmon en fonction de l'indice du milieu environnant. a) Nanoparticules d'argent déposées sur du SiO₂ en contact avec l'air, b) Les mêmes nanoparticules en contact avec une huile d'indice croissant de 1,44 à 1,56 par incrément de 0,04.^[94]

Ensemble de nanoparticules. Lorsqu'un milieu possède plusieurs nanoparticules identiques, il a été montré que la position de la bande d'absorption plasmonique résultante dépend de la distance inter-particules :

- Pour des distances supérieures à deux fois le diamètre des particules^[95] : l'ensemble des nanoparticules peut être vu comme un dipôle unique. La bande d'absorption est décalée vers les grandes longueurs d'onde lorsque la distance inter-particules diminue.^[96]

- Pour des distances inférieures à deux fois le diamètre des particules : l'effet du couplage entre particules est à considérer. Dans ce cas, l'évolution de la position de la résonance plasmon dépend de la polarisation de l'onde lumineuse. Comme il est illustré en Figure 1-22, en considérant une paire de nanoparticules (deux particules côté à côté)^[95] :

- Polarisation de l'onde lumineuse parallèle au grand axe de la paire de particules : une diminution de la distance inter-particule entraîne un décalage de la bande d'absorption vers les grandes longueurs d'onde.

- Polarisation perpendiculaire au grand axe : le décalage se fait vers les faibles longueurs d'onde lorsque la distance inter-particule diminue.

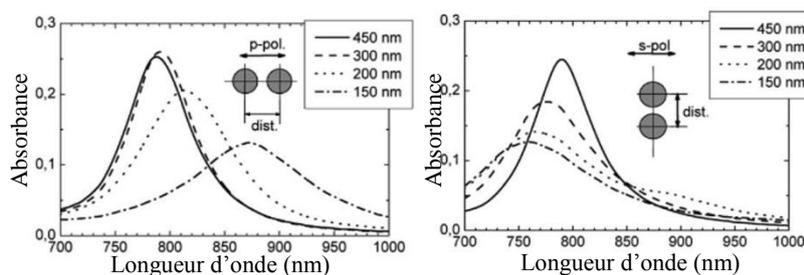


Figure 1-22 : Position de la bande d'absorption plasmonique en fonction de la distance inter-particule selon la polarisation de l'onde lumineuse incidente. Le diamètre des particules est de 150 nm.^[95]

V. 1. 2. 2. Photochromisme des films Ag : TiO₂

La nature de la coloration des films Ag : TiO₂ est donc la présence de nanoparticules d'argent. Les mécanismes de passage de la forme colorée à décolorée et inversement sous l'effet de rayonnement lumineux sont maintenant décrits.

Coloration du matériau par voie optique

Cette étape correspond au passage des films de TiO₂ contenant des ions argent à des films contenant des nanoparticules d'argent.

Dans le cadre des travaux présentés, les propriétés photocatalytiques du TiO₂ sont utilisées pour réduire les ions en atomes d'argent qui après coalescence et croissance aboutissent à des nanoparticules d'argent.^[64] Plus précisément, le matériau initial est insolé avec un rayonnement UV apportant une énergie supérieure à la bande interdite du TiO₂, d'environ 3,2 eV. Cette insolation entraîne le passage d'électrons excités de la bande de valence dans la bande de conduction. Ces électrons à présent libres réduisent les ions Ag⁺ présents dans le milieu en atome d'argent Ag⁰ qui après nucléation et croissance conduisent à un ensemble inhomogène de nanoparticules.^{[10],[7],[8],[3]} D'après le paragraphe précédent, l'absorption plasmonique des nanoparticules d'argent dépendant de leurs propriétés intrinsèques ainsi que leur environnement, chaque nanoparticule formée est sensible à une fréquence (donc une longueur d'onde) particulière. Ainsi, la bande d'absorption du film Ag : TiO₂ résultante peut couvrir une large part du domaine du visible^[10], le matériau apparaît de couleur brun-gris. Par cette voie de réduction, les nanoparticules se forment préférentiellement dans la partie supérieure du film.^[1]

A noter que la réduction des ions argent pourrait aussi être réalisée de manière chimique ou thermique. Du mode de réduction dépend les populations de particules formées et leur localisation. Par exemple, une réduction thermique entraîne la formation de particules dans toute l'épaisseur du film.^[1]

Décoloration du matériau par voie optique

Cette étape consiste à dissocier et/ou oxyder les nanoparticules d'argent précédemment formées. Grâce à l'inhomogénéité de ces particules, une décoloration totale ou partielle est possible.

Décoloration totale.^[64] Le film brun-gris est irradié sous lumière blanche. Les plasmons de surface localisés de toutes les particules d'argent sont alors excités puisque la lumière incidente comprend toutes les longueurs d'onde du visible. Si l'énergie lumineuse est suffisante, l'excitation engendrée conduit à la génération d'électrons et d'ions argent Ag⁺. Les

nanoparticules se retrouvent alors dissociées, oxydées ou réduites en taille. Ce résultat est possible grâce à la non recombinaison des charges lors de leur dissociation. Cette impossibilité de recombinaison est due au fait que l'énergie reçue par les particules permet aux électrons libres de surface de franchir la barrière de Schottky à l'interface Ag/TiO₂. La présence de cette barrière est engendrée par le travail d'extraction de l'argent supérieur à celui du TiO₂. Les électrons sont alors transférés directement au dioxygène de l'air ou bien par l'intermédiaire de la bande de conduction du TiO₂, ou d'une particule non excitée. La Figure 1-23 illustre les transferts décrits et la barrière de Schottky.

A noter que la barrière de Schottky permettant la séparation des charges, seule une matrice semi-conductrice semblable au TiO₂ permet la réalisation du processus décrit. Avec une matrice conductrice, le retour des électrons vers la particule se produirait. Avec une matrice isolante, les charges ne seraient pas séparées.

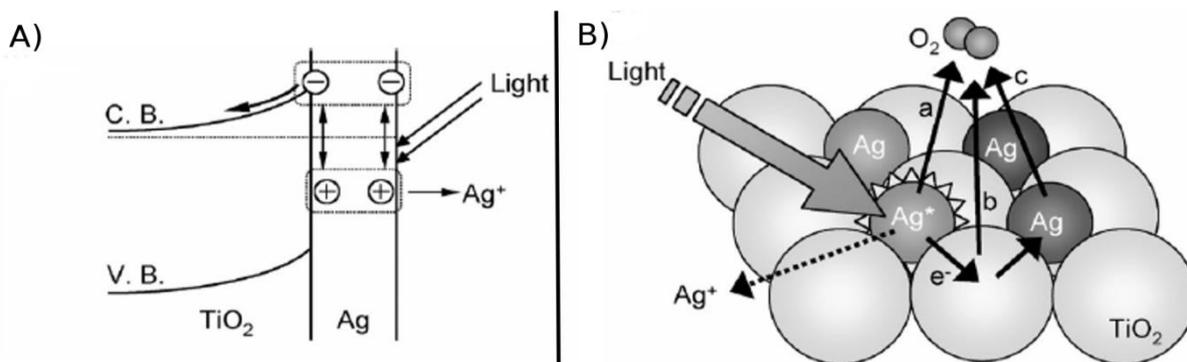


Figure 1-23 : A) Illustration de l'interface Ag/TiO₂, B) Effet d'une insolation lumineuse sur un nanocomposite Ag/TiO₂^[64]

Décoloration partielle. L'ensemble des particules d'argent présentes dans le film étant inhomogène, chaque population de particules réagit à une longueur d'onde d'excitation spécifique. Une irradiation du film Ag : TiO₂ sous rayonnement monochromatique permet alors de modifier sélectivement une seule population de particules jusqu'à disparition de cette dernière. Le film ne contient alors plus de particules absorbant les ondes de longueur d'onde utilisée pour l'irradiation, il apparaît de la couleur correspondante. Par ailleurs, les ions Ag⁺ générés lors de l'insolation lumineuse peuvent s'associer avec le dioxygène de l'air, se dissoudre dans l'eau adsorbée sur le film ou bien se recombinaison avec des électrons du TiO₂. Pour cette dernière option, deux cas sont possibles : la recombinaison entraîne la formation de petites nanoparticules ou le grossissement des particules non résonantes voisines. L'absorption du film aux longueurs d'ondes plus petites et plus grandes que celle du rayonnement incident augmente.^[61] Ce phénomène est illustré en Figure 1-24.^[61]

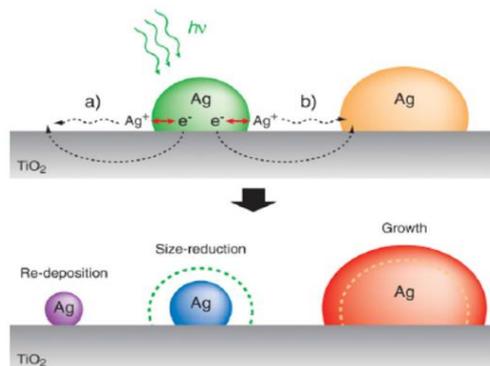


Figure 1-24 : Oxydation sélective des NPs d'Ag sous insolation à une longueur d'onde donnée.^[61]

Ces phénomènes ont permis de mettre en évidence le caractère photochrome multicolore des matériaux composites Ag : TiO₂. Un exemple de la littérature est présenté en Figure 1-25.^[10]

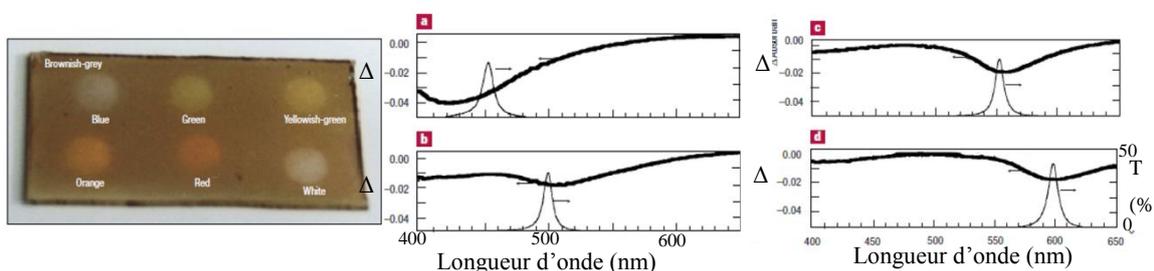


Figure 1-25 : Image d'un verre recouvert d'un film Ag : TiO₂ insolé à 450 nm (bleu), 530 nm (vert), 560 nm (jaune-vert), 600 nm (orange), 650 nm (rouge) pendant 5 min à 10 mW/cm² et en lumière blanche pendant 5 min à 50 mW/m². Spectres représentant l'écart d'absorbance avant/après insolation à a) 450 nm, b) 500 nm, c) 550 nm et d) 600 nm et spectres en transmission des rayonnements utilisés.^[10]

Propriétés des films Ag : TiO₂ favorables au photochromisme

Les travaux recensés dans la littérature ont permis de déterminer l'influence des propriétés des films Ag : TiO₂ et de leur environnement sur le photochromisme. Le Tableau 1-9 résume ces résultats.

Etude	Observations
Environnement propice au photochromisme	<u>Présence d'oxygène</u> : capter les électrons des NPs d'Ag excitées ^{[61],[10]} <u>Présence d'humidité</u> : migration des ions Ag ⁺ depuis les NPs d'Ag excitée pour se recombinaer avec des électrons et former de petites NPs plus loin ^[97]
Photochromisme du matériau Ag:TiO₂	Le caractère photochrome ne s'affaiblit pas durant au moins 5 cycles de coloration par UV/ décoloration par visible. ^{[10],[98]}
Stabilité des couleurs photo-générées	<u>Matériau non poreux</u> : Persistance des couleurs ≤ 1 jour. ^{[10],[7]} Maintien des couleurs par traitement par des thiols bloquant l'oxydation de l'Ag et le photochromisme (pouvant être ré-activé par illumination UV). <u>Matériau mésoporeux</u> : Persistance des couleurs: au moins 6 mois. Le contrôle de la mésoporosité limite le contact avec le dioxygène. ^[98]
Décoloration totale des composites Ag:TiO₂	<u>Matériau non poreux</u> : Illumination sous lumière blanche. ^{[10],[99]} <u>Matériau mésoporeux</u> : Insolation sous lumière monochromatique. La mésoporosité limite la distribution en taille des NPs d'Ag. ^[98]

Tableau 1-9 : Synthèse des propriétés favorables au photochromisme des composites Ag : TiO₂.

Ainsi la présence de dioxygène et d'eau est nécessaire pour séparer les charges lors de la décoloration des films photosensibles. Par ailleurs, un film mésoporeux de TiO₂ permet de limiter l'inhomogénéité des particules et d'assurer une stabilité dans le temps des couleurs.

V. 2. Coloration permanente de la matière

Les nanocomposites Ag : TiO₂ peuvent également être utilisés afin d'obtenir des couleurs permanentes aux propriétés originales contrôlées, perçues différemment selon les conditions d'observation.

V. 2. 1. Un savoir-faire d'antan

Pour être précis, le caractère innovant des études menées aujourd'hui est le contrôle de ces couleurs, leur existence remontant à l'antiquité. Le plus vieil objet ayant de telles couleurs date du IV^{ème} siècle : la coupe de Lycurgus. Elle apparaît de couleur rouge en transmission et verte en réflexion, comme le présente la Figure 1-26.^[100] Des céramiques du IX^{ème} siècle trouvées en Irak présentent également des couleurs différentes en fonction d'une observation en réflexion spéculaire ou diffuse.^[101]



Figure 1-26 : Coupe de Lycurgus. a) Source lumineuse dans la coupe, observation en transmission, b) Source lumineuse à l'extérieur, observation en réflexion.^[100]

Afin d'obtenir ces couleurs, aucun pigment n'a été inséré dans le verre constituant la coupe ou dans la couche supérieure des céramiques. Les analyses microscopiques et chimiques^[100] ont montré que ces matériaux contiennent des nanoparticules d'or, d'argent et de cuivre. Leur surface est ainsi constituée d'une couche de nanograins métalliques enrobés dans une matrice vitreuse surmontée d'une couche de verre. L'interaction entre cet agencement de surface et la lumière du jour est responsable des couleurs observées. Deux phénomènes sont combinés. D'une part, la résonance localisée des plasmons de surface des nanoparticules entraîne l'absorption des ondes aux longueurs d'onde excitant les plasmons. Ce phénomène est majoritairement responsable de la couleur observée en transmission. D'autre part, les deux couches superposées constituant la surface n'ont pas le même indice optique puisque l'une contient les nanoparticules. Cet empilement de couches entraîne des effets interférométriques responsables des couleurs observées en réflexion spéculaire (couleurs brillantes) et diffuse (couleurs d'intensité et de teinte différentes).^{[101],[6]}

Ce type de coloration suscite un intérêt certain dans les domaines de la décoration des verres et céramiques ainsi que pour l'authentification des produits. Particulièrement pour ce dernier domaine, il faut être capable de contrôler les nanoparticules formées afin de maîtriser les couleurs obtenues, voir obtenir des propriétés supplémentaires.

V. 2. 2. Coloration dichroïque et permanente

Dans la littérature, l'équipe « Nanoparticules » de la thématique « Micro&Nano Structuration » du laboratoire Hubert Curien est la seule à présenter une technologie de marquage laser permanent conduisant au résultat montré au § I. 1. 2. 2 Figure 1-2.

L'élaboration et la structure du nanocomposite permettent de comprendre l'origine de ces couleurs particulières. Un film mésoporeux de TiO₂ déposé sur verre contient de l'argent sous forme d'ions et de quelques nanoparticules de diamètre inférieur à 3 nm. A noter que grâce à son haut indice de réfraction, ce film fait office de guide d'onde. Lors d'une insolation sous

faisceau laser visible du composite, deux phénomènes entrent en concurrence. D'une part, l'oxydation des particules présentes dans le film se produit quelle que soit l'intensité d'insolation utilisée. D'autre part, à partir d'une certaine intensité d'insolation et vitesse d'inscription du laser, la relaxation des électrons excités suite à l'absorption plasmonique chauffe le matériau jusqu'à entraîner la réduction et la croissance de l'argent sous forme de nanoparticules. A partir d'un certain seuil, ce phénomène devient prépondérant^[102]. Lors de l'insolation du matériau au-dessus de ce seuil, l'onde plane lumineuse se propage dans le film guide d'onde perpendiculairement à la polarisation du faisceau laser. Au niveau des maxima d'intensité de l'onde, des nanoparticules croissent à cause de l'échauffement généré comme expliqué précédemment. En même temps, les nanoparticules formées sont excitées par l'onde lumineuse, ce qui renforce la propagation de l'onde à l'origine de leur croissance. De cette manière, un cercle vertueux s'installe. Ainsi à l'issue de l'insolation, les particules formées sont organisées selon un réseau 1D tel que celui présenté en Figure 1-27.^[103]

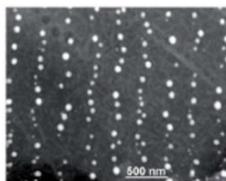


Figure 1-27 : Observation STEM HAADF du réseau de nanoparticules d'Ag^[103]
Orientation des lignes : parallèle à la polarisation du laser.

Période : fonction de la longueur d'onde du laser et de l'indice de réfraction de la couche.

La présence de ce réseau est responsable de la sensibilité du matériau à la polarisation de la source lumineuse utilisée pour son observation. En effet, si la polarisation de la lumière est parallèle au réseau de nanoparticules et la longueur d'onde proche de celle utilisée pour créer le réseau, l'onde incidente est diffractée par ce dernier et se propage dans le guide d'onde. En transmission ou en réflexion spéculaire, l'onde résultante est le couplage entre l'onde incidente et l'onde s'étant propagée dans le réseau. Un décalage de π existe entre ces ondes créant une interférence destructrice. L'onde à la longueur d'onde considérée est alors absorbée par le matériau. Ce phénomène n'étant important que pour une polarisation de la lumière parallèle au réseau, la couleur observée dépend de la source lumineuse utilisée pour l'observation.^{[6],[103]}

VI. Conclusion

L'objectif des travaux présentés est d'adapter la technologie de marquage laser pour support verre du laboratoire Hubert Curien aux supports souples, en particulier au PET et au papier Powercoat. L'originalité de la technologie est de pouvoir inscrire au choix des motifs actualisables dont les couleurs restent stables sur une durée minimale de deux ans ou bien des motifs permanents aux couleurs originales. Etendre un tel procédé aux supports souples permettrait d'ouvrir le champ des applications. Ce type d'inscription pourrait susciter l'intérêt des industriels du domaine du stockage de données, de la sécurité et même de la décoration.

Pour pouvoir marquer par laser la surface des matériaux, il faut en premier lieu les sensibiliser à la lumière. Cela passe par la mise au point et le dépôt d'un film mince Ag : TiO₂. Le marquage laser s'appuie alors sur les propriétés photochromes du film ainsi que celles dues à la présence de nanoparticules métalliques. Au laboratoire Hubert Curien, de tels films sont actuellement élaborés par voie Sol-Gel comprenant un traitement thermique à 340°C et par un procédé de dépôt davantage adapté au laboratoire qu'à une production à grande échelle. Cette voie d'élaboration est ainsi inadaptée à des supports ne résistant pas à la température et ne propose pas de solution transférable à l'industrie. Les deux premières problématiques que les travaux présentés ont en charge de résoudre apparaissent : la mise au point d'une méthode de conception de films Ag : TiO₂ (i) compatible avec les supports souples et (ii) envisageable à grande échelle. Afin de remplir le deuxième objectif, les procédés d'impression jet d'encre et flexographie sont utilisés pour l'étape de dépôt. Concernant le premier objectif, deux pistes sont suivies. La première consiste à conserver la méthode Sol-Gel maîtrisée en établissant une étape alternative à la calcination à 340°C. Les résultats sont présentés dans le Chapitre 2. La deuxième piste envisagée est nouvelle dans le domaine de la synthèse des films Ag : TiO₂. Il s'agit de formuler une encre aqueuse pour jet d'encre contenant des nanoparticules de TiO₂ et des ions argent. L'avantage est de ne pas avoir à maîtriser de réactions chimiques conduisant à la formation des matériaux, ceux-ci étant déjà dans leur état final, mais aussi de proposer une solution « propre », le solvant étant de l'eau. Les avancées de cette piste sont exposées dans le Chapitre 3.

Une fois les films Ag : TiO₂ réalisés sur supports souples, une troisième problématique est à prendre en compte : l'exposition sous rayonnement laser des matériaux. Les questions qui se posent portent sur la réaction des supports sous une telle illumination et le comportement des films photosensibles élaborés par de nouvelles méthodes. Les éléments de réponses correspondants se trouvent dans le Chapitre 4.

CHAPITRE 2 : ELABORATION DES FILMS AG : TiO₂ PAR VOIE SOL-GEL

La voie Sol-Gel a déjà été étudiée pour réaliser des films Ag : TiO₂ sur des supports rigides tels que le verre.^{[2],[3],[99],[104],[105]} Ce chapitre propose d'adapter les méthodes employées dans ces études afin de les rendre aptes à la conception de films Ag : TiO₂ sur des supports flexibles ne résistant pas à des températures de plusieurs centaines de degrés Celsius. La mise en place de deux protocoles dépendant d'un support plastique ou papier est présentée ainsi que les caractéristiques des films minces élaborés.

I. Matériels et Méthodes

I. 1. Réactifs et Substrats

I. 1. 1. Les supports utilisés

Les supports utilisés sont :

- le PET Melinex ST 504 dont une seule face est couverte d'un dépôt acrylique,
- le papier Powercoat HD dont la face supérieure est couverte d'une couche pigmentaire.

Ces supports sont décrits au Chapitre 1 § I. 2. 1.

I. 1. 2. Les réactifs chimiques

I. 1. 2. 1. Formulation du Sol

Lors des formulations des sols de précurseurs de titane, les composants suivants ont été utilisés. Le tétra-isopropoxyde de titane (TiPT, 97%), le benzoyl-acétone (BzAc, 99%), l'acétyl-acétone (AcAc, 99%), le copolymère bloc poly(éthylène-oxyde)-poly(propylène-oxyde)- poly(éthylène-oxyde) (Pluronic P123, MW : 5000) et le 1-propanol (99,5%) sont fournis par Sigma-Aldrich. L'acide chlorhydrique (HCl, 37%) provient de chez Roth et le sel d'argent (AgNO₃, 99%) de chez Acros. De l'eau ultra-pure (H₂O UP) à 18 MΩ préparée au laboratoire a aussi été utilisée.

I. 1. 2. 2. Solution d'imprégnation de sel d'argent

Pour préparer la solution de sel d'argent dans laquelle les films déposés sur support PET sont imprégnés, le nitrate d'argent (AgNO₃, 99%), l'éthanol (EtOH, absolu) et l'hydroxyde d'ammonium (NH₄OH, 5N) respectivement fournis par Acros, Carlo Erba et Sigma-Aldrich ont été utilisés ainsi que de l'eau ultra-pure (H₂O UP).

I. 2. *Elaboration des films Ag : TiO₂ sur PET*

La conception des films Ag : TiO₂ sur plastique se décompose en 3 étapes principales présentées en Figure 2-1. Chacune d'entre elles est détaillée par la suite.

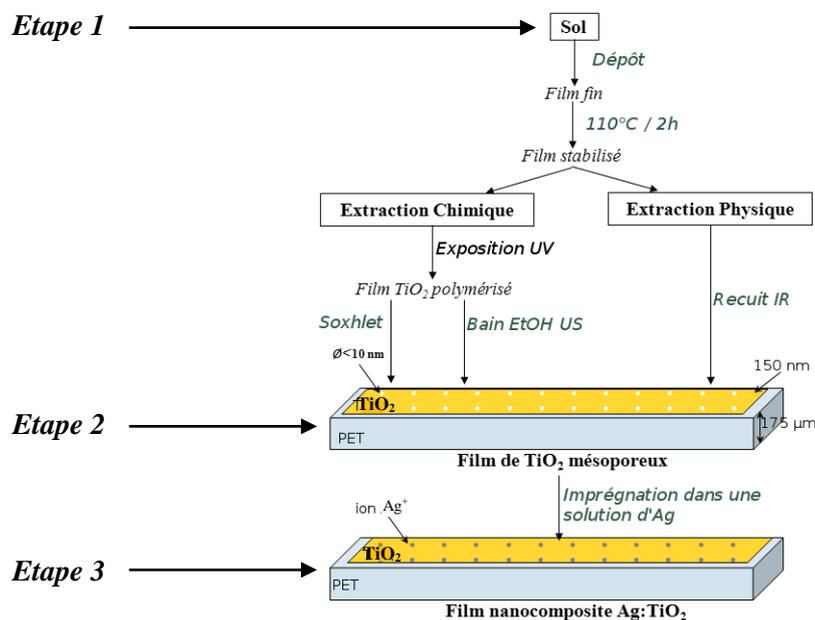


Figure 2-1 : Schéma du processus d'élaboration des films Ag : TiO₂ sur PET.

I. 2. 1. *Formulation du sol de précurseurs de titane*

I. 2. 1. 1. Adaptation du sol développé pour des dépôts sur verre

Le sol utilisé dans ces travaux a été élaboré à partir d'une procédure précédemment développée au laboratoire Hubert Curien pour l'élaboration de films minces mésoporeux de TiO₂ sur supports rigides.^[2] Deux réactifs ont cependant été modifiés. Premièrement, le solvant originel, l'éthanol, a été remplacé par le 1-propanol ayant une température d'ébullition plus élevée. Cela permet de ralentir l'évaporation du solvant lors du dépôt et facilite ainsi l'obtention de films uniformes imprimés. Deuxièmement, deux agents inhibiteurs, diminuant la réactivité des précurseurs de titane, ont été testés : l'agent originel l'acetyl-acétone (nommé par la suite AcAc) et le benzoyl-acétone (nommé par la suite BzAc). Contrairement aux

études menées sur verre, l'agent BzAc a été employé car sa dégradation ne nécessite pas obligatoirement un traitement thermique de plusieurs centaines de degrés mais peut être induite par exposition sous UV. De plus, le BzAc absorbant dans l'UV à une longueur d'onde différente du TiO₂, son élimination peut être suivie par spectroscopie UV-visible.

I. 2. 1. 2. Synthèse du sol modifié de précurseurs de titane

La synthèse du sol se déroule de manière similaire à celle mise au point lors d'études précédentes.^{[1],[4]} D'une part, une solution de précurseurs de titane est préparée en mélangeant le tétra-isopropoxyde de titane (TiPT) à l'agent inhibiteur dans du 1-propanol. La solution est agitée pendant 15 min. D'autre part, le Pluronic P123 est dissout dans le 1-propanol et l'acide chlorhydrique est ajouté. La solution de précurseurs de titane est ensuite ajoutée goutte à goutte à celle de Pluronic P123. Après 30 min d'agitation, l'eau ultra-pure (H₂O UP) est ajoutée. La solution finale est agitée pendant 7 heures puis vieillie pendant 2 jours avant utilisation. Le Pluronic P123 joue le rôle du surfactant permettant de créer la mésoporosité du film après son extraction, d'après la méthode EISA.^[44] Comme l'agent inhibiteur, l'acide chlorhydrique a un effet sur la polymérisation. Il contribue à la stabilisation du précurseur^[51] et crée un milieu favorable à la croissance d'un réseau polymérique lorsque la réaction de polymérisation se déclenche.^[41] Les ratios molaires utilisés sont : TiPT / P123 / 1-propanol / HCl / H₂O / BzAc (ou AcAc) : 1 / 0,026 / 59,77 / 0,017 / 31,11 / 0,50. Le comportement rhéologique du sol ainsi obtenu a été étudié.

I. 2. 2. Obtention des films mésoporeux de TiO₂

Le sol est déposé via différents procédés sur le support plastique. Le film obtenu est ensuite traité afin (i) de polymériser les précurseurs de titane en matrice de TiO₂ et (ii) de libérer la porosité par élimination du surfactant Pluronic P123.

I. 2. 2. 1. Techniques de dépôt employées

Les dépôts sont réalisés sur la face non traitée d'un carré de PET de 2,5 cm de côté. Cette face a été choisie car des tests préliminaires d'adhésion des dépôts ont montré de meilleurs résultats sur celle-ci. Le support est préalablement lavé avec un tissu technique de salle blanche puis subit un traitement consistant en une immersion dans deux bains à ultrason ayant pour solvant de l'éthanol puis de l'eau ultra-pure. Le support est ensuite séché sous un flux d'azote.

Dépôt par spin-coating

Les films obtenus par spin-coating sont pris pour référence lors de l'évaluation de l'aptitude des procédés d'impression à former des films minces mésoporeux de TiO₂. Le sol est déposé sur le support au moyen d'une seringue combinée à un filtre de pores de diamètre 200 nm (Acrodisc syringe filter de Sigma-Aldrich). Le dépôt est effectué avec le spin-coater de marque Laurell, modèle WS 400A 6TFM /LITE dans les conditions de rotation suivantes : 1500 tours/min pendant 40 secondes dont 10 secondes d'accélération.

Dépôt par jet d'encre

Le dépôt du sol est réalisé par impression jet d'encre via la Dimatix DMP-2831 de Fujifilm. Il s'agit d'une imprimante de technologie goutte à la demande, piézoélectrique dont le principe a été présenté au Chapitre 1 § II. 2. 2. Les cartouches utilisées peuvent contenir 1,5 mL d'encre éjecté pendant l'impression par 16 buses de forme carré de côté 21 µm et espacées une à une de 254 µm. Le volume nominal d'une goutte éjectée est de 10 pL. Les étapes d'éjection et de dépôt des gouttes sont à ajuster au couple sol/plastique étudié.

La mise au point de l'éjection des gouttes nécessite l'ajustement de la forme de l'onde électrique appliquée à l'élément piézoélectrique. Le protocole suivant est appliqué :

- La forme d'onde standard « waveform fluid 2 » élaborée par Fujifilm est prise pour point de départ (voir Figure 1-8 Chapitre 1 § II. 2. 2. 1.).
- Une première étude détermine les paramètres de la forme d'onde influents parmi : la tension électrique T appliquée à l'élément piézoélectrique, la durée totale de l'impulsion d et les segments T_i de l'onde électrique.
- Les variations de vitesse et par conséquent de morphologie des gouttes éjectées sont étudiées en fonction de chaque paramètre retenu.
- Le jeu de valeurs idéales pour les paramètres considérés est finalement déduit.

L'optimisation du dépôt des gouttes sur le support est ensuite mise en place. Pour cela, les paramètres espaces inter-gouttes, distance buse/support, fréquence d'éjection et température du substrat sont ajustés par variation d'un paramètre à la fois. Seuls les faits marquants sont rapportés.

Dépôt par flexographie

Les impressions par flexographie sont réalisées au moyen de l'appareil de laboratoire F1 provenant de Certified Lab Consulting Company Limited présenté en Figure 2-2.

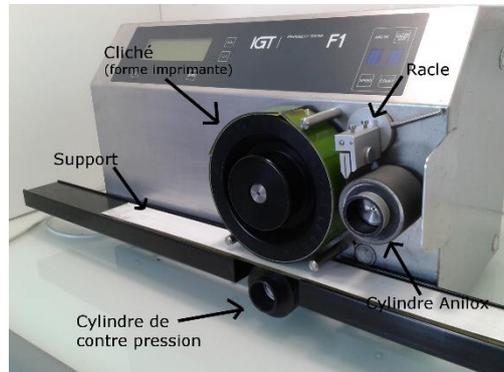


Figure 2-2 : Photographie de la presse F1 et des éléments d'impression.

Afin de mettre au point l'impression par flexographie, l'effet du matériel et des paramètres d'impression caractéristiques, définis au Chapitre 1 § II. 2. 1, a été étudié.

Une pré-étude montre que les forces à l'origine des pressions entre chaque cylindre n'ont pas d'influence significative. Leur valeur par défaut à 200 N est donc conservée. La détermination des valeurs optimales des autres paramètres se fait par variation d'un paramètre à la fois comme présenté dans le Tableau 2-1. Le processus compte 3 étapes :

- L'obtention d'un imprimé uniforme, i.e de faible rugosité de surface et de plus grande épaisseur possible, par dépôt d'une seule couche et en utilisant un cliché donné.
- L'ajustement de l'épaisseur du film imprimé de manière à s'approcher de celle obtenue par spin coating (271 ± 79 nm) par dépôt multicouches.
- L'optimisation de la rugosité des dépôts multicouches en imprimant avec deux clichés d'énergie de surface γ différente. La rugosité Ra des clichés est similaire (58 ± 22 nm pour le cliché 1 et 60 ± 31 nm pour le cliché 2).

$N_{\text{cliché}}$	v (m/s)			V_{anilox} (mL/m ²)			n / séchage entre couche	
	0.2	0.5	1	10			1	
Cliché 1 $\gamma = 42 \text{ mJ/m}^2$	1			2.7	4	10	1	
	1			10			1	2 / non
Cliché 2 $\gamma = 35 \text{ mJ/m}^2$	1			10			2 / non	2 / 105°C/5min

Tableau 2-1 : Valeurs des paramètres appliquées lors de la recherche des conditions d'impression.

Quelle que soit la technique de dépôt utilisée, une fois celui-ci effectué, le film est stabilisé à 110°C pendant 2 heures. L'étape suivante consiste (i) à favoriser la polymérisation des précurseurs de titane en matrice de TiO₂ et (ii) à éliminer le surfactant Pluronic P123 des

films afin de libérer la mésoporosité. Pour ce faire, des traitements post-dépôts ont été mis en place.

I. 2. 2. 2. Traitements post-dépôts

Deux types de traitements sont envisagés. Le premier, chimique, se décompose en deux étapes. Le film est d'abord exposé sous UV à une longueur d'onde absorbée par l'agent inhibiteur afin de le dégrader (voir en Annexe 2 les caractéristiques de l'AcAc et en Annexe 3 celles du BzAc). Les conditions testées en fonction de l'inhibiteur sont reportées dans le Tableau 2-2. Le surfactant est ensuite éliminé par extraction par solvant éthanol. Deux procédés sont possibles : un bain d'éthanol sous ultrasons (US) (fourni par Branson, modèle 2510) et une extraction par Soxhlet. L'extracteur Soxhlet est constitué d'un ballon surmonté d'un réservoir à siphon lui-même surmonté d'un réfrigérant. Lors de l'extraction, le solvant est chauffé dans le ballon jusqu'à vaporisation. Les vapeurs traversent le bras de distillation de l'extracteur, se condensent en arrivant dans le réfrigérant et tombent dans la chambre d'extraction. Une fois le réservoir rempli, le solvant condensé est évacué par le siphon pour regagner le ballon, emportant avec lui le surfactant dissout. Un nouveau cycle peut alors commencer. Ce processus est répété pendant 18 heures, temps inspiré de la littérature.^{[106],[107]} L'ensemble des conditions utilisées lors des procédés chimiques est résumé dans le Tableau 2-2.

Exposition UV : dégradation de l'inhibiteur	
<u>BzAc</u> : $\lambda = 365\text{nm}$, $I = 310 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, 10 et 24 h.	<u>AcAc</u> : $\lambda = 254 \text{ nm}$, $I = 400 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, 24 h.
Extraction par solvant : élimination du surfactant	
<u>Bain US</u> : 40kHz/100W, 30min puis séchage 90°C/30min.	<u>Soxhlet</u> : 18 heures puis séchage 60°C/12h.

Tableau 2-2 : Conditions utilisées lors de l'exposition UV et de l'extraction par solvant.

Le deuxième type de traitement étudié est physique et ne nécessite qu'une étape dégradant simultanément l'agent inhibiteur et le surfactant. La méthode consiste à irradier l'échantillon au moyen de lampes halogènes (puissance maximale 30 kW) émettant dans l'infrarouge à des longueurs d'ondes comprises entre 0,3 μm et 4 μm , dans un four à recuit thermique rapide (RTA, « Rapid Thermal Annealing ») AS-ONE fourni par AnnealSys. L'inhibiteur et le surfactant sont dégradés par échauffement dû à l'absorption de ces matières dans l'infrarouge. Cependant, le PET absorbe aussi à cette gamme de longueurs d'onde. Pour éviter sa dégradation, il est fixé grâce à une pâte thermique au socle du four refroidi durant toute l'opération. Les paramètres d'irradiation et les valeurs retenues sont présentés dans le Tableau

2-3. L'optimisation des paramètres justifiant ces valeurs est présentée en Annexe 1. Dans la suite du manuscrit, il sera fait référence à ce procédé par le terme « recuit IR ».

Paramètres	Commentaires	Valeurs
<i>Atmosphère durant le recuit</i>	Un flux gazeux est introduit dans la chambre de recuit pour contrôler l'atmosphère.	50% O ₂ 50% Ar
<i>Puissance des lampes (P)</i>	Le contrôle du recuit n'est pas fait en température mais en % de la puissance maximale des lampes utilisées.	26%
<i>Temps d'irradiation (t)</i>	Temps durant lequel les lampes fonctionnent à 26% de leur puissance maximale.	28,8 min
<i>Mode (continue ou pulsé)</i> <i>Nombre de pulse (n)</i>	Un pulse se compose d'1 min durant laquelle P augmente jusqu'à sa valeur cible. Cette valeur est ensuite maintenue pendant t/n. Entre chaque pulse, une pause de 30 s est imposée.	Mode pulsé n=6

Tableau 2-3 : Paramètres à ajuster pour l'irradiation infrarouge des films et les valeurs retenues.

Suite à ces traitements, un film mésoporeux de TiO₂ sur support PET est obtenu. Afin d'obtenir la couche photosensible souhaitée, l'argent doit être introduit.

I. 2. 3. Incorporation de l'argent dans le film mésoporeux de TiO₂

La matrice mésoporeuse de TiO₂ réalisée, l'argent y est introduit sous forme d'ions par imprégnation selon un protocole présenté dans la littérature.^[2] Une solution de sel d'argent à 0,6 mol/L est préparée en insérant la quantité appropriée de sel d'argent AgNO₃ dans une solution constituée d'un mélange H₂O UP/EtOH (rapport molaire 1 / 2,7). La solution obtenue est agitée pendant 15 min puis une solution aqueuse ammoniacale 5 N est ajoutée goutte à goutte jusqu'à l'obtention d'une solution incolore et dissolution complète du sel d'argent. D'après un suivi par spectroscopie UV-visible, cette solution n'est pas conservée plus de deux semaines afin d'éviter une réduction des ions argent et l'apparition de nanoparticules. Les films mésoporeux de TiO₂ sont immergés pendant 30 min dans la solution préparée, puis rincés à l'eau ultra-pure et séchés sous azote. Ils sont ensuite conservés 12 heures dans l'obscurité avant d'être utilisés.

I. 3. Elaboration des films Ag : TiO₂ sur papier

Sur papier, la réalisation des films Ag : TiO₂ ne nécessite que deux étapes (étapes 1 et 2 de la Figure 2-1 du § I. 2), l'argent étant directement introduit dans le sol.

1. 3. 1. Formulation du sol de précurseurs de titane et sel d'argent

L'échantillon papier ne peut être immergé dans une solution de sel d'argent car cette dernière pénètre à la fois dans le film de TiO₂ en surface du papier et dans son cœur. Une partie de la solution se retrouve alors dans le réseau cellulosique et le papier ne peut pas être complètement séché sans traitement thermique. De plus, sa surface perd de sa planéité. Pour remédier à ce phénomène, le sel d'argent est introduit dans la formulation du sol. Ainsi, les ions argent Ag⁺ restent localisés dans le dépôt et ne pénètrent pas dans le papier. Un sol de précurseurs de titane est d'abord formulé de la même manière qu'explicitée au § I. 2. 1, l'agent inhibiteur utilisé étant l'AcAc. Après optimisation, la quantité maximale de sel d'argent soluble dans le sol est ensuite ajoutée. Le rapport massique entre le sol et le sel d'argent introduit est finalement : sol : AgNO₃ : 1 : 0,011, soit [AgNO₃] = 0,07 mol/L. Ce mélange est ensuite agité jusqu'à dissolution complète du sel. Le sol ainsi obtenu n'est gardé qu'un jour afin d'éviter la réduction des ions argent Ag⁺ et l'apparition de nanoparticules.

1. 3. 2. Obtention des films Ag : TiO₂

Le dépôt est effectué sur la face lisse d'un carré de papier de côté 2,5 cm par spin coating dans les mêmes conditions que présentées au § I. 2. 2. 1. Les films obtenus sont stabilisés à 110°C / 2 h puis recuit IR dans les conditions du § I. 2. 2. 2.

1. 4. Outils de caractérisation

1. 4. 1. Caractérisation des sols

La rhéologie et la viscosité des sols formulés sont évaluées au moyen d'un rhéomètre cône plan Physica MCR 301 utilisé avec le module CP50-1. La température est fixée à 20°C durant les mesures. Afin de déterminer la viscosité, le taux de cisaillement est imposé à 1000 s⁻¹ et une mesure par seconde est effectuée pendant 5 minutes. Quant au comportement rhéologique, il est déterminé en suivant l'évolution de la viscosité lorsqu'une rampe linéaire de 100 à 3000 s⁻¹ est appliquée au taux de cisaillement.

La tension superficielle des sols est évaluée par la méthode de l'anneau de Nouy^[108] en utilisant un tensiomètre digital Kruss K10ST. Un anneau de dimension connu est plongé dans la solution puis placé à la limite d'arrachement, i.e limite du hors contact anneau/solution. La résultante des forces appliquées par la solution sur l'anneau est notée F_{résultante}. A l'arrachement, la somme des forces appliquées sur l'anneau est nulle. Il existe donc une force F qui compense F_{résultante}. Cette dernière est mesurée par l'appareil pour calculer la tension

superficielle γ . En effet, la relation présentée en (Eq 2-1) lie la force mesurée F , le périmètre de l'anneau p et un facteur de correction f connu de l'appareil.

$$\gamma = \frac{F}{p} \times f \quad (\text{Eq 2-1})$$

Pour réaliser ce test, 10 mesures de précision 0,1 mN/m sont effectuées et la moyenne est retenue comme valeur de tension superficielle.

I. 4. 2. Caractérisation des supports, des films mésoporeux de TiO₂ et Ag : TiO₂

I. 4. 2. 1. Energie de surface des supports

Les énergies de surface du PET et du papier sont calculées par la méthode d'Owens Wendt.^[109] Le système présenté en Figure 2-3 est considéré.

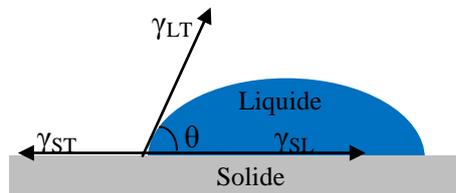


Figure 2-3 : Représentation schématique d'une goutte de liquide déposée sur un solide et des énergies de surface des différents composants du système.

γ_{ST} et γ_{LT} représentent les énergies de surface respectivement du solide et du liquide à l'interface avec l'air. Ces énergies se décomposent en composantes polaire γ_P et dispersive γ_D comme défini dans les équations (Eq 2-2) et (Eq 2-3). γ_{SL} est l'énergie à l'interface solide liquide et est définie par l'équation d'Young (Eq 2-4).

$$\gamma_{ST} = \gamma_{SD} + \gamma_{SP} \quad (\text{Eq 2-2})$$

$$\gamma_{LT} = \gamma_{LD} + \gamma_{LP} \quad (\text{Eq 2-3})$$

$$\gamma_{ST} = \gamma_{SL} + \gamma_{LT} \cos \theta \quad (\text{Eq 2-4})$$

A partir de ces équations, Owens et Wendt ont défini l'équation (Eq 2-5) permettant de calculer les composantes polaire γ_{SP} et dispersive γ_{SD} de l'énergie de surface γ_{ST} d'un support connaissant les angles de contact θ entre ce dernier et des liquides de référence, pour lesquels les valeurs de tension superficielle γ_{LT} et des composantes polaire γ_{LP} et dissipative γ_{LD} sont connues.

$$\frac{\gamma_{LT} (1 + \cos \theta)}{2 \sqrt{\gamma_{LD}}} = \sqrt{\gamma_{SP}} \sqrt{\frac{\gamma_{LP}}{\gamma_{LD}}} + \sqrt{\gamma_{SD}} \quad (\text{Eq 2-5})$$

Les liquides de référence utilisés dans l'étude présentée ici sont : l'eau distillée, le polyéthylène glycol 200, le diiodométhane et le glycérol. Les angles de contact entre les supports et ces liquides ont été mesurés par analyse d'image grâce à l'appareil de mesure d'angle de contact OCA20 Data Physics.

I. 4. 2. 2. Caractérisation physique des films élaborés

Caractérisation de surface

Les défauts de surface des films sont observés par le biais de microscopes optiques Leica FTM 200 équipé d'un objectif X10 et Zeiss Axio Imager, objectif X5.

La rugosité et l'épaisseur des couches déposées sur PET sont mesurées grâce à un profilomètre mécanique Dektak XT. Lors de la mesure, une pointe diamant de rayon 2 µm scanne l'échantillon avec une force de 3 mg sur 500 µm et pendant 10 s. Ces conditions permettent de ne pas perturber les mesures par d'éventuelles instabilités du PET sous la pointe. 2 échantillons/condition sont analysées et sur chacun 10 scans sont réalisés pour la rugosité et 5 pour l'épaisseur. Les valeurs moyennes sont retenues.

Concernant les échantillons papier, ces mesures sont réalisées grâce au profilomètre optique Alicona InfiniteFocus, reposant sur la technologie de variation focale. L'échantillon est placé sous un objectif de microscope et est éclairé par une lumière modulée. Après avoir défini un intervalle d'altitudes à analyser, le système enregistre la lumière réfléchie en chaque point de la zone analysée tout en faisant varier la distance entre l'objectif et l'échantillon, de manière à parcourir l'intervalle défini. L'analyse des différences de contraste entre les enregistrements à différentes altitudes en chaque point permet de construire l'image 3D de la zone analysée. L'objectif utilisé définit la résolution en z et les dimensions de la zone scannée. Dans le cadre de l'étude, les analyses ont été faites avec un objectif X50 permettant d'obtenir une résolution en z de 10 nm et de scanner une zone de 115 µm de long. La rugosité est déterminée par analyse des enregistrements au moyen du logiciel de traitement d'image associé au profilomètre, sur un profil de 115 µm. 9 mesures sont effectuées et la moyenne est prise comme rugosité finale. Pour ces mesures de rugosité et d'épaisseur des techniques profilométriques sont utilisées plutôt qu'un microscope à force atomique afin de sonder une zone plus importante de l'échantillon donnant une tendance générale.

Adhésion du film déposé sur le support

L'adhésion entre les dépôts et le support est évaluée par le test scotch suivant la procédure D3359-97 de « the American Society for Testing and Materials ». Un quadrillage est réalisé

sur le film. Un scotch calibré est collé sur la surface du film pendant un temps défini puis retiré rapidement. La surface de l'échantillon est observée au microscope afin d'évaluer le pourcentage de film éliminé avec le départ du scotch.

Flexibilité des échantillons plastiques

Les flexibilités du plastique vierge et recouvert du film de TiO₂ sont déterminées grâce à un appareil Buchel Stiffness. Une bande de 50 mm de matériau est maintenue à une extrémité par un mors fixe. A l'autre extrémité une force est appliquée de manière à faire fléchir l'échantillon de 15°. La valeur de la force nécessaire pour obtenir cette flexion est relevée. 10 mesures sont effectuées et la moyenne est retenue comme force de résistance à la flexion. Ces essais n'ont pas été réalisés sur papier, l'élaboration d'échantillon papier de grande taille étant très délicate. Le succès du recuit infrarouge est très dépendant du contact thermique entre le socle du four et l'échantillon. Un contact non optimal sur une seule petite zone de l'échantillon entraîne sa dégradation.

I. 4. 2. 3. Détermination de la composition des films élaborés

La composition des matériaux obtenus est déduite de mesures spectroscopiques.

Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-visible permet de suivre le départ de l'agent inhibiteur et la formation de nanoparticules d'argent. La présence de TiO₂ est aussi vérifiée par la détection de sa bande caractéristique aux alentours des 300 nm. Les spectres d'absorption sont mesurés au moyen d'un spectrophotomètre UV/Visible/proche IR PerkinElmer Lambda 900 sur plastique. Sur papier, les spectres en réflexion sont relevés grâce au spectrophotomètre X Rite Color i7 balayant la gamme de longueur d'onde de 400 à 750 nm.

Spectroscopie Infrarouge

Afin de suivre l'élimination du surfactant dans les films, des analyses par spectroscopie infrarouge sont réalisées. Les spectres obtenus fournissent des informations sur la nature des groupements fonctionnels présents dans le matériau. Le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier, Thermo Nicolet iS10 est utilisé en mode ATR (Attenuated Total Reflection). L'échantillon est mis en contact avec un cristal de diamant. Le faisceau lumineux provenant de la source traverse le diamant jusqu'à l'interface diamant/échantillon où il est en première approximation totalement réfléchi. Cependant à cette interface, il existe une onde évanescente qui pénètre dans les premiers microns de la surface de l'échantillon. Cette onde peut être en

partie absorbée par l'échantillon. De cette manière, le faisceau réellement réfléchi à l'interface cristal/échantillon a une énergie moindre que celui provenant de la source. Les spectres présentés ont été réalisés après polymérisation du TiO₂. Ils ont été normalisés par rapport à la bande de vibration à 723 cm⁻¹ incluse dans la bande caractéristique de la liaison Ti-O-Ti. A noter que le balancement des groupes méthylènes du PET contribue à la présence de cette bande. La normalisation a pour but de s'affranchir des différences d'épaisseur entre les échantillons.

Spectroscopie Raman

Afin d'évaluer la cristallinité de la matrice de TiO₂ élaborée, une analyse par spectroscopie Raman a été réalisée au moyen du micro-spectromètre LabRam Aramis Horiba Jobin Yvon équipé d'un détecteur CCD. L'excitation des échantillons a été faite avec un laser HeNe émettant à 633 nm. L'échantillon est placé sous un objectif de microscope. La zone étudiée est illuminée par un faisceau lumineux monochromatique de forte intensité. La diffusion de la matière suite à cette illumination est de deux types : la diffusion élastique de Rayleigh, pour laquelle les photons absorbés lors de l'illumination sont réémis avec la même énergie et la diffusion inélastique Raman, correspondant à la rémission de photons d'énergie différente, les molécules ayant absorbé ou cédé une partie de l'énergie supplémentaire. La diffusion Raman, qui se produit pour un nombre très limité de photons, est ici détectée. Les différences d'énergie relevées renseignent sur les niveaux énergétiques de vibration et de rotation des molécules constituant la matière analysée. Il est ainsi possible de déterminer la nature cristalline du TiO₂. Les décalages de fréquences caractéristiques de chaque phase sont présentées en Figure 2-4.^{[110],[111]}

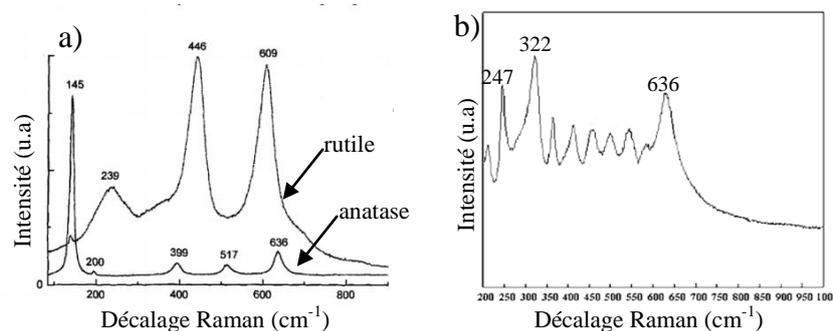


Figure 2-4 : Décalage Raman des phases cristallines du TiO₂ : a) Anatase et Rutile^[110] b) Brookite.^[111]

Lors de l'analyse, l'objectif du microscope X100 a été utilisé. Il permet d'obtenir une résolution latérale de l'ordre de 4,5 µm. Les films ayant une faible épaisseur (environ 150 nm) et la profondeur sondée étant de l'ordre de 9 à 14 µm, le signal récupéré contient l'information du support et du film. Pour cette raison, une éventuelle cristallisation ne peut

être détectée uniquement si elle est généralisée à l'ensemble de la matrice de TiO₂. La présence de quelques petites zones cristallisées est masquée par le signal du support.

I. 4. 2. 4. Caractérisation à l'échelle nanométrique

Observations microscopiques

A l'échelle nanométrique, la surface des films élaborés, notamment la porosité de surface, est caractérisée grâce à un microscope électronique à balayage (MEB) FEI NovananoSEM opérant avec une tension de 10 à 20 kV sous vide partiel.

Des observations en coupe sont également réalisées au moyen d'un microscope électronique à transmission (MET) Jeol 2010F afin d'évaluer la cristallinité des dépôts et la répartition des nanoparticules d'argent dans les films déposés sur papier. Les échantillons sont préparés comme suit. L'épaisseur du support est réduite puis le matériau est inclus dans une résine spécifique. Après séchage de cette dernière, de fines lamelles sont découpées par ultramicrotomie. Des observations en haute résolution ont été effectuées. A ces résolutions, les plans cristallins sont observables et leur périodicité peut être mesurée permettant la détermination de la nature cristalline du matériau. Cependant, les zones analysées dans ces conditions sont de l'ordre de la dizaine à la centaine de nanomètre. Cette méthode ne peut donc permettre de déterminer avec certitude qu'aucune zone cristallisée n'est présente dans un échantillon de quelques centimètres.^[4]

Mesure à l'ellipso-porosimètre

La porosité des films mésoporeux de TiO₂ adaptés au support plastique a été évaluée au moyen d'un ellipso-porosimètre GES-E de Semilab. Cette technique d'analyse permet également de confirmer l'épaisseur des films. Cependant, les mesures ne sont pas possibles sur substrat PET à cause de l'anisotropie de ce dernier. Des films ont donc été préparés sur verre en suivant le protocole développé pour support plastique. La mesure consiste à placer l'échantillon sous un flux d'air continu dont la pression partielle en vapeur d'eau est contrôlée. En début d'analyse, l'humidité relative du milieu est nulle. Elle augmente progressivement jusqu'à saturation puis retombe à sa valeur initiale. Durant la phase ascendante, l'eau présente dans le milieu s'adsorbe et remplit progressivement les pores. Une mesure ellipsométrique est effectuée pour différentes valeurs d'humidité relative, permettant de déduire l'isotherme de sorption de l'eau dans le film. L'application du modèle de Lorentz-Lorenz permet alors la détermination du volume poreux de la zone analysée et celle du modèle de Kelvin la distribution en taille des pores.^[112] Ces modèles, considérant des pores

sphériques, sont une limite dans l'étude présentée puisque les pores obtenus ne sont pas réellement sphériques. Les résultats des mesures permettent donc simplement de donner des tendances et une approximation du volume poreux. Les mesures ellipsométriques sont basées sur le changement de polarisation d'un faisceau laser réfléchi sur la surface de l'échantillon. Lors de la réflexion, les composantes du champ électrique parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence sont modifiées. Le rapport des composantes modifiées est mesuré. Pour déduire l'indice de réfraction et l'épaisseur du film, les modèles de Cauchy (évaluation de l'indice de réfraction) et de l'oscillateur de Lorentz (évaluation de la constante diélectrique) sont ensuite appliqués,^[113] les films considérés étant transparents et diélectriques.

II. Résultats et Interprétations

II. 1. Caractérisation des supports

Avant d'élaborer les films Ag : TiO₂, les supports vierges ont été étudiés afin de connaître leurs propriétés de surface et leur capacité à résister aux différentes étapes des protocoles mis en place.

II. 1. 1. Propriétés intrinsèques

Les propriétés de surface du PET et du papier Powercoat ont été mesurées et sont reportées dans le Tableau 2-4. Les deux faces des films de PET étant différentes puisqu'une (FT) est recouverte d'un dépôt acrylique, les propriétés ont été mesurées sur chacune d'elles. Concernant le papier, seule la face lisse sur laquelle le dépôt est effectué est analysée.

Support	Epaisseur (µm)	Résistance à la flexion (mN) Force pour fléchir le support	Rugosité Ra (nm) Sur un profil de 500µm	Energie de surface (mJ/m ²) Selon équation d'Owens-Wendt
<i>PET</i>	177 ± 3	38,8 ± 2,0	FT : 5 ± 3	FT : 42 (r ² =0,97)
			FNT : 4 ± 3	FNT : 38 (r ² =0,83)
<i>Papier</i>	192 ± 4	/	262 ± 138 (Dektack)	36 (r ² =0,80)
			29 ± 17 (Alicona) sur un profil de 115 µm	

Tableau 2-4 : Propriétés des supports PET et papier Powercoat.

D'après les mesures de rugosité, les deux faces du PET sont relativement lisses. Leur rugosité n'est pas un obstacle au dépôt uniforme d'un film de quelques centaines de nanomètres. Concernant la surface du papier, la rugosité a été mesurée par deux techniques

sur des longueurs de profil différentes. Une rugosité a deux niveaux a été mise en évidence et s'observe sur le profil obtenu au Dektak en Figure 2-5. La première a un ordre de grandeur de la centaine de nanomètre et une période de la centaine de micromètre. La deuxième caractérise une période du premier niveau de rugosité, par exemple de 0 à 100 μm , et est de l'ordre de la dizaine de nanomètre. Lors du dépôt d'un film de quelques centaines de nanomètres, ce dernier aura donc très certainement une épaisseur variable relative à la rugosité du papier.

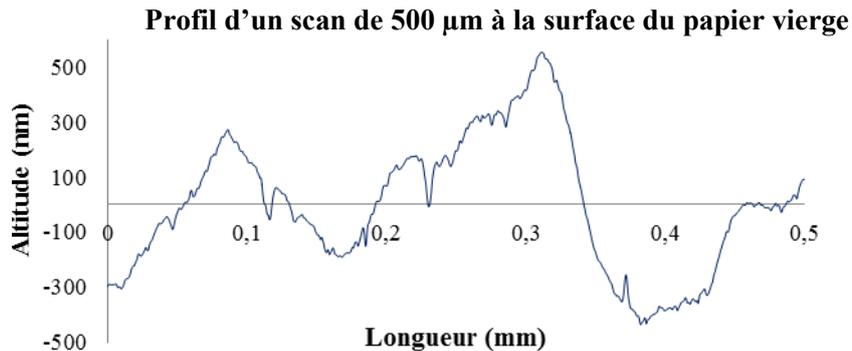


Figure 2-5 : Profil d'une ligne de 500 μm à la surface de la face lisse du papier.

Par ailleurs, les supports PET et papier ont des énergies de surface proches, celle du papier étant légèrement inférieure. Le traitement acrylique sur une face du PET n'entraîne pas de changement significatif de l'énergie de surface. Par conséquent, les éventuelles différences d'étalement d'un liquide sur les différents supports considérés ne s'expliqueront pas par les énergies de surface mais par des différences de rugosité et de pénétration du sol dans les supports.

Enfin d'après les mesures de résistance à la flexion, le PET est un support très flexible. Sa résistance à la flexion est plus de 10 fois moindre que celle des cartons plats flexibles de 120 g/m^2 (d'environ 450 mN). Cette flexibilité du support vierge sera à comparer avec celle des supports recouverts de la matrice mésoporeuse de TiO₂ (voir § II. 4. 1. 2).

II. 1. 2. Résistance aux traitements post-dépôt

II. 1. 2. 1. Résistance à la stabilisation des films à 110°C

Quel que soit le support, après dépôt les échantillons sont stabilisés à 110°C pendant 2 h pour éliminer les solvants résiduels et débiter la densification du réseau d'oxydes. Afin de s'assurer que ce premier traitement n'impacte pas les supports, leur résistance à la température a été évaluée. Les résultats sont présentés en Figure 2-6.

Les essais montrent que le PET conserve son état initial jusqu'à 140°C. A partir de cette température, la transmission du matériau (Figure 2-6 a) diminue entre 400 et 600 nm, de l'ordre de 1% à 140°C et de 4% à 180°C. Des bulles de tailles micrométriques apparaissent également en surface du support en quantité croissante avec l'augmentation de température. Celles-ci sont très probablement dues à la dégradation des additifs insérés lors de la fabrication du plastique afin d'améliorer ses propriétés de surface, sa stabilité (résistance à l'oxydation) et son comportement mécanique.

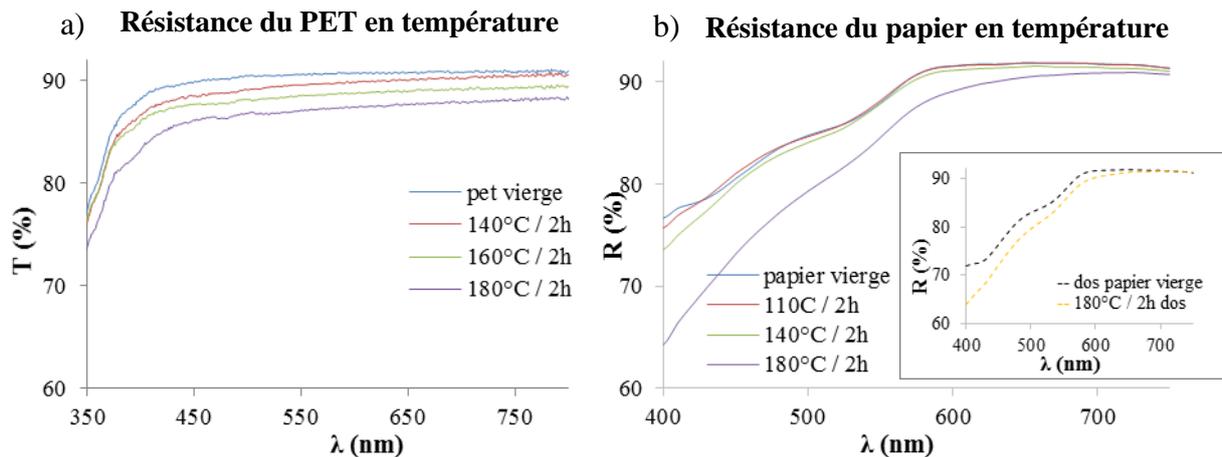


Figure 2-6 : a) Spectre en transmittance du PET chauffé à différentes températures, b) Spectre en réflexion de la face lisse du papier chauffé à différentes températures et dans l'insert : spectre de la face non enduite du papier (dos) avant et après chauffage à 180°C.

Le papier montre un comportement similaire. En revanche la dégradation à 180°C est davantage marquée avec une diminution de la réflexion de l'ordre de 10% sur les deux faces du papier entre 400 et 600 nm. Cette observation traduit un jaunissement de la couche pigmentaire enduite sur une face du papier ainsi que de ce dernier. En effet, la composition de la couche recouvrant une face du papier est très certainement constituée de polymères liants les pigments qu'elle contient. Ceux-ci sont susceptibles de se dégrader à partir d'une certaine température. Concernant le réseau cellulosique, les chaînes de β-glucose constituant la cellulose peuvent être coupées sous l'effet de la chaleur. La dégradation des polymères entraîne la formation de groupes chromophores liés à des auxochromes absorbant dans le bleu, la matière est donc perçue de couleur jaune.

Ainsi, la stabilisation à 110°C / 2h n'affecte pas les supports. En revanche, la température limite à appliquer étant de 140°C, la dégradation thermique du surfactant pour libérer la porosité des films est impensable. En effet, d'après l'analyse thermogravimétrique du Pluronic P123 présentée en Annexe 4, une température minimale de 300 °C serait nécessaire. De nouveaux procédés sont ainsi à mettre en place.

II. 1. 2. 2. Résistance aux procédés post-dépôts mis en œuvre

Pour remplacer le traitement thermique à 340°C permettant la condensation des groupes hydroxyles encore présents et l'élimination du surfactant,^[1] une voie chimique (pour les échantillons plastique uniquement) et une voie physique ont été élaborées. La première nécessite une exposition sous UVA. Le plastique absorbant à ces longueurs d'onde, sa résistance à l'exposition a été vérifiée. La voie physique propose d'irradier l'échantillon par un rayonnement infrarouge. Dans ce cas également, papier et plastique absorbant dans les infrarouges, leur résistance au traitement mis au point doit être évaluée. Ces vérifications sont réalisées par spectrométrie UV-visible et infrarouge. Les mesures réalisées sur PET ne montrent aucune modification de ce dernier après exposition aux UVA pendant 24 heures, ni après recuit IR dans les conditions données au § I. 2. 2. 2. Les spectres UV-visible et infrarouge enregistrés après ces traitements sont exactement les mêmes que les spectres du support vierge et ne sont donc pas montrés. En revanche, le recuit IR modifie le support papier. Les spectres UV-visible et infrarouge présentés en Figure 2-7 en témoignent.

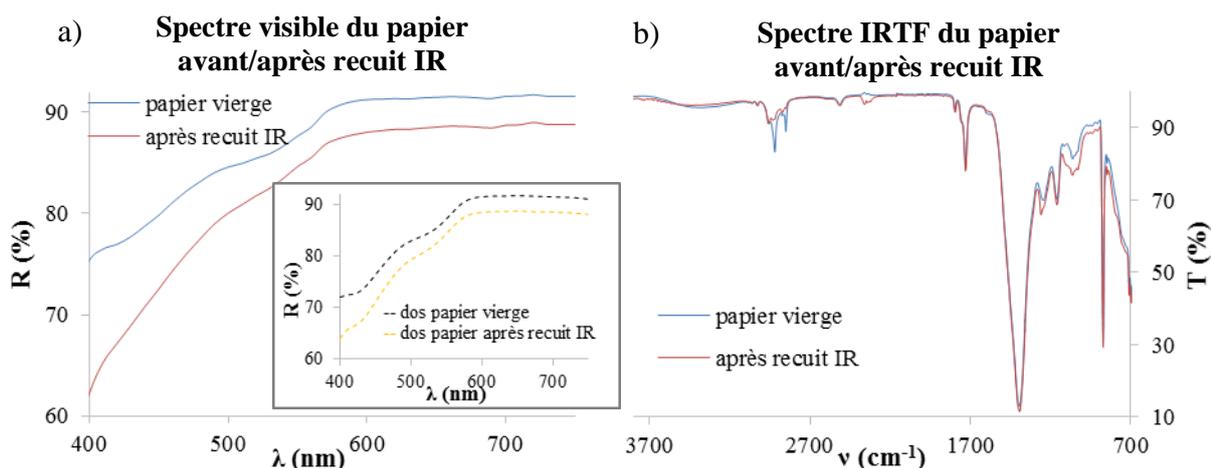


Figure 2-7 : Effet du recuit IR sur le support papier. a) Spectre UV-vis de la face lisse du papier et de l'autre face (dos) dans l'insert, b) Spectre IRTF ATR.

Le spectre UV-visible présenté en Figure 2-7 a) montre un jaunissement de la couche pigmentaire recouvrant une face du papier et de ce dernier après le recuit IR. Ce constat concorde avec la diminution des bandes de vibrations de valence ν_{C-H} entre 2850 et 3000 cm^{-1} observée sur le spectre infrarouge donné en Figure 2-7 b). Ces résultats sont très probablement dus à l'oxydation sous l'effet de la chaleur de certains β glucoses constituant la cellulose et des polymères de la couche pigmentaire. Cependant, le spectre infrarouge réalisé en mode ATR n'est pas profondément modifié et reste caractéristique du papier. L'altération du support n'est donc que partielle et en surface. A noter que si la cellulose était totalement oxydée, les produits formés seraient uniquement de l'eau et du dioxyde de carbone. Malgré ces observations, le recuit IR sera donc appliqué au dépôt sur papier. D'une part, la

dégradation ne se produisant qu'en surface, elle ne modifie pas significativement les propriétés du matériau. D'autre part, lorsque les échantillons seront traités, un film de sol absorbant dans l'infrarouge sera déposé sur la surface du papier. L'énergie reçue par cette dernière sera alors atténuée par rapport au test présenté dans ce paragraphe.

La capacité des supports à résister aux protocoles mis en place ayant été vérifiée, les propriétés des sols formulés sont maintenant à déterminer.

II. 2. Caractérisation des sols formulés

II. 2. 1. Comportement rhéologique

Les solutions de précurseurs de titane élaborées avec l'agent inhibiteur BzAc ou AcAc sont nommées par la suite respectivement « sol BzAc » et « sol AcAc ». Leur comportement rhéologique s'avère similaire. La Figure 2-8 montre qu'un temps de vieillissement de 2 jours est nécessaire avant d'obtenir un sol stable avec une viscosité inchangée à 1000 s^{-1} pendant au moins 3 mois. Durant ce temps de stabilisation, la viscosité augmente jusqu'à une valeur d'équilibre. Cette augmentation étant pour le sol BzAc de 6% et pour le sol AcAc de 56%, attendre la stabilisation avant dépôt est pertinent pour le deuxième sol. En effet, le comportement du fluide lors du dépôt n'est modifié que pour une évolution significative de la viscosité. Par ailleurs ces sols présentent un comportement Newtonien pour des taux de cisaillement compris entre 100 et 2000 s^{-1} .

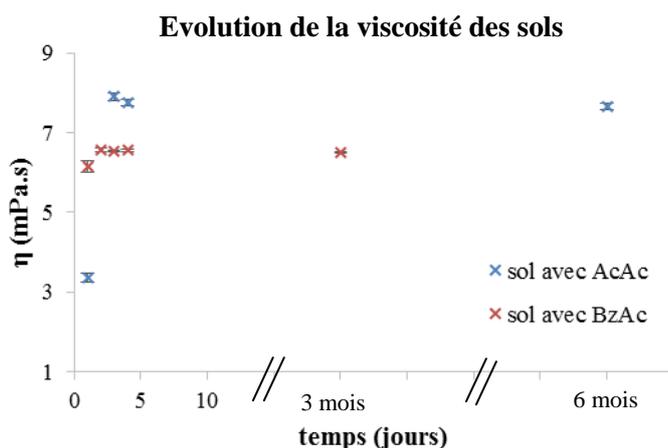


Figure 2-8 : Viscosité des sols AcAc et BzAc à 1000 s^{-1} après leur synthèse.

La différence de viscosité des sols au jour suivant la synthèse (jour 1) s'explique par le pouvoir inhibiteur plus important de l'AcAc que du BzAc, comme il est rapporté dans la littérature.^[43] En effet, le sol AcAc conserve une viscosité relativement proche de celle du 1-propanol (1,95 mPa.s).^[39] Cependant, la tendance s'inverse après le temps de stabilisation

puisque le sol BzAc stagne à une viscosité de 6,5 mPa.s alors que le sol AcAc atteint une viscosité de 7,8 mPa.s. D'après la littérature la complexation du TiPT par l'AcAc et le BzAc aboutit aux complexes présentés en Figure 2-9.^{[11],[114]} Concernant les mono-adduits, il a également été rapporté que le groupement OiPr en position trans par rapport au site où l'agent inhibiteur s'est greffé est davantage labile que ceux en position cis. Par conséquent son hydrolyse est facilitée. Des oligomères peuvent alors se former par réaction des sites hydrolysés.^[115] Cependant le BzAc occupant plus d'espace que l'AcAc, sa présence peut gêner cette réaction. Selon ces interprétations, les réactions entre sites hydrolysés étant moins importantes dans le sol à base de BzAc, moins d'oligomères sont formés et l'augmentation de la viscosité est limitée.

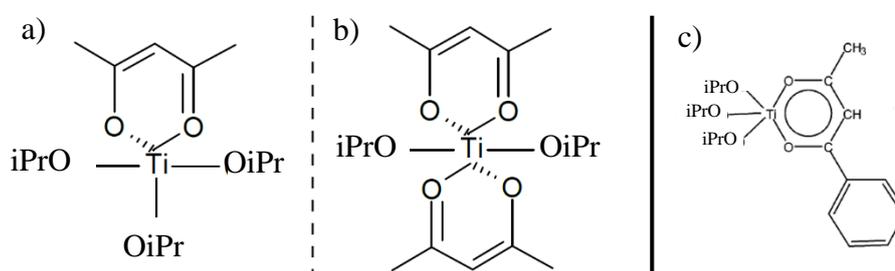


Figure 2-9 : Précurseur TiPT modifié par les agents inhibiteurs. a) et b) Mono et bis-adduit formés avec l'AcAc,^[11] c) Complexe chélate formé avec le BzAc.^[114]

L'ajout de sel d'argent dans le sol contenant l'agent AcAc ne modifie pas significativement ces caractéristiques rhéologiques. Le fluide reste Newtonien avec une viscosité mesurée à 1000 s⁻¹ de 8,60 ± 0,24 mPa.s. L'augmentation d'un mPa.s observée peut être due à l'agglomération favorisée des oligomères présents dans le sol à cause de l'ajout d'un électrolyte ou à la présence de très petites nanoparticules qui se seraient formées.

II. 2. 2. Adaptabilité des sols aux procédés d'impression et supports

Les valeurs de viscosité et de tension superficielle des sols formulés sont reportées dans le Tableau 2-5. Elles se trouvent dans les intervalles de recommandations générales pour le jet d'encre et en limite basse de ceux pour la flexographie (voir Chapitre 1 § II. 2. 3.). A noter que pour l'impression jet d'encre au moyen d'une Dimatix, le manuel d'utilisation recommande une viscosité comprise entre 10 et 12 mPa.s afin d'obtenir une impression optimale.^[22] Cependant, des auteurs ont montré l'impression correcte de solution de viscosité de l'ordre de 4 mPa.s avec ce type de matériel.^[34] Ainsi les sols formulés semblent pouvoir être déposés par impression jet d'encre ou flexographie.

	Sol BzAc	Sol AcAc	Sol AcAc/Ag
<i>Viscosité à 1000s⁻¹ (mPa.s)</i>	6,50±0,40	7,77 ±0,29	8,60 ± 0,24
<i>Tension superficielle (mN/m)</i>	25,9±0,1	25,2	25,3 ± 0,2

Tableau 2-5 : Viscosité et tension superficielles des sols formulés.

Par ailleurs, les valeurs de tension superficielle, principalement imposées par le 1-propanol ($24,5 \pm 0,2$ mN/m), sont inférieures aux énergies de surface des faces traitées (42 mJ/m²) et non traitée (39 mJ/m²) du PET ainsi qu'à celle de la face couchée du papier (36 mJ/m²). Lors du dépôt, l'étalement des sols sur les supports est donc attendu et confirmé par le faible angle de contact mesuré entre une goutte de sol déposée sur les supports. Pour illustration, une goutte de sol BzAc déposée sur la face non traitée du PET forme un angle de contact de $15,9^\circ$ et sur le papier de $25,7^\circ$.

Les propriétés des sols formulés montrent leur adéquation avec les supports et les procédés d'impression retenus. L'utilisation de tels procédés est un atout pour l'adaptabilité des protocoles à un transfert industriel.

La dernière étape avant la réalisation des films Ag : TiO₂ est la mise au point des impressions jet d'encre et flexographiques pour les sols élaborés.

II. 3. Mise en place des procédés d'impression pour dépôt sur PET

Les films obtenus par spin-coating sont pris pour référence. Le but est d'obtenir des films imprimés par jet d'encre et flexographie de qualité semblable. Les paramètres de chaque procédé sont donc ajustés spécialement pour le couple encre/support formé par le sol BzAc et la face non traitée du PET. Par ailleurs, les sols formulés ayant des propriétés similaires, les paramètres optimisés dans cette section peuvent également être appliqués pour le dépôt du sol AcAc sur plastique. En revanche pour un dépôt sur papier, l'étude serait à ajuster.

II. 3. 1. Impression par jet d'encre.

II. 3. 1. 1. Ejectabilité

La forme de l'onde électrique appliquée à l'élément piézoélectrique est ajustée de manière à obtenir une éjection de gouttes sphériques, sans traînée et non déviées.

Une première étude a montré que les segments de la forme d'onde influents sont dans l'ordre :

- La tension appliquée à l'élément piézoélectrique T (V)
- La durée totale de l'impulsion d (μ s)

- Le segment T3 (%V/μs)
- Le segment T4 (μs)

L'influence de chaque paramètre sur la vitesse d'éjection (et donc la morphologie des gouttes) a été étudiée, les autres paramètres étant fixés à leur valeur initiale. Les résultats sont présentés en Figure 2-10.

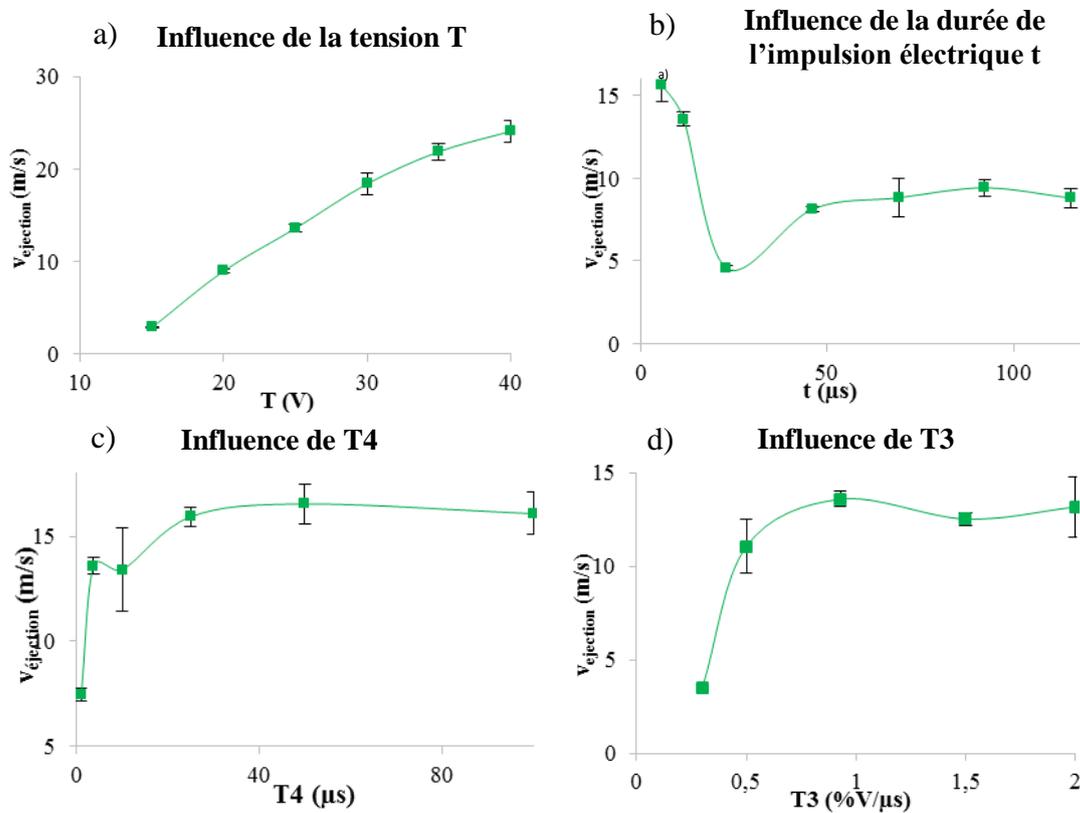


Figure 2-10 : Effet des paramètres de la forme d'onde sur la vitesse d'éjection des gouttes.

Les faits suivants sont observés :

- Une variation de T entraîne une modification proportionnelle de la vitesse d'éjection, en accord avec les observations de la littérature.^[116] La tension appliquée conditionnant l'amplitude de la déformation de l'élément piézoélectrique, une forte valeur entraîne une importante déformation causant une forte compression dans la chambre d'encre et donc une force d'expulsion de la goutte importante.^[116]
- Plus la durée de l'impulsion d est brève, plus la vitesse de déformation de l'élément piézoélectrique est grande et la puissance avec laquelle l'encre est compressée puis éjectée de la chambre est importante. La vitesse d'éjection augmente donc si la durée de l'onde diminue.
- Le segment T3 permet de fournir l'énergie nécessaire à la formation de la goutte. Augmenter sa valeur revient à diminuer le temps pendant lequel la tension appliquée à l'élément piézoélectrique passe de 0 à T. Ainsi de grandes valeurs de T3 entraînent des vitesses d'éjection importantes.

- Le segment T4 correspond au temps pendant lequel le piézoélectrique reste déformé et comprime l'encre dans la chambre. Plus ce temps est long, plus la goutte formée a un volume et une vitesse d'éjection importants, principalement à cause de la gravité.

Suite à cette étude, une éjection de gouttes sphériques non déviées et sans traînée nécessite une forme d'onde aux caractéristiques suivantes : une tension de 30 V, une durée totale de l'onde de 23 μ s et par conséquent une durée de T4 de 7,4 μ s et enfin une valeur de T3 de 0,93 %V/ μ s. La vitesse moyenne des gouttes est alors de 6,5 m/s. L'éjection du sol est montré en Figure 2-11.

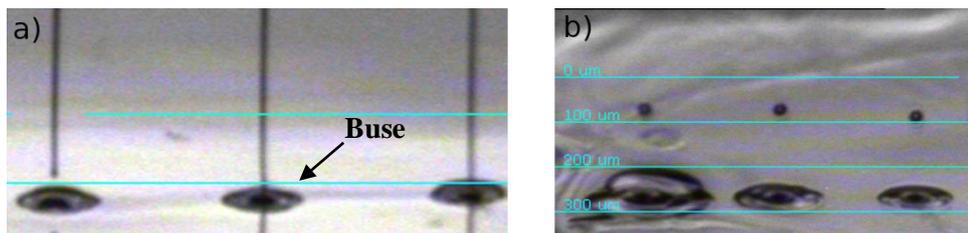


Figure 2-11 : Ejection du sol étudié avec a) la forme d'onde « waveform fluid model 2 » et b) la forme d'onde optimisée.

II. 3. 1. 2. Dépôt

Une fois l'éjection ajustée, les paramètres d'impression relatifs au dépôt des gouttes ont été optimisés. L'élément notable est ici la température du support. Celle-ci doit être maintenue à 17°C afin de diminuer l'évaporation durant l'impression et permettre aux gouttes de coalescer avec leur voisines. La Figure 2-12 montre des impressions à des températures de substrat différentes. La tête d'impression se déplace horizontalement par aller/retour et l'impression n'a lieu que pendant l'aller. Le motif est donc imprimé par une succession de lignes horizontales. Lors de l'impression d'un motif à des températures supérieures à 17°C, le sol sèche entre le dépôt de deux lignes. A 28°C, les lignes coalescent toujours mais un fort effet « coffee ring » se manifestant par des variations de couleurs apparaît. En effet, les couleurs observées étant dues à des interférences entre la lumière et le film, pour une épaisseur de film, une couleur est perçue. La présence de plusieurs couleurs traduit alors des différences d'épaisseur du film. A partir de 35°C, des lignes marron apparaissent sur les images à cause du recouvrement partiel de la ligne précédente complètement sèche par la ligne en cours d'impression.

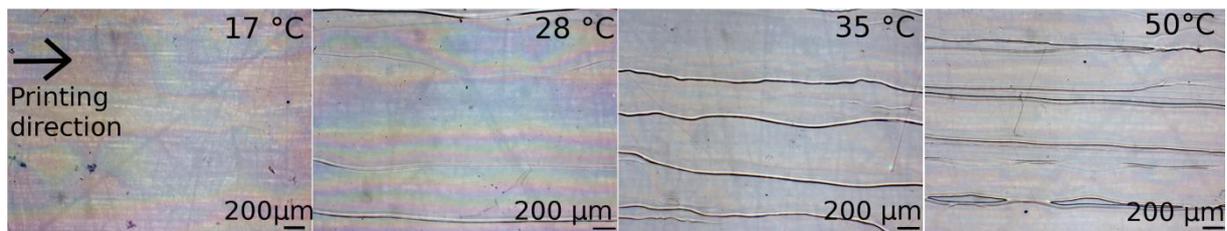


Figure 2-12 : Images en réflexion prises au microscope optique du centre de carrés de côté 2 cm imprimés sur des feuilles de PET à différentes températures.

II. 3. 2. Impression par flexographie

Les paramètres d'impression par flexographie ont également été ajustés au couple : sol BzAc/PET face non traitée, par variation d'un paramètre à la fois.

Premièrement, l'obtention d'un imprimé uniforme par dépôt d'une couche avec le cliché 1 $\gamma = 42 \text{ mJ/m}^2$ permet de définir les valeurs optimales de la vitesse de défilement du support v et du volume des alvéoles de l'anilox V_{anilox} . Les résultats sont présentés dans le Tableau 2-6.

v (m/s)	0,2	0,5	1		
V_{anilox} (mL/m ²)	10		4	2.7	
Ra (nm)	16 ± 15	12 ± 18	9 ± 6	9 ± 9	7 ± 3
e (nm)	/	/	73 ± 30	52 ± 9	55 ± 42
Etat de surface					

Tableau 2-6 : Rugosité et épaisseur mesurées et images de la surface des imprimés en réflexion lors de l'optimisation des paramètres vitesse de défilement et volume des alvéoles de l'anilox.

Les rugosités mesurées ne sont pas significativement différentes. Cependant l'observation sous microscope de la surface des imprimés montre que les faibles vitesses de défilement conduisent à des dépôts inhomogènes. Une vitesse de défilement de 1 m/s est donc retenue. Le volume des alvéoles conditionne quant à lui l'épaisseur du film déposé. D'après les résultats présentés dans le Tableau 2-6, un anilox de volume 10 mL/m² est conservé. Il permet d'obtenir une épaisseur de 55 nm, plus de 4 fois plus faible que l'épaisseur obtenue par spin-coating.

Deuxièmement, pour se rapprocher de l'épaisseur atteinte en spin-coating, deux couches ont été déposées successivement. Les films bicouches obtenus possèdent une épaisseur de 181 ± 72 nm, valeur du même ordre de grandeur que ce que permet le dépôt par spin-coating.

Troisièmement, l'uniformité de surface a été optimisée en étudiant l'influence de la nature du cliché et du séchage entre le dépôt des couches. Les résultats sont présentés dans le

Tableau 2-7. Bien que les mesures de rugosité ne permettent pas de conclure, les observations sous microscope optique montrent que le dépôt effectué avec un cliché d'énergie de surface moindre ($\gamma = 35 \text{ mJ/m}^2$) est plus homogène. Dans ce cas, le sol s'étale relativement moins sur le cliché, un film de sol plus épais est donc attendu sur celui-ci. Cette épaisseur peut être responsable de l'uniformité de l'imprimé. Enfin, un séchage intermédiaire entre le dépôt des couches s'avère diminuer la rugosité des imprimés. Stabiliser la première couche avant d'imprimer la deuxième permet de la fixer au support et de limiter les interactions entre couches lors du deuxième dépôt.

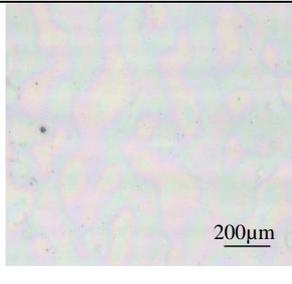
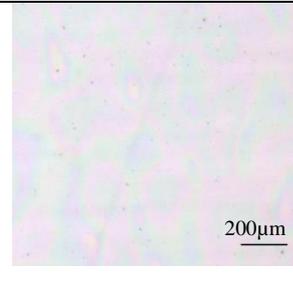
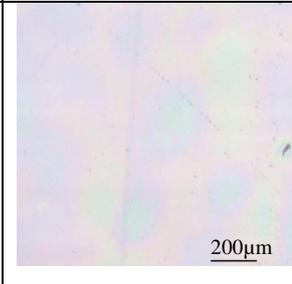
$N_{\text{cliché}}$	<i>Cliché 1 : $\gamma = 42 \text{ mJ/m}^2$</i>	<i>Cliché 2 : $\gamma = 35 \text{ mJ/m}^2$</i>	
Séchage pendant dépôt	<i>Sans séchage</i>		<i>105°C/ 5min</i>
Ra (nm)	31 ± 27	22 ± 15	9 ± 6
e (nm)	181 ± 72	/	178 ± 51
Etat de surface			

Tableau 2-7 : Effet de la nature du cliché et du mode de succession des 2 couches sur les caractéristiques de l'imprimé.

Pour résumer les conditions permettant d'obtenir un imprimé uniforme et d'épaisseur recherchée par flexographie sont : une vitesse de défilement de 1 m/s, un anilox de volume spécifique de 10 mL/m², un dépôt de deux couches avec séchage intermédiaire et un cliché d'énergie de surface de 35 mJ/m².

Suite à ces mises au point, les films Ag : TiO₂ ont été réalisés sur supports plastique et papier. Leurs caractéristiques sont présentées par la suite.

II. 4. Caractérisation des films élaborés sur PET

II. 4. 1. Films mésoporeux de TiO₂ déposés sur PET

Lors de la création des films mésoporeux de TiO₂ sur support PET, deux étapes sont critiques : le dépôt, assurant l'uniformité du film et les traitements post-dépôt, permettant la formation de la matrice de TiO₂ et la libération de la porosité. Afin de vérifier leur performance, les films issus du sol à base de BzAc ont été caractérisés après chaque étape. L'influence du sol a ensuite été évaluée.

II. 4. 1. 1. Caractéristiques des films après dépôt par différentes techniques

Les dépôts sur PET du sol BzAc obtenus par procédés d'impression et stabilisés à 110°C / 2h sont comparés aux films réalisés par spin-coating. Leurs caractéristiques physiques sont reportées dans le Tableau 2-8. La qualité de surface des films imprimés après optimisation des paramètres jet d'encre et flexographie est similaire à celle obtenue par spin-coating. Les films imprimés en jet d'encre ont une épaisseur semblable à celle des films déposés par spin-coating. En revanche, les films obtenus par flexographie sont plus fins. Cette différence provient des principes des procédés d'impression : l'un dépose des gouttes s'étalant sous l'effet de la gravité et des interactions physicochimiques avec le substrat, l'autre transfère un film d'encre fin sur le support. Quelle que soit la technique de dépôt utilisée, la rugosité des films suit globalement celle du PET vierge (4 ± 3 nm). Leur adhésion sur le support est satisfaisante d'après le test de « the American Society for Testing and Materials ».

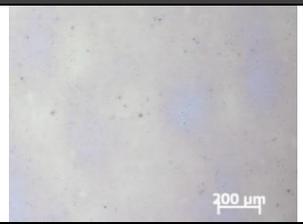
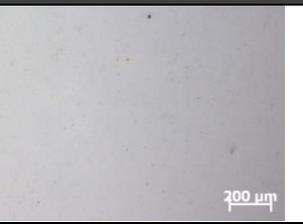
	Spin-coating	Flexographie	Jet d'encre
<i>Etat de surface</i>			
<i>Rugosité Ra (nm)</i>	4 ± 4	9 ± 6	8 ± 3
<i>Epaisseur (nm)</i>	271 ± 79	178 ± 53	211 ± 104
<i>Adhesion</i>	<< 5% des films endommagés par arrachage du scotch		

Tableau 2-8 : Caractéristiques des films de TiO₂ stabilisés en fonction des procédés de dépôt.

Les procédés d'impression pour encre fluide, tels que le jet d'encre et la flexographie sont par conséquent des techniques prometteuses pour la réalisation de films minces de TiO₂ sur des supports plastiques. En effet, elles combinent qualité des films et compatibilité avec des productions à échelle industrielle. De plus, ce sont des procédés simples et peu coûteux, permettant de n'utiliser aucun surplus de sol.

II. 4. 1. 2. Caractéristiques des films selon le traitement post-dépôt appliqué

Deux types de traitements post-dépôt ont été mis en place : l'un chimique et l'autre physique. Leur efficacité quant à la polymérisation des précurseurs de titane et la libération de la porosité a été vérifiée par analyses spectrales et observations à l'échelle nanométrique. Des modifications d'aspect des films ont aussi été mises en avant. Les caractérisations chimiques et physiques présentées par la suite concernent les films déposés sur PET par spin-coating. Les mêmes effets ont été observés sur les films déposés par procédés d'impression.

Caractérisation chimique

Le but des traitements post-dépôt est (i) de densifier le réseau d'oxyde et (ii) d'éliminer le surfactant Pluronic P123 afin de libérer la porosité du film.

Concernant l'objectif (i), travaillant avec un alcoxyde de métal de transition, la polymérisation se produit dès la disparition de l'agent inhibiteur. Ainsi cet objectif revient à dégrader l'agent inhibiteur BzAc. Pour évaluer l'efficacité des traitements mis en place, des spectres UV-visible ont été effectués avant et après exposition sous UV à 365 nm (traitement chimique) et recuit IR. Ceux enregistrés sur les films déposés sur PET par spin-coating sont présentés en Figure 2-13. Le pic d'absorption présent à 360 nm sur les spectres avant traitement est caractéristique de la présence de BzAc. Lorsqu'il est analysé seul, l'absorption du BzAc se situe à 309 nm (voir en Annexe 3 les caractéristiques du BzAc). Cependant, il est rapporté dans la littérature^[43] qu'en présence d'alcoxyde de titane avec lequel il forme un complexe, le pic d'absorption est déplacé aux alentours de 360 nm. Les spectres après traitement, ne présentant plus ce pic, prouvent que l'exposition sous UV à 365 nm pendant 24 heures et le recuit IR ont bien éliminé l'agent inhibiteur du film. Par conséquent, les précurseurs de titane ont polymérisé en matrice de TiO₂.

Elimination du BzAc dans les films déposés sur PET par spin-coating.

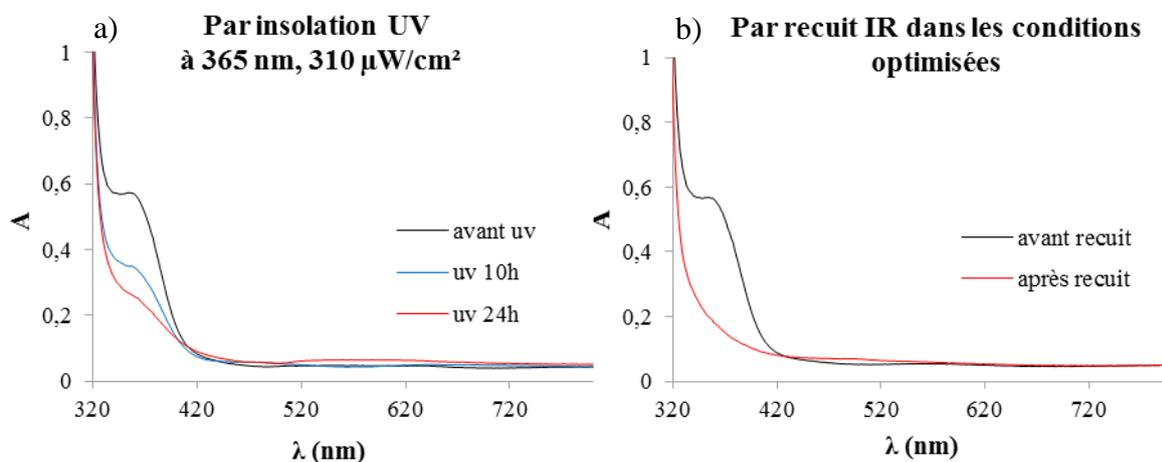


Figure 2-13 : Spectres UV-visible des films élaborés sur PET par dépôt par spin-coating du sol BzAc : a) avant/après exposition sous UV à 365 nm pendant 10 et 24h et b) avant/après recuit IR.

La structure cristalline de la matrice obtenue est maintenant à déterminer. Cette analyse a été menée sur les films recuits infrarouge. En effet, ce traitement étant le plus agressif, s'il ne parvient pas à cristalliser la matrice de TiO₂, il n'est pas possible que l'exposition sous UV le puisse. Pour juger d'une éventuelle cristallinité, des analyses par spectroscopie Raman et observations au microscope électronique en transmission ont été réalisées. Les résultats relatifs aux films déposés sur PET par spin-coating sont présentés en Figure 2-14. D'une part, sur le spectre Raman, aucun décalage caractéristique d'une des trois formes cristallisées du

TiO₂ (voir §I. 4. 2. 3 Spectroscopie Raman) ne ressort. Seuls les pics correspondants au signal du support PET sont présents. D'autre part, lors de l'observation de plusieurs zones et de plusieurs lamelles de film en haute résolution au MET, aucun plan cristallin n'est observé. Par conséquent la matrice de TiO₂ est majoritairement amorphe. Cependant, l'inexistence de cristaux isolés ne peut être certifiée par les méthodes employées.

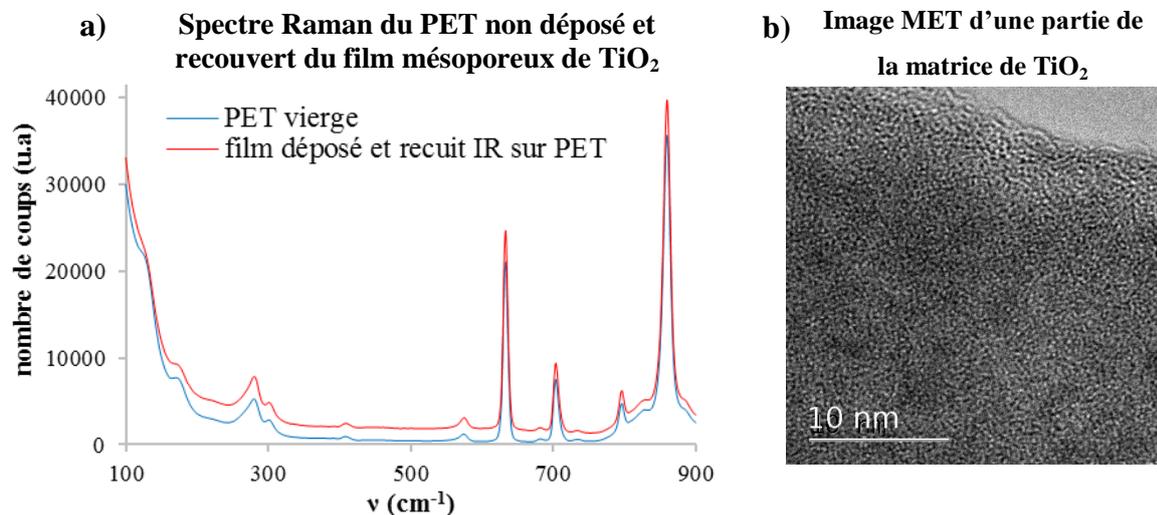


Figure 2-14 : a) Spectres Raman, enregistrés dans des conditions identiques, du support plastique vierge et du film de TiO₂ déposé par spin-coating après recuit IR, b) Image issue d'observation MET haute résolution du film de TiO₂ recuit IR.

L'objectif (ii) est de libérer la porosité des films en extrayant par solvant le surfactant Pluronic P123 dans le cas des traitements chimiques et en le dégradant par effet thermique dans le cas du recuit IR. La principale difficulté pour suivre l'élimination du surfactant est que le support est également un composé organique. Par conséquent pour beaucoup d'analyses telles que la cristallographie par rayon X, la spectroscopie Raman ou infrarouge, il renvoie un signal ayant tendance à masquer les autres informations. Cependant, certaines analyses restent exploitables. Aussi, une analyse par spectroscopie infrarouge en mode ATR a permis d'évaluer le départ du Pluronic P123. Lors de l'analyse de ce dernier en infrarouge (voir en annexe 4 les caractéristiques du Pluronic P123), le pic d'absorption le plus marqué est à 1100 cm⁻¹. Il s'agit de la signature du groupement ether C-O-C. Cependant dans le cas étudié, ce pic ne peut être suivi car les liaisons O-C des groupes esters du PET le masque. Un pic secondaire a donc été choisi : celui caractéristique de l'élongation symétrique du groupement méthyle à 2870 cm⁻¹. En effet ce groupement n'est présent que dans le Pluronic P123 (voir en Annexe 4 la formule semi-développée du P123 et au Chapitre 1 § I. 2. 1. 1. celle du PET). A noter que la bande d'absorption à 2960 cm⁻¹ représentant l'élongation asymétrique de ce groupe n'est ici pas suivi car un pic au même nombre d'onde est présent sur le spectre du PET. Les spectres obtenus lors de cette analyse sont présentés en Figure 2-15 dans le cas d'un

dépôt par spin-coating. Quel que soit le procédé d'élimination du Pluronic P123 utilisé, le pic à 2870 cm⁻¹ a disparu après traitement. Le surfactant a donc été éliminé.

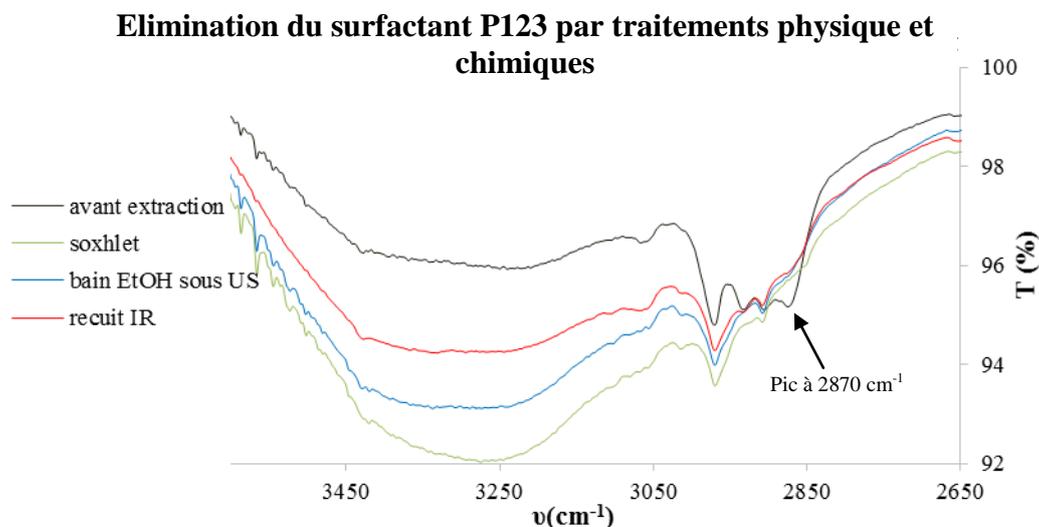


Figure 2-15 : Spectres IRTF obtenu en mode ATR des films déposés sur PET par spin-coating avant/après les traitements d'extraction du P123.

Suite à ces analyses spectrales, il apparaît que les deux traitements chimiques et le traitement physique mis en œuvre remplissent correctement leur rôle. La dégradation de l'agent inhibiteur entraînant la polymérisation des précurseurs de titane en TiO₂ amorphe et celle du surfactant libérant la porosité du film sont assurées.

Caractérisation physique

Le Tableau 2-9 présente les caractéristiques physiques et l'observation de la surface à l'échelle nanométrique des films déposés sur PET par spin-coating après traitements chimique et physique.

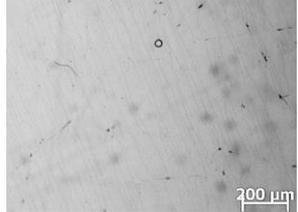
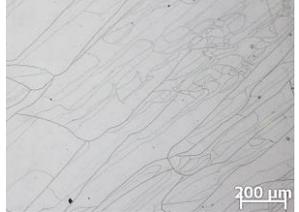
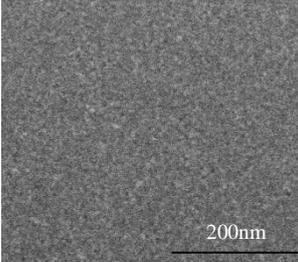
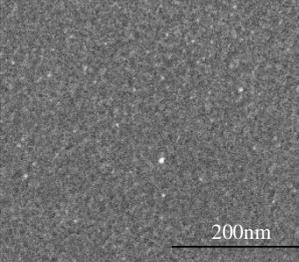
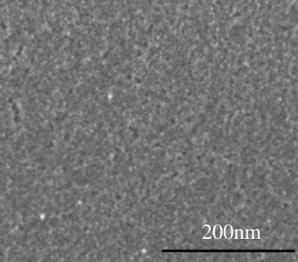
	Soxhlet	Bain EtOH sous US	Recuit IR
<i>Etat de surface</i>			
<i>Epaisseur e (nm)</i>	116 ± 38	144 ± 42	183 ± 46
<i>Flexibilité (mN)</i>	/	/	39,9 ± 1,7
<i>Adhesion</i>	<< 5% des films endommagés par arrachage du scotch		
<i>Observation MEB</i>			

Tableau 2-9 : Caractéristiques des films mésoporeux de TiO₂ en fonction des traitements post-dépôts.

Premièrement, les traitements post-dépôts entraînent l'apparition de craquelures de tailles micrométriques en surface du film. Plus les contraintes imposées au film sont importantes, plus les craquelures sont nombreuses et marquées. Effectivement, d'après le principe de l'extraction par Soxhlet, le film reste immobile et est progressivement immergé dans le solvant qui solubilise le surfactant. En revanche lors du bain sous ultrasons, le film est soumis à des pulsations, accélérant l'extraction du P123 et augmentant l'intensité des contraintes dans le film. Enfin, lors du recuit IR, le film subit une élévation de température rapide qui conduit à densifier le réseau d'oxyde et élimine le surfactant par dégradation thermique. La densification de la matrice est vérifiée par la diminution de 30% de l'épaisseur du film après le recuit. L'élimination du P123 cause des variations dimensionnelles au sein du film, la matrice de TiO₂ ayant perdu en élasticité se rompt alors en certains points. Cependant quelle que soit leur ampleur, ces craquelures n'altèrent pas l'adhésion des films sur le support. En effet, celle-ci reste toujours satisfaisante d'après le test de « The American Society for Testing and Materials ».

Des différences d'épaisseur sont également observées en fonction des traitements. Les procédés chimiques conduisent à des films plus fins que le recuit IR. Cela peut s'expliquer par une dissolution partielle de la matrice de TiO₂ dans les zones où la polymérisation ne serait pas totale lors de l'extraction par solvant du surfactant (Soxhlet et bain US).

Enfin, la résistance à la flexion des films issus du traitement physique a été évaluée afin de déterminer si le film déposé impacte la flexibilité du support. D'après le résultat présenté dans

le Tableau 2-9, le dépôt n'a pas d'effet significatif puisque la résistance à la flexion diffère de moins de 5% avec la valeur obtenue pour le support vierge (voir § II. 1. 1).

Dans un deuxième temps, la surface des films réalisés a été observée à l'échelle nanométrique, au moyen d'un microscope électronique à balayage. Des images issues de cette observation sont présentées dans le Tableau 2-9. Elles montrent que les extractions chimiques libèrent très peu de pores en surface. Ces derniers sont davantage visibles après extraction physique et en les assimilant à des sphères leur diamètre est compris entre 2 et 6 nm.

Pour résumer, les trois procédés post-dépôt étudiés permettent l'obtention de films de TiO₂ mésoporeux uniformes, d'épaisseur autour de 150 nm et adhérent au support. Le recuit IR semble une méthode particulièrement intéressante car adaptable d'un point de vue industriel. De plus, elle permet en 30 min, contre plus de 24 heures pour les procédés chimiques, d'obtenir des films plus épais avec une porosité de surface plus marquée. En revanche, le film est davantage craquelé mais ces défauts, invisibles macroscopiquement, n'altèrent pas ses propriétés.

II. 4. 1. 3. Caractéristiques des films déposés et recuits IR en fonction du sol utilisé

Le protocole d'élaboration des films mésoporeux de TiO₂ ayant été validé, l'influence de l'agent inhibiteur utilisé lors de la formation du sol est maintenant étudiée. Pour cela des films ont été conçus par spin-coating et recuit IR à partir d'un sol AcAc. A noter que les sols BzAc et AcAc ayant des caractéristiques similaires (voir § II. 2), des dépôts par procédé d'impression du sol AcAc ont aussi été réalisés avec les mêmes paramètres d'impression que ceux déterminés au § II. 3 et conduisent à des résultats similaires à ceux présentés par la suite concernant un dépôt par spin-coating. Avant de comparer les films obtenus en fonction des sols utilisés, l'effet du recuit IR sur les dépôts du sol AcAc a été vérifié par les mêmes techniques que celles présentées au § II. 4. 1. 2.

Caractérisation chimique

La dégradation de l'agent inhibiteur AcAc ne peut pas être suivie. En effet, en spectroscopie UV-visible, l'absorption de l'AcAc (voir en Annexe 2 les caractéristiques de l'AcAc) coïncide avec celle du TiO₂ et en spectroscopie infrarouge, le signal de l'espèce est noyé dans celui du PET. En revanche, les films déposés sur PET par spin-coating ont été traités par recuit IR et il est vérifié par spectroscopie infrarouge dont les spectres sont présentés en Figure 2-16 a) que le surfactant est éliminé. A noter que les spectres présentés sont similaires aux spectres des films élaborés à partir du sol BzAc, ce qui est conforme à leur

composition puisque seul l'agent inhibiteur est modifié. La température de dégradation du Pluronic P123 est de 300°C (voir Annexe 4 caractéristique du surfactant) et celle de l'AcAc se situe autour 150°C d'après la littérature^[117]. Le principe du recuit IR étant la dégradation par effet thermique, si celui-ci élimine le Pluronic P123, il dégrade également l'AcAc.

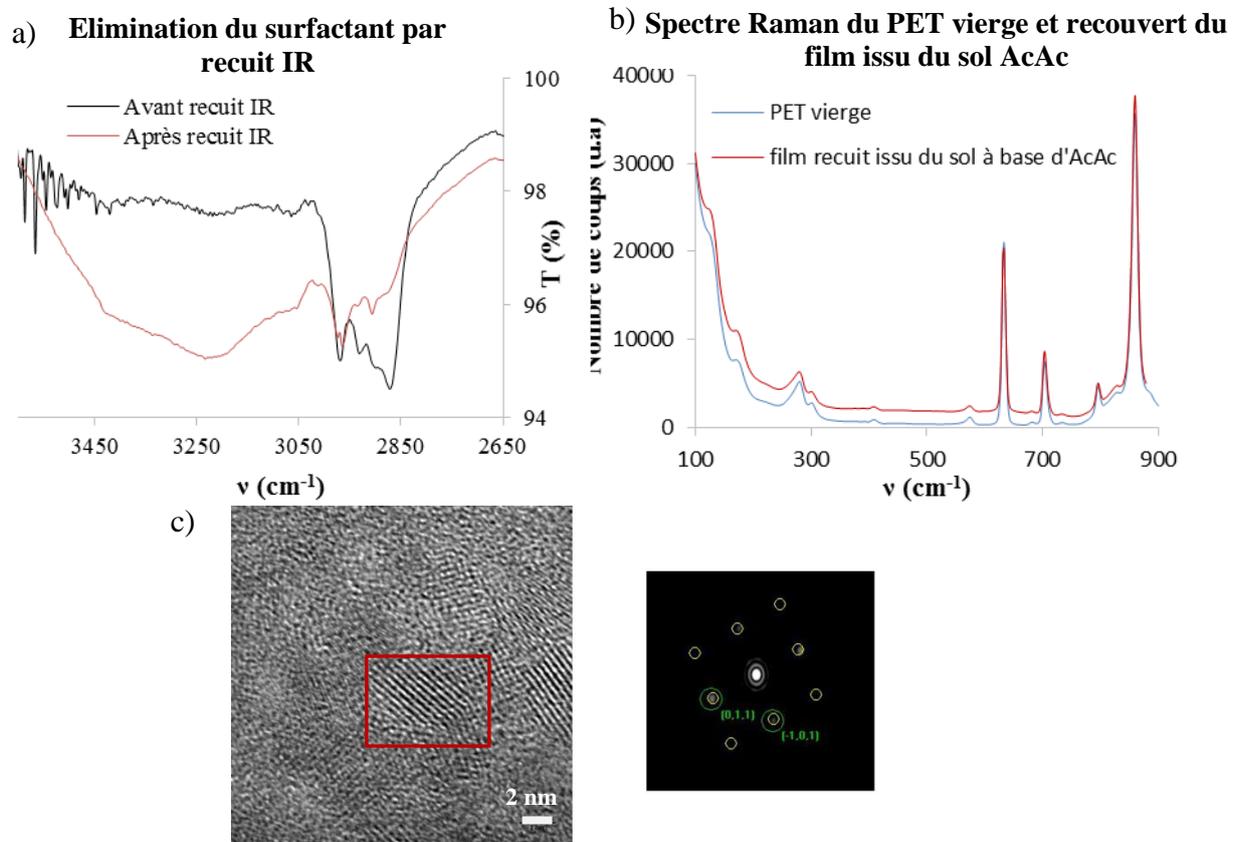


Figure 2-16 : Analyse du film de TiO₂ issu du sol AcAc, déposé par spin-coating et recuit IR. a) Spectres IRTF obtenu en mode ATR des films avant/après recuit IR, b) Spectres Raman du support vierge et recouvert du film de TiO₂ après recuit IR, c) image MET haute résolution du film de TiO₂ après recuit IR et FFT de la particule encadrée permettant de l'identifier comme TiO₂ anatase.

Concernant la structure cristalline de la matrice de TiO₂ formée, les analyses par spectroscopie Raman présentées en Figure 2-16 b) ne permettent pas de détecter une phase cristallisée du TiO₂. Cependant, les observations par microscopie électronique à transmission en haute résolution (Figure 2-16 c) montre la présence de quelques cristaux de TiO₂ dont l'indexation des plans cristallins les identifie comme anatase dans une matrice globalement amorphe. Des études en cours semblent montrer que la présence de cette faible cristallisation dépendrait de l'âge du sol au moment du dépôt.

Ainsi les analyses réalisées ne mettent pas en évidence une différence de composition chimique significative entre les films conçus à partir du sol BzAc et AcAc.

Caractérisation physique

Les films issus des deux sols, déposés par spin-coating et recuit IR ont ensuite été comparés en termes d'état de surface, d'épaisseur et adhésion. Les résultats sont présentés dans le Tableau 2-10.

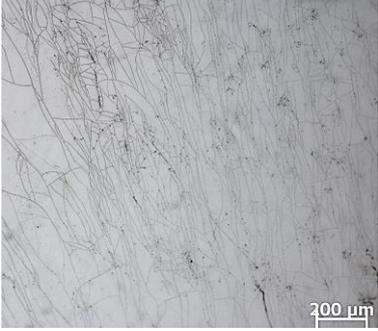
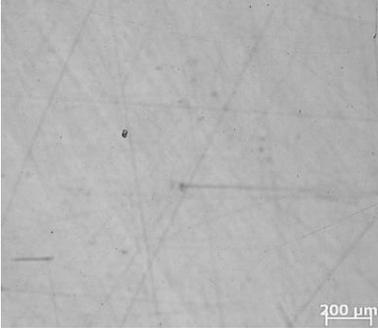
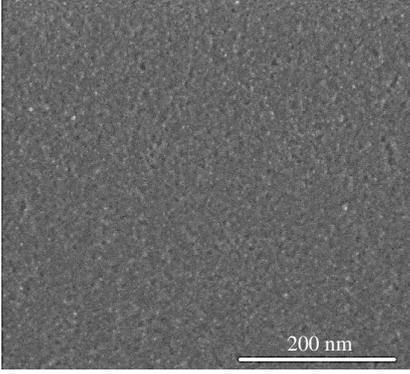
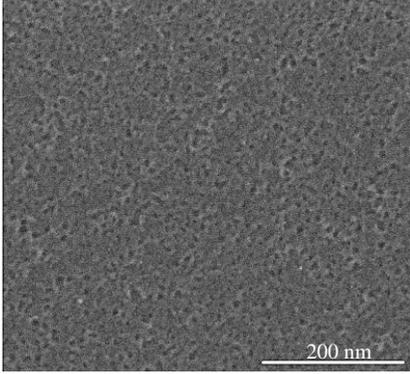
	Film issu du sol BzAc	Film issu du sol AcAc
<i>Etat de surface</i>		
<i>Epaisseur e (nm)</i>	183 ± 46	248 ± 58
<i>Adhésion</i>	<< 5% des films endommagés par arrachage du scotch	
<i>Observation MEB</i>		

Tableau 2-10 : Comparaison des films issus des sols à base d'AcAc et de BzAc.

Premièrement, l'épaisseur des films conçus à partir du sol AcAc est en moyenne 1,3 fois plus importante que celle des films synthétisés avec le sol BzAc. Ce constat est en accord avec la différence de viscosité observée au § II. 2. 1. Le sol AcAc étant légèrement (1,2 fois) plus visqueux que celui contenant BzAc, son étalement sur un support est moindre.

Deuxièmement, bien qu'aucune différence de composition n'ait été décelée avec les moyens utilisés, l'état de surface des films au niveau micro et nanoscopique est fortement dépendant du sol utilisé. En effet, les films issus du sol AcAc ne possèdent aucune craquelure micrométrique et la porosité est davantage ouverte. En assimilant les pores libérés en surface à des sphères, leur diamètre est compris entre 5 et 12 nm. Ils sont donc 2 fois plus grand que les pores en surface des films issus du sol BzAc et comparable à ceux des films élaborés par voie Sol-Gel avec l'inhibiteur AcAc déposés sur verre et calcinés à 340°C.^[1]

Enfin, l'adhésion des films sur le support est dans tous les cas conservée d'après le test de « The American Society for Testing and Materials ».

Des différences importantes de porosité ayant été observées en surface, de premières évaluations de la porosité globale du film, i.e y compris dans son épaisseur, ont été réalisées au moyen d'un ellipso-porosimètre. Les mesures relevées conduisent à la distribution en taille des pores présents dans le film présentée en Figure 2-17, les pores étant considérés sphériques. A noter que les pores n'étant réellement pas sphériques, ces mesures permettent de déterminer une tendance et non des valeurs exactes.

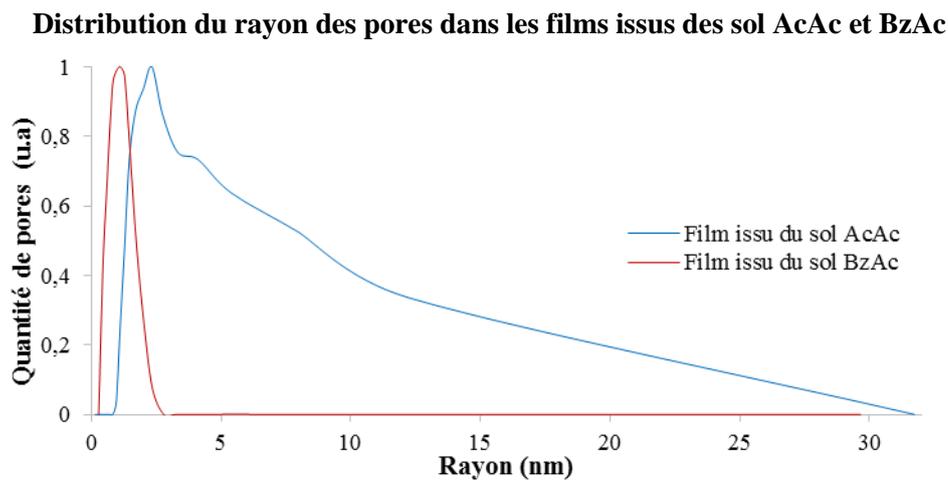


Figure 2-17 : Distribution en taille des pores des films issus du sol AcAc et du sol BzAc.

La distribution en taille des pores présents dans les films issus du sol BzAc est plus étroite et centrée sur une valeur plus faible que celle des pores des films issus du sol AcAc. Cela suggère que dans l'épaisseur des films comme en surface, la porosité est davantage libérée dans les films issus du sol AcAc. Ce constat reste valable quel que soit le traitement post dépôt effectué. Une explication possible serait que l'agent BzAc modifie la polymérisation des précurseurs de titane en matrice de TiO₂, soit en ralentissant la réaction car sa décomposition est plus longue que celle de l'AcAc, soit en laissant des produits issus de sa dégradation, tels que des ions carbonates CO₃²⁻ ou carboxylates, piégés dans le film et bouchant les pores. Finalement le Tableau 2-11 résume les caractéristiques poreuses des deux types de film.

	Film issu du sol BzAc	Film issu du sol AcAc
diamètre des pores (nm)	1-11	2-24
% de volume poreux	2,5	13

Tableau 2-11 : Taille et % de volume des pores dans les films issus des deux différents sols.

II. 4. 2. Caractéristiques des films Ag : TiO₂ sur support PET

Une fois la matrice mésoporeuse de TiO₂ obtenue, l'argent doit être incorporé afin d'obtenir une couche photosensible. Pour cela, les films de TiO₂ sont immergés pendant 30 min dans une solution de sel d'argent ammoniacale puis lavés et séchés. L'argent est donc incorporé sous forme d'ions Ag⁺. Les films sont ensuite conservés pendant 12 h à l'obscurité avant d'être utilisés. Pour déterminer l'état de l'argent dans les films conçus à partir de chacun des sols après 12 heures, une analyse par spectroscopie UV-visible a été réalisée. Les spectres obtenus pour les films déposés par spin-coating sont présentés en Figure 2-18 a).

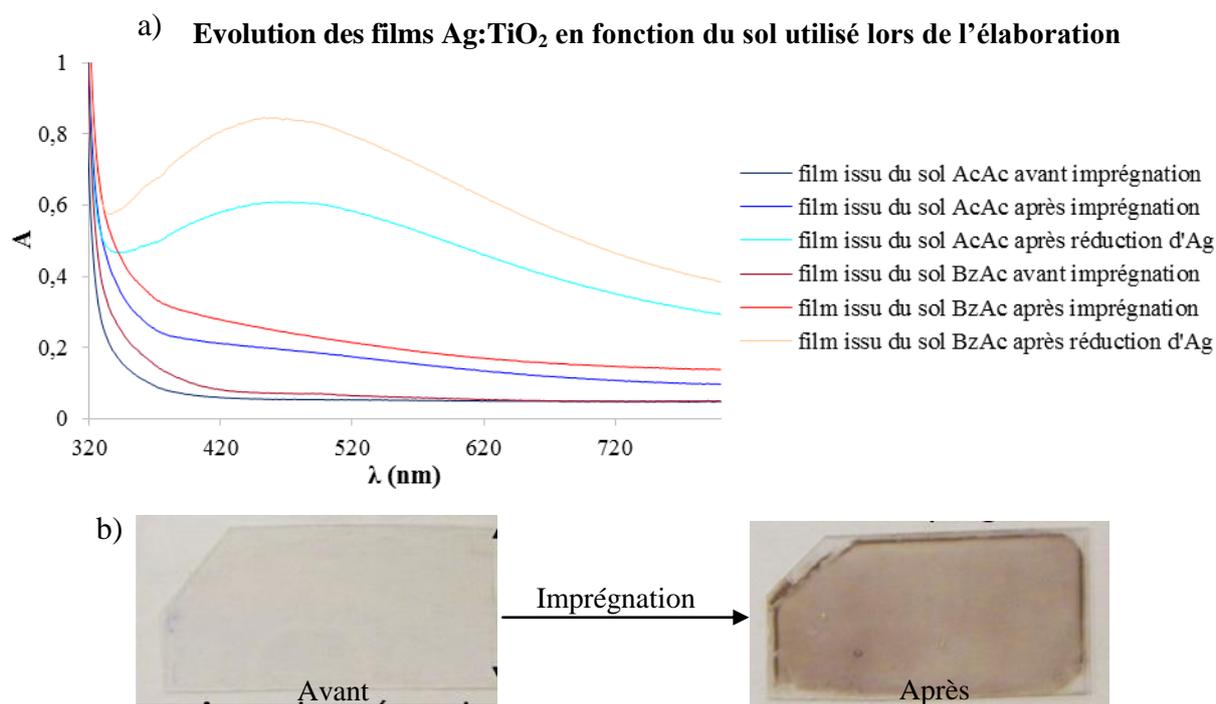


Figure 2-18 : a) Spectres UV-visible des films de TiO₂ avant/après imprégnation dans la solution d'argent en fonction du sol utilisé pour la conception. b) Photographie d'un film issu du sol à base d'AcAc avant et après imprégnation et conservation de 12 h.

Premièrement, le même comportement est observé pour les deux types de films. Après imprégnation, le film brunit (Figure 2-18 b) et l'absorbance augmente sur toute la gamme de longueurs d'onde comprises dans le visible. Quelques nanoparticules de tailles variées se sont donc formées spontanément durant les 12 heures de repos à l'obscurité. Cependant, malgré cette réduction non contrôlée la majorité de l'argent reste sous forme d'ions. Effectivement, les spectres des films dans lesquels l'argent a été totalement réduit montre d'une part une bande de résonance caractéristique des nanoparticules. Cette bande n'apparaît pas sur les spectres des films après imprégnation. D'autre part, les valeurs d'absorbance des films après imprégnation ne représentent qu'environ 30% des valeurs obtenues après réduction de l'argent.

Deuxièmement, les valeurs d'absorbance des spectres des films issus du sol BzAc après imprégnation et après réduction sont supérieures à celles obtenues pour les films conçus avec le sol d'AcAc. Cela signifie qu'une plus grande quantité d'argent a été incorporée dans les films fabriqués à l'aide du sol BzAc. Cette observation est probablement due au fait que ces films possèdent des craquelures en surface, qui peuvent être des réservoirs d'argent supplémentaires, leur porosité étant moindre de ceux issus du sol AcAc.

La voie Sol-Gel conduit ainsi à la formation de films Ag : TiO₂ déposés sur support PET ayant une épaisseur variant de 115 à 180 nm, une rugosité similaire à celle du support et une bonne adhésion sur ce dernier. La matrice de TiO₂ est principalement amorphe et pour un surfactant donnée, sa porosité dépend de l'agent inhibiteur utilisé lors de la formulation du sol. L'argent est introduit dans la matrice sous forme d'ions et reste majoritairement dans cet état lorsque les films sont conservés à l'obscurité, malgré une réduction spontanée de quelques particules.

Des films similaires ont été déposés sur papier en adaptant le protocole à ce nouveau support. Leurs caractéristiques sont maintenant présentées.

II. 5. Films déposés sur Papier

Une fois le sol élaboré, les films Ag : TiO₂ sont réalisés en une seule étape sur support papier, l'argent ayant été inclus dans le sol. Ce dernier est déposé par spin coating puis l'échantillon est recuit sous infrarouge. Le matériau obtenu a alors été caractérisé en termes d'état de surface et de composition.

II. 5. 1. Propriétés de surface

Plusieurs régions de la surface du matériau ont été analysées par un profilomètre optique : le cœur des dépôts pour évaluer leur rugosité et le bord des dépôts pour évaluer l'épaisseur du film déposé. Les reconstructions 3D obtenues dans chaque cas sont présentées en Figure 2-19 a) et b). La Figure 2-19 a) montre que la détermination de l'épaisseur n'est pas possible car le film déposé se confond avec la rugosité du papier. En effet, seul le bord du dépôt montre un relief bien distinguable. Ce surplus de matière aux frontières de la zone déposée est dû au procédé de dépôt utilisé. Seule l'observation d'une coupe de l'échantillon au microscope électronique à transmission peut ainsi permettre une estimation de l'ordre de grandeur de l'épaisseur. Celle-ci est évaluée entre 300 et 500 nm de cette manière. En revanche, la rugosité moyenne a pu être mesurée par profilométrie optique et est de 65 ± 41 nm, soit plus de 2 fois plus importante que celle du support vierge. Ce résultat traduit le fait que le film

déposé a une épaisseur trop faible pour lisser la rugosité du support. Celle-ci se trouve amplifiée car sur les saillies davantage accessibles, le dépôt est certainement favorisé alors que le recouvrement des creux est moins évident. Le film Ag : TiO₂ déposé sur papier est donc moins uniforme que celui obtenu sur support PET.

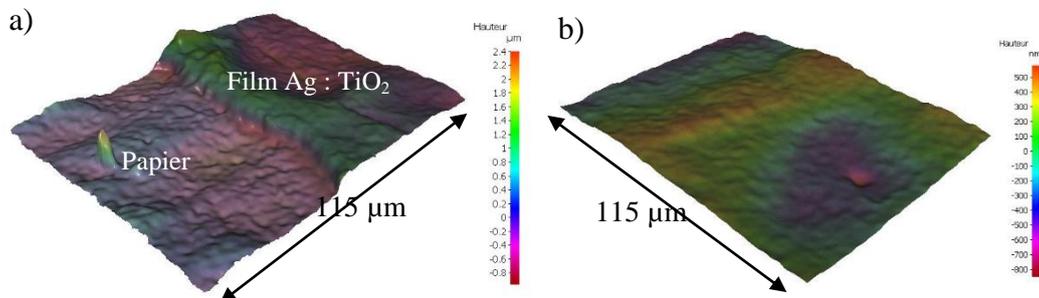


Figure 2-19 : Reconstruction 3D de la surface a) du bord du film Ag : TiO₂ sur papier, b) du cœur du film Ag : TiO₂ sur papier.

Enfin, l'adhésion des films sur le support papier est satisfaisante puisque lors du test proposé par « The American Society of Testing and Materials » moins de 5% de la surface du dépôt est retirée avec le scotch.

II. 5. 2. Composition des couches

La composition des couches Ag : TiO₂ déposées et recuites par IR a d'abord été évaluée par spectroscopie UV-visible, puis observation au microscope électronique à transmission. Les spectres UV-visible sont présentés en Figure 2-20 a). Plusieurs limites ont été rencontrées et empêchent la réalisation d'autres analyses. Le principal obstacle est la présence, vérifiée par spectroscopie Raman, de TiO₂ anatase à la surface du papier vierge. Les papetiers ajoutent souvent des particules de TiO₂ afin de blanchir leur matériau. De plus, les couches Ag : TiO₂ étant minces, les techniques d'analyse à disposition ne permettent pas d'analyser uniquement les films élaborés sans avoir d'influence du support.

Le spectre UV-visible du film Ag : TiO₂ présenté en Figure 2-20 a) présente une réflexion de l'échantillon moindre que celle du papier vierge. L'échantillon étant totalement opaque, il réfléchit ou absorbe les ondes lumineuses. Ainsi les ondes de longueur d'ondes comprises entre 400 et 500 nm sont plus fortement absorbées que les autres ondes du visible, ce qui se traduit par une bande de réflexion minimale centrée sur 430 nm. Cela est cohérent avec la couleur de l'échantillon présentée en Figure 2-20 b). D'après la composition de l'échantillon, ces observations sont caractéristiques de la présence d'un ensemble de nanoparticules d'argent possédant une absorption plasmonique entre 400 et 500 nm.

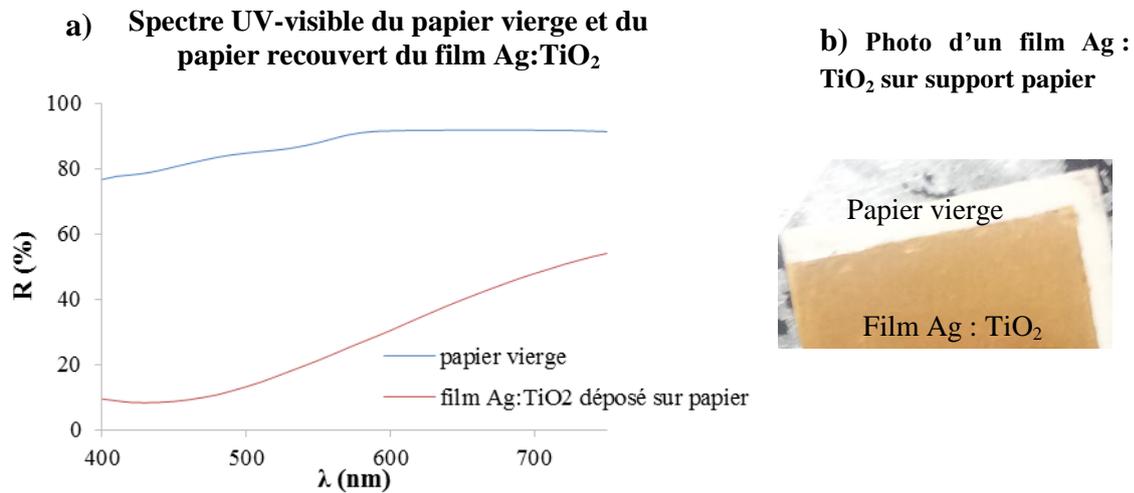


Figure 2-20 : a) Spectre UV visible en réflexion du support et du dépôt Ag : TiO₂,
b) Photographie d'un film Ag : TiO₂ déposé et recuit IR sur papier.

Afin de préciser la composition des films, des analyses par microscopie électronique à transmission ont également été réalisées. La Figure 2-21 montre des clichés représentatifs des observations. D'après les clichés a) et b), la couche contient des particules d'argent réparties dans toute l'épaisseur, dont le diamètre varie entre 1 et 5 nm. L'analyse des images en haute résolution n'a pas permis de conclure quant à leur nature chimique. En revanche, les spectres UV-visible des échantillons (Figure 2-20 a) ainsi que leur couleur suggèrent la présence de nanoparticules d'argent métallique. Par ailleurs, ces particules étant formées lors du recuit IR sous atmosphère oxydante (50% O₂, 50% Ar), la présence d'oxyde d'argent est également attendue. En effet, il a été montré que lors de la calcination sous air d'une couche d'oxyde métallique contenant du nitrate d'argent, des nanoparticules d'oxyde d'argent se forment. L'oxydation de l'argent est plus ou moins avancée en fonction de la température du traitement et de la taille des particules.^{[118],[119]}

Concernant la matrice de TiO₂, les observations MET ont mis en évidence sa structure globalement amorphe contenant cependant quelques cristaux d'anatase comme le montre la Figure 2-21 c).

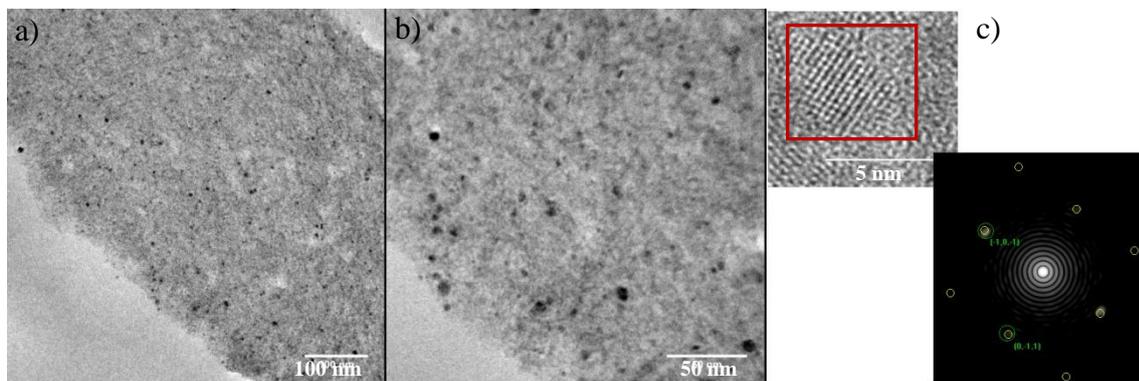


Figure 2-21 : a) et b) Observations MET d'une coupe de film Ag : TiO₂ déposé sur papier à différents grossissements et c) image haute résolution et FFT correspondante à la particule encadrée permettant de l'identifier comme TiO₂ anatase.

III. Conclusion

A travers ce chapitre, la réalisation, à partir de la voie Sol-Gel, de films Ag : TiO₂ sur supports souples a été montrée. Dans un premier temps, les étapes à valider étaient l'adéquation entre les sols et supports, la polymérisation des précurseurs de titane en TiO₂, l'élimination du surfactant et l'incorporation de l'argent. Les sols se sont immédiatement révélés compatibles avec les supports étudiés. Concernant la polymérisation des précurseurs de titane et l'élimination du surfactant, des procédés chimiques, doux et long, et un procédé physique, rapide et plus agressif, ont été considérés. Tous aboutissent aux résultats escomptés. La porosité est cependant davantage libérée avec le recuit IR. Enfin, l'incorporation de l'argent est possible après réalisation du film mésoporeux de TiO₂ sur plastique. En revanche, elle doit se faire lors de la formulation du sol pour le support papier afin d'éviter une imprégnation de ces derniers. Les films obtenus sur plastique sont plus uniformes que ceux sur papier, à cause de la rugosité des supports.

Deuxièmement, afin de proposer des solutions adaptables à une échelle industrielle, le dépôt des sols par des procédés d'impression adaptés aux encres fluide a été mis en place avec succès.

Troisièmement, l'agent inhibiteur utilisé lors de la formulation des sols a une influence sur les films mésoporeux de TiO₂. L'utilisation de l'acétyl-acétone est favorisée car elle permet l'obtention de films sans craquelure avec une porosité davantage libérée.

Finalement, la voie Sol-Gel permet d'obtenir sur support plastique des couches photosensibles Ag : TiO₂ constituée d'une matrice de TiO₂ globalement amorphe contenant principalement des ions Ag⁺. Sur support papier, la matrice est ponctuée de nanoparticules d'argent métallique et d'oxydes.

La suite de l'étude consiste à envisager une voie concurrente pour la fabrication des films minces Ag : TiO₂ sur support plastique. Il s'agit de formuler une encre aqueuse à partir de nanoparticules de TiO₂ et de sel d'argent. Celle-ci sera ensuite imprimée par jet d'encre sur PET et la qualité des dépôts sera évaluée. En fonction des résultats, ce nouveau procédé peut s'avérer très prometteur. En effet, il a l'avantage de proposer une suspension à déposer contenant les matériaux dans leur état final. Ainsi le traitement post-dépôt se résume à sécher l'encre. De plus, un solvant aqueux permet de proposer une solution « propre ».

CHAPITRE 3 : ELABORATION DES FILMS AG : TiO₂ PAR FORMULATION D'ENCRE POUR JET D'ENCRE

Alors que le chapitre précédent proposait l'élaboration des films Ag : TiO₂ sur supports souples par voie Sol-Gel, l'étude présentée maintenant envisage une voie originale pour réaliser des revêtements similaires : la formulation d'encre aqueuse pour impression jet d'encre. Ce chapitre vise à déterminer la faisabilité d'une encre aqueuse composée d'une dispersion de nanoparticules de TiO₂ et d'ions argent ainsi que son impression par jet d'encre. Les résultats permettront d'évaluer l'aptitude du procédé développé à former des films Ag : TiO₂ minces et uniformes et de définir si des études complémentaires d'optimisation sont à envisager à l'avenir.

I. Matériels et Méthodes

I. 1. Substrats et Réactifs

I. 1. 1. Le support plastique utilisé

Les impressions sont effectuées sur le même support plastique de polyéthylène téréphtalate (PET) que celui utilisé au Chapitre 2. Pour rappel, les feuilles possèdent une face recouverte d'un dépôt acrylique (FT) d'énergie de surface 42 mJ/m² et une face non traitée (FNT) d'énergie de surface 38 mJ/m².

I. 1. 2. Les réactifs

L'objectif étant de réaliser une encre aqueuse à base de nanoparticules de TiO₂, une suspension aqueuse commerciale de telles particules est utilisée comme point de départ. Par ailleurs, différents additifs sont considérés afin de rendre la suspension compatible avec le procédé jet d'encre. Enfin un sel d'argent est introduit dans la suspension.

I. 1. 2. 1. La suspension commerciale de nanoparticules de TiO₂

De premiers essais de dispersion de nanoparticules de TiO₂ P25 en phase aqueuse acidifiée n'ayant pas été satisfaisants, le choix s'est porté sur l'étude d'une suspension aqueuse commerciale provenant de Sigma-Aldrich. Il s'agit d'une dispersion d'un mélange de nanoparticules de TiO₂ rutilé et anatase dans de l'eau dont la concentration massique se situe

entre 33 et 37 % de la masse totale de la suspension. Visuellement, cette dernière est blanche et opaque. Les caractéristiques des particules données par Sigma-Aldrich sont présentées dans le Tableau 3-1. La valeur du pH suggère qu'un acide, probablement de l'acide acétique, a été introduit dans la suspension pour favoriser la dispersion.

Particules primaires	Particules en suspension	
<i>Diamètre (nm)</i>	<i>Diamètre hydrodynamique (nm)</i>	<i>pH de la suspension</i>
21	< 150	2,2 (<i>mesuré</i>)

Tableau 3-1 : Caractéristiques des particules de TiO₂ dans la suspension commerciale.

I. 1. 2. 2. Les autres composants chimiques

Les additifs considérés lors de la formulation d'encre proviennent de Sigma-Aldrich. Comme tensioactif, le copolymère bloc poly(éthylène oxyde)-poly(propylène oxyde)-poly(éthylène oxyde) (Pluronic P123, MW : 5000) a été envisagé. Comme agent épaississant, l'alcool polyvinylique (PVA, taux d'hydrolyse 87-89%, Mw : 146-186) et le polyéthylène glycol (PEG, Mn : 300) ont été examinés. Afin d'ajuster le pH des suspensions, une solution d'acide chlorhydrique à 37% et une solution de soude à 0,1 mol/L préparée en laboratoire sont utilisées. Pour ajuster la force ionique des suspensions, du chlorure de sodium à 99% peut être ajouté. Par ailleurs, le sel d'argent (AgNO₃, 99%) fourni par Acros a également été utilisé.

I. 2. *Formulation de l'encre Ag : TiO₂ pour jet d'encre*

La formulation d'une encre aqueuse à base de nanoparticules de TiO₂ et d'ions argent (nommée par la suite « encre Ag : TiO₂ ») nécessite trois étapes schématisées en Figure 3-1. En premier lieu, une suspension aqueuse est élaborée de telle sorte que les particules de TiO₂ soient dispersées au mieux et de manière durable, malgré la présence d'électrolyte tel que les ions Ag⁺ et NO₃⁻. Cette suspension doit ensuite être modifiée de manière à posséder les propriétés requises pour une impression par jet d'encre. Ainsi, après cette étape, l'état de dispersion des particules de TiO₂ doit être vérifié à nouveau.



Figure 3-1 : Schéma du processus de formulation de l'encre Ag : TiO₂.

I. 2. 1. Dispersion des nanoparticules de TiO₂ dans la suspension commerciale

L'étude se déroule à partir de la suspension commerciale diluée de manière à contenir finalement 2% en masse de TiO₂.

Une dispersion idéale est constituée de nanoparticules primaires en suspension dans le solvant de manière homogène. Cependant, dans la majorité des cas, quelques assemblages subsistent, augmentant la taille des particules en suspension.^[71] L'objectif est de limiter la présence d'agglomérats et/ou agrégats en favorisant la répulsion des particules entre elles. Afin de rendre compte de l'état de dispersion des particules, les grandeurs caractéristiques diamètre hydrodynamique (d_h) et potentiel zéta (ζ) définies au Chapitre 1 § IV. 2. 1. sont suivies tout au long de l'élaboration de l'encre.

I. 2. 1. 1. Stabilité de la dispersion commerciale

Avant toutes choses, la stabilité de la suspension commerciale est à vérifier. Une suspension stable signifie que les particules demeurent dans leur état initial de dispersion. Pour ce faire, deux actions ont été menées :

- La capacité du pH de la suspension commerciale diluée (pH = 2,7) à maintenir la répulsion entre les particules a été étudiée. Pour cela, l'évolution du potentiel zéta des particules en fonction du pH a été déterminée à force ionique constante.
- L'effet d'un traitement sous ultrason sur la suspension commerciale a été évalué par suivie du diamètre hydrodynamique. Le traitement est réalisé au moyen d'un canon à ultrason Branson Sonifier 250. Les conditions utilisées sont les suivantes : puissance des pulses 40 W, fréquence de pulse 20 Hz, durée 5 et 15 min. Le mode pulsé est utilisé pour limiter la montée en température de la suspension.

I. 2. 1. 2. Effet de l'ajout d'un dispersant non ionique sur la dispersion

Une tentative d'amélioration de la dispersion des particules de TiO₂ dans la suspension commerciale est effectuée par ajout de dispersant non ionique. En effet, la suspension commerciale est caractérisée par un diamètre moyen de nanoparticules de TiO₂ inférieur à 150 nm, d'après les données de Sigma-Aldrich. Les particules primaires ayant un diamètre de 21 nm, leur dispersion dans la suspension n'est pas complète. Les dispersants considérés sont : le polyéthylène glycol (PEG), couramment employé dans la formulation d'encre et le Pluronic P123, de faibles quantités étant suffisantes pour modifier un milieu. Leur effet est suivi par mesure du diamètre hydrodynamique et du potentiel zéta des suspensions aqueuses à 2% en masse de TiO₂ présentées au Tableau 3-2.

Dispersant ajouté	PEG		P123
Rapport massique TiO₂ : dispersant	1 : 1	1 : 10	1 : 0.05

Tableau 3-2 : Dispersants ajoutés et proportion des ajouts.

I. 2. 1. 3. Effet de l'ajout du sel de nitrate d'argent sur la dispersion

D'après les discussions du Chapitre 1 § IV. 2. 3. 2, l'ajout d'électrolytes est défavorable à la dispersion de particules. Ainsi, la dissolution du sel de nitrate d'argent AgNO₃ dans la suspension est un obstacle à la dispersion des nanoparticules de TiO₂. Cependant, étant indispensable à l'étude, la quantité maximale pouvant être introduite sans altérer la dispersion en place est déterminée en mesurant les grandeurs caractéristiques (d_h et ζ) des suspensions aqueuses à 2% en masse de TiO₂ de compositions suivantes :

- TiO₂ : AgNO₃ dissout : 1 : 0,5 (rapport massique), soit [AgNO₃] = 0,06 mol/L,
- TiO₂ : AgNO₃ dissout : 1 : 1 (rapport massique), soit [AgNO₃] = 0,1 mol/L.

Suite à ces premières études, la suspension de particules de TiO₂ et d'ions argent retenue est nommée « suspension Ag : TiO₂ ». L'étape suivante est d'adapter ses propriétés au procédé jet d'encre en vue de son impression.

I. 2. 2. *Encre pour jet d'encre*

Une étude préliminaire sur les suspensions réalisées et celle menée sur la rhéologie des sols dans le Chapitre 2 § II. 2 ont montré que la présence d'argent n'entraîne pas de modification significative des propriétés rhéologiques et de tension superficielle. L'étude suivante est donc réalisée sur une suspension Ag : TiO₂ dans laquelle le sel d'argent n'a pas été introduit. Dans ce cas, la suspension est nommée « suspension de TiO₂ ».

I. 2. 2. 1. Propriétés initiales de la suspension de TiO₂

Chaque procédé d'impression nécessitent des encres aux propriétés rhéologiques et de tension superficielle adaptées (voir Chapitre 1 § II. 2. 3.). Les propriétés de la suspension de TiO₂ sont donc déterminées afin de définir les adaptations à faire pour la rendre compatible avec un dépôt par jet d'encre.

I. 2. 2. 2. Adaptation de la suspension de TiO₂ au procédé jet d'encre

Etude de la tension superficielle

Pour ajuster la tension superficielle, le tensioactif Pluronic P123 a été utilisé. Son atout est de modifier les propriétés du milieu de manière significative dès l'ajout de faibles quantités.

Différents rapports massiques TiO₂ : Pluronic P123 ont été étudiés et sont résumés dans le Tableau 3-3, situé en fin de § I. 2. 2. 2. Le plus faible correspond à une concentration en Pluronic P123 (0,04 mM) juste inférieure à la concentration micellaire critique (0,05 mM). Le deuxième a été choisi d'après les données de Sigma-Aldrich spécifiant qu'une solution aqueuse de Pluronic P123 à 0,1% en masse possède une tension superficielle de 34 mN/m.

Etude du comportement rhéologique

Pour ajuster le comportement rhéologique de l'encre, deux agents épaississants ont été considérés : le polyéthylène glycol (PEG) et l'alcool polyvinylique (PVA). Les compositions des suspensions aqueuses à 2% en masse de TiO₂ étudiées sont reportées dans le Tableau 3-3 situé en fin de § I. 2. 2. 2.

Caractérisation de l'encre Ag : TiO₂

La dernière étape est de vérifier que les ajustements de tension superficielle et de comportement rhéologique n'ont pas altéré la dispersion des particules de TiO₂. Pour ce faire, diamètre hydrodynamique et potentiel zéta des suspensions compatibles à l'impression jet d'encre sont mesurés avant et après introduction du sel d'argent. Les compositions de ces suspensions sont présentées dans le Tableau 3-3. Enfin pour s'assurer de l'adéquation entre les suspensions et les buses de la presse Dimatix, le nombre inverse d'Onhesorge, défini au Chapitre 1 § II. 2. 2. 1, est calculé avec les valeurs de viscosité mesurées à 1000 s⁻¹ et 6000 s⁻¹.

Etude : Tension superficielle	P123		/
<i>Rapport massique TiO₂ : P123</i>	1 : 0,01	1 : 0,05	/
Etude : Viscosité	PEG		PVA
<i>Rapport massique TiO₂ : P123 : Additif</i>	1 : 0,05 : 10		1 : 0,05 : 0,25
Etude : Caractérisation de l'encre	Ag		
<i>Rapport massique TiO₂ : P123 : PVA : Ag</i>	1 : 0,05 : 0,25 : 0	1 : 0,05 : 0,25 : 0,25	1 : 0,05 : 0,25 : 0,5
<i>Rapport massique TiO₂ : P123 : PEG : Ag</i>	1 : 0,05 : 10 : 0	1 : 0,05 : 10 : 0,25	1 : 0,05 : 10 : 0,5

Tableau 3-3 : Bilan des compositions des différentes suspensions aqueuses à 2% en masse de TiO₂ formulées lors des différentes études visant à adapter les propriétés de la suspension de TiO₂ à l'impression jet d'encre.

Les suspensions retenues à l'issue de cette dernière étape sont définies comme encres Ag : TiO₂. Leur impression par jet d'encre est maintenant étudiée.

I. 3. Impression des encres Ag : TiO₂ par jet d'encre

Une étude préliminaire a mis en évidence le meilleur étalement des encres sur la face traitée du PET, observation conforme avec la différence des énergies de surface des deux faces du support. De plus, l'étalement est amélioré après traitement de la face acrylique par effet corona. Ce dernier consiste à faire défiler le substrat à une vitesse de 6 m/min entre une électrode à haute tension électrique et une contre électrode au potentiel zéro. Une forte décharge électrique (245 mA) est alors générée depuis l'électrode à haute tension, entraînant l'ionisation de l'air au contact du substrat. Il en résulte une modification de surface du polymère contribuant à augmenter son énergie de surface et à favoriser l'adhésion de l'encre. Les dépôts sont ainsi réalisés sur la face traitée du PET après effet corona. Comme il a été remarqué au § I. 2. 2, l'argent ne modifiant pas le comportement des encres élaborées, la mise en place de leur impression est conduite avec les encres sans argent, dites « encres de TiO₂ ». Les résultats sont ensuite appliqués aux encres Ag : TiO₂. Pour rappel, l'impression jet d'encre Drop On Demand piézoélectrique se décompose en deux étapes : l'éjection de l'encre sous forme de gouttes puis le dépôt de celles-ci sur le support (voir Chapitre 1 § II. 2. 2. Jet d'encre et Chapitre 2 § I. 2. 2. 1. Dépôt par jet d'encre).

I. 3. 1. Optimisation de l'impression jet d'encre pour les couples encre de TiO₂/PET

Le bon déroulement des deux étapes d'impression ne dépend pas seulement des propriétés des encres. La qualité de l'impression est également conditionnée par les couples encre/support considérés et les paramètres de la phase d'éjection. Ainsi les paramètres d'impression sont à ajuster aux encres formulées et à leur dépôt sur plastique. Pour ce faire, le même protocole que celui présenté au Chapitre 2 § I. 2. 2. 1 est appliqué, à la différence près que la forme d'onde « Waveform Model Fluid 1 » développée par Fujifilm est prise comme point de départ lors de l'étude de l'éjection. Les imprimés sont ensuite séchés à 120°C / 15 min.

I. 3. 2. Application à l'impression de l'encre Ag : TiO₂

Le sel d'argent est dissout dans l'encre de TiO₂ sélectionnée d'après les études précédentes. Cette dissolution est effectuée juste avant l'impression de manière à réaliser le dépôt avant que les ions argent se réduisent en atomes d'argent et forment des nanoparticules. Pour ces mêmes raisons, l'encre n'est pas conservée après impression.

L'encre Ag : TiO₂ est imprimée dans les conditions optimisées obtenues au § I. 3. 1. précédent. Si nécessaire, un ajustement est effectué et un recuit IR (puissance des lampes 9 kW, 30 min, irradiation en continu) au moyen du four RTA AS-ONE peut être réalisé.

I. 4. Outils de caractérisation

I. 4. 1. Caractérisation des suspensions de TiO₂ et Ag : TiO₂

Les suspensions sont caractérisées par le diamètre hydrodynamique et le potentiel zéta des particules de TiO₂. La viscosité de la suspension a été prise en compte lors de la mesure de ces grandeurs.

I. 4. 1. 1. Mesure du diamètre hydrodynamique

Les mesures du diamètre hydrodynamique ont été réalisées par DLS (Dynamic Light Scattering) au moyen de l'analyseur Vasco Particle Size Analyser de Cordouan Technologies et du logiciel associé NanoQ. Le principe de cette technologie est le suivant : un faisceau laser est focalisé sur une surface de suspension d'environ 0,1 mm de diamètre. Un détecteur enregistre le nombre de photons diffusés par la suspension en un certain point et transmet l'information à un auto-corrélateur, traduisant le signal reçu en une fonction d'autocorrélation. L'analyse de cette fonction permet alors de déterminer le rayon hydrodynamique des particules en suspension. Du fait du mouvement Brownien, les particules se déplacent dans la suspension. Leur mobilité dépend de leur taille et de la viscosité du milieu. De grosses particules ou des particules évoluant dans un milieu visqueux se déplacent plus lentement que de petites particules ou des particules évoluant dans un milieu fluide. Soit un instant t , les particules correctement positionnées par rapport au détecteur diffusent le faisceau laser dans sa direction. L'intensité lumineuse est enregistrée. Soit un instant $t + T$, les particules se sont déplacées et ne diffusent plus dans la direction du détecteur. Ainsi la fréquence des fluctuations de l'intensité lumineuse enregistrée rend compte de la vitesse de déplacement des particules, soit de leur coefficient de diffusion. La fonction d'autocorrélation représentant cette fluctuation d'intensité, son exploitation via des modèles bien choisis permet de trouver le ou les coefficients de diffusion correspondant aux particules analysées. Une fois ce (ou ces) coefficient(s) de diffusion déterminé(s), la relation de Stokes-Einstein présentée en (Eq 3-1) permet de retrouver le(s) rayon(s) hydrodynamique(s) correspondant(s).

$$D = \frac{K_b T}{6 \pi \eta r_h} \quad (\text{Eq 3-1})$$

avec D (m²/s) le coefficient de diffusion, K_b ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K) la constante de Boltzmann, η (Pa.s) la viscosité du milieu, T (K) la température et r_h (m) le rayon hydrodynamique.^[120]

Le choix des modèles d'analyse de la fonction d'autocorrélation dépend de la suspension analysée. Les deux modèles appliqués par le logiciel NanoQ sont brièvement présentés.^[121] Le premier est la méthode des cumulants et s'applique dans le cas de suspensions unimodales, dans lesquelles la distribution en taille des particules est étroite. La fonction d'autocorrélation $g(t)$ est alors représentée par l'équation (Eq 3-2)^[121]. Cette méthode donne accès à un diamètre moyen de particules et un indice de polydispersité (PDI), représentant la dispersion de la taille des particules analysées autour du diamètre moyen. Généralement, un $PDI \leq 0,2$ traduit une distribution en taille de particules suffisamment étroite pour être significativement représentée par le diamètre moyen calculé.

$$g(t) \propto e^{-2Dq^2t} \quad (\text{Eq 3-2})$$

q étant la longueur du vecteur de diffusion du faisceau lumineux par les particules.

Le deuxième modèle est l'algorithme de Padé-Laplace. Il est utilisé lorsque les suspensions sont multimodales, c'est-à-dire que plusieurs classes de particules sont distinctement observées.^[120] La fonction d'autocorrélation est alors représentée par l'équation (Eq 3-3).^[121] Une taille moyenne par classe de particules détectée est calculée.

$$g(t) \propto \sum A_i e^{-2D_i q^2 t} \quad (\text{Eq 3-3})$$

Selon la concentration en TiO₂, la suspension étudiée est diluée pour réaliser les mesures. En effet, une pré-étude a montré que les concentrations des suspensions doivent être comprises entre 0,2 et 10% en masse de TiO₂ afin d'éviter des artefacts de mesure. La température est imposée à 25°C. Pour une condition, 3 échantillons sont analysés en réalisant pour chacun 10 mesures. Le logiciel Nano Q calcule un diamètre hydrodynamique moyen pour chaque série de 10 mesures par la méthode des cumulants. Le diamètre hydrodynamique retenu est la moyenne des 3 diamètres hydrodynamiques calculés.

I. 4. 1. 2. Mesure du potentiel zéta

Ce potentiel est déterminé grâce à l'appareil Malvern Zéta 2000. La mesure repose sur le phénomène d'électrophorèse, i.e le mouvement de particules chargées en suspension sous l'effet d'un champ électrique.^[122] Lorsqu'une suspension de micro ou nanoparticules est placée dans un champ électrique, deux forces s'exercent sur les particules. Premièrement le champ électrique exerce une force de Coulomb sur ces dernières. Deuxièmement, il exerce également une force de signe opposé sur la double couche électrique les entourant, du au

phénomène d'électro-osmose. Cette force est en partie reportée sur les particules. Ces deux forces sont responsables de leur mise en mouvement. La mobilité des particules est représentée par les équations de Helmholtz-Smoluchowski données en (Eq 3-4) et (Eq 3-5)

$$v = U_e \times E \quad (\text{Eq 3-4})$$

$$U_e = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \zeta}{\eta} \quad (\text{Eq 3-5})$$

avec v (m/s) la vitesse des particules, U_e ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$) la mobilité électrophorétique, E (V/m) le champ électrique, ϵ_0 (F/m) et ϵ_r les permittivités diélectrique du vide et relative du milieu étudié, ζ (V) le potentiel zéta et η (Pa.s) la viscosité de la suspension.^[123]

Ainsi le champ électrique imposé étant connu, la mesure de la vitesse des particules permet de déduire leur potentiel zéta. Pour mesurer la vitesse des particules, le principe du vélocimètre laser à effet Doppler est utilisé. Une zone de la suspension est illuminée par un faisceau laser. Les particules s'y trouvant diffusent la lumière reçue avec une fréquence dépendante de leur vitesse, d'après l'effet Doppler. Le faisceau diffusé est collecté par un détecteur qui le compare avec un faisceau provenant de la source émettrice. La différence de fréquence entre les deux faisceaux permet de déduire la vitesse des particules.^[124]

Pour effectuer les mesures, les suspensions sont diluées de manière à atteindre des concentrations de 0,01 et 0,03 % en masse de TiO₂ afin d'éviter la saturation du détecteur. De l'acide chlorhydrique ou de la soude peut être ajouté pour régler le pH. Du chlorure de sodium peut être dissout dans les suspensions pour ajuster la force ionique. Ces dernières sont ensuite placées dans une cellule limitée par deux électrodes. Un champ électrique alternatif est alors appliqué afin d'éviter la polarisation de ces dernières. Les particules ont donc un mouvement de va-et-vient. Six mesures sont effectuées par condition et la moyenne des potentiels zéta est retenue comme valeur finale.

I. 4. 2. Caractérisation des encres de TiO₂ et Ag : TiO₂

Les encres formulées sont caractérisées par leur tension superficielle et leur comportement rhéologique. Les mêmes appareils et protocoles que ceux présentés au Chapitre 2 § I. 4. 1. sont appliqués.

I. 4. 3. Caractérisation des films de TiO₂ et Ag : TiO₂

Les mêmes caractérisations des films que celles présentées au Chapitre 2 § I. 4. 2. sont effectuées. Concernant l'observation de la surface des films, afin de fournir une vue d'ensemble des imprimés, plusieurs images de zones voisines sont acquises et assemblées afin

de constituer une seule vue de la région analysée. Ceci est possible grâce à la fonction mosaïque du microscope. L'image est alors constituée de l'acquisition par le microscope de 4 images selon l'axe x et 5 selon y.

II. Résultats et Interprétations

II. 1. Formulation de l'encre Ag : TiO₂

La formulation de l'encre Ag : TiO₂ se déroule en trois étapes : l'établissement d'une suspension Ag : TiO₂ à 2% en masse de TiO₂, son adaptation au procédé jet d'encre et la vérification de la dispersion des particules suite aux modifications précédentes.

II. 1. 1. Elaboration de la suspension Ag : TiO₂

II. 1. 1. 1. Stabilité de la dispersion de TiO₂ dans la suspension commerciale

Avant tout, la stabilité de la dispersion des particules de TiO₂ dans la suspension commerciale diluée a été évaluée. Les résultats sont présentés en Figure 3-2.

La Figure 3-2 a) montre qu'un pH inférieur à 4 ou supérieur à 9 permet d'atteindre un potentiel zéta supérieur à 30 mV en valeur absolue et contribue donc au maintien de la dispersion des particules, conformément à la littérature.^[72] Par ailleurs, le point isoélectrique, pour lequel les charges en surface des particules s'annulent est atteint pour une valeur de pH proche de 6. Le pH de la suspension commerciale diluée étant de 2,7, le potentiel zéta est de l'ordre de 50 mV, la dispersion des particules est assurée de manière optimale.

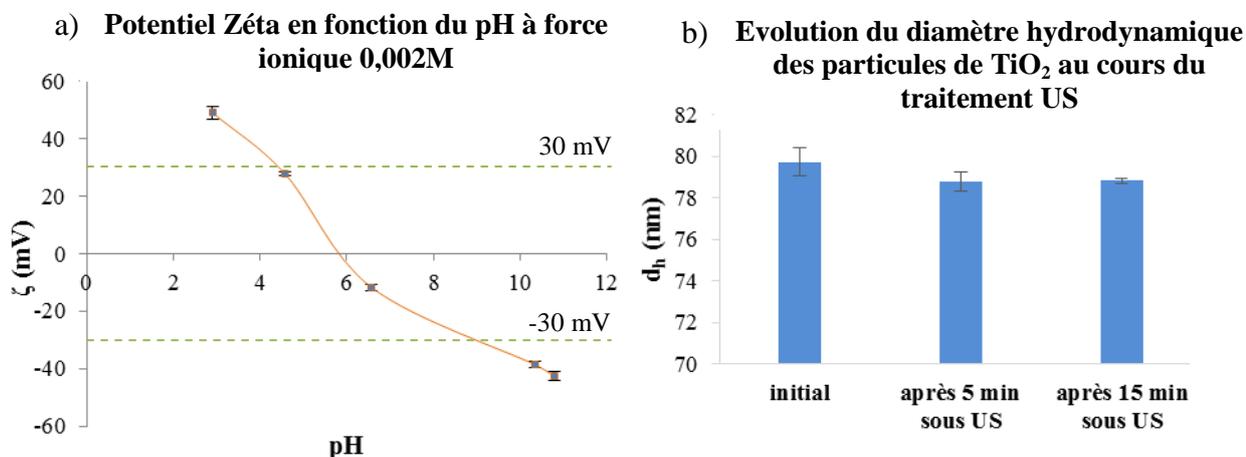


Figure 3-2 : a) Evolution du potentiel zéta des particules de TiO₂ dans la suspension commerciale selon le pH et b) Effet d'un traitement ultrason sur leur diamètre hydrodynamique.

Afin d'évaluer si des agglomérats se sont formés au cours du temps, le diamètre hydrodynamique des particules a été mesuré avant et après traitement ultrason. Les résultats sont présentés en Figure 3-2 b). Quelle que soit la durée du traitement, le diamètre mesuré ne varie pas significativement et reste autour de 79 nm. L'indice de polydispersité (PDI) est dans chaque cas de 0,1, les particules en suspension ont donc des tailles relativement proches.

Ainsi la dispersion des particules de TiO₂ de taille 79 nm est stable dans le temps. Afin d'obtenir une encre transparente et d'améliorer la répartition des particules en suspension, l'étape suivante est l'amélioration de la dispersion commerciale par voie chimique.

II. 1. 1. 2. Effet de l'ajout de dispersants non ioniques

L'effet de l'ajout dans la suspension de deux dispersants non ioniques, le PEG et le Pluronic P123 est présenté en Figure 3-3.

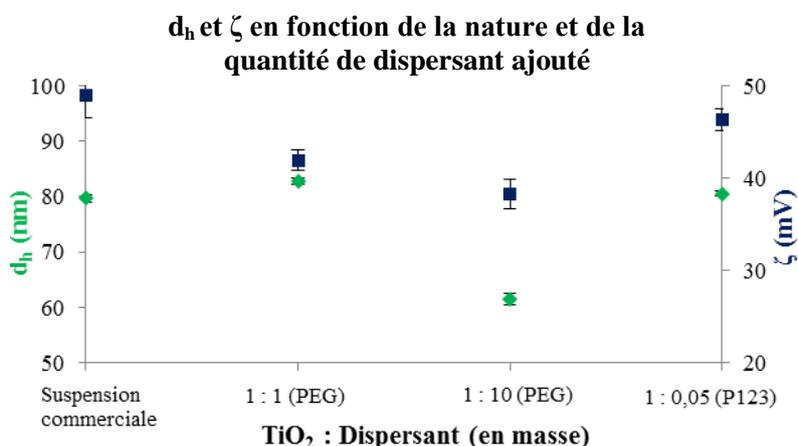


Figure 3-3 : Effet de l'ajout de dispersants PEG ou P123 sur le diamètre hydrodynamique et le potentiel zéta des particules de TiO₂ en suspension.

Premièrement, l'ajout de PEG et Pluronic P123 n'entraîne une diminution du diamètre hydrodynamique des particules de l'ordre de 25% de la valeur initiale qu'à condition d'introduire au minimum 10 fois plus de dispersant que de TiO₂. L'ajout de dispersant non ionique favorise la dispersion en créant une gêne stérique suite à l'adsorption des polymères en surface des particules, ici par établissement de liaisons H. Cependant, les nanoparticules ayant une surface spécifique importante, un nombre important de polymères est nécessaire pour les enrober complètement et ainsi favoriser leur répulsion (par gêne stérique) dans toutes les directions. Ceci explique pourquoi une diminution du diamètre hydrodynamique n'est observable que pour la suspension de composition TiO₂ : PEG : 1 : 10 (en masse). Cette modification n'est cependant pas suffisante pour changer l'aspect de la suspension. Celle-ci apparaît toujours blanche et opaque.

Deuxièmement, les polymères considérés étant non-ioniques, ils n'ont pas d'effet sur la densité de charge en surface des nanoparticules. Cependant une diminution du potentiel zéta en fonction de la quantité de dispersant introduite est notée. Cela est probablement dû à un élargissement de la double couche électrique se déplaçant avec la particule en suspension^[125] ainsi qu'à l'introduction de contre-ions dans la couche de Stern, conséquence de l'adsorption des polymères.^[126]

Ainsi, l'ajout des dispersants PEG et Pluronic P123 dans différentes quantités permet d'améliorer la dispersion de façon limitée. Les agglomérats de particules restent trop importants pour rendre la suspension transparente et améliorer significativement la répartition des particules.

Par conséquent, la suite de l'étude se poursuit sur la suspension commerciale diluée à 2% en masse de TiO₂ sans ajout de dispersant.

II. 1. 1. 3. Ajout de sel d'argent

La quantité maximale d'argent pouvant être insérée sans altération de la dispersion des nanoparticules de TiO₂ est déterminée grâce à la Figure 3-4.

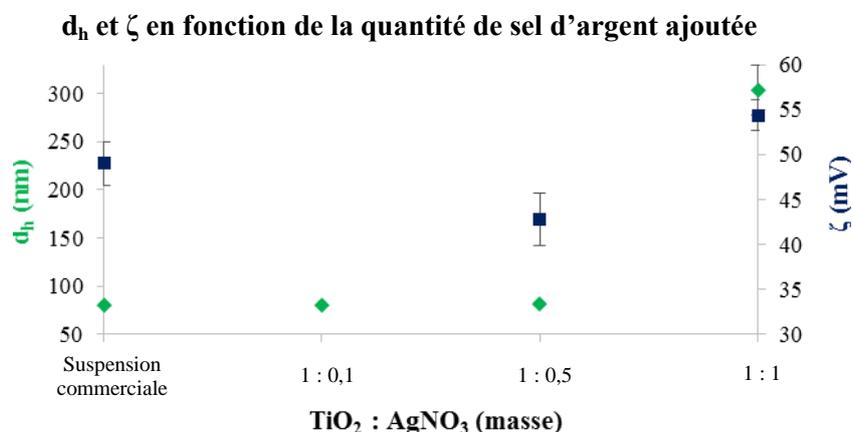


Figure 3-4 : Effet de l'ajout de sel d'argent AgNO₃ sur le diamètre hydrodynamique et le potentiel zéta des particules de TiO₂.

Il apparaît que des suspensions de composition TiO₂ : AgNO₃ dissout : 1 : 0,5 (en masse) conservent la dispersion des particules. En revanche si la quantité de sel d'argent dissoute équivaut à celle des nanoparticules de TiO₂, le système est modifié. D'une part, le diamètre hydrodynamique est triplé et d'autre part le potentiel zéta augmente d'environ 10% de sa valeur initiale. Ce constat est surprenant car l'agglomération des particules due à l'ajout d'électrolyte se traduit habituellement par une diminution du potentiel zéta causée par la compression de la double couche électrique. Cependant, dans le cas présent, il est probable que la perturbation du système observée ne soit pas la conséquence de l'agglomération des

nanoparticules mais de la formation d'un précipité. Effectivement, la suspension commerciale contient très certainement de l'acide acétique. Cela n'est pas indiqué de façon explicite par le fournisseur mais déduit de la fiche de données de sécurité et du pH acide de la suspension. Lors de l'ajout du sel d'argent dans la suspension, sa dissolution est totale. Les ions Ag⁺ formés peuvent alors réagir avec la base conjuguée de l'acide acétique pour former de l'acétate d'argent, très peu soluble dans l'eau. Ainsi, l'augmentation du diamètre hydrodynamique peut traduire l'apparition d'une nouvelle population de particules, également justifiée par la valeur importante (0,4) de l'indice de polydispersité. Concernant le potentiel zéta, étant en pH acide la surface des particules est chargée positivement. L'introduction des nitrates NO₃⁻ et la précipitation des cations Ag⁺ en acétate d'argent augmentent le potentiel.

D'après ces résultats, le sel d'argent est introduit dans la suite de l'étude dans des proportions ne dépassant pas : TiO₂ : AgNO₃ dissout : 1 : 0,5 (en masse), soit [AgNO₃] = 0,06 mol/L. L'argent est alors incorporé dans l'encre en concentration similaire à celle employée (0,07 mol/L) lors de l'étude du Sol-Gel à déposer sur papier (Chapitre 2 § I. 3. 1).

L'étude de la suspension aqueuse de TiO₂ commerciale a montré que l'état de dispersion ne pouvait être significativement amélioré par ajout de dispersants non ioniques et qu'un ajout de sel d'argent dans des proportions contrôlées ne perturbe pas le système.

Suite à ces résultats, la suspension aqueuse Ag : TiO₂ élaborée, à 2% en masse de TiO₂, ne contient aucun additif et le sel d'argent est introduit au maximum dans les proportions massique TiO₂ : Ag : 1 : 0,5.

II. 1. 2. Adaptation de la suspension aqueuse de TiO₂ au procédé jet d'encre

Pour rappel, la présence du sel d'argent n'influe pas sur les propriétés rhéologiques et de tension superficielle, l'étude qui suit est menée sur la suspension de TiO₂ commerciale diluée à 2% en masse de TiO₂.

II. 1. 2. 1. Propriétés de la suspension de TiO₂

La suspension commerciale de TiO₂ possède un comportement quasi-Newtonien sur la plage de taux de cisaillement de 100 à 3000 s⁻¹. En effet, une faible variation de 0,5 mPa.s de la viscosité apparaît sur cette plage de taux de cisaillement (voir Figure 3-5 § II. 1. 2. 3). Sa viscosité atteint une valeur de 1,06 ± 0,18 mPa.s à 1000 s⁻¹. Sa tension superficielle est de 71,3 ± 0,8 mN/m. Les propriétés de la suspension sont donc gouvernées par celles de l'eau et en dehors des spécifications recommandées pour les encres jet d'encre (voir Chapitre 1 § II. 2. 3.). La valeur de la tension superficielle doit être diminuée et la viscosité augmentée.

II. 1. 2. 2. Adaptation de la tension superficielle

Afin de réduire la valeur de la tension superficielle dans l'intervalle [28 – 42] mN/m recommandée par Fujifilm^[22], différentes quantités de Pluronic P123 ont été introduites dans la suspension. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3-4.

<i>TiO₂ : P123 (rapport massique)</i>	1 : 0	1 : 0,01	1 : 0,05
<i>Tension superficielle (mN/m)</i>	71,3 ± 0,8	36,9 ± 0,5	35,6 ± 0,5

Tableau 3-4 : Evolution de la tension superficielle en fonction de la quantité de P123 ajoutée.

Une introduction de tensioactif en concentration proche de la concentration micellaire critique (CMC) entraîne une chute brutale de la tension superficielle de près de 50 % de sa valeur initiale. L'effet est ensuite moins marqué puisque multiplier par 5 la quantité de Pluronic P123 ne fait chuter la tension superficielle que d'environ 4 %, conformément aux explications suivantes. Lors de l'ajout de tensioactif, l'interface suspension/air se peuple de molécules amphiphiles dont la partie hydrophile est orientée vers la suspension et la partie hydrophobe vers l'air, jusqu'à obtenir une couche uniforme de ces molécules à l'interface. Dans cette condition, la CMC est atteinte et les interactions molécules d'eau/d'air sont minimales. Au-delà de la CMC, l'ajout de tensioactif n'a plus d'effet. La surface de la suspension étant totalement occupée, le tensioactif s'organise en micelle dans le milieu aqueux. Ainsi bien que les deux concentrations de Pluronic P123 étudiées réduisent suffisamment la tension superficielle de façon à être conforme aux exigences du jet d'encre et à atteindre une valeur inférieure à l'énergie de surface du support, la suspension de rapport massique TiO₂ : Pluronic P123 : 1 : 0,05 est retenue. En effet, ayant dépassé la CMC les interactions à l'interface air/suspension sont minimales de manière certaine.

Ainsi, la première modification de la suspension de TiO₂ consiste à y ajouter du Pluronic P123 dans les proportions TiO₂ : P123 : 1 : 0,05.

II. 1. 2. 3. Adaptation du comportement rhéologique

La viscosité de la suspension de TiO₂ est à augmenter. En effet, elle est de 1,06 ± 0,18 mPa.s à 1000 s⁻¹ alors que Fujifilm recommande une valeur comprise entre 10 et 12 mPa.s. A noter cependant, que des impressions de qualité d'encre de viscosité 1, 22 mPa.s effectuées au moyen de la Dimatix sont rapportées dans la littérature.^[127]

Après avoir vérifié que l'ajout précédent de Pluronic P123 ne modifie pas la viscosité de la suspension, l'introduction des agents épaississant PEG et PVA a été étudiée. Le comportement rhéologique des suspensions aqueuses à 2% en masse de TiO₂ suivantes est présenté en Figure 3-5 :

- Suspension 1 : TiO₂ : P123 : PVA : 1 : 0,05 : 0,25 (en masse) : suspension à base de PVA
- Suspension 2 : TiO₂ : P123 : PEG : 1 : 0,05 : 10 (en masse) : suspension à base de PEG

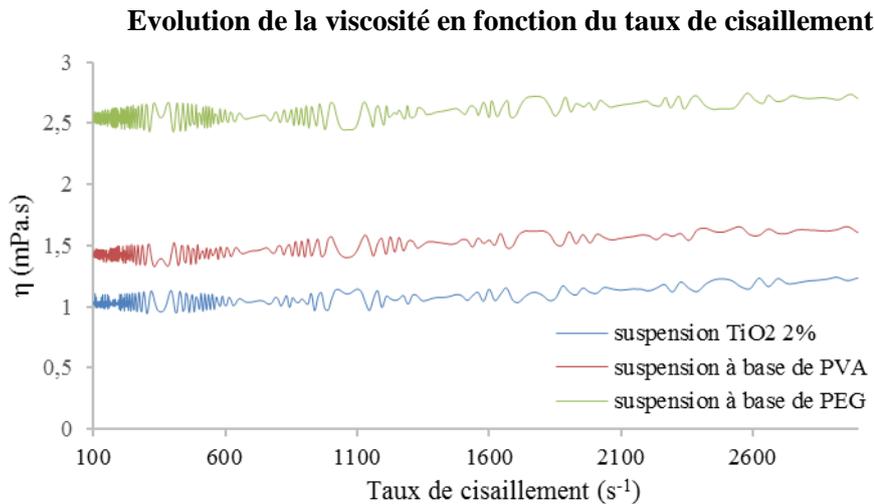


Figure 3-5 : Comportement rhéologique de la suspension commerciale diluée et modifiée.

Premièrement, l'introduction de PVA a permis d'augmenter la viscosité de la suspension à 1000 s⁻¹ de 65% de sa valeur initiale et celle du PEG a plus que doublé cette valeur. Les agents ajoutés ont donc eu l'effet escompté. Cependant les viscosités obtenues à 1000 s⁻¹ sont de valeur 1,75 ± 0,40 mPa.s (ajout de PVA) et 2,54 ± 0,19 mPa.s (ajout de PEG). Elles restent donc inférieures aux recommandations théoriques mais proches de celles trouvées dans la littérature.^[127] Ainsi, les valeurs obtenues permettent tout de même d'envisager un dépôt des suspensions par jet d'encre.

Deuxièmement, l'ajout des agents épaississants ne modifie pas le comportement quasi-Newtonien de la suspension initiale.

Suite à ces résultats et après avoir vérifié que l'ajout de PEG ou de PVA dans les proportions utilisées ne modifie pas la valeur de la tension superficielle, les deux suspensions aqueuses à 2% en masse de TiO₂ suivantes sont retenues comme compatibles avec un dépôt par jet d'encre :

- **TiO₂ : P123 : PVA : 1 : 0,05 : 0,25 (en masse) dite suspension aqueuse,**
- **TiO₂ : P123 : PEG : 1 : 0,05 : 10 (en masse) dite suspension à co-solvant,** le PEG pouvant être considéré comme tel d'après les proportions dans lesquelles il a été inséré.

II. 1. 3. Caractérisation des encres Ag : TiO₂ formulées

II. 1. 3. 1. Etat de dispersion des particules de TiO₂ dans les encres

L'adaptation de la suspension de TiO₂ au procédé jet d'encre a nécessité l'ajout d'un tensioactif et d'un agent épaississant. Deux formulations ont finalement été retenues. Il faut à

présent s'assurer que ces modifications n'ont pas altéré la dispersion des particules. Les valeurs de diamètre hydrodynamique (d_h) et de potentiel zéta (ζ) présentées en Tableau 3-5 permettent de le vérifier.

<i>TiO₂ : Ag (masse)</i>	TiO₂ : P123 : PVA : 1 : 0,05 : 0,25			TiO₂ : P123 : PEG : 1 : 0,05 : 10		
	Sans Ag	1 : 0,25	1 : 0,5	Sans Ag	1 : 0,25	1 : 0,5
d_h (nm)	65 ± 6	78 ± 9	82 ± 7	63 ± 3	67 ± 4	105 ± 9
ζ (mV)	26 ± 4	/	21 ± 2	38 ± 5	38 ± 4	25 ± 9

Tableau 3-5 : Caractérisation de la dispersion des particules de TiO₂ dans les encres formulées avant et après ajout du sel d'argent.

Premièrement, l'ajout du Pluronic P123 et du PVA ou PEG a entraîné une diminution de 20% du diamètre hydrodynamique par rapport à sa valeur initiale. Ces composés, pouvant s'adsorber à la surface des nanoparticules, jouent le rôle de dispersant non ionique. Concernant le PEG, son adsorption a déjà été discuté au § II. 1. 1. 2. Le mécanisme d'adsorption du PVA en surface des particules de TiO₂ est maintenant décrit. Le PVA utilisé étant hydrolysé à 89%, des groupements acétyles sont encore présents dans les chaînes macromoléculaires. Etant en milieu acide (pH = 2,7), les nanoparticules de TiO₂ sont chargées positivement en surface et les groupements acétyles du PVA faiblement ionisés. L'adsorption du polymère à la surface des particules se fait alors par liaison H et interactions électrostatiques entre groupes fonctionnels ionisés et surface des particules. Par ailleurs, la faible ionisation promeut une conformation du PVA en spirale compacte réduisant l'espace occupé par les chaînes polymériques. Ainsi un plus grand nombre de chaînes peut être adsorbé en surface des particules de TiO₂.

Deuxièmement, l'ajout du sel d'argent ne modifie pas les caractéristiques de la dispersion lorsqu'il est introduit dans les proportions TiO₂ : AgNO₃ dissout : 1 : 0,25 (en masse), soit [AgNO₃] = 0,03 mol/L. Cependant, alors que l'étude de la suspension de composition TiO₂ : AgNO₃ dissout : 1 : 0,5 ([AgNO₃] = 0,06 mol/L) sans additif n'avait montré aucune modification de la dispersion des particules de TiO₂, introduire l'argent dans cette proportion dans la suspension contenant des agents épaississants favorise l'agglomération. Cet effet est davantage marqué pour la suspension à base de PEG avec une augmentation du diamètre hydrodynamique de 66% et une chute du potentiel zéta de 35%. L'adsorption du polymère sur la surface des nanoparticules agrandit la double couche électrique autour des particules et se déplaçant avec elles, entraînant une diminution du potentiel zéta.^[125] Ce phénomène a pour effet de rendre le système davantage sensible à l'ajout d'électrolyte.

Pour résumer, afin de conserver un état de dispersion optimal des particules de TiO₂ dans l'encre, l'argent est introduit en proportion TiO₂ : AgNO₃ dissout : 1 : 0,25 en masse, soit [AgNO₃] = 0,03 mol/L, concentration deux fois moindre que celle employée lors de l'élaboration du Sol-Gel à déposer sur papier (Chapitre 2 § I. 3. 1). Dans ces conditions, les encres obtenues remplissent les critères propres au procédé jet d'encre et sont favorables à la dispersion des particules. La dernière vérification consiste à évaluer l'adéquation entre les buses de l'imprimante jet d'encre Dimatix et les encres formulées.

II. 1. 3. 2. Nombre adimensionnel inverse d'Onhesorge

Afin de vérifier la compatibilité entre les encres élaborées et les caractéristiques des buses de l'imprimante utilisée, le nombre inverse d'Onhesorge a été calculé à partir des valeurs de viscosité mesurées à 1000 s⁻¹ et 6000 s⁻¹.

- Encre à base de PVA : $Z_{1000\text{ s}^{-1}} = 15$ et $Z_{6000\text{ s}^{-1}} = 14$

- Encre à base de PEG : $Z_{1000\text{ s}^{-1}} = 11$

En première approximation la valeur Z des encres élaborées se trouvent en limite haute des intervalles [1-14] et [4-14] garants d'une adéquation correcte buses/encres. Ces dernières sont donc compatibles avec l'imprimante jet d'encre utilisée. Cependant, ce raisonnement ne peut être qu'une approximation. En effet, les résultats du § II. 1. 2. 3 montrent que la viscosité des encres formulées varie faiblement sur la plage de taux de cisaillement considérée. Pour cette raison, le nombre Z de l'encre à base de PVA à 1000 s⁻¹ est en dehors des intervalles de compatibilité mais demeure conforme pour 6000 s⁻¹. Lors d'une impression jet d'encre, ce taux est de l'ordre de 10⁵ s⁻¹, valeur non atteignable avec un rhéomètre rotatif cône-plan. La valeur exacte de la viscosité à ces taux ne peut donc être connue et par conséquent la valeur de Z correspondante aux conditions réelles d'impression non plus.

Pour conclure sur la formulation d'encre, les deux suspensions aqueuses retenues contiennent 2% en masse de TiO₂ et sont constituées par les rapports massiques suivants :

- **TiO₂ : P123 : PVA : AgNO₃ dissout : 1 : 0,05 : 0,25 : 0,25 : encre aqueuse**

- **TiO₂ : P123 : PEG : AgNO₃ dissout : 1 : 0,05 : 10 : 0,25 encre à co-solvant : eau/PEG.**

II. 2. *Impression des encres*

L'optimisation de l'impression jet d'encre a été réalisée sur les encres de TiO₂, i.e encre sans argent. Les résultats ont ensuite été appliqués à l'encre Ag : TiO₂. D'après les caractéristiques des deux encres de TiO₂ formulées (propriétés rhéologiques similaires et

différence de solvant), la phase d'éjection de l'impression a été ajustée sur l'encre aqueuse. Les conditions optimisées ont alors été utilisées sur l'encre à co-solvant eau/PEG sans perte de qualité de l'éjection. En revanche, l'étape de dépôt a été étudiée sur les deux encres.

II. 2. 1. Ejectabilité des encres de TiO₂

Pour optimiser l'éjection des encres de TiO₂, la forme de l'onde électrique appliquée à l'élément piézoélectrique doit être ajustée. Une pré-étude a d'abord permis de déterminer les paramètres de l'onde influents sur l'éjection. L'ordre d'énonciation reflète l'importance du paramètre :

- Tension appliquée aux bornes de l'élément piézoélectrique T (V)
- Durée totale de l'impulsion électrique t (μs)
- Segment T2 (μs) (voir Chapitre 1 § II. 2. 2. 1.)
- Segment T3 (% V/μs) (voir Chapitre 1 § II. 2. 2. 1.)

L'effet de la variation de chaque paramètre sur le volume et la vitesse (et donc la morphologie) des gouttes éjectées a alors été analysé. Les valeurs des autres paramètres étant fixés à leur valeur optimale s'ils ont déjà été étudiés et à la valeur initiale sinon. Les résultats obtenus sont présentés en Figure 3-6.

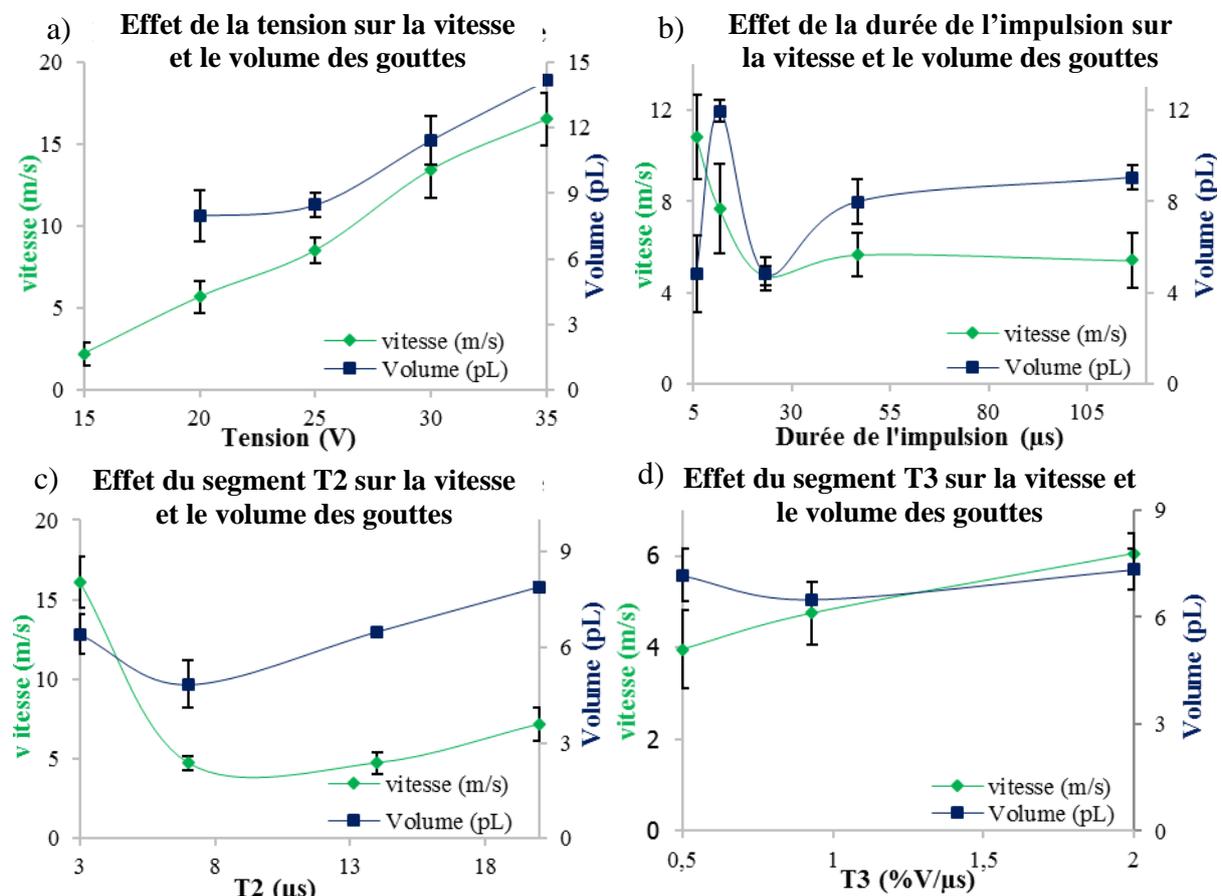


Figure 3-6 : Variation de la vitesse et du volume des gouttes éjectées en fonction de a) la tension T appliquée, b) la durée t de l'impulsion, c) la durée de T2, d) la pente de T3.

Tout d'abord, les variations de vitesse en fonction des différents paramètres de la forme d'onde suivent les mêmes tendances que celles observées dans le Chapitre 2 § II. 3. 1. 1.

Concernant les volumes de goutte, le premier constat est l'adéquation entre la valeur théorique annoncée dans les spécifications des cartouches utilisées (10 pL) et les valeurs réelles (10 ± 5 pL). Deuxièmement les faits suivants sont observés :

- Le volume varie linéairement avec la tension appliquée aux bornes de l'élément piézoélectrique, conformément à la littérature.^[116] Une forte tension entraîne une importante déformation de l'élément piézoélectrique et donc une forte pression dans la chambre d'encre, expulsant une quantité importante d'encre avec une forte inertie.
- L'effet de la durée de l'impulsion est complexe et probablement lié à la propagation de l'onde acoustique dans l'encre. En effet, lorsqu'une excitation électrique entraîne une variation de volume de l'élément piézoélectrique, cette déformation se propage comme une onde acoustique. En fonction des propriétés de cette onde, notamment la largeur de l'impulsion, sa propagation est plus ou moins efficace et détermine la compression de l'encre dans la chambre qui aboutit à l'éjection.
- Plus le segment T2 est long, plus une quantité d'encre importante entre dans la chambre d'encre pour être ensuite éjectée.
- Le segment T3 n'influe pas sur le volume des gouttes puisqu'il transmet l'énergie à l'encre pour être expulsée. Son effet s'applique donc uniquement sur la vitesse.

Ces variations de vitesse et volume s'accompagnent de changements morphologiques des gouttes éjectées :

- Pour des vitesses trop importantes : formation de gouttes satellites et de filament.
- Pour des vitesses trop faibles : trajectoire des gouttes déviée (phénomène minimisé par un volume de gouttes important).

Ainsi, le paramètre prédominant conditionnant la morphologie des gouttes est la vitesse d'éjection. Dans le cas présent, il s'est avéré que l'obtention de gouttes sphériques, sans traînée et de trajectoire non déviée demande une vitesse de 6 m/s et un volume de 7 pL. Pour cela, la tension appliquée à l'élément piézoélectrique doit être de 20 V, la durée totale de l'impulsion de 23 μ s (puis le segment T2 doit être allongé de 7 μ s) et enfin la pente du segment T3 imposée à 2 %V/ μ s. Les éjections des encres à base de PVA et de PEG avant et après optimisation de la forme d'onde sont présentées en Figure 3-7.

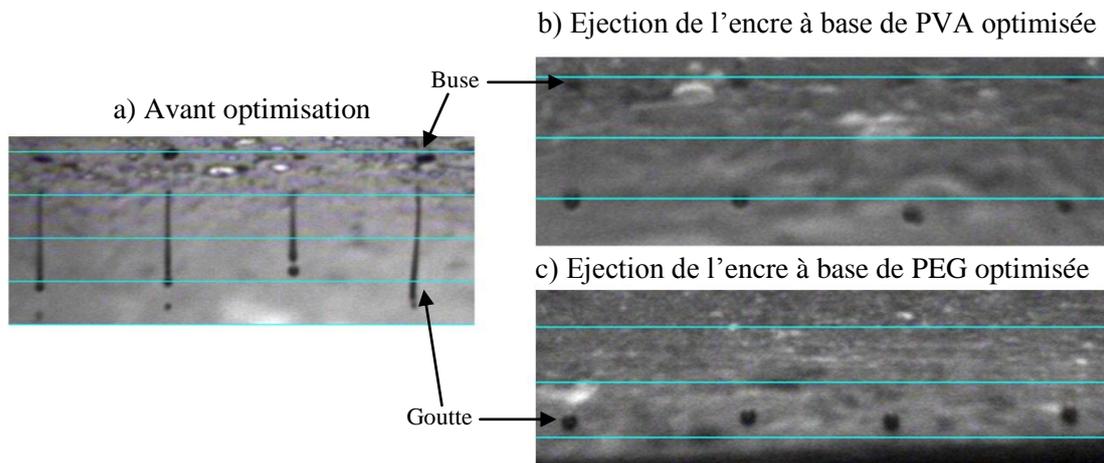


Figure 3-7 : Photographies de l'éjection des encres dans différentes conditions. a) éjection de l'encre à base de PVA avant optimisation de la forme d'onde, b) éjection après optimisation, c) éjection de l'encre à base de PEG avec la forme d'onde optimisée pour la première encre.

II. 2. 2. Dépôt des encres de TiO₂

L'éjection des encres étant à présent mise au point, les conditions de dépôt sont étudiées. Cette étape fait intervenir les interactions encre/support et les flux d'encre se créant dans les gouttes déposées jusqu'à leur séchage. Les deux encres de TiO₂ doivent donc être étudiées.

II. 2. 2. 1. Dépôt de l'encre aqueuse

Premièrement l'impression de gouttes distinctes sur PET a permis d'évaluer leur diamètre à $43,5 \pm 1,5 \mu\text{m}$. Les gouttes obtenues sont présentées en Figure 3-8. Alors qu'un effet « coffee ring » était attendu de par le solvant aqueux de l'encre (voir Chapitre 1 § II. 2. 2. 2.), un autre phénomène est observé. Les gouttes présentent un concentré de matière (point blanc sur l'image) en leur centre. Cette observation a été rapportée dans la littérature. Dans ce cas, bien que l'encre mouille partiellement le substrat, l'angle de contact encre/support est suffisamment important pour que l'évaporation du solvant de la goutte déposée soit constante en tout point de la goutte et non favorisée aux extrémités. Ainsi, l'effet « coffee ring » ne se manifeste pas et la matière contenue dans l'encre, i.e les nanoparticules, reste confinée dans une demi-sphère. Le centre de la goutte est donc davantage peuplé.^[128]

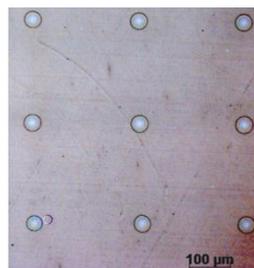


Figure 3-8 : Gouttes d'encre aqueuse déposées à température ambiante.

La deuxième étape est l'impression d'un aplat uniforme. Après ajustement des différents paramètres, les résultats, illustrés dans le Tableau 3-6, sont les suivants :

- A température ambiante, un espace inter-goutte maximal de 20 µm doit être appliqué pour que les jonctions entre gouttes soient systématiques (cas a Tableau 3-6). Cependant, à partir de cette valeur, l'encre a tendance à s'agglomérer en une zone centrale (cas b Tableau 3-6).
- Une élévation de la température du support permet d'accélérer l'évaporation du solvant et donc de limiter l'agglomération. Cependant le dépôt obtenu présente toujours de telles zones, plus petites et réparties sur toute la surface (cas c Tableau 3-6).

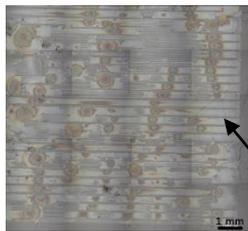
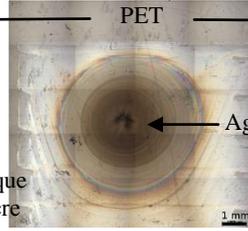
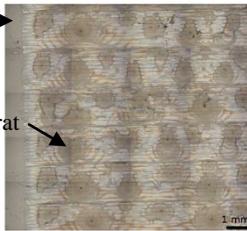
	Cas a	Cas b	Cas c
<i>Surface des imprimés</i>			
<i>Température support</i>	ambiant	ambiant	60°C
<i>Distance inter goutte</i>	22 µm	10 µm	10 µm

Tableau 3-6 : Situations rencontrées lors de la mise au point de l'impression de l'encre aqueuse.

L'impossibilité d'obtenir un imprimé uniforme lors du dépôt de l'encre aqueuse peut s'expliquer comme suit. L'angle de contact encre/support possède une hystérésis. En effet, lors du dépôt d'une goutte sur une surface, un certain angle de contact θ s'établit. Si de l'encre est ajoutée à la goutte, l'angle de contact augmente jusqu'à une valeur θ_{av} , l'angle d'avancée. Ce n'est qu'au-delà de cette valeur, que la goutte se met à ruisseler. A contrario, si de l'encre est retirée de la goutte, l'angle de contact diminue jusqu'à la valeur θ_{re} , l'angle de retrait. Cette valeur dépassée, la goutte se rétracte.^[129] Ces phénomènes sont causés par les défauts physiques et chimiques du support ainsi que l'apport de matière par l'encre et son séchage.^[130] Il a été montré qu'une goutte est stable si lors de son dépôt l'angle de contact θ qu'elle établit avec le support est compris entre θ_{re} et θ_{av} .^{[129],[130]} En revanche, si θ est supérieur à θ_{av} des instabilités apparaissent dans le film d'encre. Notamment une zone d'agglomération se forme. La présence de cette dernière entraîne des différences de pression à l'origine d'un flux d'encre se déplaçant vers la périphérie de la goutte. En fonction de l'angle de retrait, une fine couche d'encre est maintenue dans les zones dépeuplées. Le flux est stoppé lorsque la région dans laquelle l'encre doit être aspirée par l'agglomérat présente un angle de contact inférieur à θ_{av} .^[131] Suite à ces informations, il est déduit que l'encre de TiO₂ possède un angle de retrait très faible avec le PET, expliquant qu'un film fin est présent sur toute la zone imprimée. En revanche, lors de l'impression, l'angle de contact est supérieur à l'angle

d'avancée et des perturbations naissent dans le film. Lors de l'augmentation de la température du support, l'évaporation du solvant étant accélérée, l'encre se fige rapidement et les flux sont limités. Les perturbations sont donc minimisées. Cependant, le taux d'évaporation rapide du solvant aqueux ne permet pas d'atteindre une valeur de température éliminant les perturbations dans l'imprimé sans figer complètement les gouttes dès leur dépôt. Ainsi les imprimés ne peuvent être uniformes.

II. 2. 2. 2. Dépôt de l'encre à co-solvant eau/PEG

Dans le cas de l'encre à co-solvant, les mêmes tendances qu'observées dans le cas précédent sont constatées (voir cas a Tableau 3-7). Cependant, l'augmentation de la température du support à 125°C permet ici d'éviter les agglomérats tout en laissant l'encre suffisamment fluide à son dépôt pour coalescer avec les gouttes déjà déposées (voir cas b Tableau 3-7). Ainsi l'ajout du co-solvant PEG permet, en ralentissant l'évaporation du solvant, l'obtention d'un motif uniforme.

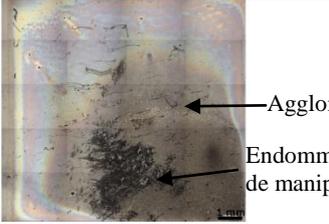
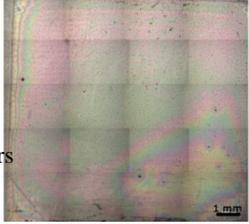
	Cas a	Cas b
<i>Surface des imprimés</i>		
<i>Température du support</i>	ambient	125°C
<i>Distance inter-goutte</i>	15 µm	15 µm

Tableau 3-7 : Situations rencontrées lors de la mise au point de l'impression de l'encre à co-solvant.

Pour résumer, l'ajout d'un co-solvant, ici le PEG, dans une encre aqueuse est théoriquement bénéfique afin de rétablir les flux de Marangoni et de limiter l'effet « coffee ring » (voir Chapitre 1 § II. 2. 2. 2.). Dans le cadre de l'étude, il s'est cependant avéré que l'uniformité des imprimés n'est pas régie par ces phénomènes mais par des problématiques de mouillage. L'ajout d'un co-solvant de haut point d'ébullition permet alors de pouvoir limiter les perturbations observées par élévation de température tout en conservant la coalescence des gouttes entre elles. Ainsi l'encre à co-solvant s'avère la plus adaptée à l'étude et seule elle est utilisée pour la suite de l'étude. Par ailleurs, si l'étude de faisabilité est validée, une étude d'optimisation sera à effectuer sur la formulation de l'encre afin de proposer une solution n'entraînant pas d'instabilité pour une impression à température ambiante.

II. 2. 3. Application au dépôt de l'encre Ag : TiO₂

Le sel d'argent est dissout dans l'encre de TiO₂ à co-solvant eau/PEG. L'encre Ag : TiO₂ obtenue est alors imprimée dans les conditions optimisées précédentes. Cependant les dépôts s'avèrent non uniformes. L'introduction de l'argent ne peut pas en être la cause car elle ne modifie aucune propriété. En revanche, la qualité d'impression de l'encre dépend fortement de la température et les dépôts ne sont pas faits en environnement conditionné. Les impressions sont donc sujettes aux variations climatiques.

Afin de remédier à ce constat, un ajustement (voir Tableau 3-8) des conditions de dépôt est réalisé juste avant impression de l'encre Ag : TiO₂ :

- La température du support est diminuée de 65°C
- L'espace inter-goutte est diminué de 5 µm

Dans ces conditions, l'encre ne s'agglomère pas mais un surplus de matière est présent sur toute la surface de l'imprimé, entraînant la formation d'un film continu de structure présentée en a) du Tableau 3-8. La température d'impression ne suffit plus à sécher l'encre. Les imprimés Ag : TiO₂ sont donc recuits par infrarouge (puissance des lampes 9 kW, 30 min). Cette opération semble avoir « érodée » la surface comme observé en b) du Tableau 3-8, par suite de la dégradation au moins partielle des polymères présents dans le film.

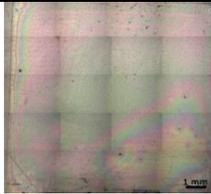
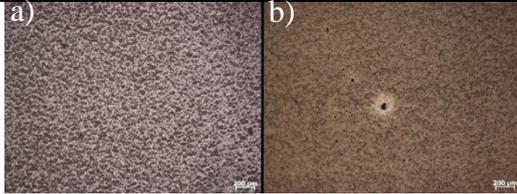
	Encre à co-solvant SANS argent	Encre Ag : TiO ₂ à co-solvant
<i>Surface des imprimés</i>		
<i>Température du support</i>	125 °C	60 °C
<i>Distance inter-goutte</i>	15 µm	10 µm

Tableau 3-8 : Comparaison des conditions optimisées et des imprimés de l'encre à co-solvant sans argent et avec argent. Pour l'encre Ag : TiO₂ à co-solvant : a) avant recuit IR, b) après recuit IR.

Ainsi dans les conditions environnementales de l'impression de l'encre Ag : TiO₂ à co-solvant, les dépôts Ag : TiO₂ obtenus après recuit IR paraissent moins uniformes que les films de TiO₂ (sans argent) précédemment obtenus. La caractérisation de ces deux types de films permet de quantifier les écarts. Par ailleurs, si l'étude de faisabilité des films Ag : TiO₂ par formulation d'encre pour jet d'encre est validée, l'optimisation envisagée pour la formulation de l'encre devra également rendre cette dernière insensible aux conditions environnementales, améliorant ainsi la reproductibilité des imprimés.

II. 3. Caractérisation des imprimés

Les films de TiO₂ séchés à 120°C / 15 min et les dépôts Ag : TiO₂ recuits par IR ont été caractérisés afin d'évaluer leur différence. Les deux types de films sont issus de l'encre à co-solvant.

II. 3. 1. Détermination de la composition des imprimés

II. 3. 1. 1. Analyses spectrales

Des analyses spectroscopiques infrarouge et UV-visible ont été réalisées sur les films de TiO₂ et Ag : TiO₂ pour déduire leur composition. Les spectres obtenus sont présentés en Figure 3-9.

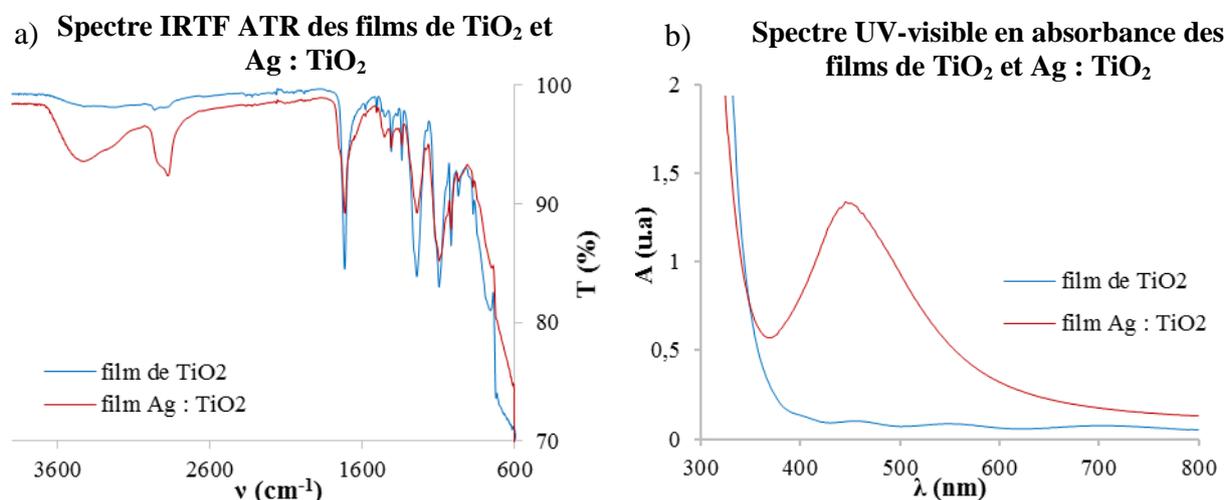


Figure 3-9 : a) Spectre IRTF enregistré en mode ATR et b) spectre UV-visible des films de TiO₂ et Ag : TiO₂ imprimés à partir de l'encre à co-solvant.

Sur les spectres IRTF, les trois bandes les plus marquées sont dues au support plastique. En effet, la bande de vibration caractéristique de la liaison C=O du groupe ester du PET se trouve à 1710 cm⁻¹ et les deux bandes de vibrations à 1240 et 1100 cm⁻¹ sont la signature de la liaison C-O de l'ester. Le signal du PET masque ainsi des informations, notamment la bande de vibration du groupe éther C-O-C à 1100 cm⁻¹, relatives aux autres polymères potentiellement présents dans l'échantillon. Cependant, la présence du PEG peut tout de même être évaluée par la détection de l'épaulement autour de 3400 cm⁻¹ caractéristique des vibrations d'élongation du groupe O-H. De plus, la bande de vibration à 2850 cm⁻¹, signature de la vibration d'élongation symétrique des méthylènes, ressort de manière particulièrement intense en présence de PEG, bien que ce groupement soit également présent dans la composition du PET. Ainsi, la quasi absence de l'épaulement à 3400 cm⁻¹ et la signature très faible du groupe des méthylènes sur le spectre IRTF du film de TiO₂ de la Figure 3-9

permettent de déduire le départ avancé du PEG dans ce film. Cela peut s'expliquer grâce aux conditions d'impression. En effet lors de cette dernière, la température du substrat est imposée à 125°C (voir § II. 2. 2.). Les gouttes déposées lors de l'impression ayant un volume de 7 pL, malgré les températures de dégradation théorique des composés, la très faible quantité de matière considérée permet de bénéficier de taux d'évaporation important. En revanche, en ce qui concerne le film Ag : TiO₂ imprimé dans des conditions modifiées, les bandes caractéristiques de la présence du PEG sont fortement présentes sur le spectre IRTF correspondant. Le film contient donc encore une quantité notable de polymère. La quantité de matière déposée étant plus importante lors de l'impression de l'encre Ag : TiO₂ que celle de l'encre de TiO₂, malgré le recuit infrarouge le co-solvant n'est pas notablement éliminé dans les films Ag : TiO₂.

Enfin, quel que soit le type de films considéré, la large bande débutant à 800 cm⁻¹ et se poursuivant au-delà de 600 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations des bandes Ti-O-Ti du TiO₂.^[132]

Par ailleurs, les spectres UV-visible présentés en b) de la Figure 3-9 montrent que :

- le film de TiO₂ est transparent dans le visible,
- le film Ag : TiO₂ est coloré en brun. La bande d'absorption centrée sur 460 nm justifie la présence de nanoparticules d'argent dans le film. Le recuit infrarouge a ainsi induit la réduction des ions argents Ag⁺ en atomes d'argent formant des nanoparticules après coalescence. La même observation a été faite au Chapitre 2 § II. 5. 2. concernant les films Ag : TiO₂ sur papier.

D'après les spécifications fournisseurs, les nanoparticules de TiO₂ sont sous forme anatase et rutile. Afin de vérifier cette information, une analyse par spectroscopie Raman a été réalisée sur les films Ag : TiO₂ imprimés. Les résultats sont présentés en Figure 3-10.

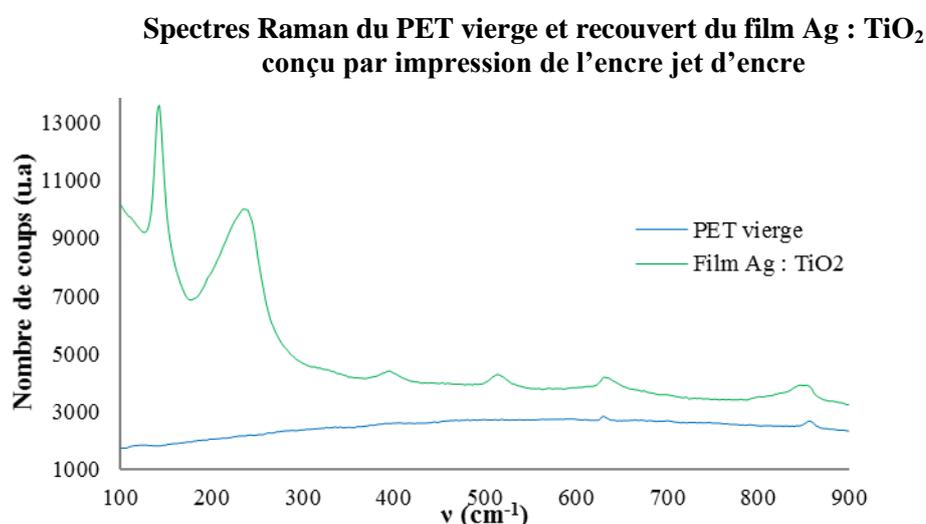


Figure 3-10 : Spectres Raman du support vierge et recouvert du film Ag : TiO₂ élaboré par impression jet d'encre de l'encre à co-solvant.

Dans les conditions d'enregistrement, le support ne renvoie qu'un faible signal émergeant de la ligne de base à 630 et 860 cm⁻¹. Ces décalages ne sont donc pas exploitables dans le spectre du film Ag : TiO₂ puisqu'il est impossible de dissocier la contribution du support et de la couche. En revanche, le spectre du film photosensible présente un décalage Raman fortement marqué à 142 cm⁻¹, qui associé aux pics relevés à 394 et 514 cm⁻¹, justifie la présence de TiO₂ anatase. Par ailleurs, le décalage à 235 cm⁻¹ est la marque de la présence de TiO₂ rutile, bien que les autres pics ne soient pas visibles. A noter également que la phase rutile contribue à la présence du décalage à 142 cm⁻¹ puisque théoriquement son spectre contient un pic à 140 cm⁻¹. Ainsi, les spécifications données par Sigma-Aldrich sont vérifiées.

II. 3. 1. 2. Analyse à l'échelle nanométrique des films Ag : TiO₂

Les films Ag : TiO₂ ont été observés par microscopie électronique à transmission. Les films sont composés d'un empilement de nanoparticules comme il est montré sur la Figure 3-11 a). Les nanoparticules sont divisées en deux catégories : celles de formes relativement sphériques et celles de formes moins régulières (rectangulaire, cubique etc..). Des observations en champ noir en détection annulaire à grand angle, (voir Figure 3-11 b), permettent de déduire que les particules de formes relativement sphériques sont de l'argent. En effet, cette technique d'observation permet de faire ressortir de manière intense les éléments les plus lourds. Leur taille est comprise entre 10 et 30 nm, taille conforme avec le maximum d'absorbance des films relevé à 460 nm (voir Figure 3-9 b). Par ailleurs, l'analyse des observations en haute résolution montre la présence d'oxyde d'argent Ag₂O (Figure 3-11 c). Ainsi, en conformité avec les spectres UV-visible des échantillons (Figure 3-9 b) et leur couleur, l'argent se trouve sous forme métallique et d'oxyde, de la même manière que dans le cas des échantillons Sol-Gel sur papier (voir Chapitre 2 § II. 5. 2).

La deuxième population de particules correspond au TiO₂. Leur longueur varie entre 20 et 45 nm et leur largeur est comprise entre 10 et 30 nm.

Il est à noter que des zones amorphes entourent les particules, à la manière d'une matrice. Celles-ci sont attribuées à la présence de PEG dans les films.

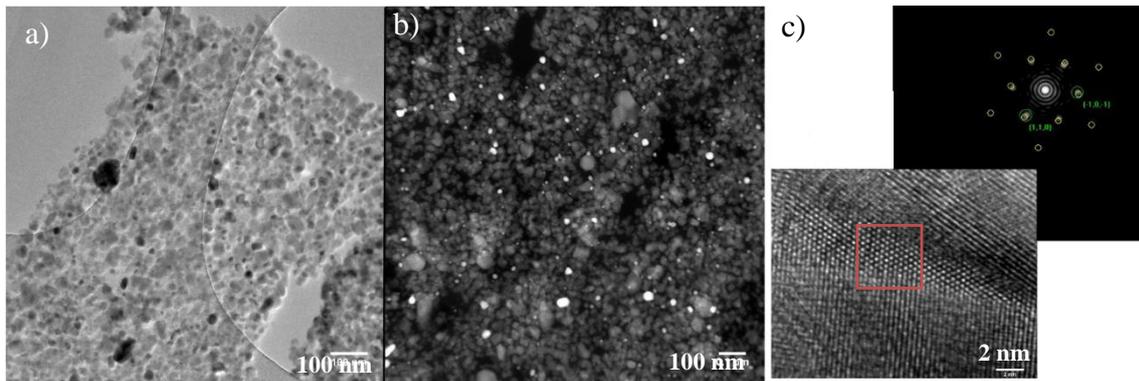


Figure 3-11 : Observations MET d'un imprimé Ag : TiO₂ en coupe. a) Observation en champs clair, b) Observation STEM HAADF, c) Image HR d'une particule d'argent et FFT correspondante permettant de l'identifier comme Ag₂O.

II. 3. 2. Caractérisation physique des imprimés

L'épaisseur et la rugosité des films de TiO₂ et Ag : TiO₂ ont été mesurées et comparées. Les résultats sont donnés dans le Tableau 3-9.

	Film de TiO ₂	Film Ag : TiO ₂
Epaisseur (nm)	577 ± 107	493 ± 124
Rugosité Ra (nm)	23 ± 12	156 ± 86

Tableau 3-9 : Epaisseur et Rugosité des films de TiO₂ et Ag : TiO₂ imprimés à partir de l'encre à co-solvant sans et avec argent.

Premièrement, les deux types de film sont caractérisés par des épaisseurs semblables. Ce résultat est cohérent puisque dans le cas de l'encre Ag : TiO₂ une quantité d'encre plus importante a été déposée, l'espace inter-gouttes étant réduit de 15 µm à 10 µm. Cependant le dépôt a subi un recuit infrarouge, entraînant une dégradation partielle et une densification des polymères du film. Par ailleurs, les films obtenus par formulation d'encre ont une épaisseur 3 fois plus importante que les dépôts Sol-Gel réalisés en jet d'encre et avant recuit IR. Cette différence peut s'expliquer par la composition du matériel déposé. Effectivement dans le cas des encres, des nanoparticules de diamètre hydrodynamique 65 nm sont déposées. Leur arrangement lors du dépôt n'est pas contrôlé et le plus probable est que le film se formant sur le support soit constitué d'un empilement de nanoparticules comprenant des interstices, ce qui impose une certaine épaisseur. En revanche, concernant la voie Sol-Gel, le sol ne contient pas de nanoparticules mais des précurseurs destinés à former un réseau d'oxyde. Ainsi pendant et après le dépôt, les précurseurs se lient les uns aux autres et bien que le réseau se forme dans toutes les directions, il n'y a pas de phénomène d'empilement, l'amplitude créée en z est donc limitée.

Concernant la rugosité des dépôts, quel que soit le type de film (TiO₂ ou Ag : TiO₂), la rugosité du support vierge ($R_a = 4 \pm 3$ nm) est amplifiée alors que la voie Sol-Gel permettait de la conserver. Comme dans le cas de l'épaisseur, ce constat s'explique par le dépôt de particules juxtaposées et non un réseau constituant un élément uni. Par ailleurs, les films Ag : TiO₂ sont 6 fois plus rugueux que les films de TiO₂, témoignage du surplus d'encre. La qualité de surface des films Ag : TiO₂ est donc moindre que celle des films de TiO₂.

II. 3. 3. Adhésion des films de TiO₂ et Ag : TiO₂

D'après le test proposé par « The American Society for Testing and Materials », les films de TiO₂ et Ag : TiO₂ possèdent une cohésion limitée. En effet, lors du retrait du scotch une fine couche reste présente sur la surface du film. En revanche la partie supérieure du film est retirée avec le scotch. Dans le cas des films Ag : TiO₂, la couche restante sur le support est inhomogène, conséquence de la présence du solvant dans le film.

III. Conclusion

Ce chapitre avait pour but d'évaluer la faisabilité d'élaboration des films minces Ag : TiO₂ par formulation d'encre et impression jet d'encre. Deux points principaux devaient être vérifiés : (i) la possibilité de formuler une encre aqueuse jet d'encre contenant des nanoparticules de TiO₂ dispersées malgré l'ajout des électrolytes Ag⁺ et NO₃⁻ et (ii) la qualité des dépôts obtenus avec cette encre. Les résultats suivants ont été mis en avant.

A partir d'une suspension aqueuse commerciale de nanoparticule de TiO₂, une encre Ag : TiO₂ dont les propriétés sont adaptées à l'impression jet d'encre a été formulée par ajout de polyéthylène glycol, Pluronic P123 et par dissolution du sel d'argent AgNO₃. La dispersion des particules n'est pas altérée par ces modifications.

L'impression de cette encre a ensuite montré que (i) la présence d'un co-solvant est indispensable pour l'obtention de dépôt uniforme, (ii) le comportement de l'encre durant l'impression est sensible aux conditions environnementales et (iii) l'encre a une cohésion interne limitée une fois déposée. Suite à ces observations, des films de TiO₂ aux propriétés s'approchant de ceux obtenus par voie Sol-Gel (hormis pour les problèmes de cohésion) ont pu être obtenus. En revanche, lors de l'impression des films Ag : TiO₂, les conditions environnementales ayant changées de manière significative, une qualité de dépôt moindre a été obtenue. Cependant, il est possible de remédier à ces effets en optimisant la formulation de l'encre.

Finalement, ces résultats montrent que l'impression d'une encre jet d'encre permet l'obtention de films Ag : TiO₂ d'épaisseur 500 nm et de rugosité variable en fonction des conditions de dépôt. La différence notable entre les matériaux ainsi élaborés et ceux issus de la voie Sol-Gel se traduit par la composition des couches. D'une part il s'agit d'un empilement de nanoparticules, d'autre part le film est constitué d'un réseau contenant de l'argent sous forme d'ions et de nanoparticules. Ainsi l'élaboration des films minces Ag : TiO₂ par cette méthode est validée. A noter qu'une optimisation de la formulation de l'encre peut être envisagée afin d'exploiter au mieux le procédé mis en place, nouveau dans le domaine de l'élaboration de telles couches. Ces développements complémentaires ne rentrent cependant pas dans le cadre du travail présenté. Afin de compléter l'étude, le caractère photosensible des matériaux obtenus est maintenant à vérifier et à comparer à celui des films obtenus par voie Sol-Gel. C'est l'objectif du Chapitre 4.

CHAPITRE 4 : PROPRIETES OPTIQUES DES FILMS AG : TiO₂ ELABORES SUR SUPPORTS SOUPLES

L'élaboration des films Ag : TiO₂ sur supports souples a été présentée dans les chapitres précédents. Deux méthodes ont été employées : la voie Sol-Gel classiquement utilisée pour la conception de tels films^{[2],[3],[99],[104],[105]} et une voie par formulation d'encre qui n'avait encore jamais été étudiée dans ce domaine. L'objectif final des travaux étant de proposer une nouvelle technologie de marquage laser, le comportement optique sous insulations lumineuses des matériaux élaborés est à étudier. Ainsi, ce chapitre vise à déterminer la possibilité d'inscrire des motifs réversibles et permanents sur les différents types de films.

I. Matériels et Méthodes

I. 1. Matériels

I. 1. 1. Les échantillons étudiés

I. 1. 1. 1. Présentation

Les échantillons considérés dans ce chapitre sont présentés en Tableau 4-1. L'étude des couches réalisées sur PET par voie Sol-Gel permettra d'estimer l'influence sur la réponse optique des procédés de dépôt, traitements post-dépôt et du sol utilisé. La photosensibilité de ces films sera comparée à celle des échantillons papier. Le comportement des films Ag : TiO₂ conçus par formulation d'encre déterminera l'impact de la composition des échantillons.

PET			Papier
Sol-Gel			Sol-Gel
Sol	Post-Dépôt	Dépôt	
Sol BzAc	Soxhlet	Spin-coating	Encre Ag : TiO ₂ Recuit IR
	Bain US		
	Recuit IR		
	Recuit IR	Jet d'encre	
		Flexographie	
Sol AcAc	Recuit IR	Spin-coating	Sol AcAc contenant le sel AgNO ₃ Recuit IR

Tableau 4-1 : Récapitulatif des échantillons étudiés dans le Chapitre 4.

I. 1. 1. 2. Rappel sur la composition des échantillons

En fonction du support et de la voie d'élaboration utilisée, les échantillons n'ont pas le même état initial. L'état des films Ag : TiO₂ après réalisation est rappelé au Tableau 4-2.

	Film Sol-Gel sur PET	Film Sol-Gel sur papier	Film d'encre sur PET
Composition	Matrice mésoporeuse de TiO ₂ contenant en majorité des ions argent Ag ⁺ .	Matrice mésoporeuse de TiO ₂ contenant des NPs d'argent réduites par voie thermique et des oxydes d'argent.	Empilement de NPs de TiO ₂ et de NPs d'argent réduites thermiquement et d'oxyde d'argent englobé dans du PEG.
Couleur	Légèrement brun	Marron	Marron
Spectre UV-visible	Bande d'absorption plasmonique très faible.	Bande d'absorption centrée sur 430 nm.	Bande d'absorption centrée sur 460 nm.

Tableau 4-2 : Etat initial des films en fonction de leur mode d'élaboration.

I. 1. 2. *Sources lumineuses utilisées*

I. 1. 2. 1. Choix des sources lumineuses

Les propriétés des films sous insulations lumineuses émettant dans l'UV et dans le visible sont étudiées. Des lasers continus ont été choisis comme source lumineuse. D'après le fonctionnement du laser, ces systèmes permettent d'obtenir un rayonnement lumineux très directif et quasi-monochromatique.^[133] Ainsi de petites surfaces de quelques μm² peuvent être traitées sélectivement. De plus, utiliser un rayonnement monochromatique permet d'étudier l'influence d'une onde de longueur d'onde donnée sur le matériau.

Pour les insulations sous lumière UV, un laser Coherent Innova I300C HP MotoFred Argon doublé émettant à 244 nm est utilisé. Deux lasers émettant dans le visible sont utilisés selon le type d'insolation étudié. Le premier est un laser Spectra-Physics, Beamlok 2060 Argon Titane-Saphir. Il est choisi lors d'insulations en faisceau direct ou élargi. Le deuxième est un laser Coherent Innova 70C Spectrum multi-raies Argon-Krypton, émettant de 457 nm à 647 nm. Il est utilisé pour des insulations en faisceau focalisé.

I. 1. 2. 2. Dispositifs d'insolation

Deux dispositifs sont mis en place de manière à pouvoir illuminer l'échantillon en faisceau direct ou élargi et en faisceau focalisé. Les schémas des dispositifs sont présentés en Figure 4-1. Pour les insulations en faisceau élargi (Figure 4-1 a), une lentille divergente ou convergente

est utilisée pour élargir le faisceau. Dans le cas de la lentille convergente, l'échantillon est placé après le plan focal image. Les insulations en faisceau direct ou élargi se font de manière statique, l'échantillon et le laser étant immobiles. L'intensité lumineuse d'insolation I est définie par l'équation (Eq 4-1).

$$I = \frac{P}{\pi r^2} \quad (\text{Eq 4-1})$$

avec P la puissance lumineuse reçue par l'échantillon et r le rayon du faisceau lumineux que voit l'échantillon, imposé par le diaphragme.

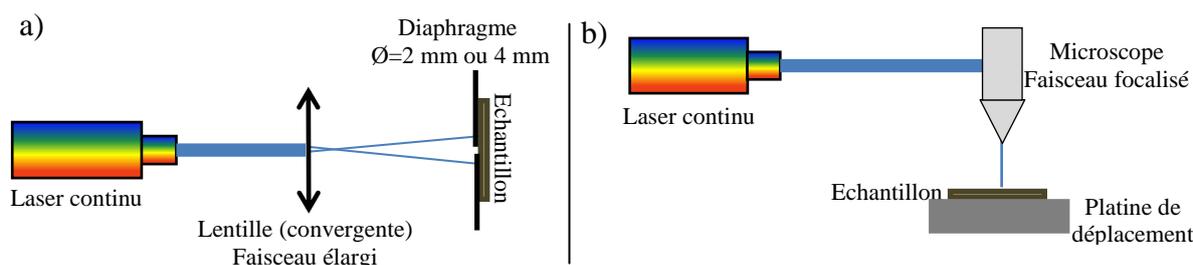


Figure 4-1 : Schéma des dispositifs d'insolation des échantillons par faisceau laser. a) cas d'insolation en faisceau élargi ou direct, b) cas d'insolation en faisceau focalisé.

Concernant les insulations en faisceau focalisé (Figure 4-1 b), le faisceau lumineux passe au travers d'un microscope optique équipé d'un objectif X10 (Olympus MPlan N, N.A. 0,25) avant d'atteindre l'échantillon en incidence normale sous forme d'un spot lumineux circulaire. En considérant le faisceau lumineux gaussien, son rayon à 13% ($\frac{1}{e^2}$) de l'intensité maximale est de $6 \mu\text{m}$ dans le plan focal de l'objectif. L'échantillon peut se déplacer sous le faisceau laser afin de réaliser des inscriptions. Une caméra permet l'observation en réflexion de la surface des films. Les conditions d'insolation sont ajustées en faisant varier trois paramètres : la focalisation du faisceau sur l'échantillon, la puissance lumineuse reçue par l'échantillon et la vitesse de déplacement de l'échantillon dite « vitesse d'inscription ». Ainsi les conditions d'insolation sont définies en donnant la puissance lumineuse P reçue par l'échantillon, le rayon du faisceau lumineux r considéré gaussien à 13% ($\frac{1}{e^2}$) de l'intensité maximale et la vitesse d'inscription v .

I. 2. Photochromisme

La première propriété optique des échantillons étudiée est leur comportement photochrome (voir Chapitre 1 § V. 1. 2. 2.). L'objectif est d'obtenir des résultats similaires à ceux obtenus sur verre en terme d'inscription/effacement et présentés au Chapitre 1 § I. 1. 2. 1. Durant cette étude, les insulations lumineuses sont effectuées de manière statique, en faisceau élargi ou

direct. Par ailleurs, le caractère multicolore du photochromisme des films Ag : TiO₂ sur supports souples n'est pas mis en évidence.

Avant toute chose, la réaction des supports vierges, plastique et papier, aux insolutions lumineuses UV et visible est à déterminer.

1. 2. 1. Résistance des supports aux insolutions lumineuses

Afin de déterminer leur résistance aux insolutions lumineuses, le plastique PET et le papier Powercoat sont insolés indépendamment dans deux conditions différentes :

- à 244 nm (UV) à une intensité de 0,11 W/cm² : 10 min pour le PET et 30 min pour le papier,
- à 488 nm pendant 30 min à 6,7 W/cm² pour le PET et à 1,3 W/cm² pour le papier.

Ces conditions correspondent à celles utilisées lors de l'étude des films Ag : TiO₂.

Les évolutions des supports sont suivies par spectroscopie UV-visible et infrarouge.

1. 2. 2. Photochromisme des films Ag : TiO₂ réalisés sur supports souples

1. 2. 2. 1. Croissance de nanoparticules d'argent par voie optique

La cinétique de croissance des nanoparticules d'argent par voie optique est étudiée dans les films Ag : TiO₂ élaborés. Ces derniers sont insolés par un rayon laser émettant à 244 nm d'intensité 0,11 W/cm². Leur évolution est suivie par spectroscopie UV-visible. Le « temps de saturation » et l'absorbance maximale (ou réflexion minimale) atteinte ainsi que la longueur d'onde correspondante sont relevés. Le temps de saturation correspond au temps nécessaire pour réduire la quantité maximale d'argent par voie optique. Une fois ce temps passé, le maximum d'absorbance n'évolue plus.

1. 2. 2. 2. Oxydation des nanoparticules d'argent par voie optique

La cinétique d'oxydation des nanoparticules d'argent par voie optique est étudiée. Les films contenant des particules d'argent sont insolés par un rayon laser émettant à 488 nm. Cette longueur d'onde est choisie car elle est proche du maximum d'absorbance des échantillons sous leur forme colorée. Par conséquent, la majorité des particules présentes dans les films y est sensible. Les conditions intensité/temps d'insolation permettant une oxydation optimale en un temps minimal sont déterminées pour chaque échantillon selon la procédure suivante :

- L'intensité d'insolation maximale applicable à l'échantillon sans le dégrader est déterminée.

- Le temps d'insolation permettant une oxydation maximale des nanoparticules à l'intensité retenue est évalué grâce au suivi de l'évolution des films par spectroscopie UV-visible.

I. 2. 2. 3. Cycles photochromiques

Le caractère réversible (passage d'un état à l'autre) et répétable (niveau d'absorbance constant pour un état donné quel que soit le nombre d'insolation effectué) des phénomènes de croissance et d'oxydation des particules d'argent est évalué. Pour cela, 4 ou 5 cycles d'insolation sont réalisés dans les conditions intensité/temps déterminées aux § I. 2. 2. 1 et I. 2. 2. 2. Un cycle est défini par une succession d'une insolation à 244 nm et d'une à 488 nm. L'ordre dans lequel sont effectuées les insolutions dépend de l'état de l'argent dans l'échantillon initial (voir Tableau 4-2 § I. 1. 1. 2). L'évolution des films Ag : TiO₂ durant les cycles est suivie par spectroscopie UV-visible.

I. 2. 3. Stabilité des échantillons dans le temps

Le vieillissement d'une zone colorée (présence de nanoparticules d'argent) et d'une zone décolorée (nanoparticules oxydées, dissociées) sur deux échantillons plastiques élaborés par la voie Sol-Gel a été évalué. Les échantillons considérés sont déposés par spin-coating sur PET et sont recuits par IR. L'un est issu du sol BzAc, le deuxième du sol AcAc. Sur chaque échantillon deux insolutions sous lumière UV dans les conditions déterminées au § I. 2. 2. 1 sont réalisées. L'une des zones insolées est ensuite exposée sous faisceau laser émettant à 488 nm dans les conditions déterminées au § I. 2. 2. 2. Les spots colorés et décolorés ainsi réalisés sont analysés par spectroscopie UV-visible et observations microscopiques au moment de leur conception et après avoir été stockés 9 mois dans l'obscurité à température et humidité ambiantes.

I. 2. 4. Exemple d'application du comportement photochrome

Un exemple d'application du comportement photochrome est réalisé. Celui-ci est mis au point sur un échantillon élaboré par voie Sol-Gel à partir du sol BzAc déposé par flexographie sur support PET et recuit par IR. L'objectif est d'inscrire un texte, d'en effacer une partie puis d'écrire à nouveau sur la zone effacée pour montrer la possibilité (i) d'actualiser des données et (ii) de réaliser des inscriptions de plusieurs dimensions.

Ainsi, le mot LaHC de taille 7 x 4 mm est inscrit par insolation sous faisceau laser focalisé émettant à 244 nm dans des conditions optimisées. La lettre « a » est ensuite effacée par insolation à 488 nm dans les conditions intensité/temps déterminées au § I. 2. 2. 2. Sur la zone

décolorée, LaHC est inscrit à nouveau dans les dimensions 2,2 x 0,85 mm par insolation en faisceau focalisé à 244 nm.

I. 3. Coloration permanente des films Ag : TiO₂

La possibilité de réaliser des motifs permanents colorés par une insolation lumineuse émettant dans le visible en faisceau focalisé est ensuite analysée. L'objectif est d'obtenir des résultats similaires à ceux présentés au Chapitre 1 § I. 1. 2. 2.

I. 3. 1. Coloration des échantillons étudiés

Afin de déterminer les conditions d'insolation permettant de colorer les matériaux élaborés, le protocole suivant a été appliqué à chaque échantillon du Tableau 4-1 :

- Un screening des paramètres d'insolation est d'abord effectué dans les intervalles présentés en Tableau 4-3, par inscription de lignes de 100 µm de long.
- Un domaine dans lequel les insolutions marquent l'échantillon sans l'endommager est alors ciblé.
- Les vitesses d'inscription du domaine réduit sont alors testées pour de petites variations de puissance et de rayon du faisceau lumineux.
- Finalement, des carrés de côté 200 µm sont photo-inscrits dans les conditions retenues.

Paramètres	Longueur d'onde	Puissance lumineuse	Rayon du spot lumineux	Vitesse d'inscription
Intervalle	488 - 647 nm	1,5 - 7 mW	6 – 26 µm	10 µm/s -30 mm/s

Tableau 4-3 : Screening des paramètres d'insolation.

I. 3. 2. Stabilité dans le temps des inscriptions

Afin d'évaluer la persistance des couleurs photo-générées dans le temps, les zones insolées ont été observées par microscopie après avoir été stockées 11 mois à l'obscurité dans les conditions ambiantes de température et d'humidité.

I. 3. 3. Caractère permanent des inscriptions

Pour évaluer la permanence des couleurs photo-générées, deux carrés colorés de côté 200 µm sont insolés en faisceau direct à 488 nm avec une intensité de 4,6 W/cm² pendant 90 min. Les carrés sont observés par microscopie optique avant et après cette insolation.

I. 4. Outils de caractérisation

Les évolutions des films Ag : TiO₂ et des supports au cours des insolutions lumineuses sont caractérisées par les mêmes matériels et méthodes que ceux présentés au Chapitre 2 § I. 4. 2 aux différences près suivantes :

- *Spectre UV-visible des échantillons papier* : le spectrophotomètre X Rite Color i1 est utilisé. Il ne permet que des mesures de réflexion spéculaire exclu, la source lumineuse illuminant l'échantillon à 45° et la mesure s'effectuant à 0°. En revanche il permet de sonder de petites zones de diamètre 4 mm.
- *Microscopie optique* : les couleurs générées sont observées en transmission grâce au microscope optique Zeiss Axio Imager (objectif X5) dans des conditions calibrées afin de reproduire la couleur que l'œil perçoit. L'observation en réflexion se fait par le biais du microscope utilisé pour les insolutions en faisceau focalisé (objectif X10) dans des conditions permettant d'obtenir des couleurs proches de ce que l'œil perçoit mais non optimisées.
- *MEB* : des coupes d'échantillon sont observées au MEB. Pour cela, l'échantillon est préparé de la manière suivante : les films déposés sur plastique sont inclus dans une résine spécifique (habituellement utilisée pour la préparation d'échantillon pour des observations MET). Après solidification de cette dernière, des tranches de 200 nm d'épaisseur sont découpées par ultramicrotomie et collées sur un support de silicium.

II. Résultats et Interprétations

II. 1. Photochromisme

Cette étude consiste à évaluer le caractère réinscriptible des échantillons. En préambule, la résistance des supports aux expositions sous lumière UV et visible a été vérifiée afin de s'assurer que les effets observés par la suite ne sont causés que par les films Ag : TiO₂.

II. 1. 1. Résistance des supports face aux insolutions lumineuses

Les résultats de l'impact d'une insolation sous rayonnement laser émettant à 244 nm et à 488 nm sur les supports vierges sont présentés en Figure 4-2.

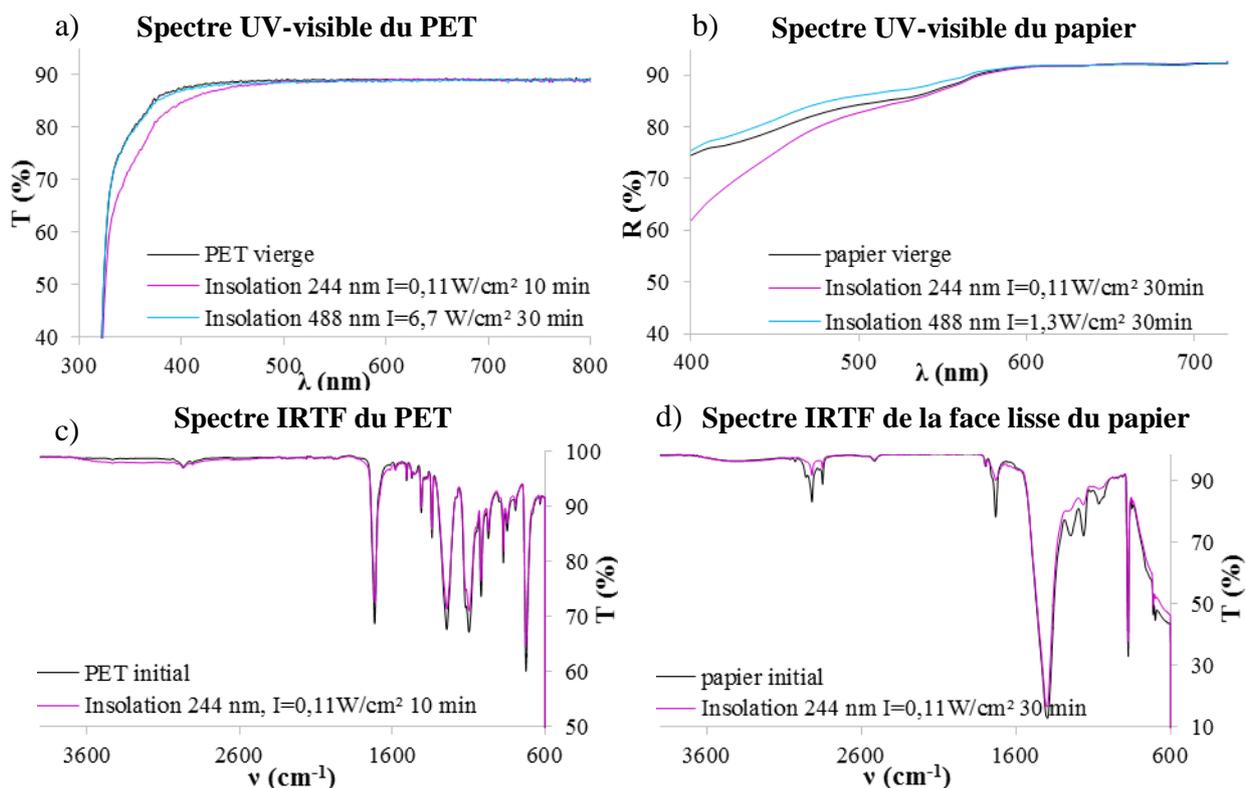


Figure 4-2 : Résistance des supports vierges aux insolations à 244 nm et à 488 nm dans les conditions utilisées dans la suite de l'étude. PET : a) spectre UV-visible et c) spectre IRTF ATR. Face lisse du papier : b) spectre UV-visible et d) spectre IRTF ATR.

D'après les spectres UV-visible enregistrés, l'insolation à 488 nm n'a aucun effet sur le PET. Cette observation était attendue puisque le plastique n'absorbe pas dans le visible. Un rayonnement émettant dans cette gamme de longueur d'onde le traverse donc sans interaction. En revanche, la face du papier recouverte de la couche pigmentaire est faiblement modifiée après une telle insolation. En effet, entre 400 et 550 nm, la réflexion augmente d'environ 2% de sa valeur initiale en moyenne. Ce constat provient probablement d'une faible interaction entre un élément de la couche pigmentaire et le rayonnement lumineux. Cependant les modifications engendrées sont trop faibles pour entraîner un changement de couleur perceptible macroscopiquement. De plus, lors de l'étude des films Ag : TiO₂, le rayonnement à 488 nm sera absorbée par les nanoparticules d'argent, l'effet sur le support sera alors minimisé.

En ce qui concerne l'insolation à 244 nm, cette dernière affecte de manière limitée les deux supports, plastique et papier :

- Concernant le support PET, sa transmission (Figure 4-2 a) diminue d'une dizaine de pourcent entre 330 et 450 nm. En revanche, les spectres infrarouges avant et après insolation (Figure 4-2 c) ne montrent pas d'évolution significative de la surface du matériau. L'effet des UV dans les conditions utilisées est donc très limité sur le support plastique, probablement grâce à la présence de stabilisants UV ajoutés lors de sa conception.

- Concernant le support papier, sa réflexion (Figure 4-2 b) diminue entre 400 et 550 nm de manière plus importante que ce qui a été observé sur PET. Un léger jaunissement est perceptible visuellement. Cela se confirme avec les spectres infrarouges avant et après insolation (Figure 4-2 d) mettant en évidence une certaine modification de la surface du matériau. En particulier, les bandes caractéristiques des vibrations des liaisons C=O (autour de 1720 cm⁻¹) et C-O (entre 1000 et 1200 cm⁻¹) sont moins importantes. Ceci peut signifier une rupture de ces liaisons dues aux UV. N'ayant pas accès à la composition de la couche pigmentaire, il est difficile de déterminer quels composés sont dégradés. Ainsi la face lisse du papier contient certainement moins d'agents stabilisants aux UV que le plastique. Cependant, le spectre infrarouge après l'insolation n'étant pas profondément modifiée l'altération reste relative. De plus lors de l'étude des films Ag : TiO₂ sur papier, le TiO₂ absorbant fortement les rayonnements UV, l'effet sur le support sera considérablement amoindri.

II. 1. 2. Photochromisme des films Ag : TiO₂ réalisés sur supports souples

Après avoir vérifié que les supports vierges ne sont pas significativement dégradés par les insolutions lumineuses, le comportement photochrome des échantillons est étudié.

II. 1. 2. 1. Croissance de nanoparticules d'argent par voie optique

Cinétique de croissance des nanoparticules

D'après l'état de l'argent dans les échantillons élaborés (voir Tableau 4-2 § I. 1. 1. 2.), cette étude est réalisée sur :

- les films Sol-Gel sur PET initiaux,
- les films d'encre sur PET après exposition sous rayonnement lumineux visible,
- les films Sol-Gel sur papier initiaux. Contrairement à toute attente, il est apparu que ces films se colorent davantage sous insolation à 244 nm alors qu'une exposition sous rayonnement visible n'a aucun effet. Une explication possible est d'une part l'impossibilité d'oxyder les nanoparticules d'argent formées thermiquement (voir § II. 1. 2. 2) et d'autre part la réduction des oxydes d'argent initialement présents sous UV.

Deux exemples de l'évolution des spectres UV-visible des échantillons au cours de leur exposition sous faisceau émettant à 244 nm avec une intensité $I=0,11 \text{ W/cm}^2$ sont présentés en Figure 4-3.

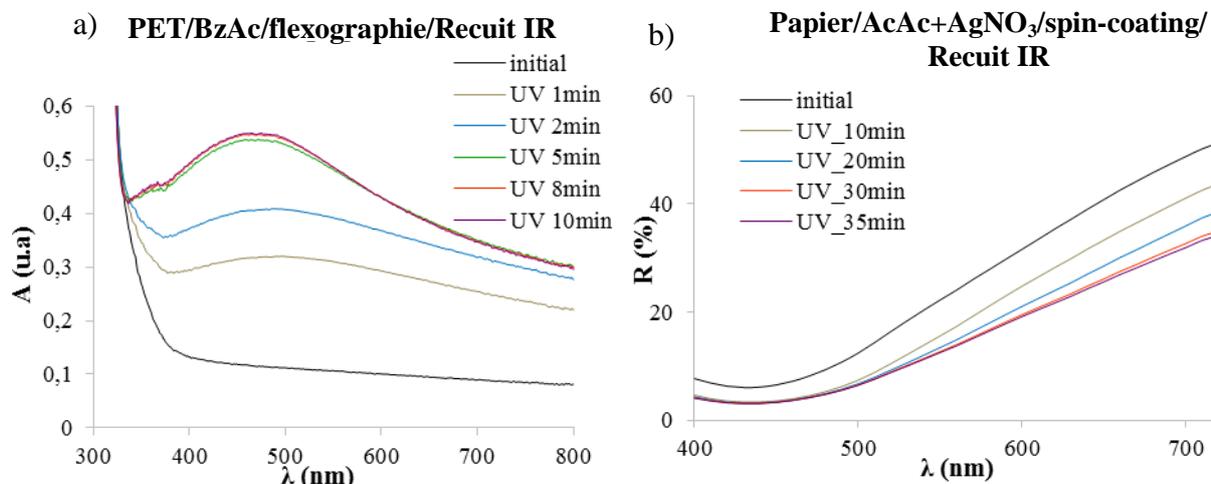


Figure 4-3 : Spectres UV-visible des films Ag : TiO₂ élaborés par voie Sol Gel insolés à 244 nm avec une intensité $I=0,11 \text{ W/cm}^2$. a) absorbance d'un échantillon PET/BzAc/flexographie/Recuit IR, b) réflexion d'un échantillon papier/AcAc+AgNO₃/spin-coating/Recuit IR.

Concernant le film Ag : TiO₂ élaboré sur support PET, la Figure 4-3 a) montre les résultats suivants :

- Le temps de saturation est de 8 minutes.
- Une bande d'absorption plasmonique apparaît au cours de l'insolation, traduisant la formation des nanoparticules d'argent et la coloration de l'échantillon. Cette bande est large (environ 200 nm) et centrée sur 488 nm. Ainsi l'ensemble des nanoparticules formées est inhomogène et la formation de nanoparticules sensibles à 488 nm est favorisée. L'échantillon prend une teinte brun-gris. A noter que la bande d'absorption est tout de même plus étroite que ce qui est rapporté dans la littérature.^[10] Ceci est un effet de la mésoporosité des films contrôlant la taille des particules.^[1]

Concernant l'échantillon papier, la présence de la bande d'absorption plasmonique des nanoparticules d'argent se traduit par une bande minimale de réflexion. La cinétique de croissance présentée en Figure 4-3 b) montre alors que :

- Le temps de saturation est de 30 min et conduit à un échantillon de couleur plus sombre qu'initialement.
- L'insolation à 244 nm entraîne une chute de la réflexion sur tout le domaine du visible et un élargissement de la bande de réflexion minimale centrée sur 430 nm. La diminution du minimum de réflexion entre 400 et 500 nm indique que des nanoparticules supplémentaires sont formées. Par ailleurs, la variation de réflexion avant/après insolation davantage marquée entre 550 et 700 nm traduit une croissance des particules d'argent initialement présentes. Ces

phénomènes peuvent être dus à la réduction des oxydes d'argent (et ions argent) initialement présents dans le film. L'ensemble de nanoparticules formé après insolation est inhomogène.

Pour chaque échantillon du Tableau 4-1, la cinétique de croissance des particules d'argent est évaluée en suivant l'évolution du maximum d'absorbance (minimum de réflexion pour l'échantillon papier) relevé entre 300 et 800 nm, au cours de l'insolation UV. Par exemple, dans le cas de la Figure 4-3 a), le maximum d'absorbance est relevé à 488 nm. La Figure 4-4 présente les résultats. Les temps de saturation sont repérés par des barres rouges.

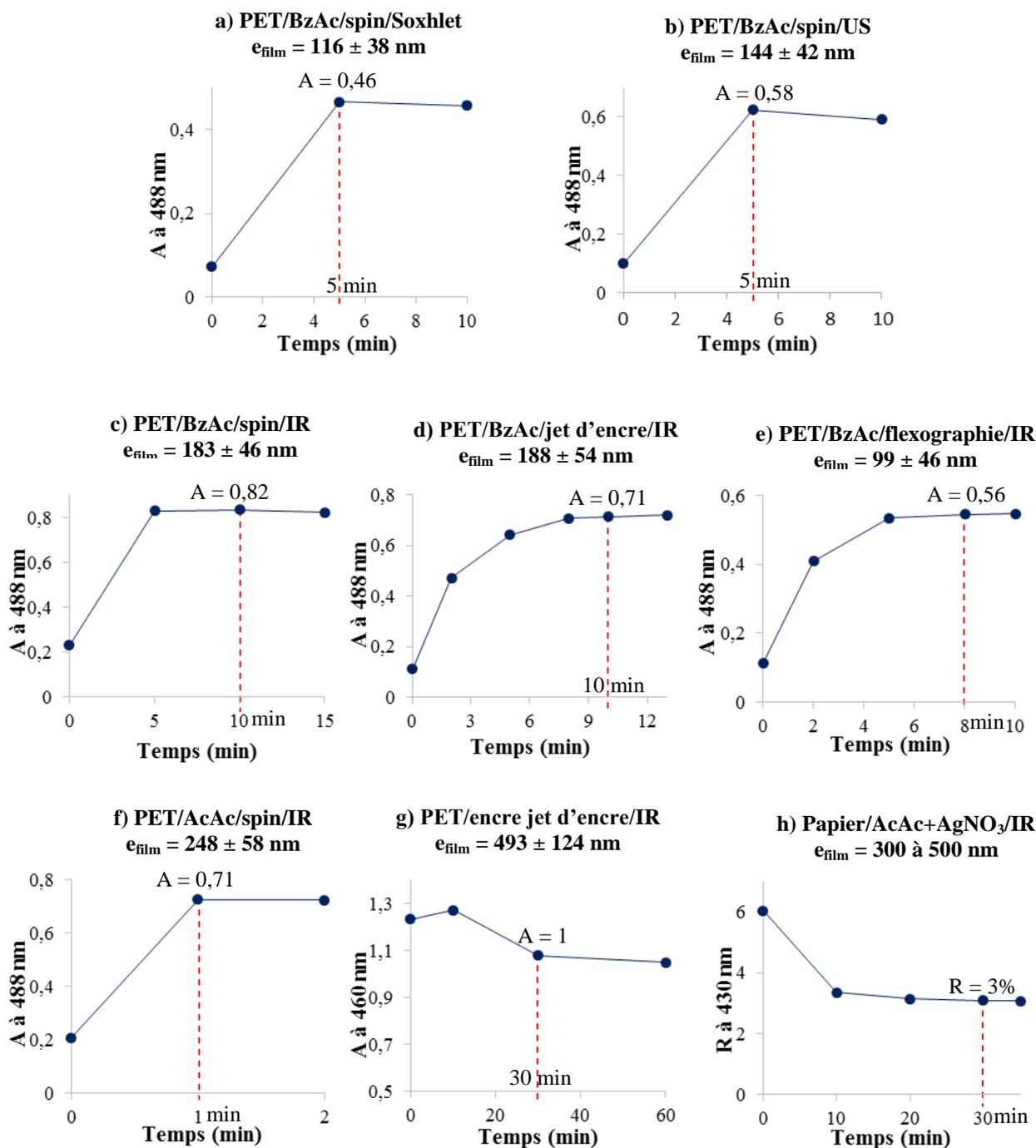


Figure 4-4 : Cinétique de croissance des nanoparticules d'argent durant l'insolation UV pour chaque échantillon.

La comparaison des graphes de la Figure 4-4 montre que la cinétique de croissance des particules d'argent dans les films issus de la voie Sol-Gel et déposés sur PET est fonction des deux facteurs suivants :

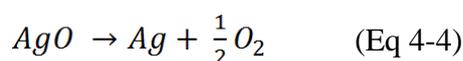
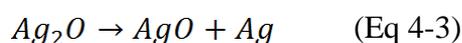
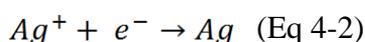
- L'épaisseur des films : plus le film est épais, plus l'absorbance maximale atteinte à 488 nm est grande et le temps de saturation est long. En effet, en fonction de son épaisseur, le film constitue un réservoir d'argent plus ou moins important. Par ailleurs, la réduction des ions est proportionnelle au nombre de photons reçus. Ainsi, à intensité égale, plus la quantité d'ions argent présente dans le film est grande, plus le temps de saturation est long.
- La porosité des films : les films issus du sol AcAc ont une porosité deux fois plus importante que ceux issus du sol BzAc (voir Chapitre 2 § II. 4. 1. 3.). Lors de l'imprégnation des films de TiO₂, plus la porosité est ouverte, plus le sel d'argent diffuse dans la matrice de TiO₂, favorisant le contact des ions Ag⁺ avec ce dernier. Lors de l'insolation à 244 nm le transfert d'électrons du TiO₂ aux ions argent Ag⁺ est facilité. A noter que la différence de niveau d'absorbance entre ces deux types de films s'explique par la présence de craquelures sur les films issus du sol BzAc, réservoir supplémentaire d'argent.

Par ailleurs, les études précédentes ont montré que la cinétique de croissance des particules d'argent dans les films Sol-Gel déposés sur verre est de 5 min pour une intensité d'insolation de 0,28 W/cm².^[1] Sur PET, l'intensité utilisée étant de 0,11 W/cm² et le temps de saturation maximum de 10 min, les conditions nécessaires à la croissance des particules d'argent dans les films Sol-Gel sont similaires que le support soit du verre ou du plastique.

Les temps de saturation obtenus pour les deux catégories de films suivantes ont été comparés :

- Films contenant initialement l'argent en majorité sous forme d'ions (voie Sol-Gel sur PET)
- Films contenant initialement l'argent sous forme de particules métalliques et d'oxydes (voie Sol-Gel sur papier et formulation d'encre sur PET).

Il en résulte que l'évolution des films exposés au rayonnement UV est au moins 3 fois plus lente dans le deuxième cas. Dans ces films, l'insolation à 244 nm a pour but de réduire les oxydes d'argent. Or la réduction de l'oxyde Ag₂O nécessite le double de photons par rapport à celle des ions Ag⁺, d'après les (Eq 4-2), (Eq 4-3) et Eq (4-4).^[134] A intensité fixée, un temps d'insolation supplémentaire est ainsi nécessaire afin d'apporter suffisamment de photons.



Une fois les films saturés en nanoparticules d'argent, des observations à l'échelle nanométrique sont effectuées afin de définir le lieu de formation des particules et l'effet sur la matrice de TiO₂.

Caractérisation à l'échelle nanométrique

Films Ag : TiO₂ élaborés par voie Sol-Gel sur PET

Les observations ont été réalisées sur des films issus du sol BzAc et du sol AcAc déposés par spin-coating sur PET et recuits par IR. Des images représentatives des échantillons sont présentées en Figure 4-5.

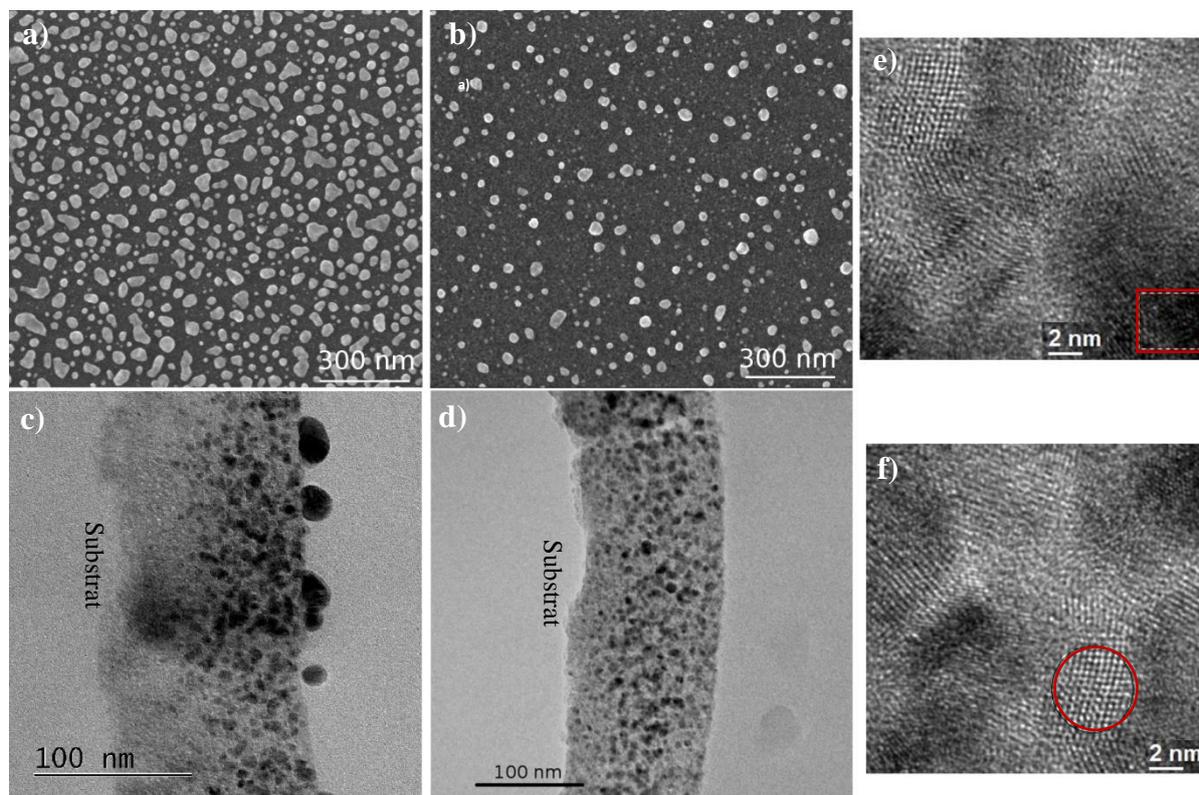


Figure 4-5 : Observations nanométriques des films après insolation à 244 nm.

Images MEB de la surface d'un film déposé par spin-coating et recuit IR a) issu du sol BzAC et b) issu du sol AcAc. Images MET de la coupe des films c) issus du sol BzAc, d) issus du sol AcAc. Images MET HR d'un film issu du sol AcAc e) plan cristallin encadré dont l'indexation correspond à de l'argent métallique et f) plan cristallin entouré dont l'indexation correspond à du TiO₂ anatase.

Quel que soit le type de films, une population dense de nanoparticules se forment préférentiellement dans la partie supérieure du film (première moitié pour les films BzAc et les deux premiers tiers pour les films AcAc). Cette configuration est imposée par le fait que la matrice de titane absorbe fortement l'UV et que les ions argent peuvent migrer vers les zones où l'intensité lumineuse est la plus importante et dans lesquelles la réduction se produit.^{[135],[136]}

Cependant des différences quant aux caractéristiques des particules formées sont observées en fonction du type de film :

Dans le cas des films issus du sol BzAc, deux populations de particules sont présentes (Figure 4-5 c), suggérant une agglomération de celles-ci en surface :

- celles en surface, de taille comprise entre 20 et 60 nm et de formes variées (Figure 4-5 a))
- celles contenues dans le film, de taille entre 2 et 11 nm, dont la taille est conditionnée par les pores.

Concernant les films issus du sol AcAc, une seule population de particules est observée comme illustré en Figure 4-5 d). Elles se trouvent dans le film et sont relativement régulières, de taille principalement comprise entre 2 et 15 nm. Quelques particules en surface atteignent cependant 45 nm. En revanche aucune particule ne semble « posée » en surface comme dans le cas du film issu du sol BzAc.

L'origine de ces observations est très certainement la différence de porosité des films influant sur la diffusion du sel d'argent dans la matrice de TiO₂ lors de l'imprégnation (voir § II. 1. 2. 1. Cinétique de croissance des nanoparticules).

Finalement sur les deux types de film, l'analyse des images haute résolution, (Figure 4-5 e) et f) confirme d'une part la présence de particules d'argent sous forme métallique et montre d'autre part la présence de quelques cristaux de TiO₂ anatase et rutile, la matrice restant globalement amorphe. Des cristaux de TiO₂ anatase ont déjà été repérés sur les films élaborés à partir du sol AcAc (voir Chapitre 2 § 4. 1. 3. Caractérisation chimique). Cependant, une exposition sous UV peut aussi entraîner leur formation suite aux réactions photochimiques engendrées au sein de la matrice de TiO₂,^{[137],[138]} bien que leurs effets ne soient pas complètement déterminés.^[138] Cela explique la présence de tels cristaux sur les deux types de films.

Films Ag : TiO₂ élaborés par voie Sol-Gel sur papier

Des images représentatives des observations des films conçus sur papier par voie Sol-Gel après insolation à 244 nm sont présentées en Figure 4-6.

Après exposition sous faisceau lumineux à 244 nm, l'échantillon présente des particules dans toute l'épaisseur du film et non préférentiellement dans la partie supérieure. Cela s'explique par la croissance thermique, durant l'élaboration des films, d'une certaine quantité de particules d'argent. Ce mode de croissance ne privilégie pas de zones de réduction.

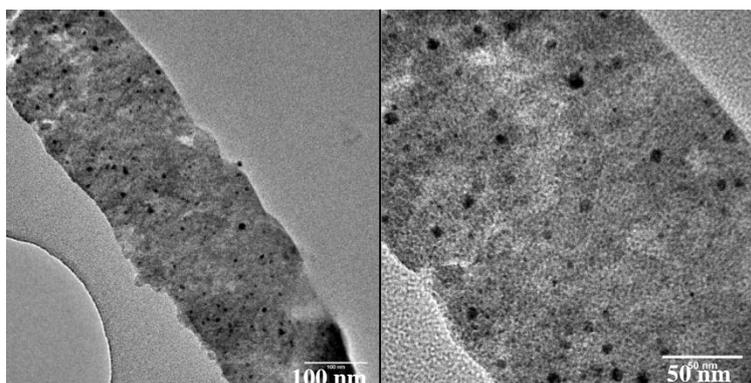


Figure 4-6 : Observations MET d'un échantillon papier/AcAc+AgNO₃/spin-coating/recuit IR à différents grossissements.

Les particules ont une taille comprise entre 10 et 30 nm. Conformément à l'interprétation du spectre UV-visible en Figure 4-3 b), l'insolation a entraîné la croissance des particules d'argent initialement présentes puisque leur taille était comprise entre 1 et 5 nm (voir Chapitre 2 II. 5. 2.).

Films Ag : TiO₂ élaborés par formulation d'encre sur PET

L'insolation à 244 nm (survenant après une insolation à 488 nm, voir début § II. 1. 2. 1) n'entraîne pas de modifications notables des films sur les zones observées par MET. Les images issues de ces analyses sont ainsi similaires à celles rapportées au Chapitre 3 § II. 3. 1. 1. Analyse à l'échelle nanométrique. Elles ne sont donc pas montrées à nouveau dans cette section.

Pour résumer, l'insolation à 244 nm permet de former des nanoparticules d'argent dans les films élaborés par voie Sol-Gel et déposés sur plastique et papier. Ces derniers se trouvent alors colorés selon une teinte brune. Concernant les films élaborés par formulation d'encre, ils se trouvent dans un état similaire à leur état initial. Deux hypothèses, discutées dans les § II. 1. 2. 2 et II. 1. 2. 3, peuvent expliquer cette observation :

- L'exposition des films d'encre initiaux sous rayonnement à 488 nm oxyde toutes les particules d'argent présentes dans l'échantillon. L'insolation à 244 nm étudiée permet alors la reformation de la même population de particules que celle initialement présente.
- Les films élaborés par formulation d'encre sont très peu photosensibles.

II. 1. 2. 2. Oxydation des nanoparticules d'argent par voie optique

D'après le Tableau 4-2 § I. 1. 1. 2, cette étude s'effectue sur :

- les films Sol-Gel sur PET après exposition à 244 nm,
- les films Sol-Gel sur papier après exposition à 244 nm (résultat pré-étude),
- les films d'encre sur PET initiaux.

Cinétique d'oxydation des particules

Cette étude se déroule de manière analogue à celle de la croissance des nanoparticules. Deux exemples de cinétique d'oxydation sont donnés en Figure 4-7.

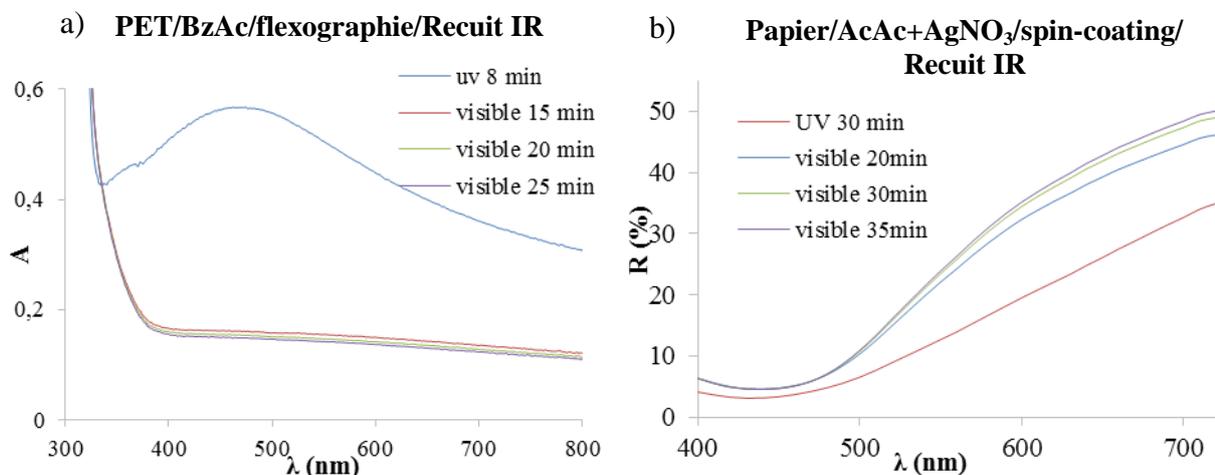


Figure 4-7 : Spectres UV-visible des films Ag : TiO₂ élaborés par voie Sol Gel insolés à 488 nm a) absorbance d'un échantillon PET/BzAc/flexographie/Recuit IR, b) réflexion d'un échantillon papier/AcAc+AgNO₃/spin-coating/Recuit IR.

D'après les spectres de la Figure 4-7 a), les nanoparticules d'argent présentes dans les films issus de la voie Sol-Gel et déposés sur PET sont en quasi-totalité oxydées et/ou dissociées après l'insolation à 488 nm. En effet, la bande d'absorption plasmonique a disparu après insolation et l'absorbance n'excède pas 0,15 dans toute la gamme du visible. Les films sont ainsi totalement décolorés.

Concernant les films déposés sur papier, la Figure 4-7 b) montre une oxydation partielle des particules. La bande de réflexion minimale, conséquence de l'absorption plasmonique des nanoparticules d'argent, est encore présente après insolation à 488 nm. En revanche sa largeur est rétrécie, la réflexion augmentant dans le rouge (autour de 600 nm). Ceci signifie que l'insolation à 488 nm a dissocié/oxydé quelques particules mais a surtout entraîné leur réduction en taille. L'échantillon absorbant dans le bleu apparaît de couleur jaune. Cette observation peut être causée par la présence dans l'échantillon de nanoparticules d'argent formées par deux voies différentes :

- les particules formées par voie optique s'oxydant lors de l'insolation à 488 nm,
- les particules formées par voie thermique lors du recuit IR, intervenant dans l'élaboration des films. Durant ce traitement, la formation des particules concomitante avec la polymérisation des précurseurs de titane pourrait entraîner une perte de la porosité. Le contact avec le dioxygène de l'air de ces particules serait alors limité, rendant l'oxydation des

particules difficile lors de l'exposition lumineuse. Ainsi, les particules d'argent réduites thermiquement ne seraient que peu oxydables.

Les films Ag : TiO₂ élaborés par formulation d'encre et déposés sur PET ont un comportement analogue aux échantillons papier.

Les résultats des cinétiques d'oxydation des nanoparticules effectuées sur tous les échantillons sont présentés dans le Tableau 4-4.

Type de film	Absorbance/ Réflexion	I _{lumineuse} (W/cm ²)	Temps d'insolation (min)
PET/BzAc/spin/Soxhlet	0,46 (A à 488 nm)	6,7	10
PET/BzAc/spin/US	0,58 (A à 488 nm)	6,7	15
PET/BzAc/spin/IR	0,80 (A à 488 nm)	4,6	20
PET/BzAc/jet d'encre/IR	0,71 (A à 488 nm)	4,6	25
PET/BzAc/flexographie/IR	0,56 (A à 488 nm)	5,6	20
PET/AcAc/spin/IR	0,60 (A à 488 nm)	4,6	15
PET/encre jet d'encre/IR	0,81 (A à 460 nm)	3,2	30
Papier/AcAc+AgNO ₃ /IR	3 % (R à 430 nm)	1,3	30

Tableau 4-4 : Absorbance maximale (ou réflexion minimale) des films après croissance des particules d'argent et bilan des conditions d'insolation intensité/temps à 488nm nécessaire à la décoloration de chaque type de film.

L'analyse des résultats montre que l'intensité lumineuse maximale est fonction de trois paramètres :

- la quantité de particules d'argent présente dans les films (niveau d'absorbance/réflexion) : plus le nombre de particules est important, plus l'échauffement causé par leur excitation est élevé et peut endommager le support.
- l'épaisseur des films : plus les films sont fins, plus le support ressent l'échauffement provoqué par l'excitation des particules.
- la nature du support : le support papier est moins résistant que le PET.

Par ailleurs, le temps d'insolation est d'autant plus important que l'intensité lumineuse est faible, de manière cohérente avec la relation de proportionnalité entre l'oxydation des particules et le nombre de photons reçus par le matériau.

Pour cette même raison, la cinétique d'oxydation des particules d'argent des films Sol-Gel déposés sur verre est beaucoup plus rapide. Sur verre, le blanchiment du film peut être effectué sous une exposition à 488 nm d'intensité 1 kW/cm² en une minute.^[3]

La modification de composition des échantillons causée par l'oxydation des particules d'argent a été caractérisée par microscopie MET.

Caractérisation à l'échelle nanométrique

Films Ag : TiO₂ élaborés par voie Sol-Gel sur PET

La Figure 4-8 montre des clichés MET d'un film Ag : TiO₂ réalisé par spin-coating du sol AcAc sur PET et recuit par IR après oxydation des particules par insolation à 488 nm.

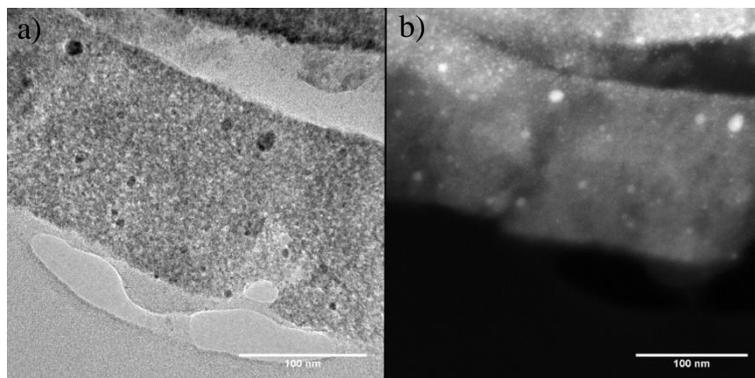


Figure 4-8 : Observations MET d'un échantillon PET/AcAc/spin-coating/Recuit IR après insolation à 244 nm puis 488 nm. a) Observation en champ clair, b) Observation STEM HAADF.

L'insolation à 488 nm a entraîné une diminution importante du nombre de nanoparticules d'argent présentes dans le film (Figure 4-8), justifiant la dissociation de certaines d'entre elles. En revanche, d'autres particules restent présentes (Figure 4-8 b) malgré leur réduction de taille (< 20 nm). Pourtant, le spectre UV-visible de l'échantillon ne montre aucune bande d'absorbance plasmonique dans le visible. Bien que les analyses des clichés MET haute résolution n'aient pas permis de conclure sur la composition chimique des particules, ces constatations ont déjà été effectuées sur des films Ag : TiO₂ déposés sur verre. Elles se sont expliquées par la présence d'une couche d'oxyde entourant les nanoparticules d'argent, entraînant l'effondrement de la bande d'absorption de ces dernières dans le visible.^[4]

Films Ag : TiO₂ élaborés par voie Sol-Gel sur papier

Les images présentées en Figure 4-9 sont issues de l'observation des échantillons papier après oxydation des particules.

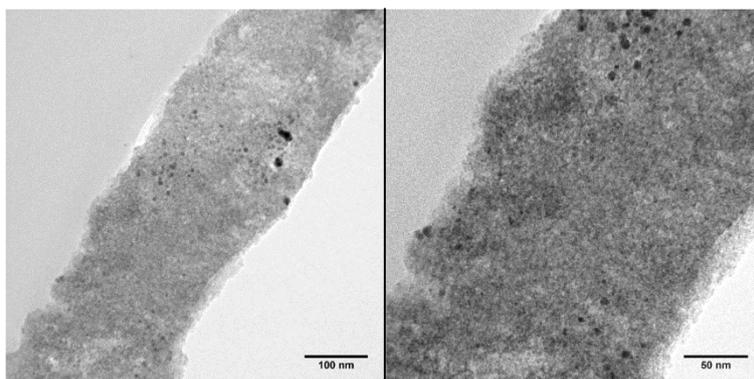


Figure 4-9 : Observations MET d'une coupe de l'échantillon papier/AcAc+AgNO₃/spin-coating/Recuit IR après insolation sous faisceau émettant à 244 nm puis à 488 nm à différents grossissements.

Les clichés MET montrent une diminution du nombre de particules d'argent dans les films. En revanche certaines persistent. Elles sont localisées en certaines zones du film et de tailles comprises entre 4 et 10 nm. Ces observations confirment les remarques faites au § II. 1. 2. 2. Cinétique d'oxydation des particules, suggérant une oxydation/dissociation partielle des nanoparticules d'argent.

Bien que l'analyse des images en haute résolution n'ait pas permis de conclure quant à la nature chimique des particules d'argent présentes après l'insolation à 488 nm, l'échantillon est très certainement composée de particules métalliques (d'après le spectre UV-visible Figure 4-7 b). La présence d'oxydes est également possible d'après le paragraphe précédent traitant des films Sol-Gel sur PET.

Films Ag : TiO₂ élaborés par formulation d'encre sur PET

L'insolation à 488 nm des films élaborés par formulation d'encre n'entraîne aucune modification notable par rapport à leur état initial. Les clichés MET étant semblable à ceux présentés au Chapitre 3 § II. 3. 1. 1. Analyse à l'échelle nanométrique, ne sont pas montrés à nouveau dans cette section.

Pour résumer, une exposition sous rayonnement à 488 nm des films Ag : TiO₂ réalisés par voie Sol Gel sur plastique et papier contenant des nanoparticules d'argent a l'effet escompté, à savoir l'oxydation de ces dernières. Les nanoparticules formées par voie optique étant totalement oxydables, les films élaborés sur plastique sont complètement décolorés à l'issue de l'insolation. Concernant les films déposés sur papier, leur décoloration est partielle car les particules formées par voie thermique ne sont que partiellement oxydables. En revanche, une exposition lumineuse visible des films élaborés par formulation d'encre n'a pas d'effet significatif. Ces films, pris à l'état initial, ont donc un comportement photosensible très restreint.

II. 1. 2. 3. Cycles photochromiques

Le caractère réversible et répétable de la croissance et de l'oxydation des particules d'argent est maintenant évalué par réalisation de cycles d'insolation sur chaque échantillon du Tableau 4-1.

Echantillons élaborés par voie Sol-Gel

Films Ag : TiO₂ réalisés sur PET

L'impact des méthodes d'élaboration des films sur la réversibilité et la répétabilité du comportement photochrome a été évalué. Un exemple des spectres UV-visible obtenus lors des cycles d'insolation sur des films élaborés par impression flexographique du sol BzAc, sur PET et recuits par IR est montré en Figure 4-10 a). Le niveau d'absorbance atteint à 488 nm au cours des cycles est ensuite comparé en fonction de la méthode de réalisation des échantillons en Figure 4-10 b) et c).

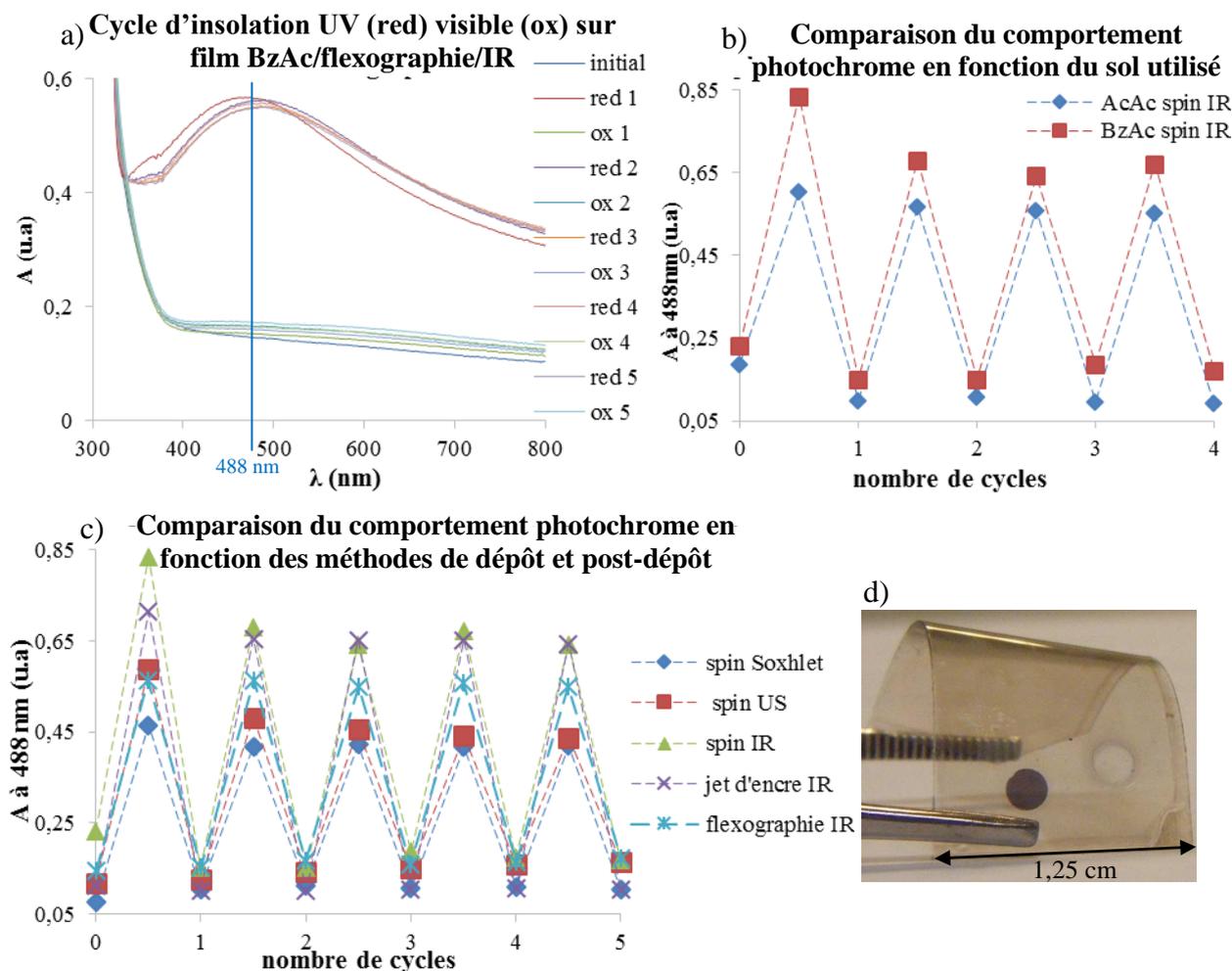


Figure 4-10 : a) Spectres UV-visible en absorbance du film BzAc/flexographie/ IR lors de 5 cycles UV/visible.

Absorbance à 488 nm relevée après chaque insolation lors de 5 cycles UV/visible : b) en fonction du sol utilisé pour élaborer les films, c) en fonction des méthodes de dépôt et des traitements post-dépôt utilisés.

d) Image d'un film BzAc/spin-coating/IR dont la zone colorée à gauche résulte d'une insolation UV et la zone blanchie à droite d'une insolation visible.

Les résultats suivants sont constatés :

- Le caractère photochrome des films élaborés à partir du sol BzAc est répétable après une insolation UV (Figure 4-10 a et c). Le spectre d'absorbance après la première insolation UV atteint un maximum plus élevé et décalé vers les faibles longueurs d'onde par rapport aux spectres correspondant aux insolutions UV ultérieures. Cela suggère une évolution des populations de particules d'argent formées suite à la première insolation UV et suite aux insolutions ultérieures, vérifiée par observations MET. En effet d'après la Figure 4-11, les particules d'argent se forment préférentiellement à la surface du film et se chevauchent après la deuxième insolation UV. De par, leur disposition très proche les unes des autres, leur taille est difficile à évaluer. Ce phénomène peut être à l'origine du décalage vers les grandes longueurs d'onde de la bande d'absorption plasmonique. Par ailleurs, il est très probablement causé par la structure du film (faible porosité et craquelures en surface) car il n'est pas observé sur les films issus du sol AcAc.

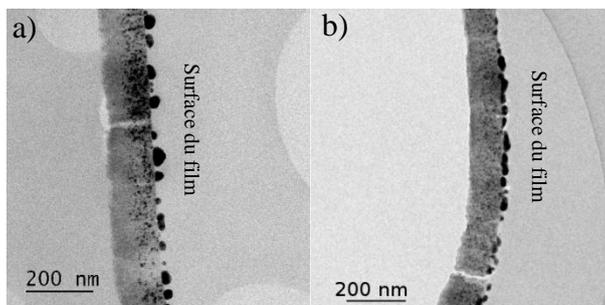


Figure 4-11 : Images MET d'un film PET/BzAc/spin-coating/IR : a) après la 1^{ère} insolation UV et b) après la 2^{ème} insolation UV.

- Le comportement photochrome des films élaborés à partir du sol AcAc est répétable dès la première insolation.

Films Ag : TiO₂ réalisés sur papier

Le comportement photochrome des films Ag : TiO₂ déposés sur papier a été évalué par la réalisation de 4 cycles d'insolutions UV/visible. Les résultats sont présentés en Figure 4-12.

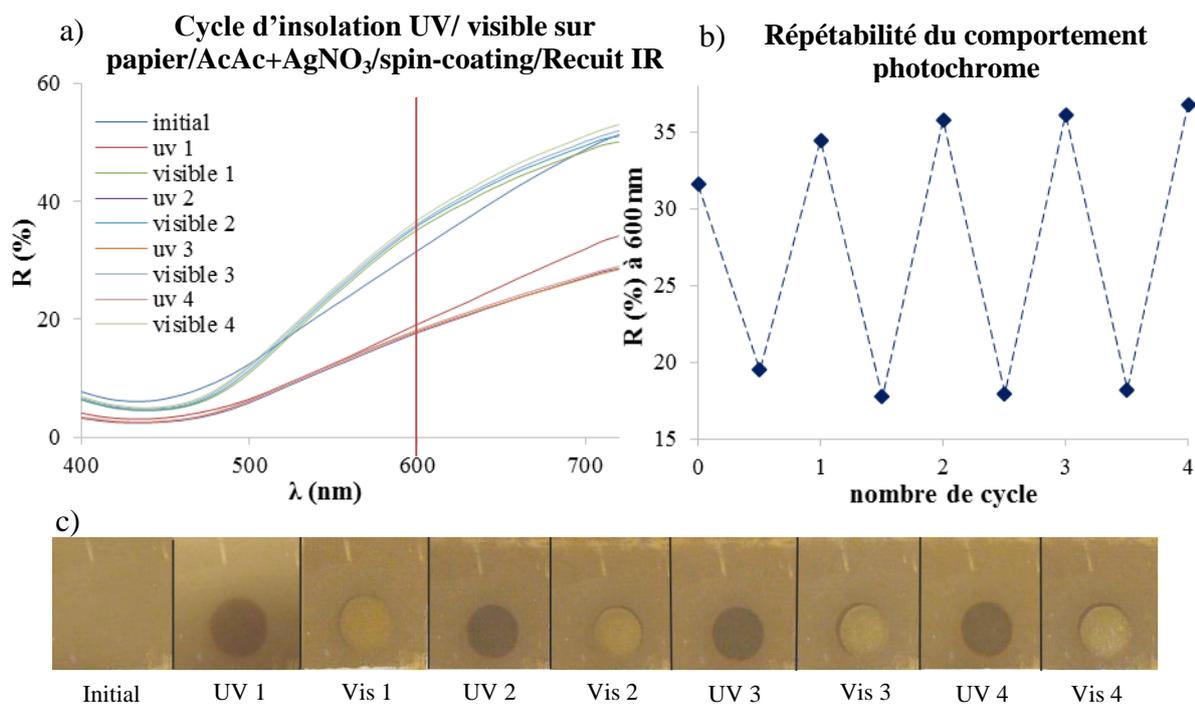


Figure 4-12 : a) Spectres UV-visible en réflexion du film papier/AcAc+AgNO₃/spin-coating/Recuit IR après chaque insolation lors de 4 cycles UV/visible, b) Réflectance à 600 nm relevée après chaque insolation lors de 4 cycles UV/visible, c) Photographies de la zone insolée après chaque insolation.

La Figure 4-12 souligne les faits suivants :

- Le comportement photochrome des films déposés sur papier est réversible : lors des 4 cycles, le passage d'un état coloré à un état partiellement décoloré est vérifié.
- Le comportement photochrome est répétable à partir du deuxième cycle d'insolation (Figure 4-12 a et b). D'après la Figure 4-12 a), la quantité maximale d'argent réduite n'est pas atteinte lors de la première insolation UV. En revanche, une partie des particules formées à ce moment ne s'oxyde pas par la suite. Cela peut être causé par la composition initiale du film et le fait que seules les particules formées par voie optique peuvent ensuite être totalement oxydées.
- Malgré l'oxydation partielle des particules sous rayonnement lumineux visible, les états coloré et décoloré sont nettement distinguables visuellement (Figure 4-12 c).

Films Ag : TiO₂ réalisés par formulation d'encre sur PET

Le comportement photochrome des films élaborés par formulation d'encre et déposés sur PET a été étudié par réalisation de 4 cycles visible/UV. Les résultats sont présentés en Figure 4-13.

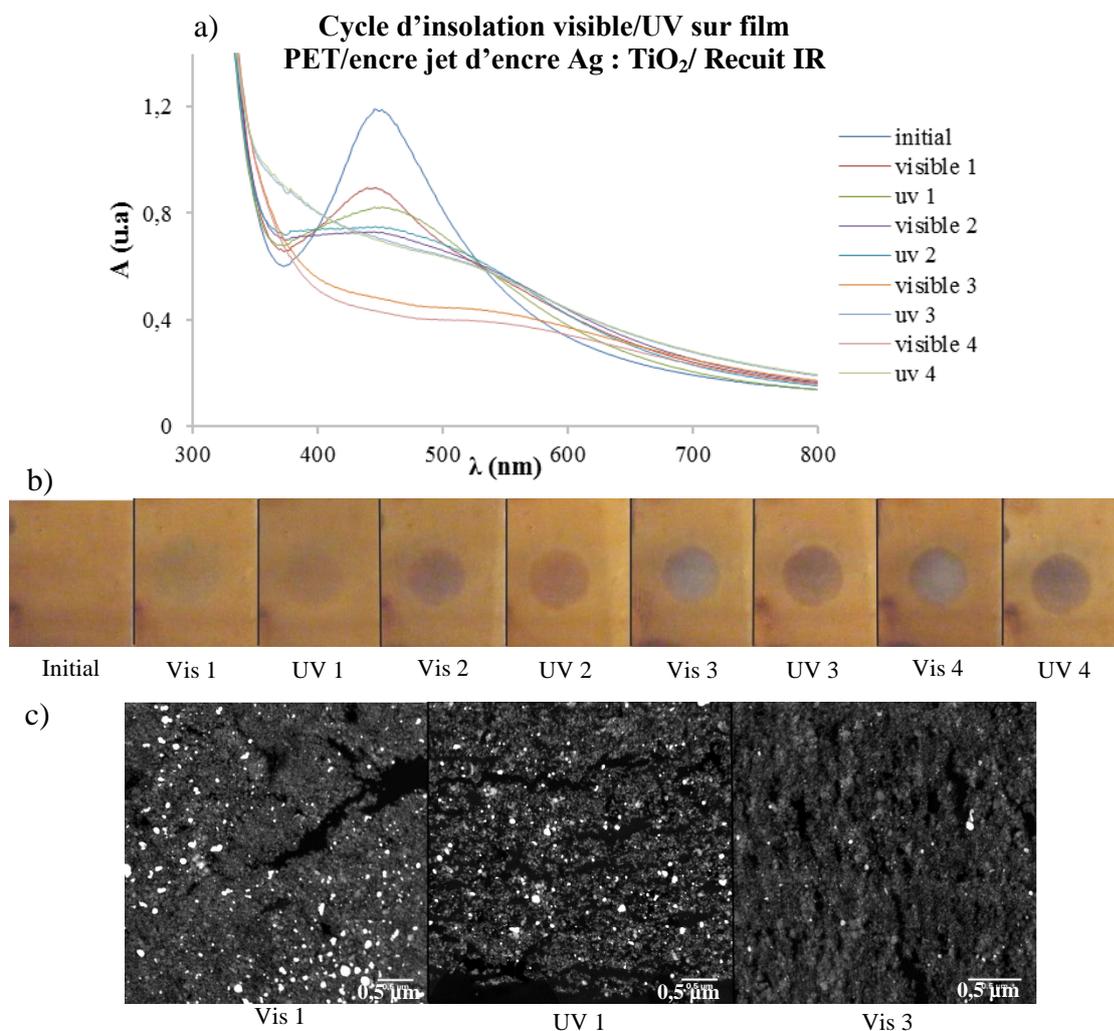


Figure 4-13 : a) Spectre UV-visible en absorbance de l'échantillon PET/encre jet d'encre Ag : TiO₂/ Recuit IR au cours des cycles d'insolation visible/UV, b) Photographies de la zone insolée après chaque insolation, c) Images STEM HAADF d'un film après une insolation visible, après 1 cycle d'insolation et après l'insolation visible correspondant au 3^{ème} cycle.

Le comportement des films est différent entre les deux premiers cycles d'insolation et les deux derniers :

- L'effet des irradiations lumineuses est très limité lors des deux premiers cycles. Macroscopiquement les changements de couleur sont très faibles voire inexistants (Figure 4-13 b) et au niveau nanométrique les observations MET (Figure 4-13 c vis1 et UV1) ne permettent pas de mettre en évidence des changements de composition du film. Les insolations visibles entraînent une oxydation restreinte des nanoparticules d'argent (Figure 4-13 a). Les insolations UV n'ont pas d'effet significatif (Figure 4-13 a).

Cette faible réaction peut être due à la présence (importante) de PEG, fermant la porosité du film. L'effet des premières insolations visibles est alors limité à cause de la difficulté de recombinaison avec le dioxygène de l'air des électrons libres issus des particules d'argent excitées. Ces derniers ont alors tendance à se recombinaison avec les particules oxydées. Par

ailleurs lors des insulations UV, les propriétés photocatalytiques du TiO₂ ne sont pas utilisées pour réduire les ions Ag⁺ ou les oxydes d'argent mais pour dégrader le PEG.^{[139],[140]}

- Les deux derniers cycles d'insolation permettent de mettre en évidence la photosensibilité des films. En effet à partir du troisième cycle, les insulations visibles entraîne l'oxydation partielle (Figure 4-13 a) d'un nombre suffisant de particules pour entraîner un changement de couleur visuel (Figure 4-13 b) et une modification de la composition au niveau nanoscopique (Figure 4-13 c). Les insulations UV permettent bien de colorer à nouveau l'échantillon d'une couleur brune (Figure 4-13 b). En revanche les spectres UV-visible ne présentent pas une bande d'absorption plasmonique (Figure 4-13 a). Il est possible que ceci soit un effet du milieu environnant. A partir du troisième cycle, le comportement photochrome est ainsi mis en évidence et apparaît répétable.

Ce changement de réaction à partir du troisième cycle peut s'expliquer de la manière suivante. Les deux premières insulations UV ont suffisamment dégradé le PEG de manière à créer une certaine porosité dans le film. D'une part, l'effet des insulations visibles est donc amélioré et d'autre part la quantité de PEG ayant diminuée, les propriétés photocatalytiques du TiO₂ sous insolation UV peuvent être utilisées pour réduire les ions ou oxydes d'argent.

Pour résumer, quelle que soit la méthode d'élaboration des films Ag : TiO₂ employée et quel que soit le support considéré, les matériaux élaborés possèdent un comportement photochrome répétable. Cependant leur performance diffère en fonction de leur composition initiale :

- La présence de particules réduites thermiquement ne permet qu'une décoloration partielle des films sous insolation visible.
- La présence d'une certaine quantité de matière organique diminue la photosensibilité des échantillons jusqu'à sa dégradation causée par les propriétés photocatalytiques du TiO₂.

Ainsi les films sont classés par ordre décroissant de qualité de la manière suivante :

- 1) films élaborés à partir du sol AcAc sur PET,
- 2) films Sol-Gel sur papier,
- 3) films réalisés par formulation d'encre sur PET.

La suite des travaux est effectuée sur les films Sol-Gel sur PET.

II. 1. 3. Stabilité dans le temps des échantillons

La stabilité des couleurs obtenues suite aux insulations à 244 nm et 488 nm sur les films Ag : TiO₂ élaborés par voie Sol Gel, déposés par spin-coating sur PET et recuits par IR a été évaluée en fonction du sol utilisé. Les résultats sont présentés en Figure 4-14.

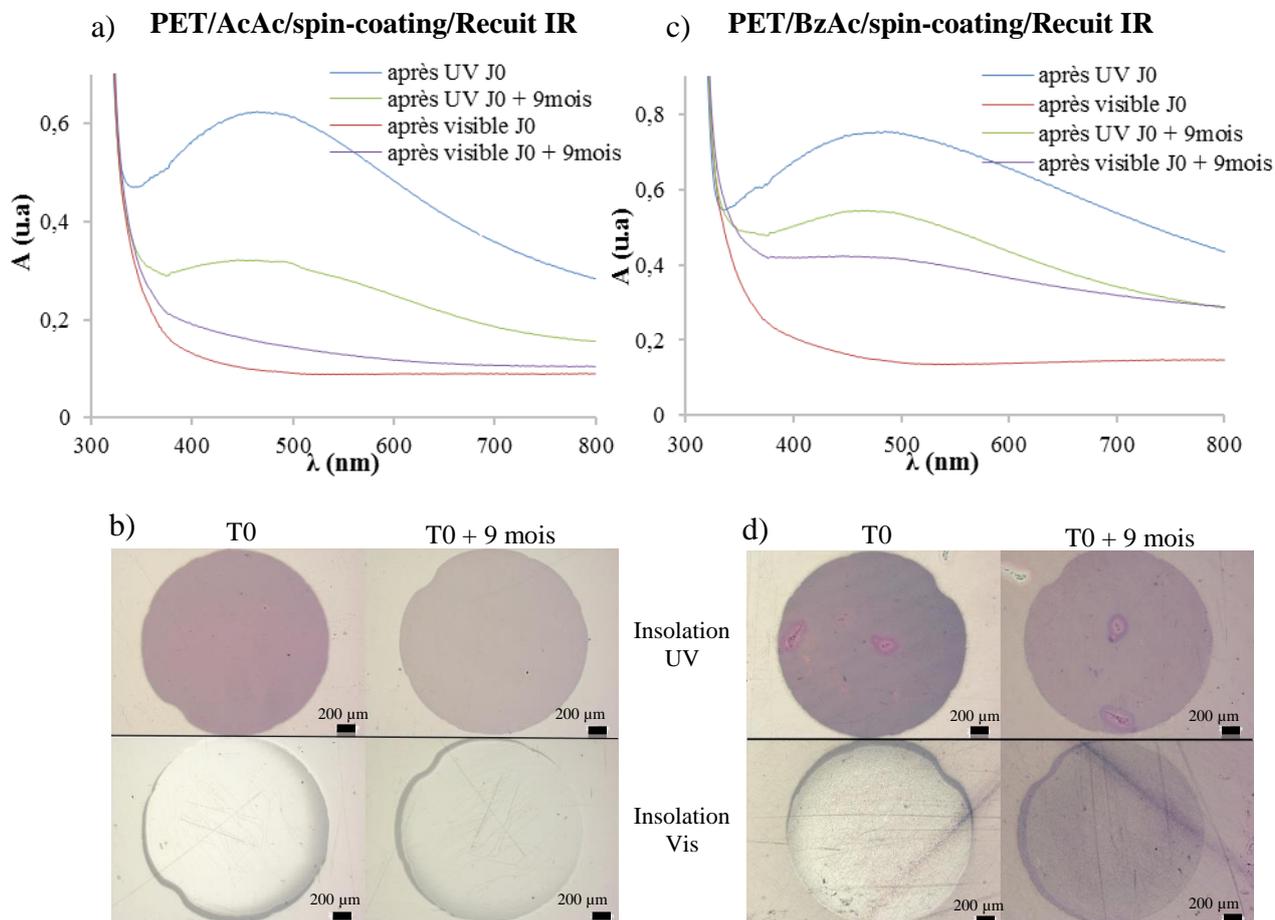


Figure 4-14 : Vieillissement après 9 mois à l'obscurité (T°C et RH ambient) des insulations à 244 nm à 0,11 W/cm² et à 488 nm à 4,6 W/cm² sur échantillon PET/AcAc/Spin-coating/Recuit IR : a) Spectres UV-visible en absorbance, b) images calibrées en transmission au microscope optique et sur échantillon PET/BzAc/Spin-coating/Recuit IR : c) Spectres UV-visible en absorbance et d) images calibrées en transmission.

Premièrement, bien que les films aient évolué, les zones insolées restent clairement distinguables après avoir été stockées 9 mois à l'obscurité dans les conditions ambiantes de température et d'humidité. Cela n'est pas toujours le cas dans la littérature. Certains auteurs n'ayant pas utilisé de TiO₂ mésoporeux rapportent une tenue des couleurs de quelques jours seulement.^{[10],[7]} Cela confirme l'importance de la porosité du matériau, limitant les interactions des nanoparticules d'argent avec le dioxygène de l'air comme expliqué dans la littérature.^[4]

Quel que soit le sol utilisé, les deux constats suivants sont réalisés :

- L'absorbance des films après insolation à 244 nm diminue avec le temps, signifiant une oxydation des particules d'argent et donc une décoloration de la zone colorée. Ce phénomène

est due au fait que les films sont au contact de l'air ambiant (présence d'O₂ oxydant) possédant une certaine humidité (séparation des charges facilitée par H₂O). Cet effet est davantage prononcé dans le cas des films issus du sol AcAc (Figure 4-14 a). Concernant les films provenant du sol BzAc, leur faible porosité limite les interactions des nanoparticules présentes dans le film avec l'environnement extérieur, leur oxydation est moins aisée.

- L'absorbance des films après insolation à 488 nm augmente au cours du temps, traduisant une réduction spontanée des particules, soit une coloration de la zone décolorée. Ce phénomène est plus important dans le cas des films provenant du sol BzAc que AcAc. Cette différence peut être causée par la présence de produits issus de la dégradation du BzAc durant le recuit IR, et notamment des carbonates CO₃²⁻ (voir Chapitre 2 § II. 4. 1. 3). Ces derniers sont susceptibles de réagir avec les ions ou les oxydes d'argent présents dans le film pour former un précipité de carbonate d'argent. Cependant, ce précipité noircit sous l'effet de la lumière à cause de sa photo-corrosion entraînant la formation de nanoparticules métalliques.^[141]

Pour résumer, malgré une certaine évolution des échantillons à l'obscurité dans des conditions de température et d'humidité ambiantes, les zones insolées UV et visibles restent nettement distinguables sur une durée minimale de 9 mois.

II. 1. 4. Exemple d'application du comportement photochrome

Un échantillon PET/BzAc/flexographie/Recuit IR témoin a été élaboré afin d'illustrer la possibilité d'inscrire des données actualisables sur un plastique recouvert d'un film mince Ag : TiO₂. L'aspect du film après écriture par insolation à 244 nm, effacement à 488 nm et réécriture est présenté en Figure 4-15.



Figure 4-15 : Exemple d'inscription par insolation à 244 nm et effacement à 488 nm sur un film BzAc/flexographie/Recuit IR.

Le mot « LaHC » se distingue nettement que ce soit à la première ou à la deuxième inscription et la lettre « a » n'a laissé aucune marque après son effacement. Cet exemple prouve ainsi que les films Ag : TiO₂ élaborés par voie Sol-Gel sur supports souples peuvent

être utilisés comme support de données actualisables. L'utilisation de laser comme moyen d'inscription permet des marquages avec une résolution de quelques dizaines de microns.

II. 2. Coloration permanente des films Ag : TiO₂

La deuxième propriété étudiée des films élaborés est leur coloration permanente sous faisceau laser focalisé émettant dans le visible. La coloration peut être obtenue par oxydation sélective des particules ou croissance thermique (voir Chapitre 1 § V. 1. 2. 2. Décoloration partielle et § V. 2. 2.). En revanche, seul le deuxième cas confère le caractère permanent aux couleurs générées. Des analyses sont donc à mener sur les zones colorées afin de déterminer leur origine.

II. 2. 1. Coloration des films Ag : TiO₂

Les insulations en faisceau visible focalisé ont été effectuées sur tous les types d'échantillon. Les résultats n'ont été concluants que sur les films issus de la voie Sol-Gel et déposés sur PET. Dans les autres cas, la rugosité du matériau rend difficile la réalisation d'inscription homogène. En effet lors de l'insolation lumineuse d'une zone rugueuse, le réglage de la focalisation du laser permettant une coloration de l'échantillon sans endommagement est fait sur un point p. Lors de l'inscription, le laser balaye la zone. Il passe alors au point p' d'altitude différente de celle du point p à cause de la rugosité. Par conséquent, la focalisation du laser au point p' est différente de celle paramétrée au point p. S'il en résulte une intensité reçue par le point p' plus importante, l'échantillon est endommagé en ce point. Ainsi l'inscription d'échantillon rugueux donne lieu à une succession de zones colorées et de zones brûlées, ces dernières étant prédominantes. De même, concernant les films Sol-Gel déposés sur PET, de meilleurs résultats sont obtenus avec les films issus du sol AcAc, exempts de craquelures en surface. Ainsi, seuls ces résultats sont montrés. Les travaux présentés ont été réalisés sur des films déposés par spin-coating et recuits par IR. Des résultats similaires ont été obtenus sur les dépôts jet d'encre et flexographie.

Après avoir déterminé les conditions d'insolation propices à la coloration des échantillons, les observations en transmission et réflexion des couleurs représentatives obtenues sont présentées en Figure 4-16.

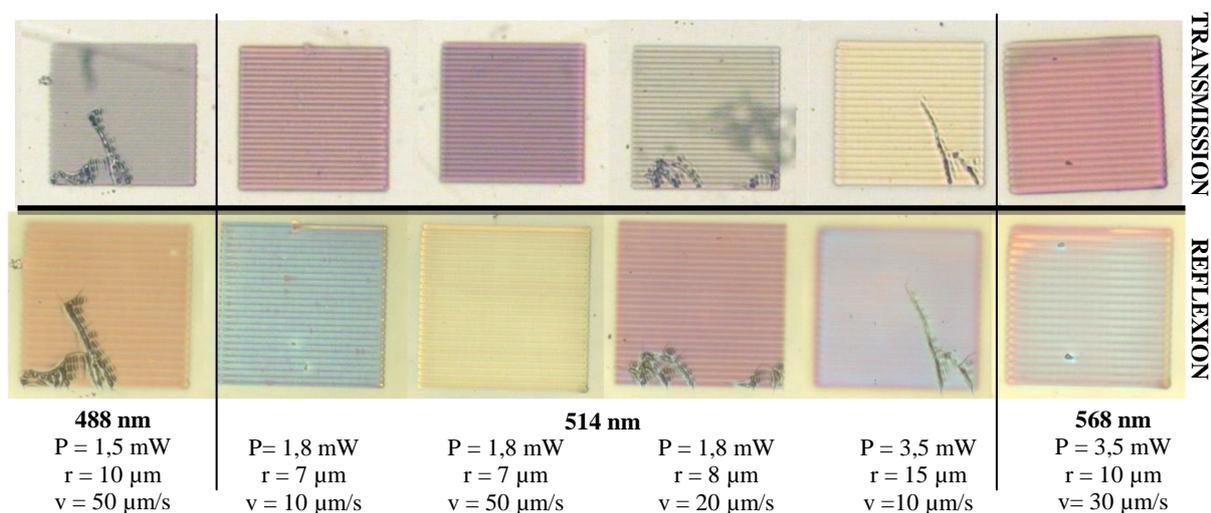


Figure 4-16 : Carrés de côté 200 μm représentant les couleurs obtenues sur un film PET/AcAc/spin-coating/recuit IR lors d'insolations sous faisceau visible focalisé et conditions d'insolation.

Les couleurs obtenues apparaissent de teintes différentes selon une observation en transmission ou en réflexion. Cette propriété est due à la présence de nanoparticules d'argent. Cependant la polarisation de la source illuminant les échantillons pour observation n'a aucun effet sur leur aspect. Cela sous-entend que les particules ne sont pas organisées en réseau 1D.^[6] Cette hypothèse sera vérifiée lors de la caractérisation à l'échelle nanométrique des films colorés (§II. 2. 4. 1).

II. 2. 2. Stabilité dans le temps des inscriptions

La Figure 4-17 montre les zones insolées à 514 nm 11 mois après leur génération.

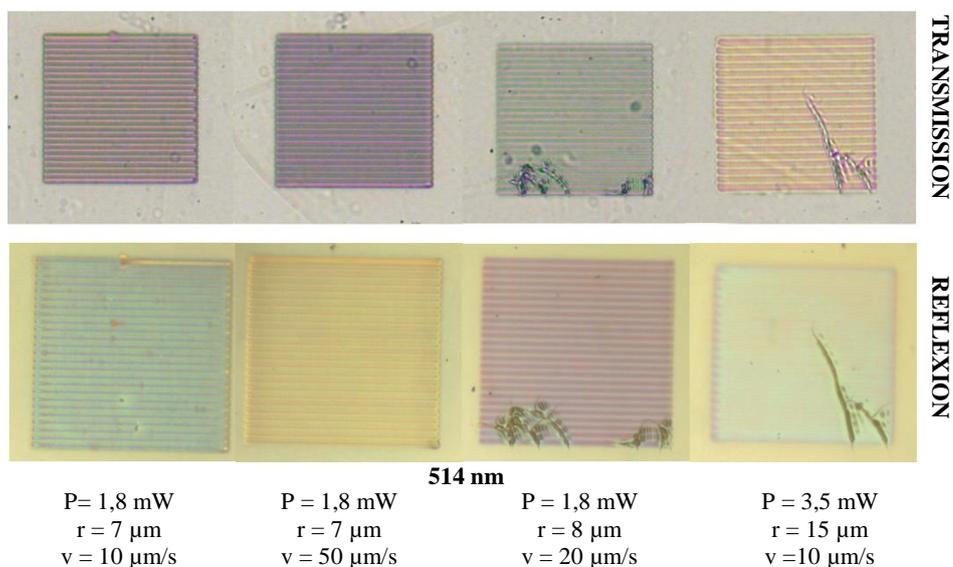


Figure 4-17 : Carrés de côté 200 μm colorés par insolation à 514 nm sur un film PET/AcAc/spin-coating/recuit IR après avoir été stockés 11 mois à l'obscurité (T°C et RH ambiants).

Une évolution des couleurs, notable pour les intensités d'insolation les plus faibles, est observée. Cependant, toutes les couleurs restent nettement distinguables. Ainsi les couleurs générées persistent sur une durée minimale de 11 mois dans les conditions ambiantes de température et d'humidité, les échantillons étant stockés à l'obscurité.

II. 2. 3. Caractère permanent des inscriptions

La permanence des couleurs générées après exposition à un rayonnement émettant à 488 nm d'intensité 4,6 W/cm² / 90 min est présentée en Figure 4-18.

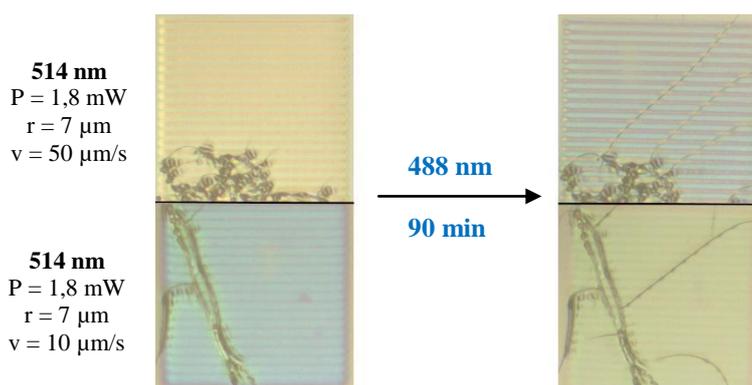


Figure 4-18 : Images en réflexion de 2 carrés de côté 200 µm insolés à 514 nm dans les conditions P = 1,8 mW, r = 7 µm et une vitesse de 50 µm/s et 10 µm/s avant et après insolation en faisceau direct à 488 nm I = 4,6 W/cm² pendant 90 min.

L'insolation à 488 nm d'intensité 4,6 W/cm² n'efface pas les carrés mais modifie leur couleur. Les études menées au § II. 1 ont montré qu'une telle insolation oxyde les particules d'argent formées par voie optique dans une matrice mésoporeuse de TiO₂ globalement amorphe. La modification de couleur observée ici suggère les faits suivants :

- Les insolutions en faisceau focalisé ont entraîné une croissance thermique de nanoparticules d'argent. Dans le cas contraire, l'insolation à 488 nm d'intensité 4,6 W/cm² aurait décoloré le film.
- L'insolation d'intensité 4,6 W/cm² a un effet limité sur les particules formées thermiquement, suggérant que l'environnement des particules a été modifié de manière à réduire significativement leur interaction avec le dioxygène de l'air.^[4]

Ces hypothèses sont vérifiées dans les paragraphes suivants en caractérisant les zones colorées.

Pour résumer, les insolutions en faisceau visible focalisé permettent de colorer les films Ag : TiO₂ élaborés par voie Sol-Gel sur support plastique de manière non effaçable mais modifiable.

II. 2. 4. Caractérisation des échantillons photo-inscrits

Afin de vérifier l'origine des couleurs photo-générées et d'évaluer l'effet des inscriptions en faisceau focalisé sur les matériaux élaborés, les zones colorées ont été caractérisées en surface et en épaisseur.

II. 2. 4. 1. Caractérisation du film Ag : TiO₂

Pour confirmer la croissance thermique des particules engendrée par l'insolation en faisceau focalisé et déterminer les modifications causées sur la matrice de TiO₂, la composition de la couche insolée a été estimée par observation MEB et spectroscopie Raman.

Croissance des nanoparticules d'argent dans le film

Des images représentatives des observations MEB d'une zone colorée par insolation à 514 nm en faisceau focalisé sont montrées en Figure 4-19.

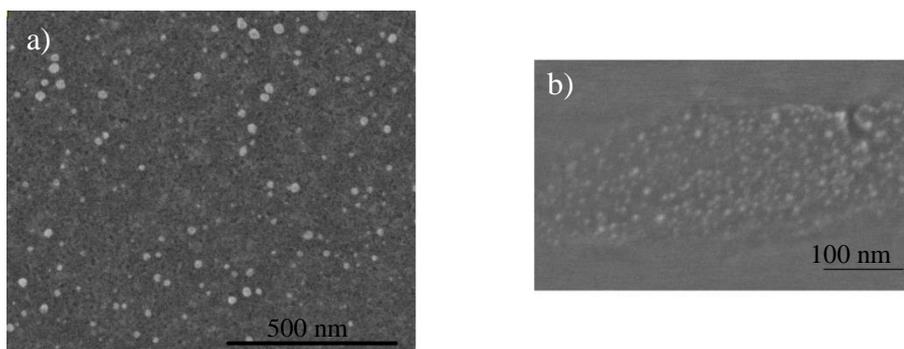


Figure 4-19 : Images MEB d'un échantillon PET/AcAc/spin-coating/recuit IR insolé à 514 nm, P = 1,8 mW, r = 7µm et v = 50µm/s : a) vue de la surface b) vue en coupe.

Les zones colorées comportent des nanoparticules d'argent en surface de taille comprise entre 5 et 30 nm et dans l'épaisseur de la couche de taille 4 à 15 nm. Ainsi, la croissance de particules lors d'insolation en faisceau focalisé est vérifiée et cette croissance thermique est prépondérante sur l'oxydation des particules. Par ailleurs, les particules semblent dispersées dans toute l'épaisseur du film sans arrangement particulier. Cela justifie l'hypothèse faite au § II. 2. 1 quant à l'absence d'un réseau 1D de particules, expliquant que l'apparence du matériau n'est pas sensible à la polarisation de l'illuminant. L'absence du réseau 1D peut être expliquée par des intensités d'insolation trop faibles et/ou par la contribution du support différente dans le cas du plastique et du verre. En effet, dans le cas des échantillons verre, il est apparu que le support joue très probablement un rôle étant donné que les particules sont enterrées à l'interface entre la matrice de TiO₂ et le verre.^[103]

Cristallisation de la matrice de TiO₂

Afin de déterminer si l'échauffement causé par l'absorption plasmonique des nanoparticules d'argent impacte la matrice de TiO₂, la cristallinité des zones insolées a été évaluée par spectroscopie Raman. La Figure 4-20 est un exemple représentatif des spectres obtenus.

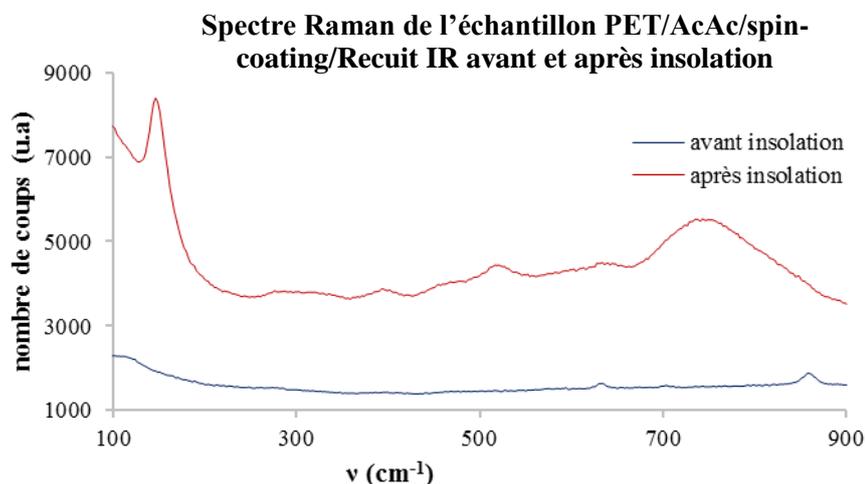


Figure 4-20 : Spectres Raman enregistrés dans des conditions identiques sur l'échantillon PET/AcAc/spin-coating/Recuit IR avant et après insolation à 514 nm, P = 1,8 mW, r = 7 μm, v = 50 μm/s.

Le spectre de l'échantillon avant insolation ne montre aucun décalage Raman correspondant à une phase cristalline du TiO₂. En revanche, celui de l'échantillon après insolation présente un décalage Raman intense à 143 cm⁻¹ et des décalages plus faibles à 391 cm⁻¹ et 513 cm⁻¹. Ceux-ci peuvent être attribués à la phase anatase du TiO₂. Comme discuté au Chapitre 2 § II. 4. 1. 2. Composition chimique, dans le système étudié, le film de TiO₂ étant de faible épaisseur face au volume sondé, l'analyse Raman ne peut permettre de détecter une cristallisation que si elle est généralisée à l'ensemble de la région analysée. Ainsi, la détection de TiO₂ anatase au niveau de la zone colorée signifie que l'insolation en faisceau focalisé a entraîné la cristallisation de la matrice sur toute la zone irradiée. Cette cristallisation est une conséquence de l'échauffement engendré par la résonance plasmonique des particules d'argent. Ces résultats permettent alors de déduire que les températures atteintes localement lors de telles insolutions sont certainement comprises entre plus de 300°C et environ 600°C, températures correspondant à la cristallisation du TiO₂ en anatase d'après la littérature.^{[142],[143],[144]} A noter que le spectre Raman après insolation présente également un pic à 730 cm⁻¹, cependant son origine n'a pu être déterminée.

II. 2. 4. 2. Modification induite sur le film Ag : TiO₂ et le support

Effet de l'insolation en faisceau focalisé sur le support

Le support vierge ne présente aucune modification s'il est insolé seul dans les conditions d'insolation utilisées. Cependant dans le cadre de l'étude, il est recouvert d'un film Ag : TiO₂ dans lequel l'insolation entraîne un échauffement des particules d'argent. L'impact de cet échauffement sur le plastique a été évalué grâce aux observations MEB présentées en Figure 4-21.

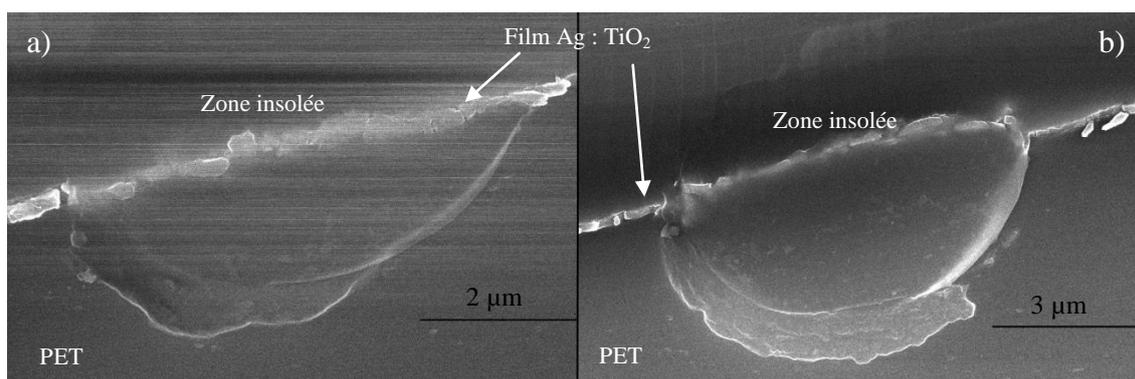


Figure 4-21 : Images MEB d'une coupe d'un échantillon PET/AcAc/spin-coating/Recuit IR insolé à 514 nm, P = 1,8 mW, r = 7 µm, avec une vitesse d'inscription de a) 10 µm/s, b) 50 µm/s.

A intensité d'insolation fixe, quelle que soit la vitesse d'inscription, l'illumination du support plastique recouvert du film Ag : TiO₂ sous faisceau visible focalisé entraîne la déformation des (quatre) premiers microns du support. Cette altération locale est la conséquence de l'échauffement local du film à des températures comprises entre 300 et 600 °C (§ précédent) généré par l'absorption plasmonique des nanoparticules d'argent. Par ailleurs, les analyses thermogravimétriques et de calorimétrie différentielle à balayage réalisées sur le support PET et présentées en Annexe 5 conduisent aux températures caractéristiques suivantes :

- Température de transition vitreuse : 80 °C
- Température de cristallisation : 165 °C
- Température de fusion : 255 °C
- Température de dégradation : 400 °C

D'après les températures atteintes dans la couche Ag : TiO₂, la température en surface du plastique PET est très certainement de l'ordre de quelques centaines de degrés. Ainsi en fonction des conditions d'insolation, le support peut être ablaté en surface (température de l'ordre de 400°C) ou bien peut fondre et éventuellement cristalliser en fonction de sa vitesse de refroidissement, une fois le faisceau lumineux passé (température inférieure à 400°C).

A noter tout de même que les altérations du support discutées ici ne concernent qu'environ 2% de l'épaisseur du plastique.

Modification de la surface du matériau

Des lignes de longueur 100 μm ont été photo-inscrites suivant les conditions déterminées au § II. 2. 1 puis scannées transversalement par profilométrie mécanique. La Figure 4-22 représente un profil de surface caractéristique.

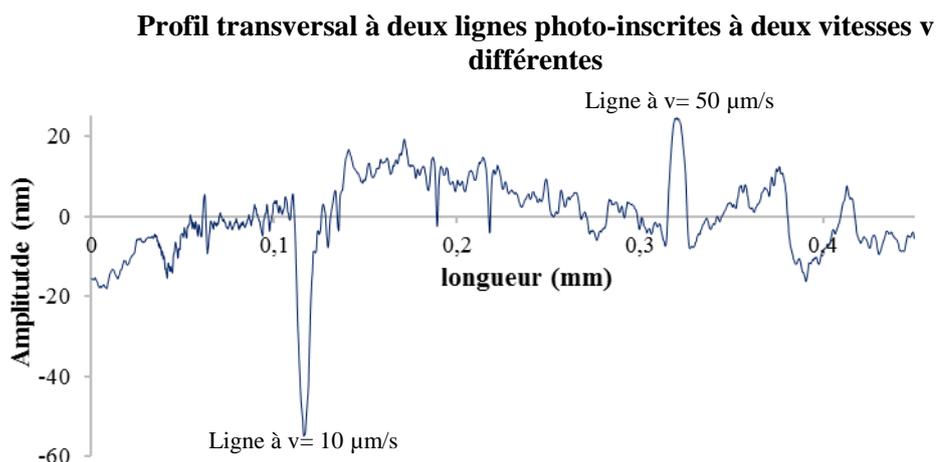


Figure 4-22 : Profil transversal à deux lignes photo-inscrites sur un échantillon PET/AcAc/Spin-coating/Recuit IR à 514 nm, $P = 1,8 \text{ mW}$, $r = 7 \mu\text{m}$ et une vitesse d'inscription de 10 et 50 $\mu\text{m/s}$.

D'après la Figure 4-22, quelle que soit la vitesse d'inscription, la photo-inscription entraîne une modulation de la topographie de surface des films Ag : TiO₂. En revanche les effets sont différents selon la vitesse d'inscription et sont accentués lorsque l'intensité d'insolation augmente :

- A faible vitesse, un relief négatif de plusieurs dizaines de nanomètre est observé.
- A vitesse plus importante, un relief positif de l'ordre de la dizaine de nanomètre apparaît.

Ces observations peuvent s'expliquer d'une part par la densification de la matrice causée par sa cristallisation et d'autre part par la modification locale de la structure du support. En effet, le phénomène thermique primant, plus la vitesse d'inscription est lente, plus le matériau est soumis pendant un temps important au faisceau lumineux et donc à un échauffement important. D'après le paragraphe précédent, en fonction de la température atteinte, différentes modifications de structure sont possibles. Il est alors possible que les inscriptions à faibles vitesses imposent des températures conduisant à une ablation d'une partie de la surface du PET, ce qui expliquerait un relief négatif. A vitesse plus importante, si le support n'est pas dégradé, il a très certainement fondu puis s'est solidifié à nouveau entraînant des variations dimensionnelles de la surface.

Pour résumer, les inscriptions en faisceaux focalisés modifient la topographie de la matrice de TiO₂ et de la surface du support. Outre les couleurs générées, elles marquent donc le matériau localement par une déformation irréversible de sa surface.

III. Conclusion

Au cours des Chapitres 2 et 3, des films Ag : TiO₂ ont été réalisés sur supports plastique et papier selon deux voies différentes. Ce chapitre 4 avait pour but de vérifier leur comportement optique sous expositions lumineuses afin de valider leur photosensibilité. Deux propriétés étaient visées : (i) l'écriture de données actualisables et (ii) la coloration permanente. Les travaux effectués ont mis en évidence les résultats qui suivent.

Premièrement, tous les films Ag : TiO₂ étudiés possèdent un comportement photochrome activé par exposition sous des rayonnements lumineux UV et visible d'une certaine intensité. La répétabilité de ce comportement demande une étape d'initiation plus ou moins longue en fonction de la méthode d'élaboration des films. Les inscriptions réalisées de cette manière persistent sur une durée minimale de 9 mois. Ces résultats permettent de valider la technologie de marquage laser de motifs réinscriptibles sur supports souples. A noter cependant, que tous les films Ag : TiO₂ réalisés n'ont pas les mêmes performances. La voie Sol-Gel est aujourd'hui la plus performante. Cependant la voie par formulation d'encre, nouvelle dans ce domaine, pourrait permettre l'obtention de films photosensibles de qualité similaire suite à l'optimisation de leur élaboration.

Deuxièmement, la coloration permanente des films mis au point est réalisable sur les films Ag : TiO₂ élaborés par voie Sol-Gel à partir du sol AcAc et déposés sur PET. Cependant, les couleurs obtenues sont indépendantes de la polarisation de la source lumineuse utilisée pour les observer. Enfin pour obtenir une telle coloration sur les autres types de films, leur rugosité est à améliorer. Ainsi, ces résultats montrent que le marquage coloré et permanent par laser sur supports souples est possible mais n'aboutit pas à l'heure actuelle à des propriétés des couleurs aussi originales que celles obtenues sur les supports verre.

CONCLUSION GENERALE & PERSPECTIVES

L'objectif des travaux présentés était d'adapter la technologie de marquage laser de motifs réinscriptibles ou permanents développée au laboratoire Hubert Curien aux supports souples plastique et papier. Pour ce faire, deux méthodes d'élaboration des films minces photosensibles Ag : TiO₂ ont été étudiées. L'analyse du comportement optique des matériaux obtenus sous expositions lumineuses UV et visible a ensuite permis d'évaluer leurs performances.

La première voie de synthèse de films minces Ag : TiO₂ étudiée est la voie Sol-Gel. Deux méthodes d'élaboration adaptées l'une au support plastique et l'autre au papier ont été mises au point. Afin d'obtenir un film mésoporeux de TiO₂ sans étape de calcination, trois alternatives ont été proposées. Les deux premières proposent d'achever la polymérisation des précurseurs de titane par exposition aux UV puis d'extraire l'agent structurant par solvataion. La troisième considère un recuit infrarouge permettant de réaliser les deux étapes à la fois en un temps minimisé. Par ailleurs, il est apparu que l'agent inhibiteur introduit dans le sol a une influence sur l'état de surface des films finaux. Ainsi l'utilisation de l'acétyl-acétone est préférée à celle du benzoyl-acétone. Lors de l'élaboration des films sur papier, celui-ci ne pouvant être immergé dans un liquide, le sel d'argent est introduit dans le sol avant dépôt et seul le recuit IR peut être appliqué. Afin de proposer un procédé compatible avec une production à grande échelle, des techniques d'impression flexographique et jet d'encre du sol ont été optimisées afin d'obtenir des films de qualité similaire à celle obtenue par des dépôts en spin-coating. Finalement, sur plastique, des films Ag : TiO₂ constitués d'une matrice mésoporeuse de TiO₂ aux propriétés proches de celle élaborée sur verre et contenant de l'argent principalement sous forme d'ions sont réalisés. Sur support papier, les films sont davantage rugueux de par le substrat considéré. Par ailleurs, ils sont colorés, l'argent se trouvant principalement sous forme de nanoparticules formées par voie thermique et présentes dans toute l'épaisseur du film.

La deuxième piste envisagée est nouvelle dans le domaine de la réalisation des films minces Ag : TiO₂. Il s'agit de formuler une encre aqueuse de nanoparticules de TiO₂ et d'ions argent et de l'imprimer par jet d'encre. A partir d'une suspension aqueuse commerciale de nanoparticules de TiO₂, une encre aqueuse compatible avec le procédé jet d'encre a été formulée. La dispersion des particules est maintenue à un diamètre hydrodynamique de 65 nm malgré l'introduction du sel de nitrate d'argent. Le polyéthylène glycol a été ajouté en tant que co-solvant afin d'améliorer l'uniformité des films imprimés. Cependant, l'impression de

l'encre obtenue est très dépendante des conditions environnementales et un recuit infrarouge peut s'avérer nécessaire. Les films finalement imprimés sur plastique ont une rugosité plus importante que les dépôts Sol-Gel. Leur composition est également différente. Ils sont constitués d'un empilement de nanoparticules de TiO_2 comprenant des nanoparticules d'argent formées par voie thermique réparties aléatoirement. Le tout est englobé dans une matrice de polyéthylène glycol.

Concernant les propriétés optiques des films élaborés, tous ont montré un comportement photochrome répétable activé sous insolation UV et visible. Les formes colorée et décolorée sont persistantes sur une durée minimale de 9 mois. Par ces propriétés, les matériaux réalisés peuvent être employés comme supports de motifs réinscriptibles. Cependant, une étape d'initiation plus ou moins longue en fonction de la méthode d'élaboration des films est nécessaire pour atteindre le comportement escompté. Quant au contraste entre les formes colorée et décolorée, il dépend de l'état initial de l'argent. En effet, la décoloration des films contenant des particules formées par voie thermique n'est que partielle. Ainsi, les films ayant une réponse optique optimale sont ceux issus de la voie Sol-Gel et déposés sur PET, suivis de ceux déposés sur papier. Les films élaborés par formulation d'encre sont moins performants, en particulier à cause de la matrice de PEG à dégrader pour activer leur propriété photochromique.

Par ailleurs, la coloration de motifs de façon permanente sur des films Sol-Gel déposés sur PET par exposition sous faisceau laser visible d'une certaine intensité a été vérifiée. Celle-ci est la cause d'une croissance thermique de nanoparticules d'argent réparties aléatoirement dans toute l'épaisseur du film. Cela permet d'obtenir un changement d'apparence colorée en fonction d'une observation en transmission ou en réflexion mais aucune sensibilité à la polarisation de la lumière incidente. Ce type de coloration n'est à ce jour pas réalisable sur les échantillons papier et les films issus de la formulation d'encre principalement à cause de leur rugosité.

Pour conclure, les travaux présentés ont rempli leur objectif. La technologie de marquage laser de motifs actualisables est maintenant applicable sur support plastique et papier. Celles permettant l'inscription de motifs colorés permanents est accessible sur plastique.

Suite à ces résultats, deux types de poursuite d'étude sont à considérer. D'une part, l'optimisation de certaines voies développées durant ces travaux et d'autre part, le transfert industriel de la technologie développée sur plastique.

L'étude d'optimisation concerne deux aspects de l'élaboration des films Ag : TiO₂ ainsi que le marquage permanent des matériaux. Concernant la réalisation des films, la voie d'élaboration par formulation d'encre est à approfondir afin d'optimiser les premiers résultats obtenus. En particulier, la formulation de l'encre est à améliorer pour répondre à trois exigences : (i) exclure un séchage de l'encre par des traitements comme le recuit infrarouge, évitant ainsi la réduction thermique de l'argent, (ii) limiter la présence de composés organiques dans la composition finale des films et (iii) obtenir des dépôts davantage homogènes. Cette voie d'élaboration doit également être expérimentée sur support papier. D'ailleurs, une étude complémentaire peut être envisagée sur ce support afin de réaliser des films plus épais par voie Sol-Gel et/ou par formulation d'encre pour minimiser leur rugosité et par conséquent améliorer leur propriété optique. Une telle étude permettrait également l'application de la technologie développée à tous les types de plastique et papier. Concernant le marquage permanent des films, les phénomènes microscopiques et nanoscopiques se déroulant lors de la photo-inscription sous rayonnement laser visible d'une certaine intensité sont à investiguer davantage. Notamment, le rôle du support est à déterminer dans le but d'identifier les paramètres clés de la formation d'un réseau 1D de nanoparticules d'argent, réseau permettant d'obtenir une sensibilité des inscriptions à la polarisation de la lumière. Cela permettrait d'imaginer une solution pour colorer des supports plastiques et papiers de façon unique et originale.

La mise au point des films réinscriptibles sur plastique et certaines de leurs propriétés optiques constatées au cours de ces travaux ont suscité l'intérêt des industries du domaine de la sécurité des documents. Ainsi un projet collaboratif entre le laboratoire Hubert Curien et un partenaire industriel, visant à intégrer la technologie développée aux solutions que ce dernier propose, vient de voir le jour.

ANNEXE 1 : DETERMINATION DES CONDITIONS DE RECUIT INFRAROUGE

Lors de l'élaboration des films Ag : TiO₂ par voie Sol-Gel, une solution de précurseurs de titane contenant un agent structurant, le Pluronic P123, est déposée sur le support. Un traitement post-dépôt est ensuite nécessaire afin d'achever la polymérisation des précurseurs de titane et d'éliminer le Pluronic P123 pour libérer la porosité. Pour réaliser ces tâches, l'étude présentée consiste à mettre au point un recuit infrarouge réalisé au moyen d'un four RTA « Rapid Thermal Annealing », fourni par la société Annealsys. Les travaux sont menés sur des films issus du sol BzAc déposé sur plastique PET par spin-coating. Ils se décomposent en deux temps. Premièrement, les conditions de recuit permettant la dégradation du Pluronic P123 sans endommager le support sont étudiées. Une fois déterminées, il est vérifié qu'elles permettent également d'éliminer l'agent inhibiteur BzAc afin d'achever la polymérisation des précurseurs de titane.

I. Méthode

I. 1. Elimination du Pluronic P123 sans dégradation du PET

I. 1. 1. Présentation des plans d'expériences et du modèle de Box Benhken

La détermination des conditions de recuit permettant d'éliminer le Pluronic P123 sans dégradation du support est réalisée par la méthodologie des plans d'expérience. Lors de l'étude des performances d'un procédé, l'action de celui-ci sur l'objet étudié peut être vue comme une réponse expérimentale Y dépendant des paramètres variables P_i du procédé. La réponse est alors définie par l'équation (Eq A-1) :

$$Y = F(P_1, P_2, \dots, P_i) + \varepsilon \quad (\text{Eq A-1})$$

avec F une fonction inconnue et ε l'erreur expérimentale.

Les plans d'expérience proposent d'estimer la fonction inconnue afin de prévoir la réponse du procédé en fonction des paramètres variables. Selon l'objectif de l'étude, des fonctions plus ou moins complexes sont à considérer. Dans le cas de la recherche d'un optimum, un modèle du second degré décrit par l'équation (Eq A-2) est à considérer.

$$Y = A_0 + \sum A_i P_i + \sum A_{ij} P_i P_j + \sum A_{ii} P_i^2 \quad (\text{Eq A-2})$$

avec Y la réponse, A_i les coefficients du modèle à déterminer et P_i les paramètres variables.

Pour déterminer les coefficients et donc prévoir la réponse en fonction des valeurs des paramètres du procédé, plusieurs modèles existent conduisant à des précisions et des nombres d'expériences à mener différents. Pour les problèmes d'optimisation, le plan de Box Benhken^[145] est souvent utilisé.^{[146],[147],[148],[149],[150]} Il limite le nombre d'expériences à réaliser pour déterminer le modèle, est presque isovariant lorsque le procédé considère trois paramètres variables, et est quasi-orthogonal avec quatre points au centre du domaine. Le caractère isovariant signifie que la variation de la précision du modèle ne dépend que de la distance au centre du domaine. La propriété de quasi-orthogonalité réfère au fait que les coefficients du modèle sont totalement décorrélés entre eux ou au plus corrélés avec le terme constant. Le domaine d'étude est défini par les intervalles de valeurs que peuvent prendre les paramètres. Lorsque trois paramètres variables sont considérés, le plan de Box Benhken est représenté graphiquement par un cube, illustrant le domaine d'étude. Les expériences à mener correspondent à des points sur les faces du cube et au centre, comme schématisé en Figure A-1. A partir des résultats de ces expériences, la réponse pour n'importe quelle valeur comprise dans le domaine d'étude peut être prédite.

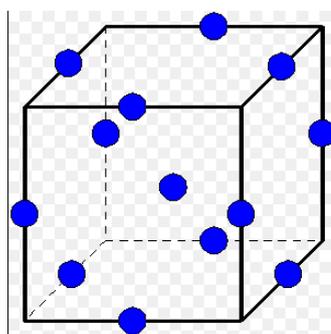


Figure A-1 : Représentation graphique du plan de Box Benhken pour trois paramètres.

1. 1. 2. Réalisation du plan de Box Benhken

Le plan de Box Benhken est appliqué pour déterminer les conditions de recuit permettant d'éliminer le Pluronic P123 sans dégrader le support. Le départ du surfactant est suivi par spectroscopie infrarouge et la dégradation du plastique par observation visuelle (les méthodes de spectroscopie ne permettant pas de la mettre en avant).

I. 1. 2. 1. Réponses à suivre

Afin d'évaluer l'élimination du Pluronic P123 et l'état du support, trois réponses « mesurables » ont été définies. Elles sont présentées dans le Tableau A-1.

Réponse	Symbole	Signification	Valeur	Importance
Présence de la bande ν_{CH_3} à 2870 cm^{-1}	Y_1	Indication principale sur la présence de Pluronic P123	2 si échantillon brûlé 1 si bande présente 0 sinon	2
Hauteur de la bande ν_{CH_3} à 2960 cm^{-1}	Y_2	Confirmation de Y_1	Hauteur avant recuit si échantillon brûlé Hauteur de la bande	1
Apparence macroscopique du support	Y_3	Dégradation du support plastique	2 si échantillon brûlé 1 si PET endommagé 0 sinon	2

Tableau A-1 : Définition des réponses suivies, des valeurs qu'elles peuvent prendre et de leur importance.

L'objectif de l'étude est double puisqu'il s'agit (i) d'éliminer le Pluronic P123 (ii) sans dégrader le support. Cependant ces deux objectifs peuvent nécessiter des variations des paramètres dans des sens contraires. Afin de trouver le meilleur compromis, une seule réponse représentant les deux objectifs est construite et optimisée. Pour ce faire, à partir des réponses Y_1 à Y_3 , trois fonctions de désirabilité individuelle d_i variant de 0 à 1 sont définies. Ces dernières jouent le rôle d'indice de satisfaction. Si l'objectif associé à la réponse considérée est pleinement atteint d_i vaut 1. En revanche si la valeur de la réponse n'est pas acceptable, d_i vaut 0. Les trois fonctions de désirabilité sont définies graphiquement selon la Figure A-2.

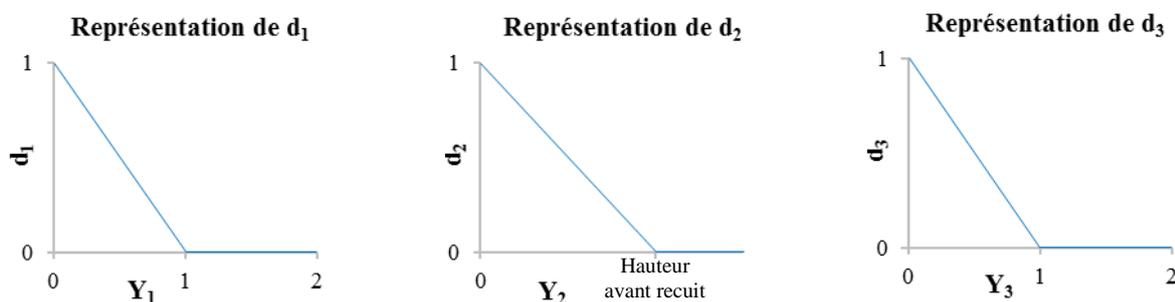


Figure A-2 : Représentation des fonctions de désirabilité individuelle.

A partir des fonctions de désirabilité individuelle est construite la fonction de désirabilité globale D de Derringer et Suich^{[151],[152],[153]}. Son expression est donnée en (Eq A-3). De par sa définition, D varie également entre 0 et 1 et si D vaut 1 alors tous les objectifs sont pleinement atteints. Le but de l'étude revient donc à trouver les valeurs des paramètres du recuit permettant de maximiser la désirabilité globale D .

$$D = \left[\prod_i d_i^{w_i} \right]^{\frac{1}{\sum w_i}} \quad (\text{Eq A-3})$$

avec d_i la désirabilité de Y_i et w_i l'importance (cf Tableau A-1) de la réponse Y_i .

I. 1. 2. 2. Paramètres à étudier

Parmi tous les paramètres variables du four RTA, les plus significatifs sont à mettre en avant afin d'étudier leur effet sur les réponses présentées. Une pré-étude a permis d'obtenir les résultats reportés dans le Tableau A-2.

Paramètres du four RTA	Symbole	Fixé ou Etudié	Intervalle d'étude
Atmosphère	/	Fixé	50% O ₂ 50% Ar
Puissance (%)	P	Etudié	20 - 40
Temps (min)	t	Etudié	5 - 60
Nombre de pulse	n	Etudié	1 - 9

Tableau A-2 : Détermination des paramètres étudiés et leur intervalle d'étude.

Ainsi trois paramètres sont étudiés : la puissance d'insolation des lampes P dont les valeurs sont données en pourcentage de la puissance maximale délivrable (30 kW), le temps du recuit t et le nombre de pulse n. Un pulse est défini selon la Figure A-3. Une attente de 30 secondes est imposée entre chaque pulse afin de minimiser l'échauffement du support plastique.

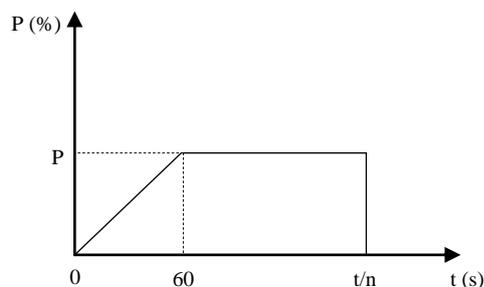


Figure A-3 : Schéma d'un pulse. P : puissance d'insolation, t : temps de recuit et n : nombre de pulse.

I. 1. 2. 3. Application du plan de Box Benhken

Le plan d'expérience est réalisé avec l'aide du logiciel statistique Minitab 16. Les réponses à suivre ainsi que les paramètres à étudier et leur domaine d'étude sont renseignés dans le logiciel. En consigne, 4 points au centre du domaine, une répétition des expériences afin de prendre en compte les imprécisions expérimentales et un ordre aléatoire de réalisation des expériences sont imposés. Cela conduit à la réalisation de 32 expériences.

I. 2. Vérification de l'élimination du BzAc

Une fois les conditions de recuit infrarouge optimales déterminées par la méthodologie des plans d'expérience, il est vérifié que le traitement mis en place dégrade le BzAc présent dans le film afin d'achever la polymérisation des précurseurs de titane.

II. Résultats

II. 1. Elimination du Pluronic P123 dans dégradation du PET

II. 1. 1. Résultat des expériences

Lors de la réalisation des 32 expériences, les réponses Y_i sont mesurées. L'ensemble des résultats est recensé dans le Tableau A-3.

Test	Paramètres variables			Réponses		
	P (%)	t (min)	n	Y ₁	Y ₂	Y ₃
1	20	60	5	1	0.916	0
2	40	5	5	1	1.241	0
3	20	5	5	1	1.322	0
4	30	32.5	5	0	0.887	1
5	30	60	9	0	0.934	1
6	20	32.5	9	1	1.295	0
7	40	32.5	1	2	1.647	2
8	40	32.5	9	2	1.647	2
9	20	32.5	1	1	1.296	0
10	30	60	1	2	1.647	2
11	30	32.5	5	0	0.964	1
12	30	5	9	1	1.224	0
13	30	32.5	5	0	1.027	1
14	30	32.5	5	0	0.979	1
15	40	60	5	2	1.647	2
16	30	5	1	1	1.194	0
17	40	32.5	1	2	1.647	2
18	30	32.5	5	0	0.713	1
19	30	32.5	5	0	0.975	1
20	40	32.5	9	2	1.647	2
21	30	5	1	1	1.348	0
22	40	5	5	1	1.346	0
23	20	32.5	9	1	1.052	0
24	30	60	1	2	1.647	2
25	20	32.5	1	1	1.081	0
26	20	60	5	1	1.049	0
27	30	32.5	5	0	0.927	1
28	40	60	5	2	1.647	2
29	30	32.5	5	0	0.801	1
30	30	5	9	1	1.21	0
31	30	60	9	0	0.745	1
32	20	5	5	1	1.471	0

Tableau A-3 : Réponses mesurées lors de chaque expérience.

L'analyse des résultats se déroule en trois temps. Premièrement, la fonction mathématique représentant au mieux chaque réponse est définie à partir des données du Tableau A-3. La validité des expressions mathématiques trouvées est ensuite analysée grâce au coefficient de détermination R^2 et à une analyse des valeurs résiduelles. Les deux premières étapes réalisées et après avoir défini les fonctions de désirabilité dans le logiciel, le calcul de la valeur de chaque paramètre permettant de maximiser la désirabilité composite D est lancé. Les valeurs de paramètres trouvés permettent alors de recuire les échantillons dans des conditions éliminant le Pluronic P123 de façon optimale sans dégradation du support.

II. 1. 2. Analyse des résultats

II. 1. 2. 1. Expressions mathématiques des réponses et validité

A partir des résultats du Tableau A-3, le logiciel calcule l'expression mathématique des réponses suivies et une étude statistique des régressions trouvées est effectuée. En particulier, la « valeur p » est calculée pour chaque variable. Il s'agit de la probabilité que la réponse soit différente si la variable étudiée n'était pas prise en compte. Il est d'usage de considérer que si $p > 0,05$ la variable n'a pas d'effet significatif sur la réponse. De cette manière, les expressions présentées en (Eq A-4), (Eq A-5) et (Eq A-6) sont établies :

$$Y_1 = 8,56 - 5,17 \times 10^{-1}P - \cancel{3,22 \times 10^{-2}t} - 3,05 \times 10^{-1}n + 8,75 \times 10^{-3}P^2 + 4,96 \times 10^{-4}t^2 + 3,91 \times 10^{-2}n^2 + 9,09 \times 10^{-4}Pt - \cancel{5,54 \times 10^{-18}Pn} - 4,54 \times 10^{-3}tn$$

(Eq A-4)

$$Y_2 = 4,07 - 1,82 \times 10^{-1}P - \cancel{2,34 \times 10^{-2}t} - 1,05 \times 10^{-1}n + 2,95 \times 10^{-3}P^2 + 1,65 \times 10^{-4}t^2 + 1,31 \times 10^{-2}n^2 + 6,97 \times 10^{-4}Pt - \cancel{9,37 \times 10^{-5}Pn} - 1,71 \times 10^{-3}tn$$

(Eq A-5)

$$Y_3 = -1,88 + 9,09 \times 10^{-2}P + 1,18 \times 10^{-2}t - \cancel{3,55 \times 10^{-2}n} - \cancel{1,255 \times 10^{-3}P^2} - 4,96 \times 10^{-4}t^2 + \cancel{7,81 \times 10^{-3}n^2} + 1,82 \times 10^{-3}Pt - \cancel{2,76 \times 10^{-18}Pn} - 2,27 \times 10^{-3}tn$$

(Eq A-6)

Les termes barrés dans les équations sont non significatifs d'après la « valeur p ».

Avant d'utiliser ces expressions pour trouver les valeurs optimales permettant la dégradation du Pluronic P123 sans endommager le support, il faut s'assurer que ces régressions permettent de prédire les variations réelles des réponses engendrées par les variations des paramètres. Pour cela, le coefficient de détermination R^2 ajusté et les valeurs

résiduelles ont été étudiés pour chaque réponse. Le coefficient R^2 ajusté représente le pourcentage de variation de la réponse expliqué par le modèle trouvé en tenant compte du nombre et de la pertinence des paramètres considérés. Quant aux valeurs résiduelles, elles représentent les écarts entre la réponse réellement mesurée et celle prédite par le modèle, appelée valeur ajustée. Plusieurs outils permettent leur appréciation :

- *L'histogramme des valeurs résiduelles* permet d'évaluer la distribution de celles-ci sur les expériences effectuées. Le modèle déterminé est valide si l'allure de l'histogramme se rapproche d'une courbe de Gauss centré sur la valeur 0. En effet, cela traduit un faible écart entre les réponses mesurées et ajustées.

- *Le diagramme de Henry* représente classiquement la fonction « inverse de la loi normale » appliqué sur l'effectif cumulé en fonction des valeurs résiduelles. Le calcul de l'effectif cumulé se fait à partir de l'histogramme des valeurs résiduelles. Le diagramme de Henry est une autre manière de comparer l'allure de l'histogramme à la loi gaussienne. Plus les points sont proches d'une droite, plus leur distribution est proche de cette loi.

- *Les valeurs résiduelles en fonction des valeurs ajustées*. Pour valider le modèle, les valeurs doivent être réparties autour de la valeur résiduelle 0.

- *Les valeurs résiduelles en fonction de l'ordre de réalisation des expériences*. Pour valider le modèle, les valeurs doivent être réparties autour de valeur résiduelle 0. Cela signifie que l'ordre des observations n'a pas d'influence sur la réponse.

Les analyses des valeurs résiduelles pour chaque réponse sont présentées en Figure A-4.

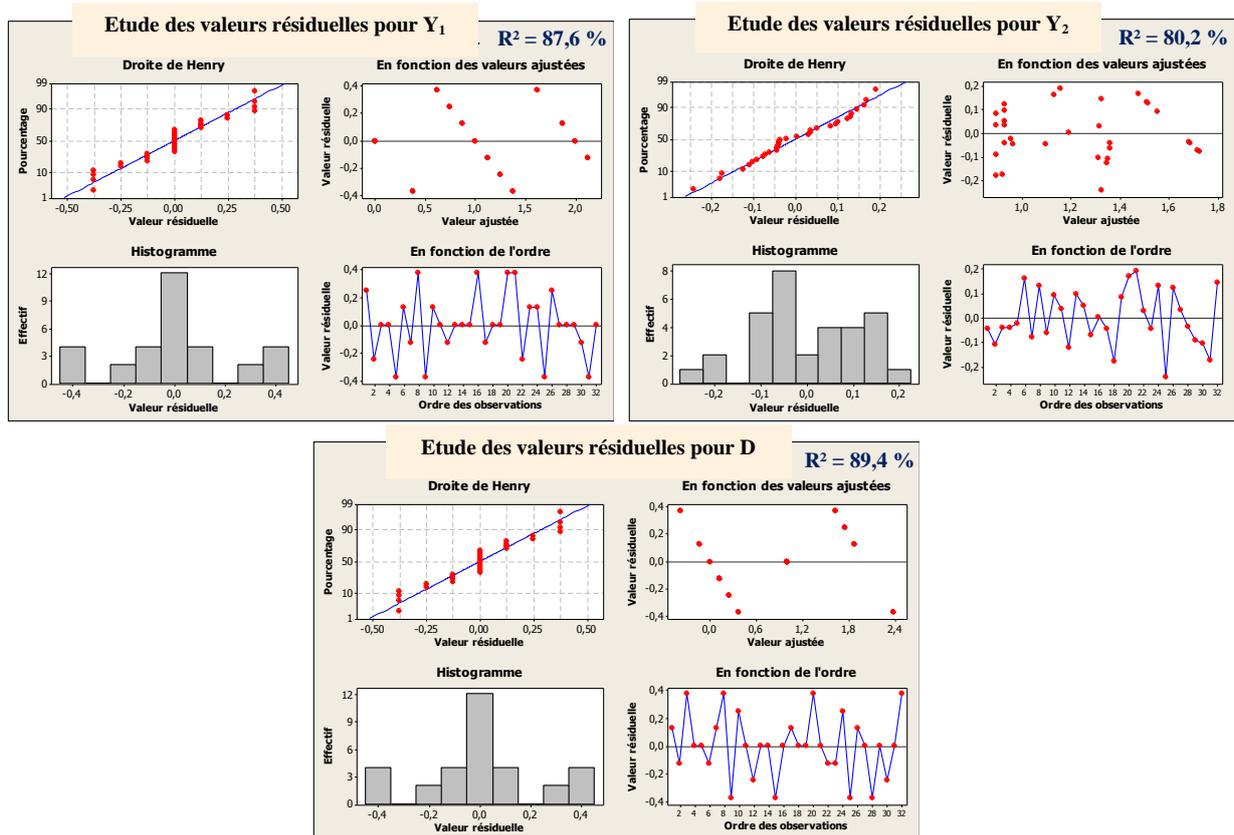


Figure A-4 : Analyse des valeurs résiduelles pour chaque réponse modélisée.

Pour chaque réponse, chaque étude des valeurs résiduelles montre que les régressions établies sont réalistes. En effet, pour chaque cas, le diagramme de Henry suit approximativement une droite, l'histogramme a une allure proche d'une gaussienne et les valeurs résiduelles sont réparties autour de 0 lorsqu'elles sont représentées en fonction des valeurs ajustées et en fonction de l'ordre des expériences. Enfin les coefficients de détermination sont supérieurs à 80%. A noter que pour les réponses Y_1 et Y_3 , la répartition des points autour de la droite de Henry est due aux grandeurs représentées en ordonnée. Ici, il ne s'agit pas des valeurs classiques définies plus haut dont leur tracé pour ces réponses s'approche d'une droite. Sur la Figure A-4, l'axe des ordonnées des diagrammes de Henry représente le nombre cumulé d'expérience appartenant à la même population de l'histogramme en pourcentage. Par exemple pour la réponse Y_1 , l'histogramme montre 4 expériences ayant la valeur résiduelle -0,4 et 2 expériences ayant la valeur résiduelle -0,2. L'ordonnée correspondant à la première expérience ayant la valeur résiduelle -0,2 est alors définie par l'équation (Eq A-7) :

$$y = \frac{4+1}{32} \times 100 \quad (\text{Eq A-7})$$

Nombre total d'expérience \rightarrow

Les expressions mathématiques définies pour représenter les réponses suivies peuvent donc être utilisées pour trouver un trio de valeurs de paramètre permettant d'éliminer de façon optimale le Pluronic P123 sans dégrader le support.

II. 1. 2. 2. Détermination des conditions de recuit optimales

Pour rappel, afin de déterminer les conditions optimales de recuit, la fonction de désirabilité composite a été introduite. De par sa définition, sa maximisation correspond à l'optimisation de l'élimination du Pluronic P123 sans endommager le plastique PET. Après calcul, il apparaît que la désirabilité composite peut prendre au mieux la valeur de 0,8. Ceci correspond aux valeurs des paramètres suivantes : **P= 26% / t= 28,8 min / n= 6 pulses.**

Ces conditions de recuit sont donc appliquées sur les échantillons et comme le montre la Figure 2-15 du Chapitre 2, elles permettent bien d'extraire le surfactant des films. Par ailleurs, aucune dégradation du support n'est constatée.

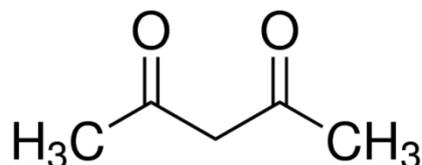
II. 2. Vérification de l'élimination du BzAc

La Figure 2-13 du Chapitre 2 montre que le recuit infrarouge précédemment défini permet également d'éliminer le BzAc présent dans les films et donc d'achever la polymérisation des précurseurs de titane.

ANNEXE 2 : FICHE TECHNIQUE DE L'ACÉTYL-ACÉTONE (AcAc)

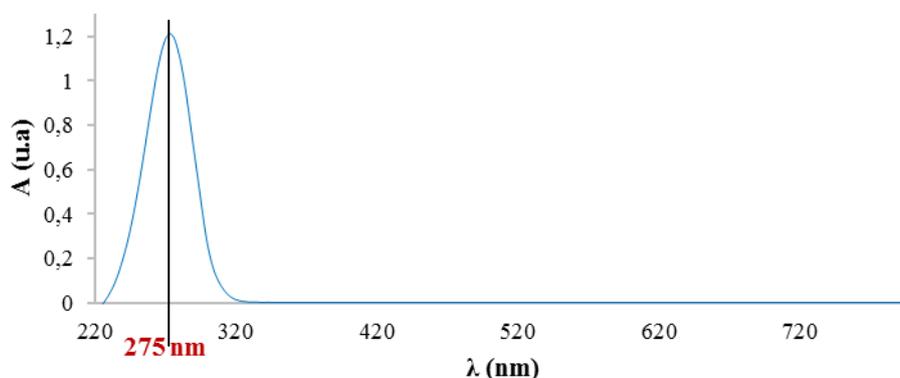
Nom : Acétyl-acétone ou 2,4 pentanedione

Formule semi-développée :

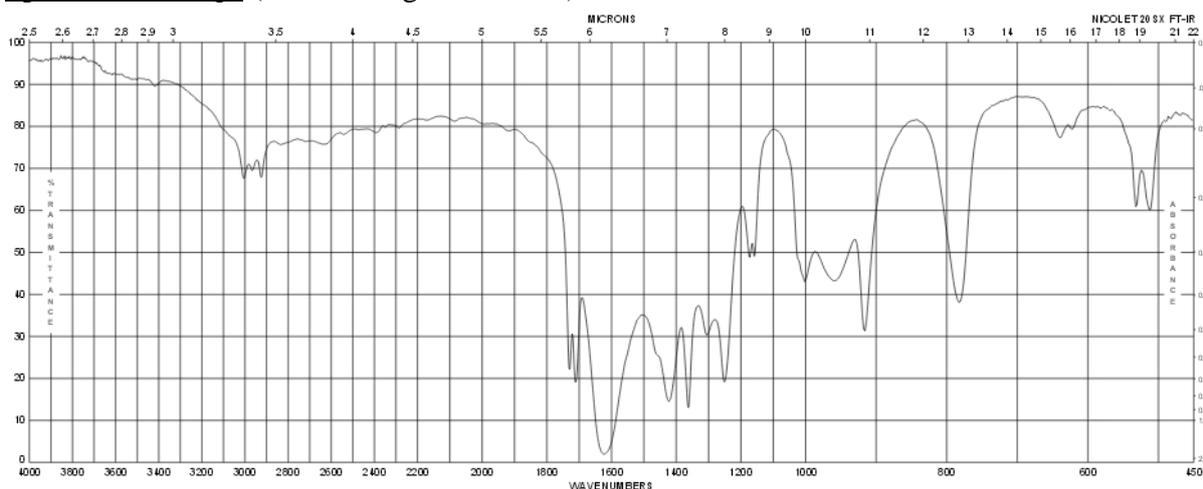


Spectre UV-visible Acétyl-acétone à 5×10^{-5} M dans du 1-propanol :

Spectre UV-vis AcAc dilué dans 1-propanol (5×10^{-5} M)



Spectre infrarouge (données Sigma-Aldrich) :



Extrait de la Fiche de Données de Sécurité :

Masse molaire : 100,12 g/mol

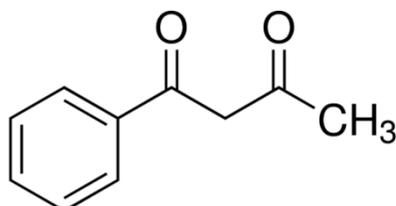
Point initial d'ébullition : 140,1°C

Tension superficielle : 31,2 mN/m à 20°C

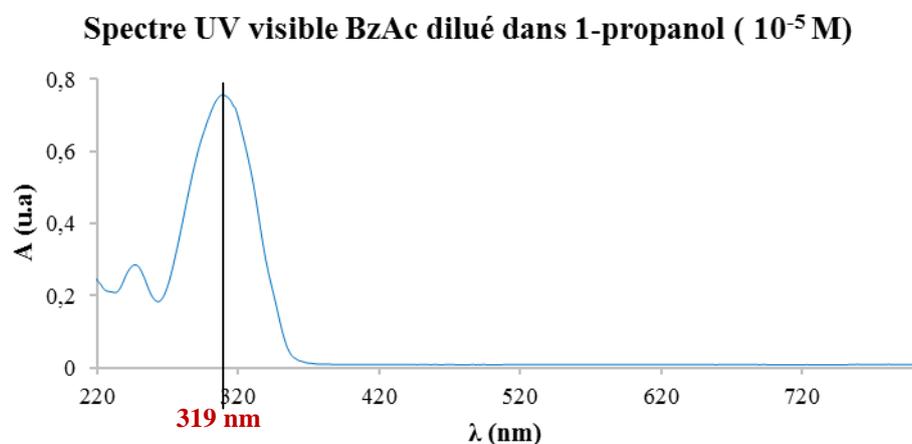
ANNEXE 3 : FICHE TECHNIQUE DU BENZOYL-ACETONE (BZAC)

Nom : Benzoyl-acétone ou 1-Phenyl-1,3-butanedione

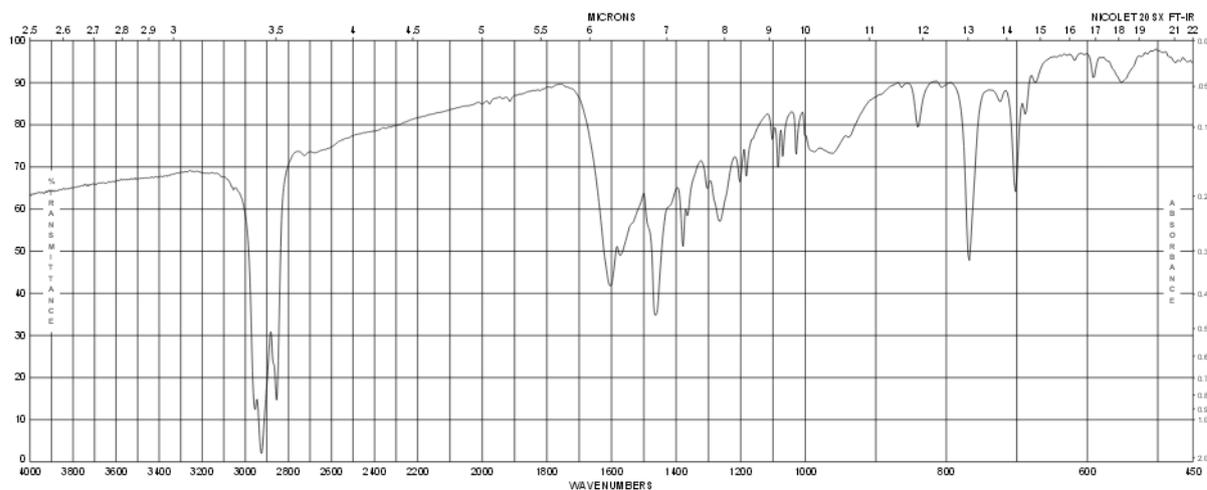
Formule semi-développée :



Spectre UV-visible Benzoyl-acétone à 10^{-5} M dans du 1-propanol :



Spectre infrarouge (données Sigma-Aldrich) :



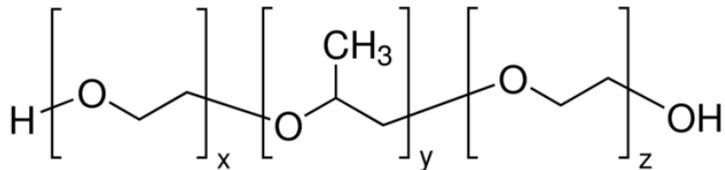
Extrait de la Fiche de Données de Sécurité :

Masse molaire : 162,19 g/mol

ANNEXE 4 : FICHE TECHNIQUE DU PLURONIC P123

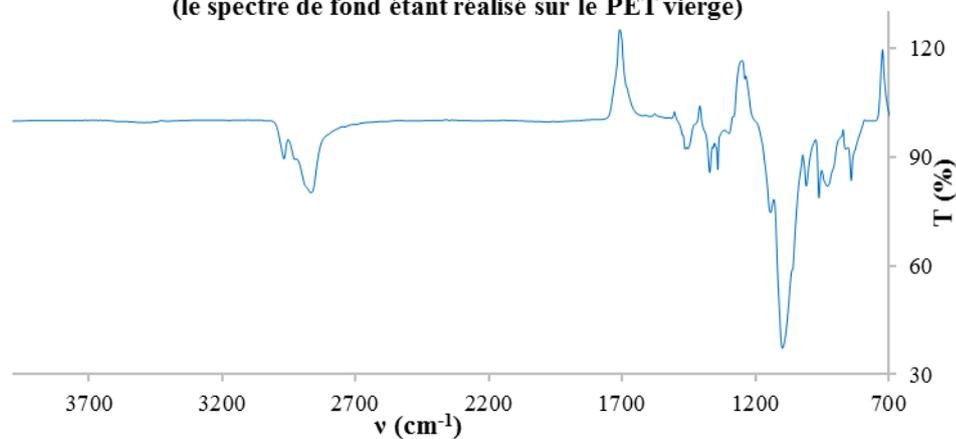
Nom : Pluronic P123 ou Poly(ethylene glycol)-*block*-poly(propylene glycol)-*block*-poly(ethylene glycol)

Formule semi-développée :



Spectre infrarouge :

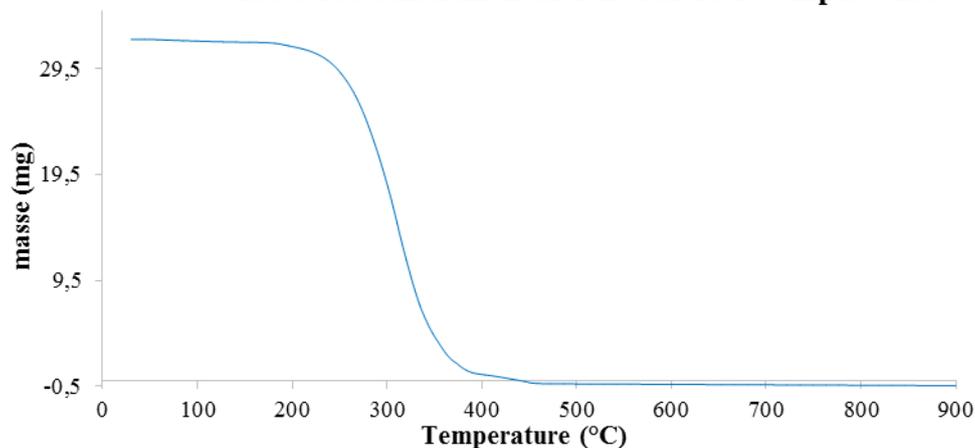
Spectre IRTF ATR du Pluronic P123 sur PET
(le spectre de fond étant réalisé sur le PET vierge)



Les bandes de vibration supérieures à 100 % en transmission sont dues à des bandes présentes dans le spectre du PET et absentes ou d'intensité inférieure dans le spectre du Pluronic P123.

Analyse thermogravimétrique (TGA) :

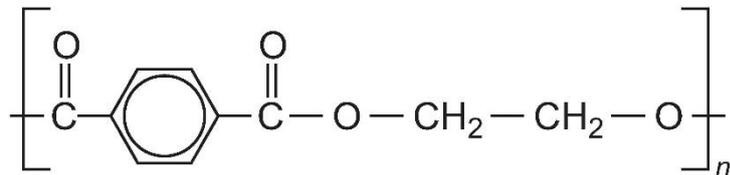
Masse de l'échantillon en fonction de la température



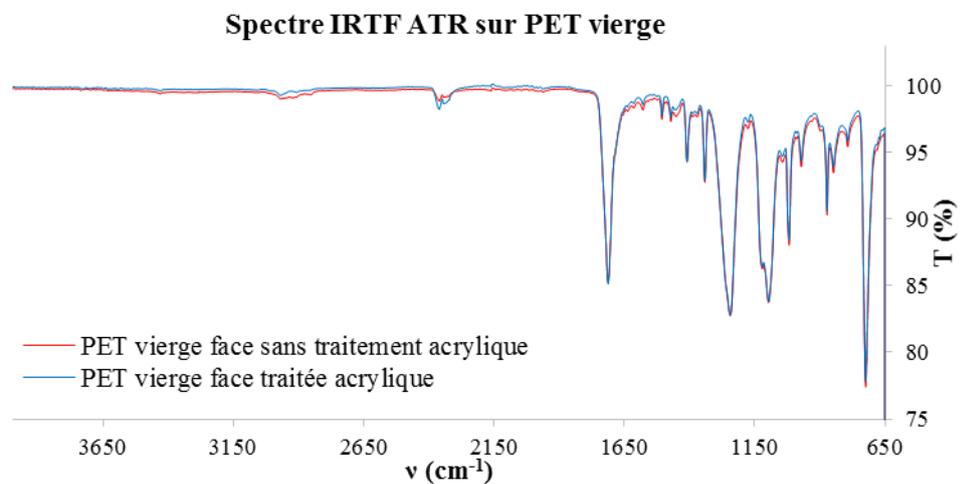
ANNEXE 5 : CARACTERISATION COMPLEMENTAIRE DU PET

Nom : PET ou Polyéthylène téréphtalate

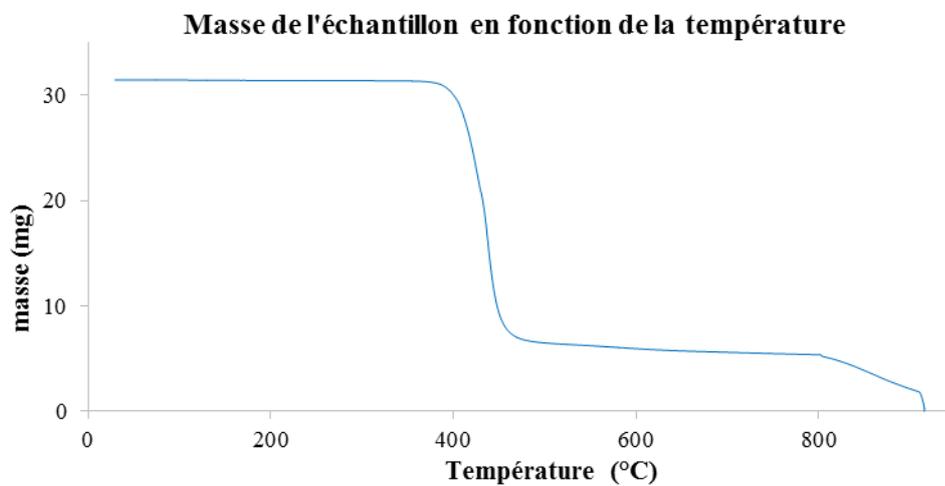
Formule semi-développée :

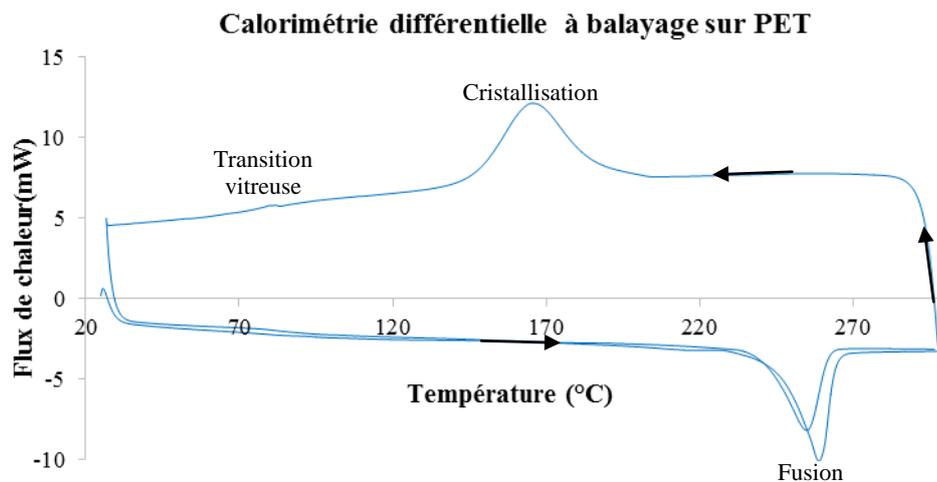


Spectre infrarouge :



Analyse thermogravimétrique (TGA) :



Analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) :

Le graphe représente l'évolution du flux de chaleur lors d'un cycle thermique imposé à l'échantillon PET. Le cycle est constitué d'une étape de chauffe à 10°C/min de 25 à 300°C puis d'un refroidissement à 20°C/min de 300 à 25 °C et enfin d'une nouvelle chauffe à 10°C/min de 25 à 300°C.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 Nadar, L. *Surfaces fonctionnalisées à base de nanoparticules métalliques pour l'optique et la photonique*. Sciences thesis, Université Jean Monnet de Saint Etienne, (2011).
- 2 Nadar, L., Sayah, F., Vocanson, F., Crespo-Monteiro, N., Boukenter, A., Sao Jao, S. & Destouches, N. Influence of reduction processes on the colour and photochromism of amorphous mesoporous TiO₂ thin films loaded with a silver salt. *Photochemical & Photobiological Sciences* **10**, 1810-1816 (2011).
- 3 Crespo-Monteiro, N., Destouches, N., Bois, L., Chassagneux, F., Reynaud, S. & Fournel, T. Reversible and irreversible laser microinscription on silver-containing mesoporous titania films. *Advanced Materials* **22**, 3166-3170 (2010).
- 4 Crespo-Monteiro, N. *Photocromisme de films mésoporeux d'oxyde de titane dopés argent appliqué au stockage de données*. Sciences thesis, Université Jean Monnet de Saint Etienne, (2012).
- 5 Destouches, N., Crespo-Monteiro, N., Epicier, T., Lefkir, Y., Vocanson, F., Reynaud, S., Charrière, R. & Hébert, M. Permanent dichroic coloring of surfaces by laser-induced formation of chain-like self-organized silver nanoparticles within crystalline titania films. *Proceedings of SPIE* **8609**, 860905 (2014).
- 6 Destouches, N., Martínez-García, J., Hébert, M., Crespo-Monteiro, N., Vitrant, G., Liu, Z., Trémeau, A., Vocanson, F., Pigeon, F., Reynaud, S. & Lefkir, Y. Dichroic colored luster of laser-induced silver nanoparticle gratings buried in dense inorganic films. *Journal of the Optical Society of America B* **31**, C1-C7, doi:10.1364/josab.31.0000c1 (2014).
- 7 Naoi, K., Ohko, Y. & Tatsuma, T. Switchable rewritability of Ag-TiO₂ nanocomposite films with multicolor photochromism. *Chemical Communications*, 1288-1290, doi:10.1039/b416139d (2005).
- 8 Han, R., Zhang, X., Wang, L., Dai, R. & Liu, Y. Size-dependent photochromism-based holographic storage of Ag/TiO₂ nanocomposite film. *Applied Physics Letters* **98**, 221905, doi:10.1063/1.3595399 (2011).
- 9 Kazuma, E. & Tatsuma, T. Photoinduced reversible changes in morphology of plasmonic Ag nanorods on TiO₂ and application to versatile photochromism. *Chemical Communications* **48**, 1733-1735 (2012).
- 10 Ohko, Y., Tatsuma, T., Fujii, T., Naoi, K., Niwa, C., Kubota, Y. & Fujishima, A. Multicolour photochromism of TiO₂ films loaded with silver nanoparticles. *Nature Materials* **2**, 29-31, doi:10.1038/nmat796 (2003).
- 11 Huang, Y.-Y. & Chou, K.-S. Studies on the spin coating process of silica films. *Ceramics International* **29**, 485-493, doi:10.1016/s0306-2619(03)00108-9 (2003).
- 12 Scriven, L. E. Physics and Applications of Dip coating and Spin coating. *Materials Research Society Symposium Proceedings* **121**, 717-129 (1998).
- 13 Hall, D. B., Underhill, P. & Torkelson, J. M. Spin Coating of Thin and Ultrathin Polymer Films. *Polymer Engineering and Science* **38**, 2039-2045 (1998).
- 14 Kipphan, H., Beier, W., Brües, S., Dalton, K., Dolezalek, F., Dörner, G., Friedl, F., Fuchs, B., Hübler, A., Ipsen, H., Ken, J., Liebetrueth, H., Nestler, R., Neumann, R., Nicolay, K. P., Rech, H., Ritz, A., Ruder, R., Schläpfer, K., Schönhut, J., Seydel, M., Tessmann, U., Thomas, H. & Walenski, W. Handbook of Print Media. *Heidelberg, Springer*, 141 (2000).
- 15 Dilfer, S., Hoffmann, R. C. & Dörsam, E. Characteristics of flexographic printed indium-zinc-oxide thin films as an active semiconductor layer in thin film field-effect

- transistors. *Applied Surface Science* **320**, 634-642, doi:10.1016/j.apsusc.2014.09.106 (2014).
- 16 Koivula, H., Pelton, R., Grenon, J. & Manfred, T. Flexographic printability of sol-gel precursor dispersions for bioactive paper. *Nordic Pulp & Paper Research* **28**, 450 - 457 (2013).
- 17 Lloyd, J. S., Fung, C. M., Deganello, D., Wang, R. J., Maffei, T. G., Lau, S. P. & Teng, K. S. Flexographic printing-assisted fabrication of ZnO nanowire devices. *Nanotechnology* **24**, 195602, doi:10.1088/0957-4484/24/19/195602 (2013).
- 18 Shield, T. W., Bogy, D. B. & Talke, F. E. Drop formation by DOD ink-jet nozzles: A comparison of experiment and numerical simulation. *IBM Journal of Research and Development* **31**, 96-110 (1987).
- 19 Dong, H., Carr, W. W. & Morris, J. F. An experimental study of drop-on-demand drop formation. *Physics of Fluids* **18**, 072102 (2006).
- 20 Kuscer, D., Stavber, G., Trefalt, G., Kosec, M. & Brennecka, G. Formulation of an Aqueous Titania Suspension and its Patterning with Ink-Jet Printing Technology. *Journal of the American Ceramic Society* **95**, 487-493, doi:10.1111/j.1551-2916.2011.04876.x (2012).
- 21 Jang, D., Kim, D. & Moon, J. Influence of Fluid Physical Properties on Ink-Jet Printability. *Langmuir* **25**, 2629-2635 (2009).
- 22 Dimatix. Dimatix Materials Printer DMP-2800 Series User Manual. *Document technique Dimatix Fujifilm PM000040 rev.*, 1-136 (2010).
- 23 Hu, H. & Larson, R. G. Marangoni Effect Reverses Coffee-Ring Depositions. *The Journal of Physical Chemistry B* **110**, 7090-7094 (2006).
- 24 Xu, X. & Luo, J. Marangoni flow in an evaporating water droplet. *Applied Physics Letters* **91**, 124102, doi:10.1063/1.2789402 (2007).
- 25 Hu, H. & Larson, R. G. Analysis of the Effects of Marangoni Stresses on the Microflow in an Evaporating Sessile Droplet. *Langmuir* **21**, 3972-3980 (2005).
- 26 Deegan, R. D., Bakajin, O., Dupont, T. F., Huber, G., Nagel, S. R. & Witten, T. A. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature* **389**, 827-829 (1997).
- 27 Deegan, R. D. Pattern formation in drying drops. *Journal of Physical Review E* **61**, 475-484 (1998).
- 28 Deegan, R. D., Bakajin, O., Dupont, T. F., Huber, G., Nagel, S. R. & Witten, T. A. Contact line deposits in an evaporating drop. *Journal of Physical Review E* **62**, 756-765 (1998).
- 29 Oh, Y., Yoon, H. G., Lee, S.-N., Kim, H.-K. & Kim, J. Inkjet-Printing of TiO₂ Co-Solvent Ink: From Uniform Ink-Droplet to TiO₂ Photoelectrode for Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of The Electrochemical Society* **159**, B34-B38, doi:10.1149/2.024201jes (2012).
- 30 Lin, J. L., Kao, Z. K. & Liao, Y. C. Preserving precision of inkjet-printed features with solvents of different volatilities. *Langmuir* **29**, 11330-11336, doi:10.1021/la402461c (2013).
- 31 Morozova, M., Kluson, P., Dzik, P., Vesely, M., Baudys, M., Krysa, J. & Solcova, O. The influence of various deposition techniques on the photoelectrochemical properties of the titanium dioxide thin film. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **65**, 452-458, doi:10.1007/s10971-012-2957-6 (2013).
- 32 Mosiadz, M., Tomov, R. I., Hopkins, S. C., Martin, G., Hardeman, D., Holzapfel, B. & Glowacki, B. A. Inkjet printing of Ce_{0.8}Gd_{0.2}O₂ thin films on Ni-5%W flexible substrates. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **54**, 154-164, doi:10.1007/s10971-010-2170-4 (2010).
- 33 Kim, D., Jeong, Y., Song, K., Park, S. K., Cao, G. & Moon, J. Inkjet-printed zinc tin oxide thin-film transistor. *Langmuir* **25**, 11149-11154, doi:10.1021/la901436p (2009).

- 34 Morozova, M., Kluson, P., Krysa, J., Dzik, P., Vesely, M. & Solcova, O. Thin TiO₂ films prepared by inkjet printing of the reverse micelles sol-gel composition. *Sensors and Actuators B: Chemical* **160**, 371-378, doi:10.1016/j.snb.2011.07.063 (2011).
- 35 Tomonaga, H. & Morimoto, T. Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users. *Springer Science + Business Media New York*, 131 - 135 (2004).
- 36 de Gennes, P. Wetting: statics and dynamics. *Reviews of Modern Physics* **57**, 827-863, doi:10.1103/RevModPhys.57.827 (1985).
- 37 Fowkes, F. M. Attractive forces at interfaces. *Industrial and Engineering Chemistry* **56**, 40-52 (1964).
- 38 Audebert, P. & Miomandre, F. Procédé sol gel de polymérisation. *Technique de l'ingénieur* **j5820**, 12 (2005).
- 39 *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition*. (CRC Press, Boca Raton, FL, 2004).
- 40 Yaws, C. L. *Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons*. 1-809 (William Andrew Inc, 2008).
- 41 Rescoll. Le procédé sol gel. *Dossier technique de Rescoll*, 16 (2009).
- 42 Gâté, V. *Ecriture de motifs périodiques submicrométriques sur films TiO₂ sol-gel par lithographie interférométrique dynamique sur de grandes surfaces* Sciences thesis, Université Jean Monnet Saint Etienne, (2013).
- 43 Tohge, N. Effects of UV-Irradiation on the Formation of Oxide Thin Films from Chemically Modified Metal-Alkoxides. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **4**, 581-585 (1994).
- 44 Brinker, C. J., Lu, Y., Sellinger, A. & Fan, H. Evaporation-Induced Self-Assembly: Nanostructures Made Easy. *Advanced Materials* **11**, 579-585 (1999).
- 45 Soler-Illia, G. J. d. A. A., Crepaldi, E. L., Grosso, D. & Sanchez, C. Block copolymer-templated mesoporous oxides. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **8**, 109-126, doi:10.1016/s1359-0294(03)00002-5 (2003).
- 46 Mozaffari, N., Mohammadi, M. R. & Faghihi Sani, M. A. Development of block copolymer-templated crack-free mesoporous anatase-TiO₂ film: tailoring sol-gel and EISA processing parameters and photovoltaic characteristics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **26**, 1543-1553, doi:10.1007/s10854-014-2573-z (2014).
- 47 Zhao, D., Huo, K., Feng, J., Chmelka, B. F. & Stucky, G. D. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *Journal of the American Chemical Society* **120**, 6024-6036 (1998).
- 48 Recloux, I., Debliquy, M., Baroni, A., Paint, Y., Lanzutti, A., Fedrizzi, L. & Olivier, M.-G. Optimization of synthesis parameters of mesoporous silica sol-gel thin films for application on 2024 aluminum alloy substrates. *Applied Surface Science* **277**, 201-210, doi:10.1016/j.apsusc.2013.04.026 (2013).
- 49 Hua, Z.-L., Shi, J.-L., Wang, L. & Zang, W.-H. Preparation of mesoporous silica films on a glass slide: surfactant template removal by solvent extraction. *Journal of Non Crystalline Solids* **292**, 177-183 (2001).
- 50 Keene, M. T. J., Denoyel, R. & Llewellyn, P. L. Ozone treatment for the removal of surfactant to form MCM-41 type materials. *Chemical Communications*, 2203-2204 (1998).
- 51 Soler-Illia, G. J., Angelome, P. C., Fuertes, M. C., Grosso, D. & Boissiere, C. Critical aspects in the production of periodically ordered mesoporous titania thin films. *Nanoscale* **4**, 2549-2566, doi:10.1039/c2nr11817c (2012).
- 52 Fateh, R., Ismail, A. A., Dillert, R. & Bahnemann, D. W. Highly Active Crystalline Mesoporous TiO₂Films Coated onto Polycarbonate Substrates for Self-Cleaning

- Applications. *The Journal of Physical Chemistry C* **115**, 10405-10411, doi:10.1021/jp200892z (2011).
- 53 Alberius, P. C. A., Frindell, K. L., R.C., H., Kramer, E. J., Stucky, G. D. & Chmelka, B. F. General predictive syntheses of cubic, hexagonal, and lamellar silica and titania mesostructured thin films. *Chemistry of Materials* **14**, 3284-3294 (2002).
- 54 Crepaldi, E. L., Soler-Illia, G. J. d. A. A., Grosso, D., Cagnol, F., Ribot, F. & Sanchez, C. Controlled formation of highly organized mesoporous titania thin films: from mesostructured hybrids to mesoporous nanoanatase TiO₂. *Journal of the American Chemical Society* **125**, 9770-9786 (2003).
- 55 Yu, J. C., Wang, X. & Fu, X. Pore-wall chemistry and photocatalytic activity of mesoporous titania molecular sieve films. *Chemistry of Materials* **16**, 1523-1530 (2004).
- 56 Wang, J., Li, H., Li, H., Zuo, C. & Wang, H. Thermal Stability and Optimal Photoinduced Hydrophilicity of Mesoporous TiO₂Thin Films. *The Journal of Physical Chemistry C* **116**, 9517-9525, doi:10.1021/jp211995t (2012).
- 57 Cai, W. & Zhang, L. Synthesis and structural and optical properties of mesoporous silica containing silver nanoparticles. *J. Physics : Condensed Matter* **9**, 7257-7267 (1997).
- 58 Huang, M. H., Choudrey, A. & Yang, P. Ag nanowire formation within mesoporous silica. *Chemical Communications*, 1063-1064, doi:10.1039/b002549f (2000).
- 59 Besson, S., Gacoin, T., Ricolleau, C. & Boilot, J.-P. Silver nanoparticle growth in 3D-hexagonal mesoporous silica films. *Chemical Communications*, 360-361, doi:10.1039/b208357d (2003).
- 60 Sayah, R., Nadar, L., Vocanson, F., Battie, Y., Reynaud, S., Vera, R., Boukenter, A. & Destouches, N. Growth by heat treatment of silver nanorods inside mesostructured silica thin films: Synthesis, colours of thin films, study of some experimental parameters and characterization. *Microporous and Mesoporous Materials* **139**, 45-51, doi:10.1016/j.micromeso.2010.10.015 (2011).
- 61 Matsubara, K. & Tatsuma, T. Morphological Changes and Multicolor Photochromism of Ag Nanoparticles Deposited on Single-crystalline TiO₂ Surfaces. *Advanced Materials* **19**, 2802-2806, doi:10.1002/adma.200602823 (2007).
- 62 Stathatos, E. & Lianos, P. Photocatalytically deposited silver nanoparticles on mesoporous TiO₂ films. *Langmuir* **16**, 2398-2400 (2000).
- 63 Andersson, M., Birkedal, H., F., N.R., Ostomel, T., Boettcher, S., Palmqvist, A. E. C. & Stucky, G. D. Ag/AgCl-loaded ordered mesoporous anatase for photocatalysis. *Chemistry of Materials* **17**, 1409-1415 (2005).
- 64 Kawahara, K., Suzuki, K., Ohko, Y. & Tatsuma, T. Electron transport in silver-semiconductor nanocomposite films exhibiting multicolor photochromism. *Physical Chemistry Chemical Physics* **7**, 3851-3855, doi:10.1039/b511489f (2005).
- 65 Sakai, T. & Alexandridis, P. Ag and Au monometallic and bimetallic Colloids: morphogenesis in amphiphilic block copolymer solutions. *Chem. Mater.* **18**, 2577-2583 (2006).
- 66 Wang, L., Chen, X., Zhao, J., Sui, Z., Zhuang, W., Xu, L. & Yang, C. Preparation of silver nanoparticles templated from amphiphilic block copolymer-based hexagonal liquid crystals. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **257-258**, 231-235, doi:10.1016/j.colsurfa.2004.10.037 (2005).
- 67 Bois, L., Chassagneux, F., Parola, S., Bessueille, F., Battie, Y., Destouches, N., Boukenter, A., Moncoffre, N. & Toulhoat, N. Growth of ordered silver nanoparticles in silica film mesostructured with a triblock copolymer PEO-PPO-PEO. *Journal of Solid State Chemistry* **182**, 1700-1707, doi:10.1016/j.jssc.2009.01.044 (2009).

- 68 Ismail, A. A. Facile synthesis of mesoporous Ag-loaded TiO₂ thin film and its photocatalytic properties. *Microporous and Mesoporous Materials* **149**, 69-75, doi:10.1016/j.micromeso.2011.08.030 (2012).
- 69 Castaing, G. & Guilleux, A. Encres et vernis d'impression. *INRS - Aide mémoire et technique* **ED 6069**, 1-27 (2010).
- 70 Blayo, A. Formulation des encres pour impression. *Technique de l'ingénieur* **j2290**, 1-16 (2007).
- 71 Jiang, J., Oberdörster, G. & Biswas, P. Characterization of size, surface charge, and agglomeration state of nanoparticle dispersions for toxicological studies. *Journal of Nanoparticle Research* **11**, 77-89, doi:10.1007/s11051-008-9446-4 (2008).
- 72 Suttiponparnit, K., Jiang, J., Sahu, M., Suvachittanont, S., Charinpanitkul, T. & Biswas, P. Role of Surface Area, Primary Particle Size, and Crystal Phase on Titanium Dioxide Nanoparticle Dispersion Properties. *Nanoscale Research Letter* **6**, 1-8, doi:10.1007/s11671-010-9772-1 (2011).
- 73 Verwey, E. J. W. & Overbeek, J. T. G. *Theory of the stability of lyophobic colloids*. 203 (1948).
- 74 Société Escubed limited. Zeta potential Electrophoresis. *AN011 Zeta potential - electrophoresis rev 0.doc* **2015** (2011).
- 75 Sato, K., Li, J.-G., Kamiya, H. & Ishigaki, T. Ultrasonic Dispersion of TiO₂ Nanoparticles in Aqueous Suspension. *Journal of the American Ceramic Society* **91**, 2481-2487, doi:10.1111/j.1551-2916.2008.02493.x (2008).
- 76 Fedele, L., Colla, L., Bobbo, S., Barison, S. & Agresti, F. Experimental stability analysis of different water-based nanofluids. *Nanoscale Research Letter* **6**, 300-301 - 300-308, doi:10.1186/1556-276X-6-300 (2011).
- 77 Yotsumoto, H. & YOOn, H. G. Application of extended DLVO theory: I. Stability of rutile suspensions. *Journal of Colloid Surface and Interface Science* **157**, 426-433 (1993).
- 78 Adler, J. J., Rabinovich, Y. I. & Moudgil, B. M. Origins of the Non-DLVO Force between Glass Surfaces in Aqueous Solution. *Journal of Colloid Surface and Interface Science* **237**, 249-258, doi:10.1006/jcis.2001.7466 (2001).
- 79 Larson, I., Drummond, C. J., Chan, D. Y. C. & Crieser, F. Direct Force Measurements between TiO₂ Surfaces. *Journal of the American Chemical Society* **115**, 11885-11890 (1993).
- 80 Walsh, R. B., Evans, D. & Craig, V. S. J. Surface Force Measurements between Titanium Dioxide Surfaces Prepared by Atomic Layer Deposition in Electrolyte Solutions Reveal Non-DLVO Interactions: Influence of Water and Argon Plasma Cleaning. *Langmuir* **30**, 2093-2100, doi:10.1021/la5000205 (2014).
- 81 Othman, S. H., Rashid, S. A., Ghazi, T. I. M. & Abdullah, N. Dispersion and Stabilization of Photocatalytic TiO₂ Nanoparticles in Aqueous Suspension for Coatings Applications. *Journal of Nanomaterials*, 1-10, doi:10.1155/2012/718214 (2012).
- 82 Kim, S.-J. & Mckean, D. E. Aqueous TiO₂ suspension preparation and novel application of ink-jet printing technique for ceramics patterning. *Journal of Materials Science Letters* **17**, 141-144 (1998).
- 83 Fasaki, I., Siamos, K., Arinb, M., Lommensb, P., Van Driesscheb, I., Hopkinsc, S. C., Glowackic, B. A. & Arabatzis, I. Ultrasound assisted preparation of stable water-based nanocrystalline TiO₂ suspensions for photocatalytic applications of inkjet-printed films. *Applied Catalysis A: General* **411**, 60-69 (2012).
- 84 Mandal, S., Sharma, R. & Katiyar, M. A Hybrid Dielectric Ink Consisting of up to 50 wt% of TiO₂ Nanoparticles in Polyvinyl Alcohol (PVA). *Journal of Chemistry and Chemical Engineering* **6**, 625-630 (2012).

- 85 Bouas-Laurent H & Dürr, H. Organic photochromism. *Pure and Applied Chemistry* **73**, 639-655 (2001).
- 86 Exelby, R. & Grinter, R. Phototropy (or photochromism). *Chemical Reviews* **65**, 247-250 (1965).
- 87 He, T. & Yao, J. Photochromism in composite and hybrid materials based on transition-metal oxides and polyoxometalates. *Progress in Materials Science* **51**, 810–879 (2006).
- 88 Dahmen, C., Sprafke, A. N., Dieker, H., Wuttig, M. & von Plessen, G. Optical and structural changes of silver nanoparticles during photochromic transformation. *Applied Physics Letters* **88** (2006).
- 89 Lance Kelly, K., Coronado, E., Lin Zhao, L. & C. Schatz, G. The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment. *The Journal of Physical Chemistry B* **107**, 668-677 (2003).
- 90 Evanoff, D. D., Jr. & Chumanov, G. Synthesis and optical properties of silver nanoparticles and arrays. *ChemPhysChem* **6**, 1221-1231, doi:10.1002/cphc.200500113 (2005).
- 91 Link, S. & El-Sayed, M. A. Spectral Properties and Relaxation Dynamics of Surface Plasmon Electronic Oscillations in Gold and Silver Nanodots and Nanorods. *The Journal of Physical Chemistry B* **103**, 8410-8426 (1999).
- 92 Murray, W. A. & Barnes, W. L. Plasmonic Materials. *Advanced Materials* **19**, 3771–3782 (2007).
- 93 Schinca, D. C., Scaffardi, L. B., Videla, F. A., Torchia, G. A., Moreno, P. & Roso, L. Silver–silver oxide core–shell nanoparticles by femtosecond laser ablation: core and shell sizing by extinction spectroscopy. *Journal of Physics D: Applied Physics* **42**, 215102 215101-215109 (2009).
- 94 Mock, J. J., Smith, D. R. & Schultz, S. Local Refractive Index Dependence of Plasmon Resonance Spectra from Individual Nanoparticles. *Nano Letters* **3**, 485-491 (2003).
- 95 Rechberger, W., Hohenau, A., Leitner, A., Krenn, J. R., Lamprecht, B. & Aussenegg, F. R. Optical properties of two interacting gold nanoparticles. *Optics Communications* **220**, 137-141 (2003).
- 96 Moores, A. & Goettmann, F. d. r. The plasmon band in noble metal nanoparticles: an introduction to theory and applications. *New Journal of Chemistry* **30**, 1121-1132, doi:10.1039/b604038c (2006).
- 97 Matsubara, K., Kelly, K. L., Sakai, N. & Tatsuma, T. Effects of adsorbed water on plasmon-based dissolution, redeposition and resulting spectral changes of Ag nanoparticles on single-crystalline TiO₂. *Physical Chemistry Chemical Physics* **10**, 2263-2269, doi:10.1039/b719971f (2008).
- 98 Nadar, L., Destouches, N., Crespo-Monteiro, N., Sayah, R., Vocanson, F., Reynaud, S., Lefkir, Y. & Capoen, B. Multicolor photochromism of silver-containing mesoporous films of amorphous or anatase TiO₂. *Journal of Nanoparticle Research* **15**, 1-10 (2013).
- 99 Naoi, K., Ohko, Y. & Tatsuma, T. TiO₂ Films Loaded with Silver Nanoparticles: Control of Multicolor Photochromic Behavior. *Journal of the American Chemical Society* **125**, 3664-3668 (2004).
- 100 Freestone, I, Meeks, N, Sax, M & C, H. The Lycurgus cup: a Roman nanotechnology. *Gold Bulletin* **40**, 270-277 (2007).
- 101 Lafait, J., Berthier, S., Andraud, C., Reillon, V. & Boulenguez, J. Physical colors in cultural heritage: Surface plasmons in glass. *Comptes Rendus Physique* **10**, 649-659, doi:10.1016/j.crhy.2009.08.004 (2009).
- 102 Liu, Z., Destouches, N., Vitrant, G., Lefkir, Y., Epicier, T., Vocanson, F., Bakhti, S., Fang, Y., Bandyopadhyay, B. & Ahmed, M. Understanding the Growth Mechanisms

- of Ag Nanoparticles Controlled by Plasmon-Induced Charge Transfers in Ag:TiO₂ Films. *The Journal of Physical Chemistry C* **119**, 9496-9505, doi:10.1021/acs.jpcc.5b01350 (2015).
- 103 Destouches, N., Crespo-Monteiro, N., Vitrant, G., Lefkir, Y., Reynaud, S., Epicier, T., Liu, Y., Vocanson, F. & Pigeon, F. Self-organized growth of metallic nanoparticles in a thin film under homogeneous and continuous-wave light excitation. *Journal of Materials Chemistry C* **2**, 6256-6263, doi:10.1039/c4tc00971a (2014).
- 104 Hou, X.-G., Huang, M.-D., Wu, X.-L. & Liu, A.-D. Preparation and studies of photocatalytic silver-loaded TiO₂ films by hybrid sol-gel method. *Chemical Engineering Journal* **146**, 42-48 (2009).
- 105 Xin, B., Jing, L., Ren, Z., Wang, B. & Fu, H. Effects of Simultaneously Doped and Deposited Ag on the Photocatalytic Activity and Surface States of TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry B* **109**, 2805-2809 (2005).
- 106 Wei, Q., Nie, Z.-R., Hao, Y.-L., Liu, L., Chen, Z.-X. & Zou, J.-X. Effect of synthesis conditions on the mesoscopical order of mesoporous silica SBA-15 functionalized by amino groups. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **39**, 103-109 (2006).
- 107 Wong, E. M., Markowitz, M. A., Qadri, S. B., Golledge, S. L., Castner, D. G. & Gaber, B. P. Preparation of Quaternary Ammonium Organosilane Functionalized Mesoporous Thin Films. *Langmuir* **18**, 972-974 (2002).
- 108 Du Nouy, P. A new apparatus for measuring surface tension. *The journal of General Physiology*, 521-524 (1919).
- 109 Owens, D. K. & Wendt, R. C. Estimation of the Surface Free Energy of Polymers. *Journal of Applied Polymer Science* **13**, 1741-1747 (1969).
- 110 Almeida, R. M. & Christensen, E. E. Crystallization Behavior of SiO₂-TiO₂ Sol-Gel Thin Films *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **8**, 409-413 (1997).
- 111 Addamo, M., Augugliaro, V., Bellardita, M., Di Paola, A., Loddo, V., Palmisano, G., Palmisano, L. & Yurdakal, S. Environmentally Friendly Photocatalytic Oxidation of Aromatic Alcohol to Aldehyde in Aqueous Suspension of Brookite TiO₂. *Catalysis Letters* **126**, 58-62 (2008).
- 112 Blanc, L. *Développement et modélisation de plateformes à ondes acoustiques de surface guidées : caractérisation des propriétés mécaniques de films minces mésoporeux*. Sciences thesis, Université Bordeaux 1, (2011).
- 113 Bernoux, F., Piel, J.-P., Castellon, B., Defranoux, C., Lecat, J.-H., Boher, P. & Stehlé, J.-L. Ellipsométrie - Théorie. *Technique de l'ingénieur* **R649**, 1-11 (2003).
- 114 Saifullah, M. S. M., Subramanian, K. R. V., Tapley, E., Kang, D. J., Welland, M. E. & Butler, M. Sub-10 nm Electron Beam Nanolithography Using Spin-Coatable TiO₂ Resists. *Nano Letters* **3**, 1587-1591 (2003).
- 115 Léaustic, A., Babonneau, F. & Livage, J. Structural Investigation of the Hydrolysis-Condensation Process of Titanium Alkoxides Ti(OR)₄ (OR = OPri, OEt) Modified by Acetylacetone. 2. From the Modified Precursor to the Colloids. *Chemistry of Materials* **1**, 248-252 (1989).
- 116 Liou, T.-M., Chan, C.-Y. & Shih, K.-C. Effects of actuating waveform, ink property, and nozzle size on piezoelectrically driven inkjet droplets. *Microfluid Nanofluid* **8**, 575-586 (2010).
- 117 Kessler, V. G. in *Handbook of Sol Gel science and technology* Vol. volume I: Sol Gel processing (ed S. Sakka) (Kluwer Academic Publishers, 2005).
- 118 Bi, H., Cai, W., Kan, C. & Zhang, L. Optical study of redox process of Ag nanoparticles at high temperature. *Journal of Applied Physics* **92**, 7491-7497 (2002).
- 119 Pal, s. & De, G. Reversible transformations of silver oxide and metallic silver nanoparticles inside SiO₂ films. *Materials Research Bulletin* **44**, 355-359 (2009).
- 120 Gendal, L. Light Scattering Demystified, Theory and Practice. *University of Copenhagen (rapport)*, ii-125 (2013).

- 121 Maxit, B. Diffusion dynamique de la lumière, Principe et Limitations. *Cordouan Technologies (communication orale)*, 1-14 (2008).
- 122 Tourbin, M. *Caractérisation et comportement de suspensions concentrées de nanoparticules sous écoulement : Application aux processus d'agrégation et de rupture*. Sciences thesis, Institut national polytechnique de Toulouse, (2006).
- 123 Sven, S. *Manipulation de microparticules exploitant la force de diélectrophorèse : applications dédiées au tri d'espèces biologiques et à l'assemblage de nano objets*. Sciences thesis, Université Toulouse III, (2011).
- 124 Horiba Scientific. *Technologie de mesure du potentiel zéta*, <<http://www.horiba.com/fr/scientific/products/particle-characterization/technology/zeta-potential/>> (consulté le 06/10/2015).
- 125 M'Pandou, A. & Siffert, B. Polyethyleneglycol Adsorption at the TiO₂-H₂O Interface: Distortion of Ionic Structure and Shear Plane Position *Colloids and Surfaces* **24**, 159-172 (1987).
- 126 Wisniewska, M., Ostolska, I., Szewczuk-Karpisz, K., Chibowski, S., Terpilowski, K., Moiseevich Gun'ko, V. & Iljich-Zarko, V. Investigation of the polyvinyl alcohol stabilization mechanism and adsorption properties on the surface of ternary mixed nanooxide AST 50 (Al₂O₃-SiO₂-TiO₂). *Journal of Nanoparticle Research* **17**, 1-14 (2015).
- 127 Loffredo, F., Grimaldi, I. A., De Girolamo Del Mauro, A., Villani, F., Bizzarro, V., Nenna, G., D'Amato, R. & Minarini, C. Polyethylenimine/N-Doped Titanium Dioxide Nanoparticle Based Inks for Ink-Jet Printing Applications. *Journal of Applied Polymer Science* **122**, 3630–3636 (2011).
- 128 Ko, H.-Y., Park, J., Shin, H. & Moon, J. Rapid Self-Assembly of Monodisperse Colloidal Spheres in an Ink-Jet Printed Droplet. *Chemistry of Materials* **16**, 4212-4215 (2004).
- 129 Shi, F. *Etude des Propriétés Physico-Chimiques de Surfaces Microstructurées : Application à la fabrication de verres organiques ophtalmiques digitaux*. Sciences thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2006).
- 130 Soltman, D. B. Understanding Inkjet Printed Pattern Generation. 89 (Electrical Engineering and Computer Sciences University of California at Berkeley, 2011).
- 131 Duineveld, P. C. The stability of ink-jet printed lines of liquid with zero receding contact angle on a homogeneous substrate. *Journal of Fluid Mechanics* **477**, 175–200 (2003).
- 132 Burgos, M. & Langlet, M. The sol-gel transformation of TIPT coatings: a FTIR study. *Thin Solid Films* **349**, 19-23 (1999).
- 133 Subran, C., Sagaut, J. & Lapointe, S. Lasers : principes, applications et mesures énergétiques. *Technique de l'ingénieur* **r6280**, 1-14 (2009).
- 134 Sarkar, D., Ghosh, C. K., Mukherjee, S. & Chattopadhyay, K. K. Three Dimensional Ag₂O/TiO₂ Type-II (p-n) Nanoheterojunctions for Superior Photocatalytic Activity. *Applied Materials & Interfaces* **5**, 331-337 (2012).
- 135 Battie, Y., Destouches, N., Bois, L., Chassagneux, F., Moncoffre, N., Toulhoat, N., Jamon, D., Ouerdane, Y., Parola, S. & Boukenter, A. Generation of an ordered layer of silver nanoparticles in mesostructured dielectric films. *Journal of Nanoparticle Research* **12**, 1073-1082 (2010).
- 136 Destouches, N., Battie, Y., Crespo-Monteiro, N., Chassagneux, F., Bois, L., Bakhti, S., Vocanson, F., Toulhoat, N., Moncoffre, N. & Epicier, T. Photo-directed organization of silver nanoparticles in mesostructured silica and titania films. *Journal of Nanoparticle Research* **15**, 1422-1410 (2013).
- 137 Crespo-Monteiro, N., Destouches, N., Saviot, L., Reynaud, S., Epicier, T., Gamet, E., Bois, L. & Boukenter, A. One-Step Microstructuring of TiO₂ and Ag-TiO₂ Films by

- Continuous Wave Laser Processing in the UV and Visible Ranges. *The journal of Physical Chemistry C* **116**, 26857–26864 (2012).
- 138 Asakuma, N., Fukui, T., Aizawa, M. & Toki, M. Ultraviolet-Laser-Induced Crystallization of Sol-Gel Derived Inorganic Oxide Films. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **19**, 333–336 (2000).
- 139 Zhao, X., Li, Z., Chen, Y., Shi, L. & Zhu, Y. Solid-phase photocatalytic degradation of polyethylene plastic under UV and solar light irradiation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **268**, 101–106 (2007).
- 140 Kamrannejad, M. M., Hasanzadeh, A., Nosoudi, N., Mai, L. & Babaluo, A. A. Photocatalytic Degradation of Polypropylene/TiO₂ Nano-composites. *Materials Research* **17** (2014).
- 141 Dai, G., Yu, J. & Liu, G. A New Approach for Photocorrosion Inhibition of Ag₂CO₃ Photocatalyst with Highly Visible-Light-Responsive Reactivity. *The Journal of Physical Chemistry C* **116**, 15519–15524 (2012).
- 142 Exarhos, G. J. & Hess, N. J. Induced crystallization in CW laser-irradiated Sol-Gel deposited titania films. *Materials Research Society Symposium Proceedings* **316**, 235–240 (1994).
- 143 Andersson, M., Birkedal, H., Franklin, N. R., Ostomel, T., Boettcher, S., Palmqvist, A. E. C. & Stucky, G. D. Ag/AgCl-Loaded Ordered Mesoporous Anatase for Photocatalysis. *Chemistry of Materials* **17**, 1409–1415 (2005).
- 144 Djaoued, Y., Bruning, R., Bersani, D., Lottici, P. P. & Badilescu, S. Sol-gel nanocrystalline brookite-rich titania films. *Materials Letters* **58**, 2618–2622 (2004).
- 145 Box, G. E. P. & Behnken, D. W. Some new three level designs for the study of quantitative variables. *Technometrics* **2**, 455–475 (1960).
- 146 Gao, G.-M., Zou, H.-F., Liu, D.-r., Miao, L.-n., Gan, S.-C., An, B.-C., Xu, J.-J. & Li, G.-H. Synthesis of ultrafine silica powders based on oil shale ash by fluidized bed drying of wet-gel slurry. *Fuel* **88**, 1223–1227 (2009).
- 147 Khajeh, M. Optimization of microwave-assisted extraction procedure for zinc and copper determination in food samples by Box-Behnken design. *Journal of Food Composition and Analysis* **22**, 343–346 (2009).
- 148 Brasil, J. L., Ev, R. R., Milcharek, C. D., Martins, L. C., Pavan, F. V., dos Santos Jr., A. A., Dias, S. L. P., Dupont, J., Norena, C. P. Z. & Lima, E. C. Statistical design of experiments as a tool for optimizing the batch conditions to Cr(VI) biosorption on Araucaria angustifolia wastes. *Journal of Hazardous Materials* **B133**, 143–153 (2006).
- 149 Ferreira, S. L. C., Bruns, R. E., Ferreira, H. S., Matos, G. D., David, J. M., Brandao, G. C., da Silva, E. G. P., Portugal, L. A., dos Reis, P. S., Souza, A. S. & dos Santos, W. N. L. Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. *Analytica Chimica Acta* **597**, 179–186 (2007).
- 150 Zhang, G., He, L. & Hu, M. Optimized ultrasonic-assisted extraction of flavonoids from *Prunella vulgaris* L. and evaluation of antioxidant activities in vitro. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* **12**, 18–25 (2011).
- 151 Garcia, I., Sarabia, L. S., Ortiz, M. C. & Aldamac, J. M. Optimization of the chromatographic conditions for the determination of hormones by gas chromatography with mass spectrometry detection. *Analytica Chimica Acta* **544**, 26–35 (2005).
- 152 Ortiz, M. C., Herrero, A., Sanllorente, S. & Reguera, C. Methodology of multicriteria optimization in chemical analysis Some applications in stripping voltammetry. *Talanta* **65**, 246–254 (2005).
- 153 Hu, Y.-Y., Zheng, P., He, Y.-Z. & Sheng, G.-P. Response surface optimization for determination of pesticide multiresidues by matrix solid-phase dispersion and gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, **1098**, 188–193 (2005).

PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS

Publications :

F. Tricot, F. Vocanson, D. Chaussy, D. Beneventi, M. Party, N. Destouhes, “Flexible photochromic Ag:TiO₂ thin films fabricated by ink-jet and flexography printing processes”, *RSC Adv*, 2015,**5**, 84560-84564.

F. Tricot, F. Vocanson, D. Chaussy, D. Beneventi, S. Reynaud, Y. Lefkir, N. Destouhes, “Photochromic Ag:TiO₂ thin films on PET substrate”, *RSC Adv.*, 2014,**4**, 61305-61312.

Communications dans des congrès internationaux :

EMRS Spring Meeting 2015, Lille (59),FR, 05-2015 :

Oral : “Flexible photochromic TiO₂:Ag thin film elaborated by printing techniques.”

F. Tricot, F. Vocanson, D. Chaussy, D. Beneventi, S. Reynaud, Y. Lefkir¹ N. Destouches

Metallic Nano-object, Lille (59), FR, 11-2014 :

Poster : “Flexible photochromic TiO₂:Ag thin film.”

F. Tricot, F. Vocanson, D. Chaussy, D. Beneventi, S. Reynaud, Y. Lefkir, N. Destouches

Communications dans des congrès nationaux :

11^{ème} Journée Sol-Gel Rhône Alpes Auvergne, Saint Etienne (42), FR, 03-2015 :

Oral : « Photo-inscription multicolore sur support flexible fonctionnalisé par un film nanostructuré TiO₂ : Ag. »

F. Tricot, F. Vocanson, D. Chaussy, D. Beneventi, S. Reynaud, Y. Lefkir, N. Destouches.

Journées Sol Gel, Tours (37), FR, 05-2014 :

Oral : « Elaboration de couches minces photochromiques sur support souple par voie Sol-Gel. »

F. Tricot, F. Vocanson, D. Chaussy, D. Beneventi, N. Destouches

10^{ème} Journée Sol-Gel Rhône Alpes Auvergne, Saint Etienne (42), FR, 04-2014 :

Oral : « Elaboration de films photochromiques sur supports souples par voie sol-gel. »

F. Tricot, F. Vocanson, D. Chaussy, D. Beneventi, N. Destouches

Titre : *Films réinscriptibles sur supports souples*

Mots clés : Films minces de TiO₂, Nanoparticules d'argent, Supports souples, Sol-Gel, Encre, Procédés d'impression, Photochromisme, Couleur

Résumé : Les travaux précédents du laboratoire Hubert Curien ont permis d'élaborer des films photosensibles Ag : TiO₂ sur verre, support de marquage de motifs actualisables ou permanents. Une adaptation de ces travaux aux supports plastiques et papiers est ici proposée afin d'élargir les domaines d'application potentiels au marquage sécurité des produits par exemple. Des techniques d'élaboration de films Ag : TiO₂ compatibles avec les substrats considérés ont donc été développées. Deux voies ont été envisagées. La première utilise la chimie du Sol-Gel combinée à la méthode EISA et des procédés de dépôt tel le spin-coating, le jet d'encre ou la flexographie pour former un film mésoporeux de TiO₂ sur les supports. Des traitements basés sur une extraction par solvant ou un recuit infrarouge ont été imaginés afin de libérer la porosité du film sans dégradation du support. Pour réaliser les films sur papier, un sel d'argent est ajouté au Sol avant son dépôt. Dans les cas des films élaborés sur plastique, l'argent est incorporé par imprégnation du matériau dans une solution de sel d'argent. La deuxième voie d'élaboration propose de formuler une encre aqueuse jet d'encre de nanoparticules de TiO₂ et d'ions argent, en adaptant la composition d'une suspension commerciale de TiO₂ aux exigences du jet d'encre. Après dépôt, l'encre est séchée par recuit infrarouge. Le comportement photochromique sous expositions lumineuses UV et visible des différents films permet leur coloration et décoloration de façon réversible. Les films Sol-Gel déposés sur plastique peuvent également être support de photo-inscriptions permanentes générées par irradiation par une lumière visible d'une certaine intensité.

Title: *Rewritable films on flexible substrates*

Key words: TiO₂ thin films, Silver nanoparticles, Flexible substrates, Sol-Gel, Ink, Printing techniques, Photochromism, Color

Abstract: Previous research conducted at laboratory Hubert Curien led to the development of photosensitive Ag: TiO₂ films on glass as support for updatable or permanent patterns. An adaptation of this work to plastic and paper substrates is proposed here to broaden the possible application areas such as goods secure labeling, for example. Fabrication techniques of Ag: TiO₂ films compatible with flexible substrates have been developed, using two different paths. The first uses the combination of Sol-Gel chemistry with the EISA method. Deposition processes such as spin coating, inkjet or flexographic printing are used to form a mesoporous film of TiO₂ on substrates. Treatments based on solvent extraction or infrared annealing have been devised to release the porosity of the film without damaging the supports. Silver salt is either introduced into the titania pores by soaking the films into a silver salt solution or added to the sol before its coating. The second developed option proposes formulating an aqueous ink jet ink made of TiO₂ nanoparticles and silver ions by adapting the composition of a commercial suspension of TiO₂ with the requirements of the ink jet process. After printing, the ink is dried by infrared annealing. The photochromic behavior under UV and visible light exposures of fabricated films allows to get coloring and bleaching reversibly. Sol-Gel films coated on plastic can also be a support for permanent colored patterns realized by irradiation with a visible light of certain intensity.