



HAL
open science

Revêtements antireflets multifonctionnels par voie sol-gel : application au domaine de l'automobile

Guillaume Naudin

► **To cite this version:**

Guillaume Naudin. Revêtements antireflets multifonctionnels par voie sol-gel : application au domaine de l'automobile. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2017. Français. NNT : 2017PA066613 . tel-02367468v2

HAL Id: tel-02367468

<https://theses.hal.science/tel-02367468v2>

Submitted on 29 Nov 2019

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.

Université Pierre et Marie Curie

ED 397 Physique et Chimie des matériaux

Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris UMR 7574

Revêtements antireflets multifonctionnels par voie sol-gel : application au domaine de l'automobile

Par Guillaume Naudin

Thèse de doctorat de Physique et Chimie des Matériaux

Dirigée par David Grosso

Date de soutenance prévue le 16/11/2017

Devant un jury composé de :

Mme Bénédicte LEBEAU	Directeur de recherche (CNRS)	Rapporteur
M. Ludovic ESCOUBAS	Professeur des Universités (AMU)	Rapporteur
Mme Anne BLEUZEN	Professeur des Universités (UPSUD)	Examineur
M. Arnaud ANTKOWIAK	Professeur des Universités (UPMC)	Examineur
Mme Karima BOUAMAMA	Ingénieur de recherche (Groupe PSA)	Invité
M. Stéphane DELALANDE	Ingénieur de recherche (Groupe PSA)	Invité
M. David GROSSO	Professeur des Universités (AMU)	Directeur de thèse
M. Marco FAUSTINI	Maitre de Conférences (UPMC)	Invité



Remerciements

Table des matières

Table des matières	1
Introduction générale	5
Chapitre 1. Couches minces antireflets multifonctionnelles : état de l'art	9
I.1. Généralités sur les couches minces à propriétés optiques.....	10
I.2. Antireflets à gradient d'indice de réfraction	15
I.2.a Antireflets à gradient d'indices de réfraction par empilement.....	16
I.2.b Antireflets à gradient d'indices de réfraction par nano-structuration	17
I.3. Antireflets à interférences destructives.....	20
I.4. Matériaux pour couches minces à propriétés optiques.....	22
I.4.a. Familles de matériaux pour couches minces antireflets.....	22
I.4.b Matériaux à porosité contrôlée	24
I.5. Couches minces multifonctionnelles et contraintes industrielles	28
I.5.a Revêtements antireflets résistants à l'eau et aux polluants	28
I.5.b Revêtements antireflets et photocatalytiques.....	30
I.5.c Conclusion sur les revêtements antireflets multifonctionnels.....	32
Chapitre 2. Procédé sol-gel et dépôt par voie liquide	34
II.1. Principe de la chimie sol-gel hydrolytique	35
II.2. Auto-assemblage et matériaux mésoporeux	38
II.3. Auto-assemblage induit par évaporation	41
II.4. Dépôt en voie liquide par trempage-retrait « dip-coating »	43
II.5. Caractérisation de couches minces par Ellipsométrie Spectroscopique	47
Chapitre 3. Elaboration de couches minces antireflets et colorimétrie du revêtement	53
III.1. Modélisation et élaboration d'un revêtement antireflet	54
III.1.a Contraintes automobiles et choix préliminaires.....	54
III.1.b Couches de références et méthodologie semi-empirique.....	57
III.1.c Modélisation des propriétés optiques de l'architecture en bicouche	60
III.1.d Modélisation des propriétés optiques de l'architecture en tricouche	64

III.2. Fabrication des couches antireflets	68
III.2.a Préparation des sols et conditions de dépôts	68
III.2.b Etude des traitements thermiques.....	75
III.2.c Caractérisation des couches déposées.....	78
III.3. Mesures expérimentales des couches antireflets et colorimétrie	84
III.3.a Performances antireflets des revêtements	84
III.3.b Conclusion sur l'élaboration du revêtement antireflet :.....	88
Chapitre 4. Protection de la porosité du revêtement contre la pollution	91
IV.1. Phénomènes d'adsorption et modification des propriétés optiques du revêtement.....	92
IV.1.a Sources de pollution au sein de l'habitable pour le revêtement	92
IV.1.b Variations des propriétés antireflets et de la colorimétrie du revêtement.....	94
IV.2. Couches minces de référence et techniques de fonctionnalisation.....	97
IV.2.a Elaboration des couches de référence et types de porosité	97
IV.2.b Post-fonctionnalisation de couches minces de silice	100
IV.3. Protection du revêtement contre la pollution atmosphérique	106
IV.3.a Adsorption de polluants organiques dans des couches minces microporeuses	106
IV.3.b Pollution de couches hybrides mésoporeuses et macroporeuses	108
IV.4. Protection du revêtement par photocatalyse	112
IV.4. a. Propriétés photocatalytiques de l'architecture en tricouche.....	112
IV.4. b. Synthèse d'une couche mince multifonctionnelle de titane	115
Chapitre 5. Etude de la formation de buée sur couches minces et stratégies anti-buée mises en œuvre.....	120
V.1. Formation de la buée et diffusion de Mie.....	121
V.2. Stratégies anti-buée existantes	123
V.2.a Stratégies anti-buée dans l'industrie.....	123
V.2.b Couches minces hydrophiles et superhydrophiles.....	125
V.2.c Couches minces hydrophobes et superhydrophobes	126
V.3. Chambre environnementale et méthodologie.....	128
V.3.a Description de la chambre environnementale	128

V.3.b Enregistrement et analyse des données aux échelles microscopiques et macroscopiques.....	132
V.3.c Revêtement multifonctionnel et choix des couches minces de références	135
V.3.d Choix des conditions expérimentales et verre de référence.....	138
V.3.e Angles de contact statique et pollution	141
V.4 Théorie de Mie et modélisation de la diffusion des microgouttelettes	144
V.4.a Analyse des microgouttelettes et calculs de diffusion.....	144
V.4.b Exemple d'analyse de population de microgouttelettes	148
V.5. Stratégie 1 : couches anti-buée par étalement des gouttelettes.....	152
V.5.a Couche mince de dioxyde de titane dense	152
V.5.b Couche mince de dioxyde de titane mésoporeux.....	159
V.6. Stratégie 2 : couches antibuée par désembuage rapide	168
V.6.a Couche mince mésoporeuse de silice méthylée.....	168
V.6.b Couche mince mésoporeuse de silice perfluorée	172
Chapitre 6. Contraintes industrielles et cahier des charges du véhicule.....	178
VI.1. Tests de quadrillage.....	180
VI.2 Tenue à la rayure.....	181
VI.3 Tests de frottement au crockmeter.....	182
VI.4 Défauts de surfaces et formation de microgouttelettes.....	183
VI.5. Vieillessement en enceinte climatique	185
VI.6. Tests de tachage aux produits chimiques.....	187
Conclusion générale	190
Références bibliographiques	194
Annexes.....	209
Annexe du Chapitre 1	209
Annexe du Chapitre 3	210
Annexe du Chapitre 4	215
Annexe du Chapitre 5	218

Introduction générale

A. Problématique industrielle et propriétés recherchées

Le confort et la sécurité des usagers constituent des axes majeurs de recherche pour renforcer l'attractivité des véhicules de Groupe PSA. Parmi les éléments de l'habitacle, les surfaces vitrées font partie intégrante de l'expérience de l'utilisateur et ont constamment été élargies au cours des années. Si une SAXO 5 portes comporte 3,61 m² de surface vitrée, cette valeur peut monter jusqu'à 6,01 m² pour une Peugeot 806. L'amélioration de la visibilité est néanmoins soumise aux conditions atmosphériques en raison de la formation de buée, de l'encrassement des vitres ou des reflets de l'habitacle sur le pare-brise (**Figure A**). Pour réduire ces perturbations, une stratégie consiste à revêtir les substrats en verre de couches minces, c'est-à-dire de couches d'épaisseurs comprises entre dix micromètres et quelques dizaines de nanomètres, afin de leur apporter de nouvelles propriétés optiques, mécaniques ou autonettoyantes. Ces travaux représentent un véritable défi à la fois scientifique et industriel qui consiste à trouver les matériaux adaptés, mettre en place les procédés technologiques les plus performants, et maîtriser les coûts de chacune des étapes.



Figure A : Phénomènes responsables de la dégradation des propriétés des surfaces vitrées d'un véhicule diminuant ainsi la sécurité et le confort de l'utilisateur.

La gêne occasionnée pour les occupants du véhicule par les reflets sur le pare-brise est une des problématiques récurrentes du vitrage automobile. Certaines sociétés verrières ont proposé des revêtements antireflets adaptés aux surfaces vitrées d'un véhicule. AGC Automotive a par exemple commercialisé pendant plusieurs années un traitement antireflet, issu du dépôt de couches minces, avant d'abandonner cette technologie, trop coûteuse pour les producteurs automobiles. Saint-Gobain Sekurit, la branche de Saint-Gobain dédiée notamment au vitrage automobile, a aussi commercialisé un revêtement antireflet fondé lui aussi sur des couches minces, mais sans que Groupe PSA ne décide de l'utiliser à grande échelle sur ses véhicules. Le manque de solution viable industriellement pour l'automobile stimule les recherches dans ce domaine qui a déjà permis l'élaboration de revêtements antireflets pour lunettes, smartphones, vitres de bureau ou encore pour panneaux solaires.

Un deuxième axe de recherche concernant les surfaces vitrées est l'élaboration de verres autonettoyants capables d'éliminer la pollution organique qui s'accumule sur le verre et provoque une gêne visuelle pour le conducteur. S'il existe déjà des produits commerciaux pour le vitrage en toiture ou pour fenêtres d'habitation, il n'existe pas de pare-brises ou de vitres latérales de voiture qui possèdent des propriétés autonettoyantes. Par exemple, Saint-Gobain, qui fait partie des sociétés pionnières dans ce domaine, ne propose pas de verre autonettoyant adapté aux surfaces vitrées d'une voiture, alors que plusieurs produits commerciaux sont disponibles pour d'autres types de vitrages.

Une troisième innovation concernant le vitrage automobile consiste à diminuer la perte de visibilité due à la formation de buée. Sur ce point, les fournisseurs des producteurs de voitures proposent différentes options commerciales. AGC Automotive a ainsi développé un pare-brise capable de faire disparaître la buée grâce à un revêtement conducteur qui chauffe lorsqu'un courant est appliqué.

Pour répondre à ces différentes problématiques, Groupe PSA a établi un programme commun de recherche avec le Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP) pour aboutir à la thèse présentée dans ce document. Ces travaux s'inscrivent plus globalement dans le cadre de l'OpenLab $\beta\chi\phi$ existant entre Groupe PSA et l'Université Pierre et Marie Curie (UPMC) dont fait partie le LCMCP.

B. Elaboration de couches minces par voie sol-gel

Le développement de couches multifonctionnelles est un domaine de recherche qui suscite un fort intérêt, aussi bien pour la science des matériaux qu'au niveau industriel pour proposer des solutions innovantes. En particulier, la voie sol-gel permet d'élaborer des revêtements performants grâce au contrôle des procédés de mise en forme et à la structuration à l'échelle nanométrique des couches déposées. Au cours des dernières années, la chimie issue du procédé sol-gel a grandement contribué à l'essor des matériaux hybrides. Cette nouvelle classe de matériaux permet d'associer les propriétés physico-chimiques des matériaux inorganiques et des matériaux organiques, ouvrant la voie à de nombreuses perspectives de recherche.

Les procédés de dépôt de couches minces ont bénéficié des possibilités offertes par les matériaux hybrides. Ainsi l'ajout de groupements organiques au sein de matrices inorganiques est une stratégie efficace pour répondre aux trois problèmes identifiés pour le vitrage automobile. A partir de cette thématique de recherche, les travaux issus de cette thèse ont principalement porté sur l'élaboration d'un revêtement multifonctionnel par voie sol-gel capable de répondre au cahier des charges d'un véhicule.

Les deux premiers chapitres permettront de mieux comprendre ces enjeux à partir de l'état de l'art concernant les couches antireflets multifonctionnels. Le **Chapitre 1**. Couches minces antireflets multifonctionnelles : état de l'art sera plus spécifiquement dédié à la présentation des stratégies principales des couches minces antireflets, ainsi qu'aux nouvelles fonctionnalités ajoutées pour les améliorer. Le **Chapitre 2**. Procédé sol-gel et dépôt par voie liquide s'attachera à présenter le procédé de dépôt par voie sol-gel mis en œuvre au cours de cette thèse, ainsi qu'aux phénomènes physico-chimiques impliqués dans ce procédé.

La conception et l'élaboration du revêtement multifonctionnel présenté dans cette thèse sera l'objet principal du **Chapitre 3**. Elaboration de couches minces antireflets et colorimétrie du revêtement. La modélisation des propriétés optiques et la composition chimique des couches minces ont permis de sélectionner les meilleures architectures qui ont ensuite été déposées et caractérisées expérimentalement.

Les performances des couches antireflets sont affectées par la pollution environnante. Ainsi, les travaux rassemblés au **Chapitre 4**. Protection de la porosité du revêtement contre la pollution ont mis en évidence deux stratégies, soit pour empêcher ou retarder cette pollution, soit pour l'éliminer en évitant que les polluants puissent s'accumuler et modifier les propriétés optiques du revêtement.

La formation de buée a également été étudiée à partir d'une méthodologie originale qui sera détaillée au **Chapitre 5**. Etude de la formation de buée sur couches minces et stratégies anti-buée mises en œuvre. Nous avons cherché à observer la buée simultanément à l'échelle microscopique et macroscopique pour obtenir une meilleure compréhension du caractère anti-buée de certaines surfaces, ainsi que pour évaluer leur efficacité sur le long terme.

Enfin le **Chapitre 6**. Contraintes industrielles et cahier des charges du véhicule rendra compte des campagnes de mesure réalisées au centre technique de Groupe PSA à Vélizy-Villacoublay. En soumettant les revêtements élaborés pendant cette thèse aux tests spécifiques au cahier des charges d'un véhicule, la performance des couches a pu être étudiée en termes de résistance mécanique et d'évolution après des cycles de vieillissement accéléré.

Chapitre 1. Couches minces antireflets multifonctionnelles : état de l'art

Cet état de l'art dédié aux couches minces antireflets présentera les deux principales stratégies qui ont été mises au point pour réduire les réflexions lumineuses. Premièrement, les travaux dans ce domaine ont permis l'élaboration de revêtements à gradient d'indices de réfraction qui reproduisent les performances antireflets d'un œil de mouche. Une deuxième approche consiste à favoriser les interférences destructives des rayons lumineux, de manière à diminuer la réflectance présentes aux interfaces entre milieux optiques. Une section sera consacrée aux types de matériaux déposés en couches minces, et particulièrement les matériaux à porosité contrôlée. Finalement, les limites des couches minces multifonctionnelles actuelles seront abordées en lien avec les contraintes industrielles propres au domaine de l'automobile.

I.1. Généralités sur les couches minces à propriétés optiques

Des phénomènes de réflexion lumineuse apparaissent lorsqu'un faisceau rencontre une interface entre deux milieux possédant des propriétés optiques différentes. En effet, chaque milieu est caractérisé par une certaine vitesse de propagation de la lumière qui permet de définir un indice de réfraction, noté n , comme étant le rapport de la vitesse de la lumière dans ce milieu et celle de la lumière dans le vide. Un fort contraste d'indices entraîne la séparation d'un faisceau en deux composantes : la quantité de lumière reflétée à l'interface est caractérisée par la réflectance R , tandis que la transmission lumineuse T mesure la quantité de lumière qui traverse l'échantillon. Selon les milieux, des phénomènes d'absorption ou de diffusion de la lumière sont éventuellement présents, mais dans le cadre de cette discussion, ils seront considérés comme négligeables.

Une synthèse des principaux concepts développés dans ce paragraphe a été publiée sous le titre *Anti-reflective coatings : A critical, in-depth review*¹. Pour une étude plus approfondie des propriétés optiques des couches minces, il existe plusieurs livres de références, parmi lesquels on peut citer *The Physics of Thin Films Optical Spectra*² et la partie consacrée aux couches minces dans *Handbook of Optics*³. Enfin l'essentiel de la synthèse présentée dans ce document a été publiée au sein de la série *Advanced in Sol-Gel Derived Materials and Technologies*, éditée par Springer⁴.

L'interface entre un pare-brise automobile et l'air présente également un contraste d'indice important avec des valeurs de R atteignant 4,5% par face, ce qui explique la gêne due aux reflets de la planche de bord sur le pare-brise. L'utilisation de couches minces d'indices n ($n_{\text{air}} < n < n_s$) permet de modifier l'interface entre l'air ($n_{\text{air}}=1$) et le substrat en verre ($n_s=1,5$). La **Figure I.1** illustre cet exemple dans le cas d'une monocouche d'indice n et d'épaisseur h .

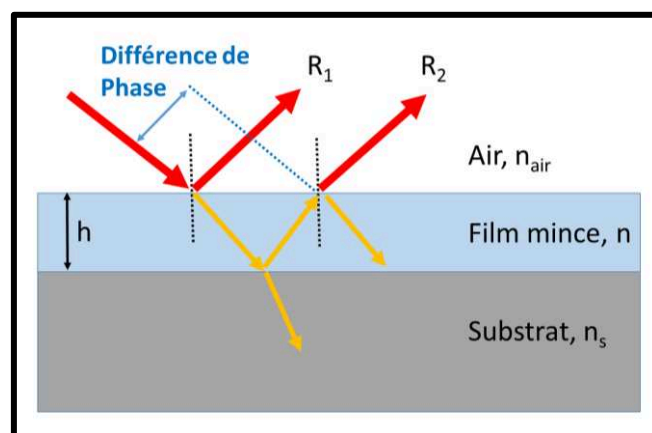


Figure I.1 : Propagation des rayons lumineux aux interfaces formées entre l'air, un film mince, d'épaisseur h et d'indice n , et un substrat d'indice n_s (avec $n_s > n$). Chacun de ces milieux est considéré comme isotrope, homogène et sans phénomène d'absorption.

Dans la configuration de la **Figure I.1**, l'équation de Fresnel **(1)** permet de calculer la valeur de la réflectance R en fonction du substrat, de la couche mince et de l'indice de l'air pour une incidence normale :

$$R = \left[\frac{n_{\text{air}}n_s - n^2}{n_{\text{air}}n_s + n^2} \right]^2 \quad (1)$$

Ainsi, pour $n = \sqrt{n_{\text{air}}n_s}$ on obtient $R=0$, soit $n=1,22$ pour du verre ($n_s=1,5$). De manière plus générale, pour obtenir une réflectance nulle, il faut que les rayons R_1 et R_2 de la **Figure I.1** soient en opposition de phase, c'est-à-dire que la différence de phase δ soit égale à $n\pi/2$ (avec n un entier relatif). Cette condition est vérifiée pour un film d'épaisseur correspondant à des multiples impairs de $\lambda/4$, λ étant la longueur d'onde du faisceau incident. La **Figure I.2** montre un exemple de courbe obtenue pour une monocouche sur verre d'indice $n=1,22$ et d'épaisseur $h=112,7$ nm. On obtient une courbe en forme de « V », centrée sur un minimum de réflectance à une certaine longueur d'onde.

Cet exemple illustre une des difficultés des revêtements antireflets en monocouche : comme l'épaisseur de cette couche est optimisée pour une longueur d'onde donnée, l'effet antireflet ne sera pas homogène sur toute la gamme du visible. Un autre facteur important est l'angle d'incidence du faisceau incident qui détermine le chemin optique que ce dernier parcourt dans le film mince avant d'atteindre le substrat. La variation d'angle joue ainsi un rôle déterminant pour les performances des revêtements monocouches qui peuvent de ce fait fortement varier.

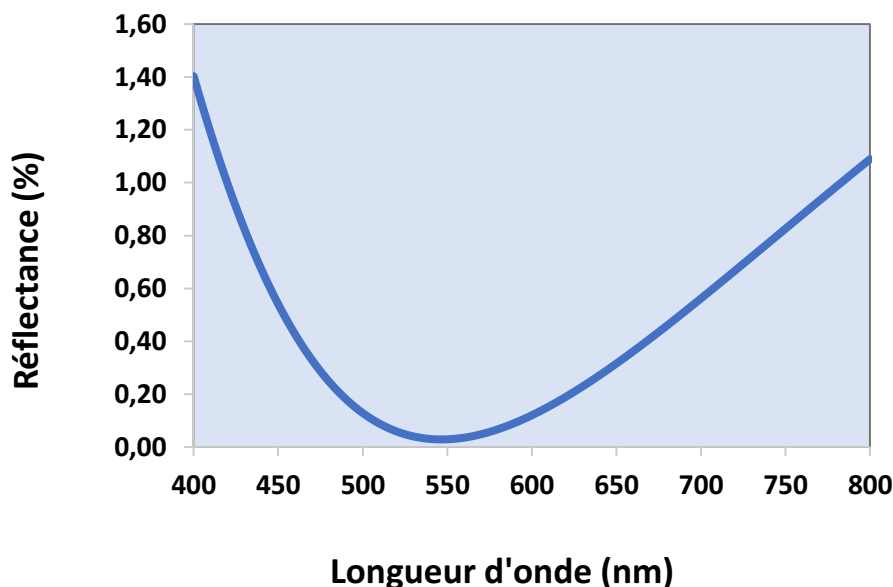


Figure I.2 : Simulation du spectre en réflectance à incidence normale d'une monocouche d'indice $n=1,22$ et d'épaisseur $h=112,7$ nm déposée sur un substrat en verre.

Afin d'obtenir des antireflets à large bande spectrale et indépendants des angles d'incidence, des revêtements possédant plusieurs couches d'épaisseurs et d'indices optimisés ont été développés. Les équations physiques permettant de prédire les interactions optiques aux interfaces multiples d'un empilement de couches minces font appel aux mêmes grandeurs physiques qu'une monocouche, mais formalisées sous forme de vecteurs de réflectance \mathbf{R}_{ij} pour chaque interface ij comme illustré par la **Figure I.3**.

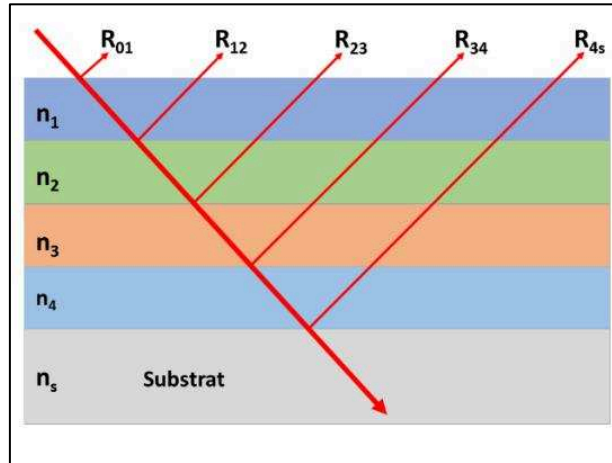


Figure I.3 : Schéma de la propagation de la lumière à travers un revêtement multicouche.

En faisant la somme de toutes les contributions \mathbf{R}_{ij} on obtient le vecteur total \mathbf{R}_{sum} (2) :

$$\mathbf{R}_{sum} = \mathbf{R}_{01} + \mathbf{R}_{12} + \mathbf{R}_{23} + \mathbf{R}_{34} + \mathbf{R}_{4s} \quad (2)$$

Avec :

$$\mathbf{R}_{01} = |\mathbf{R}_{01}|$$

$$\mathbf{R}_{12} = |\mathbf{R}_{12}| \exp[-2(\delta_1)]$$

$$\mathbf{R}_{23} = |\mathbf{R}_{23}| \exp[-2(\delta_1 + \delta_2)]$$

$$\mathbf{R}_{34} = |\mathbf{R}_{34}| \exp[-2(\delta_1 + \delta_2 + \delta_3)]$$

$$\mathbf{R}_{4s} = |\mathbf{R}_{4s}| \exp[-2(\delta_1 + \delta_2 + \delta_3 + \delta_4)]$$

Dans ces équations, $|\mathbf{R}_{ij}| = [(n_i - n_j)/(n_i + n_j)]$ et $\delta_i = 2\pi n_i \cos(\theta_i) h_i / \lambda$ avec θ_i l'angle de réfraction, h_i l'épaisseur de la couche i et λ la longueur d'onde considérée.

Ces équations simples ont été perfectionnées pour tenir compte à la fois de la polarisation s ou p de la lumière, mais aussi des « inhomogénéités » présentes dans chaque couche et qui affectent fortement la propagation de la lumière. Ces inhomogénéités sont essentiellement regroupées en deux catégories : d'une part la porosité ou la texturation des couches ; d'autre part la variation de la composition

chimique des couches. Les modèles développés pour y parvenir se fondent sur une théorie physique, *Effective Medium Theory* en anglais (EMT), qui intègre aux équations aussi bien les inhomogénéités de surface que les variations de composition des couches. Chacun de ces modèles se fonde sur des hypothèses propres pour prédire le comportement de la lumière aux interfaces de deux milieux diélectriques, l'un des milieux étant conceptualisé comme une inhomogénéité de géométrie définie au sein du deuxième milieu. Les approximations qui en découlent expliquent qu'on appelle généralement ces modèles EMA pour *Effective Medium Approximation*. Grâce à ces modèles, différentes stratégies ont été mises en œuvre, dont les principales sont présentées aux paragraphes suivants.

Parmi ces modèles EMA, deux modèles sont généralement mis en avant, il s'agit du modèle dit Maxwell-Garnett, datant des travaux de Garnett ^{5,6} en 1904, et du modèle dit de Bruggeman ⁷ publié à partir de 1935. Dans ces deux modèles portant sur la propagation de la lumière, les équations ont pour but d'intégrer les phénomènes optiques locaux dus : soit à la présence de domaines nanométriques de compositions chimiques différentes ; soit à la variation de topologie, également à des petites échelles par rapport à la longueur d'onde considérée. L'inclusion de ces inhomogénéités de constante diélectrique $\tilde{\epsilon}_2$ dans un milieu homogène de constante diélectrique $\tilde{\epsilon}_1$ amène à considérer la constante diélectrique $\tilde{\epsilon}$ effective comme un mélange entre deux milieux de fractions volumiques f_1 et f_2 (avec $f_2 = 1 - f_1$). Les équations du modèle Maxwell-Garnett **(3)** et du modèle de Bruggeman **(4)** sont les suivantes :

$$\text{Maxwell-Garnett : } \quad \left[\frac{\tilde{\epsilon} - \tilde{\epsilon}_1}{\tilde{\epsilon} + 2\tilde{\epsilon}_1} \right] = (1 - f_1) \left[\frac{\tilde{\epsilon}_2 - \tilde{\epsilon}_1}{\tilde{\epsilon}_2 + 2\tilde{\epsilon}_1} \right] \quad (3)$$

$$\text{Bruggeman : } \quad f_1 \left[\frac{\tilde{\epsilon}_1 - \tilde{\epsilon}}{\tilde{\epsilon}_1 + 2\tilde{\epsilon}} \right] + f_2 \left[\frac{\tilde{\epsilon}_2 - \tilde{\epsilon}}{\tilde{\epsilon}_2 + 2\tilde{\epsilon}} \right] = 0 \quad (4)$$

Différents facteurs peuvent être ajoutés pour considérer des inclusions $\tilde{\epsilon}_2$ qui s'écarte d'une géométrie sphérique, comme par exemple un facteur d'excentricité pour des ellipsoïdes. Dans le cas de couches minces optiques ne présentant pas de phénomènes d'absorption aux longueurs d'ondes considérées, les constantes diélectriques peuvent être réduites à leurs parties réelles, à savoir l'indice de réfraction au carré puisque :

$\tilde{n} = n - ik = \sqrt{\tilde{\epsilon}}$ avec \tilde{n} l'indice de réfraction complexe du milieu considéré et k son coefficient d'extinction.

Ces considérations sont essentielles, notamment lorsque des précurseurs de différentes natures chimiques. En effet la constante diélectrique $\tilde{\epsilon}$ effective d'une couche mince est le résultat de l'inclusion de ces précurseurs pour déposer le matériau final souhaité. Or selon les précurseurs utilisés, leurs concentrations ou encore les conditions de dépôt, le matériau final peut être très différent. Par exemple, un milieu homogène composé de liaisons Si-O-Si n'aura pas la même constante $\tilde{\epsilon}$ effective qu'un milieu où une ségrégation de phase apparaît entre les zones riches en Si et les zones riches en Ti.

Les modèles de Maxwell-Garnett et de Bruggeman proposent différentes hypothèses pour rendre compte des inhomogénéités au sein d'un matériau. *Niklasson et al.* ont mis en évidence les cellules unitaires propres à chacune de ces théories ⁸. Le modèle de Maxwell-Garnett repose sur une cellule sphérique avec au cœur le matériau avec $\tilde{\epsilon}_1$ et avec le matériau $\tilde{\epsilon}_2$ comme coquille. Le paramètre important est alors le ratio volumique entre le matériau 1 et le matériau 2. Dans le cas du modèle de Bruggeman, la cellule unitaire est définie à partir d'une probabilité f d'être le matériau 1 et une probabilité $1 - f$ d'être le matériau 2. Le schéma explicatif de ces deux cas limites est reproduit en **Annexe du Chapitre 1**.

Chaque application détermine le cahier des charges auquel doit répondre le revêtement antireflet. La présence de porosité, l'utilisation de précurseurs spécifiques, l'architecture des couches, le procédé de dépôt ou les post-traitements appliqués, tous ces éléments sont optimisés pour répondre à des problématiques spécifiques. Cette diversité explique le grand nombre de recherches effectuées dans le domaine des antireflets depuis les premières observations de Fraunhofer en 1817 sur des surfaces de verre traitées chimiquement ⁹ et le brevet US 2466119-A publié en 1949 par Harold R. Moulton ¹⁰. Pour approfondir les solutions existantes, nous étudierions les deux principales stratégies pour élaborer des couches minces antireflets : les revêtements à gradient d'indice (I.2.) et les revêtements à interférences destructives (I.3.). Nous verrons ensuite les principaux matériaux utilisés dans le dépôt de couches minces antireflets (I.4.a.), ainsi que la préparation des matériaux à porosité contrôlée (I.4.b.).

I.2. Antireflets à gradient d'indice de réfraction

Une première approche pour diminuer les réflexions, dues à un fort contraste d'indices de réfraction, s'attache à atténuer ce contraste. La **Figure I.4** illustre cette adaptation progressive des indices de manière à « courber » les rayons lumineux pour les contraindre à rester dans le milieu souhaité. Lord Rayleigh ¹¹ a été le premier à conceptualiser cette approche en 1879 et à démontrer numériquement que la diminution progressive de la densité optique d'un milieu conduisait à une forte diminution de la réflectance. La difficulté principale consiste alors à maîtriser l'augmentation graduelle des indices de réfraction en termes de matériaux et de procédé de dépôt. Les exemples de la littérature montrent que l'épaisseur totale du revêtement n'est pas un paramètre déterminant ^{12,13}, toutefois une épaisseur supérieure à λ_s ou $2*\lambda_s$ est préférable, avec λ_s la longueur d'onde maximale présente dans le faisceau lumineux.

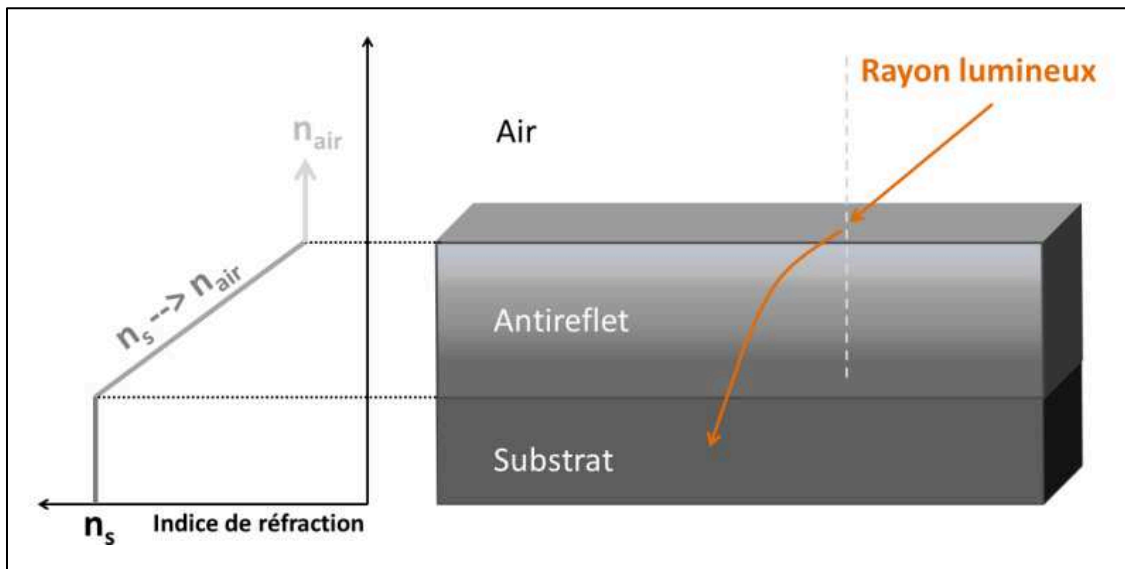


Figure I.4 : Schéma de la déviation d'un faisceau lumineux traversant un revêtement antireflet à gradient d'indice de réfraction.

Un autre avantage des antireflets par gradient d'indice de réfraction provient de leur faible dépendance à l'angle du faisceau incident. Cette propriété les rend particulièrement intéressants pour augmenter les performances de panneaux solaires dont l'angle d'exposition peut fortement varier au cours d'une journée.

I.2.a Antireflets à gradient d'indices de réfraction par empilement

La gradation d'indices peut être obtenue par ajout successif de couches homogènes d'indices de réfraction augmentant progressivement entre l'air et le substrat. Un nombre fini de couches homogènes ne permet d'avoir une évolution continue des indices de réfraction. Toutefois de très bons résultats sont obtenus pour un empilement de 3 couches comme le montre la **Figure I.5** par comparaison à des antireflets en monocouche.

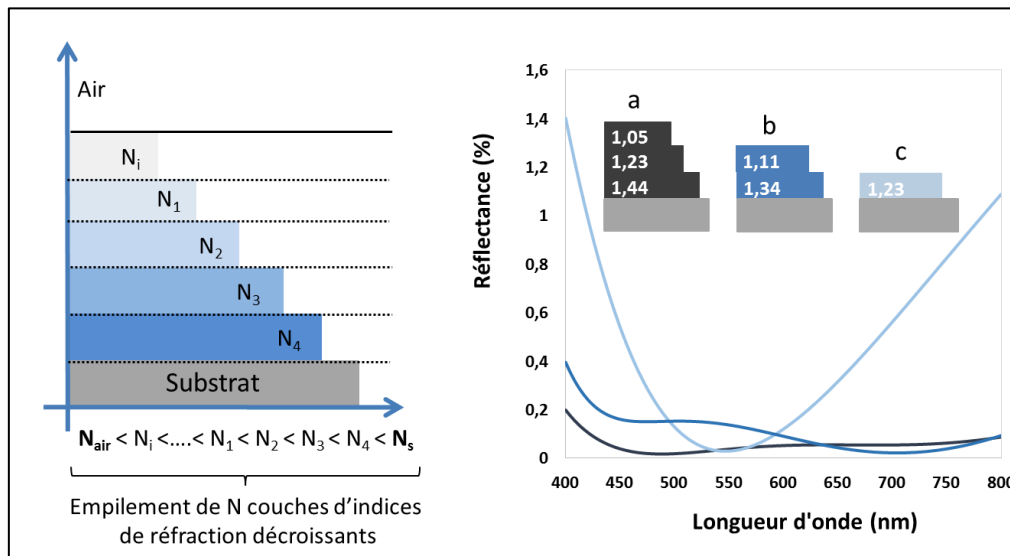


Figure I.5 : Schéma d'un revêtement antireflet à gradient d'indice de réfraction par empilement de couche d'indices décroissants en partant du substrat (**gauche**) ; Simulation de spectres en réflectance à incidence normale pour des antireflets à gradient d'indice de réfraction avec une (c), deux (b) ou trois couches (a) de 100 nm d'épaisseur sur un substrat d'indice $n=1,52$ (**droite**).

L'augmentation du nombre de couches améliore les performances du revêtement antireflet en « aplatissant » les courbes de réflectivité, ce qui conduit à une diminution de la réflectance R sur une plus grande gamme spectrale.

La faible résistance mécanique des couches au contact avec l'air est toutefois une restriction majeure de ce type d'antireflet qui limite les possibilités d'application. En effet, pour atteindre des indices de réfraction proche de l'air, typiquement entre 1,05 et 1,15, les couches supérieures doivent comporter un pourcentage très élevé de porosité, ce qui les rend particulièrement fragiles. Cette limitation oriente donc l'utilisation de revêtement à gradient d'indices de réfraction à des applications où le produit final n'est pas soumis à des sollicitations mécaniques (nettoyage, frottements, rayures) importantes.

I.2.b Antireflets à gradient d'indices de réfraction par nano-structuration

Une seconde méthode de réalisation d'antireflets à gradient d'indices de réfraction s'inspire directement de l'architecture des yeux de différents insectes. L'exemple axiomatique est celui de l'œil de mouche qui possède une surface nano-structurée qui permet de courber la trajectoire du faisceau incident vers l'intérieur de l'œil ¹⁴. En effet, lorsqu'une surface présente une rugosité de taille inférieure à la longueur d'onde considérée, typiquement $d = \lambda/n$ avec n un nombre entier, les phénomènes de réflexion et de diffraction pour des surfaces macroscopiques sont profondément modifiés (**Figure I.6.a**).

Cet effet, nommé effet Rayleigh, a été mis en évidence chez certaines espèces qui l'utilisent pour réduire efficacement les problèmes de reflet. Grâce à une structuration nanométrique d'un réseau hexagonal de cônes ou de cylindres, la surface de la cornée des papillons de nuit est ainsi capable de collecter le faible rayonnement nocturne ¹⁵. La **Figure I.6.b** illustre cette nano-structuration sur l'œil d'un papillon de nuit, *attacus atlas*, avec des hexagones bien visibles pour une amplification à $100 \mu\text{m}$. En agrandissant l'image à des échelles proches de la centaine de nanomètres, on peut même distinguer des nano-cônes espacés entre eux de manière régulière. La **Figure I.6.c** présente un schéma de l'évolution des indices de réfraction en fonction de la hauteur pour des cônes nanométriques de plus en plus fins en allant du substrat vers l'air.

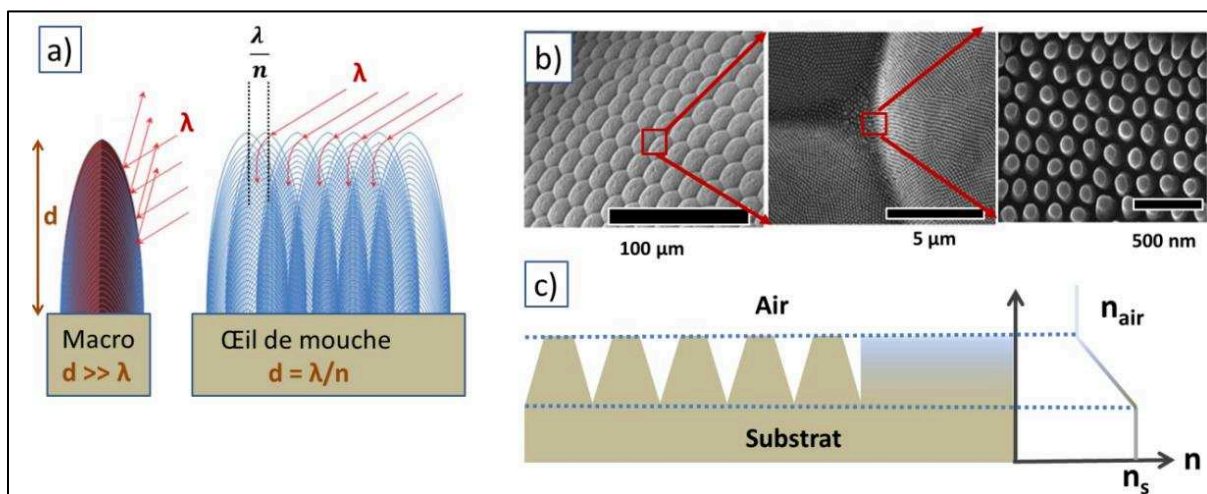


Figure I.6 : a) Schéma présentant les différences de propagation de la lumière au contact d'un objet de hauteur d macroscopique ($d \gg \lambda$) et au contact de structures nanométriques présentes à la surface de l'œil de mouche ($d = \lambda/n$) ; (b) Images MEB de la surface de l'œil d'un papillon de nuit (*attacus atlas*) à différentes échelles, reproduit d'après *Ko et al.* (2011) ¹⁵. c) Schéma du gradient d'indices de réfraction induit par une structuration en nanocônes espacés d'une période proche de λ/n avec n un entier.

La géométrie de cette nano-structuration permet également une modulation des variations des indices de réfractations selon un profil linéaire, parabolique ou selon des équations plus complexes comme des profils exponentiels et sinusoïdaux. La variation d'espacement ou de profondeur entre les nanostructures sont autant de paramètres qu'un grand nombre de recherches ont tentés de modéliser par simulation numérique avant de proposer des stratégies de dépôt adaptées. Des simulations sur un réseau de filaments inclinés de SiO_2 et TiO_2 ont par exemple permis en 2007 à Xi et al.¹⁶ de montrer que le meilleur profil d'indices de réfraction pour ces structures devait respecter une variation quintique, c'est-à-dire dont l'indice suit une équation polynomiale d'ordre 5. Une des techniques employées pour créer ces surfaces texturées est le dépôt de filaments nanométriques de TiO_2 ou SiO_2 avec des inclinaisons contrôlées en fonction de la profondeur dans le système multicouche. Cette stratégie permet de faire varier progressivement l'indice de réfraction de 2,03 à 1,05 sur la couche extérieure pour se rapprocher de l'indice de l'air comme le montre la **Figure I.7**.

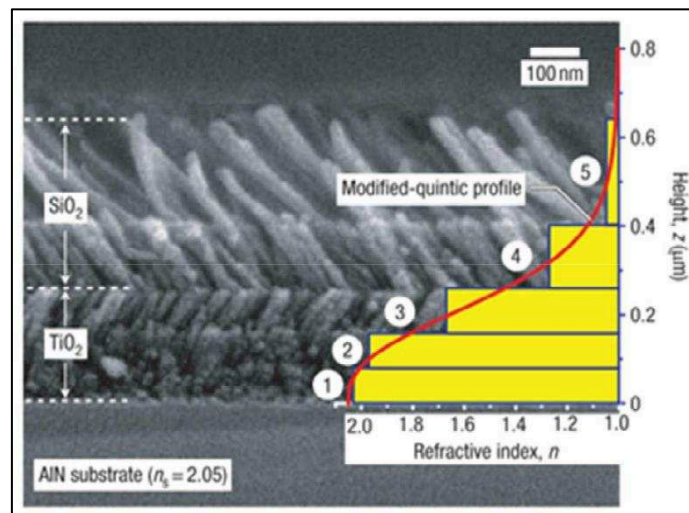


Figure I.7 : Image SEM-FEG en coupe d'un revêtement antireflet à gradient d'indices de réfraction constitué de 5 couches formées à partir de SiO_2 - TiO_2 reproduit d'après Xi et al. (2007)¹⁶.

La complexité et le coût des procédés permettant de reproduire ces motifs nanométriques avec un contrôle suffisant sur de grandes surfaces est un véritable verrou technologique. Différentes solutions techniques ont été envisagées selon les motifs à reproduire et les matériaux supports. Parmi elles, les techniques de gravures sèches et de répliquions ont fait l'objet de nombreuses recherches.

La gravure sèche de revêtements antireflets est généralement effectuée par des lasers femtosecondes en présence de gaz comme N_2 ou SF_6 ^{17,18}. La vitesse de balayage du laser sur la surface conduit à la gravure de structures de profondeur et d'espacement contrôlés. L'utilisation d'un masque est parfois proposée pour contrôler la gravure comme dans le cas de la RIE, pour *Reactive Ion Etching*, également en présence de gaz

comme CF_4 ^{19,20}, dont l'excitation sous forme de plasma provoque l'apparition sur la surface d'ions fluorures qui attaquent notamment les surfaces de silicium. Cette technique a par exemple été utilisée pour graver des structures nanométriques en forme de piliers présentant des propriétés antireflets ²¹.

Quant aux techniques de répliquions, elles ont longtemps été limitées en raison de la difficulté à produire des masters de répliquion facilement transposables sur des tampons. Le développement récent des techniques de lithographie par nano-impession (NIL en anglais pour *NanoImprint Lithography*), permettent toutefois d'améliorer la répliquion de motifs nanométriques à partir d'un tampon. Une publication datant de 2011 ²² présente un exemple d'application de cette technique pour la mise en forme d'un revêtement antireflet pour panneau solaire. Le type de matériaux pouvant être texturé par NIL, le coût des différentes étapes et les tailles limitées des surfaces traitées rendent encore problématique l'application de cette technique à grande échelle.

I.3. Antireflets à interférences destructives

Le cas simple de l'antireflet monocouche présenté en introduction peut être généralisé afin de maîtriser les interférences lumineuses destructives aux différentes interfaces. A l'inverse des gradients d'indice de réfraction, cette stratégie conduit à la superposition de couches favorisant les contrastes d'indices de réfraction. Dans cette stratégie, on cherche davantage à maîtriser les interférences lumineuses grâce au contrôle des épaisseurs et des indices des différentes couches déposées. Le principe permettant l'annulation des rayons réfléchis R_1 et R_2 est présenté dans la **Figure I.8**.

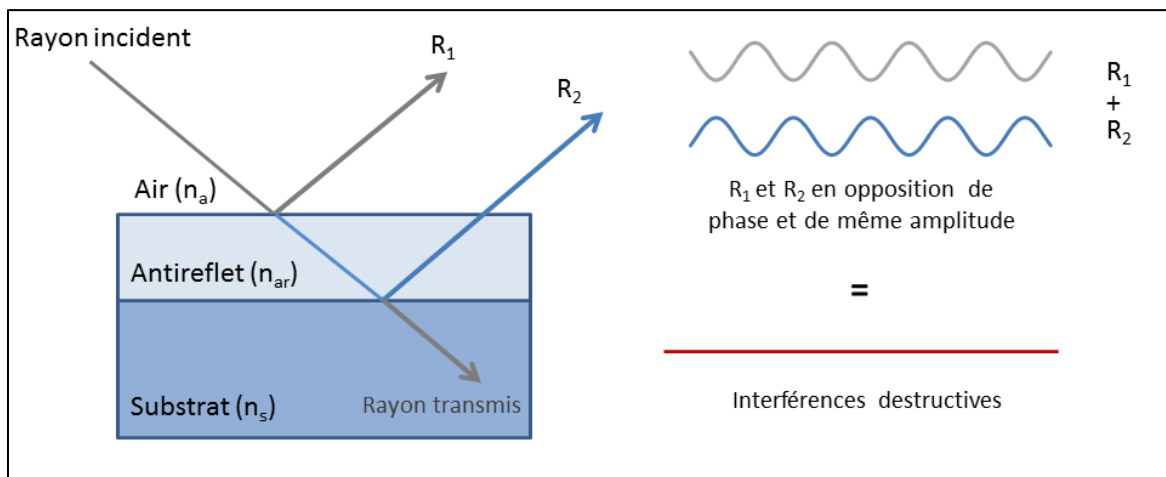


Figure I.8 : Schéma des réflexions lumineuses pour un antireflet monocouche à interférences destructives.

Afin d'aboutir à cette configuration où R_1 et R_2 sont en opposition de phase, la différence de chemin optique parcouru par chacune de ces ondes doit être égale à la moitié de leur périodicité λ . Pour un faisceau à incidence normale traversant une couche mince d'indice n_i et d'épaisseur h , le chemin optique parcouru est exprimé par l'équation suivante :

$$L = 2n_i h$$

En ajoutant la condition d'opposition de phase entre R_1 et R_2 , on obtient :

$$L = 2n_i h = \frac{\lambda}{2} \pm k*\lambda \text{ (avec } k = 1, 2, 3, \dots, n \text{ un entier naturel)}$$

En posant $k = 0$, on peut alors définir la relation entre l'épaisseur du film, son indice de réfraction et la longueur d'onde λ du faisceau incident dont on veut éviter le reflet:

$$h = \frac{\lambda}{4n_i}$$

La superposition de plusieurs couches d'épaisseurs et d'indices de réfraction différents permet d'améliorer les performances des antireflets par interférences destructives. Mais à l'inverse des antireflets par gradients d'indice, les différentes couches peuvent posséder des indices de réfraction assez élevés, ce qui autorise le dépôt de couches denses significativement plus résistantes mécaniquement que les couches très poreuses à bas indices ($1 < n_i < 1,25$). L'architecture des couches est un paramètre critique dans le cas des couches interférentielles et une simple multiplication du nombre de couches ne suffit pas à améliorer les performances totales du revêtement. La Figure I.9 illustre cette importance en présentant les courbes de réflectance pour différents empilements interférentiels à incidence normale.

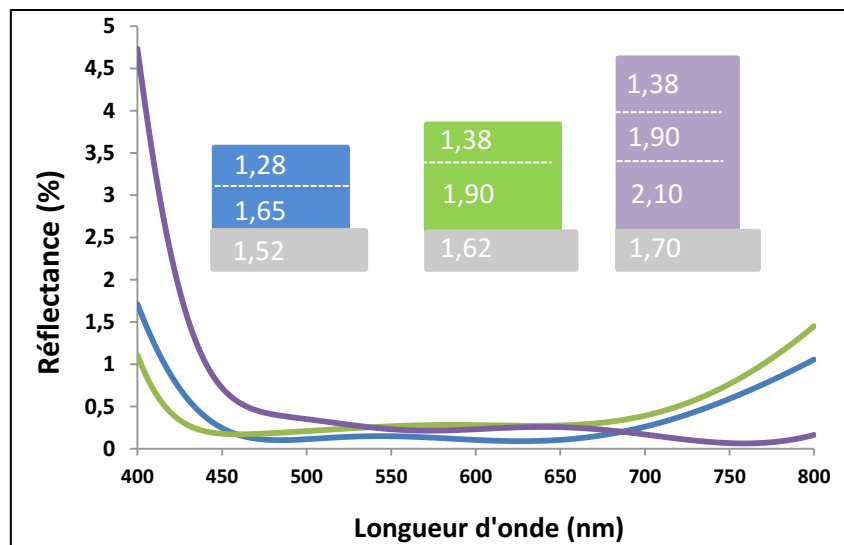


Figure I.9 : Simulation de spectres en réflectance à incidence normale pour des antireflets à interférences destructives pour trois empilements différents (épaisseurs non communiquées).

La présence d'effets de bords avec une augmentation importante de la réflectivité aux extrémités de la courbe de réflectivité est une limitation des performances des antireflets par interférences destructives, dont il faut tenir compte suivant l'application visée. Le contrôle des épaisseurs et des indices de réfraction de chaque couche est un critère déterminant, puisqu'un écart assez faible peut conduire à des effets de bords significatifs, qui peuvent présenter de plus grandes valeurs de réflectance que le substrat seul à certaines longueurs d'onde. En outre, un décalage trop important entre les bords de la courbe de réflectivité et la partie centrale du spectre plus aplatie, entraîne l'apparition de colorations importantes qui peuvent être gênantes pour certaines applications comme le vitrage automobile. Enfin, les effets de bords accentuent la sensibilité des antireflets à interférences destructives à la variation d'angle d'incidence, puisqu'une faible déviation du faisceau incident entraîne un décalage important de la courbe de réflectivité.

I.4. Matériaux pour couches minces à propriétés optiques

I.4.a. Familles de matériaux pour couches minces antireflets

L'élaboration d'un revêtement antireflet dépend à la fois de la stratégie adoptée, gradient d'indices ou interférences destructives, des techniques de dépôt accessibles au produit à revêtir, mais aussi de la nature chimique du substrat. Tous ces critères réunis conditionnent la gamme de matériaux qui vont pouvoir être déposés en couches minces à partir d'un cahier des charges qui doit inclure la qualité optique du revêtement et la résistance aux contraintes mécaniques du produit à fonctionnaliser.

Parmi les matériaux utilisés pour les couches minces à propriétés optiques, la famille de matériaux issus du silicium occupe une part très importante pour plusieurs raisons ¹ :

- Un indice de réfraction facilement adaptable, soit en partant de la silice (SiO_2 avec $n=1,45$ dans le visible), soit en utilisant le nitrure de silicium (Si_3N_4 , $n =2,02$ dans le visible).
- L'abondance des précurseurs et la maturité des techniques de dépôt issue de l'industrie de la microélectronique au silicium.
- L'inertie chimique importante de la silice et du nitrure de silicium qui leur permet d'être adaptés aux applications en extérieur, ainsi qu'une tenue mécanique suffisante dans le cas de couches modérément poreuses.
- L'essor des panneaux photovoltaïques issus de la technologie du silicium et de l'impact important des problèmes de reflets sur leurs performances.
- La grande compatibilité chimique de ces espèces avec les surfaces vitrées, essentiellement composée d'un réseau amorphe de silice, qui sont omniprésentes dans un champ très large d'applications.

Ces avantages ont permis la commercialisation réussie de revêtements antireflets aussi bien à interférences destructives que fondés sur un gradient d'indices de réfraction. Ce succès est particulièrement notable pour les panneaux photovoltaïques fonctionnalisés grâce à un revêtement de nitrure de silicium à gradient d'indice par dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma (*PE-CVD* en anglais) ¹.

L'utilisation d'autres oxydes que la silice ainsi est aussi très répandue pour obtenir les indices de réfraction souhaités. Le **Tableau I.1** rassemble différents exemples d'oxydes sous forme de couches minces en indiquant leurs indices de réfraction ^{2,3} . Des films formés à partir de mélanges de différents oxydes sont couramment utilisés pour obtenir un indice ciblé en fonction de sa place dans l'architecture du revêtement ²³.

Matériaux	Indices de réfraction (550 nm)
SiO ₂	1,45 – 1,47
Al ₂ O ₃	1,60 – 1,65
MgO	1,72 – 1,74
SiO	1,95 – 2,00
ZrO ₂	1,95 – 2,05
Ta ₂ O ₅	2,00 – 2,14
TiO ₂	2,20 – 2,40

Tableau I.1 : Exemples d'indices de réfraction d'oxydes utilisés sous forme de couches minces ^{2,3}.

Si la silice permet d'obtenir des couches minces à bas indice de réfraction, le matériau qui possède le plus bas indice de réfraction sous sa forme dense est le fluorure de magnésium, MgF₂, (n=1,38). Cette particularité explique l'intérêt qui a été porté à ce composé, puisqu'une seule couche mince de MgF₂ présente des propriétés antireflets intéressantes ^{1,24}. L'utilisation d'agents porogènes aboutit à la formation de couches poreuses de MgF₂ possédant des indices de réfraction très proches de l'air. Il a aussi été montré que lors de l'étape thermique de cristallisation, la décomposition de la partie organique des précurseurs de MgF₂ suffit à générer des bulles de gaz qui génère une porosité importante ²⁵. D'autre part, l'empilement de colloïdes de MgF₂ synthétisés par Sol-Gel a également fait l'objet de recherches ²⁶, ainsi que l'étude des traitements thermiques nécessaires au frittage et à la cristallisation des particules ainsi déposées ²⁷. L'ajout d'un liant inorganique a lui aussi été identifié comme une méthode propre à renforcer la tenue mécanique des films poreux à partir de colloïdes de MgF₂ ²⁸.

Toutefois, la formation du fluorure de magnésium nécessite l'utilisation de composés fluorés toxiques et corrosifs. Les équipements nécessaires à l'utilisation de couches de MgF₂ rendraient ainsi complexe et coûteux leur développement industriel et aucune application à grande échelle n'est à notre connaissance envisagée par les industriels ²⁹.

La grande variété des surfaces nécessitant des traitements antireflets a conduit à l'exploration d'autres voies de synthèses de couches minces antireflets. En particulier, les surfaces formées à partir de polymères transparents ont nécessité le développement de couches minces et de procédés spécifiques³⁰. Le champ grandissant des matériaux polymères disponibles pour les lentilles optiques, l'électronique flexible, l'optoélectronique ou l'éclairage entraîne une demande importante qui stimule la recherche pour ce nouveau domaine d'application des antireflets ¹. En ce sens, des couches antireflets composées elles-mêmes de polymères ont été mises au point, notamment par la formation de nano-cônes de polyéthylène téréphtalate par des

techniques de réplcation ²⁹. Des procédés de séparation de phase entre deux polymères, l'un hydrophobe, l'autre hydrophile, ont aussi été étudiés pour créer des couches à bas indices de réfraction présentant de bonnes propriétés antireflets ³¹.

I.4.b Matériaux à porosité contrôlée

Le contrôle de la porosité est déterminant dans le cas de couches mince à bas indices de réfraction pour diminuer la densité optique des matériaux denses. L'utilisation d'agents porogènes permet l'introduction d'une porosité contrôlée au sein de la couche mince et de réduire ainsi l'indice de réfraction. Cette diminution est due à l'air présent dans les cavités introduites, puisque l'air possède un indice de réfraction moins élevé. Plusieurs méthodes ont été proposées pour estimer le pourcentage de porosité à introduire dans un matériau pour obtenir l'indice de réfraction souhaité. Les modèles de Maxwell-Garnett et de Bruggeman peuvent être utilisés en considérant un mélange entre le matériau déposé et l'air. Une autre approximation rapide a été proposée par Yoldas et Partlow en 1985 ³² (5) :

$$n_p = \left[\left(1 - \frac{P}{100} \right) (n_d^2 - 1) + 1 \right]^{1/2} \quad (5)$$

Avec n_p et n_d les indices de réfraction du matériau poreux et dense respectivement et P le pourcentage de porosité introduite dans le matériau. La **Figure I.10** illustre les indices de réfraction pour une couche mince de silice en fonction de son taux de porosité.

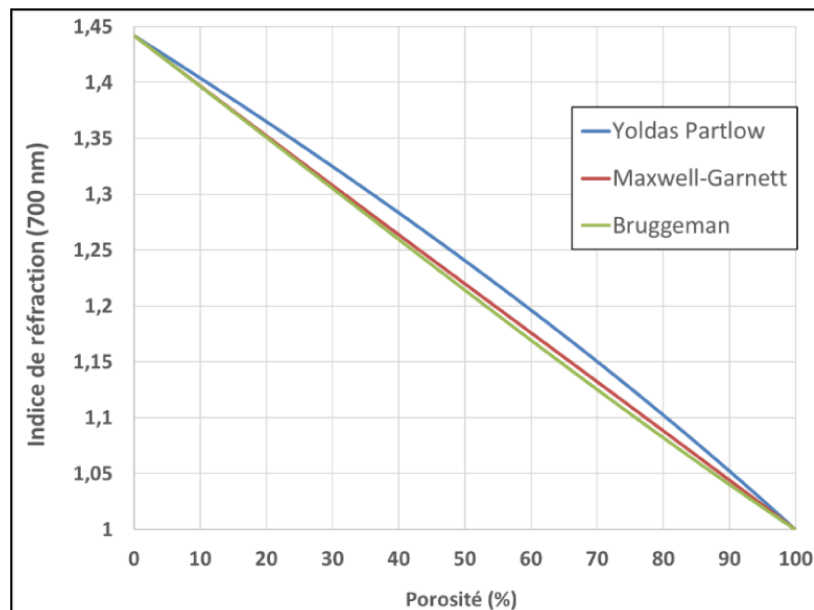


Figure I.10 : Simulation de l'évolution des indices de réfraction ($\lambda=700\text{nm}$) d'une couche de silice en fonction du taux de porosité grâce à différents modèles.

Les prédictions calculées à partir de ces modèles montrent que pour atteindre des indices de réfractifs proches de l'air, autour de 1,1 notamment, la porosité nécessaire est de l'ordre de 75% à 80% avec un écart non négligeable d'environ 5% selon les hypothèses des différents modèles. Pour déposer des monocouches de silice antireflet, avec un indice de réfraction de 1,22, une porosité de 50% à 55% est requise.

Il existe plusieurs manières d'introduire de la porosité dans un matériau, mais les techniques employées pour déposer des revêtements en couches minces imposent des contraintes limitant les possibilités.

Pour les traitements par voie liquide, comme les méthodes issues de la chimie Sol-Gel, il est possible d'utiliser des gabarits organiques qui seront ensuite brûlés après le dépôt par traitement thermique. Un des exemples caractéristiques est l'usage de tensio-actifs qui possèdent la propriété de s'organiser en micelles de formes connues, notamment en fonction de leur concentration et du solvant utilisé (cf. **II.2. Auto-assemblage** et matériaux mésoporeux). Le réseau inorganique se forme alors par réaction d'hydrolyse-condensation autour de ces micelles qui seront ensuite calcinées par traitement thermique, créant ainsi des pores de tailles et de formes bien définies, comme illustré par les **Figures I.11 (a)** et **I.11 (b)**. L'auto-assemblage des micelles étant dépendant du ratio molaire entre les précurseurs inorganiques et les molécules de tensio-actifs, cette méthode permet de contrôler précisément la formation d'une porosité ordonnée dans des phases cubiques ou hexagonales bien précises.

Les billes de latex sont aussi couramment employées comme gabarits sacrificiels de taille contrôlée ³³, mais elles présentent différents désavantages en vue d'une application antireflet :

- Taille proche des longueurs d'onde de la lumière visible, typiquement entre 100nm et quelques microns, ce qui provoque des phénomènes de diffusion ou de diffraction limitant les performances de couches minces optiques. En diminuant la taille de billes commerciales de polystyrène ³⁴, il est toutefois possible de limiter ces phénomènes parasites.
- L'organisation spatiale et l'adhésion de ces gabarits sur les substrats sont difficiles à maîtriser et nécessitent une adaptation ³⁵ des techniques de dépôt par voie liquide. Le contrôle de la qualité optique du dépôt et le coût des procédés correspondants ne sont pas compétitifs par rapport aux tensio-actifs.

De la même manière, la littérature comporte de nombreux autres exemples de molécules assez simples utilisées comme agents porogènes, comme l'éthylène glycol ³⁶, les cyclodextrines ³⁷, certains polymères branchés ³⁸ ou des dendrimères ³⁹. Mais ces

exemples restent marginaux dans la formation de couches minces antireflets par rapport à l'importance des tensio-actifs dans ce domaine.

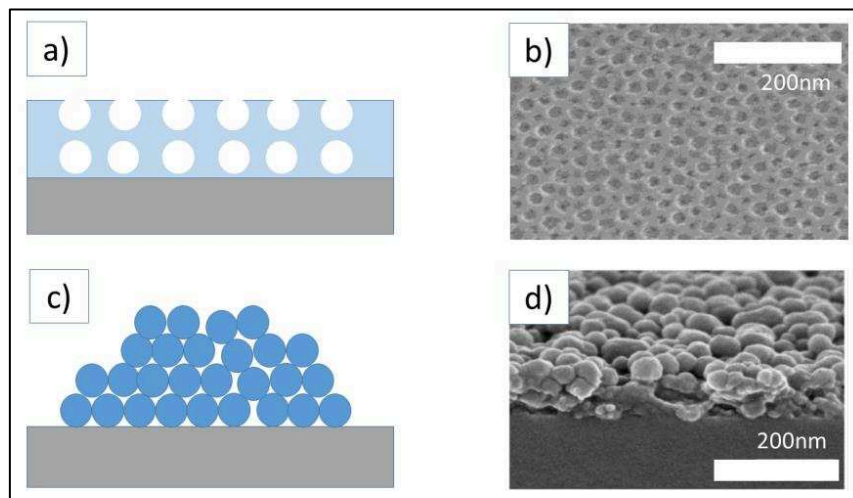


Figure I.11 : (a) schéma de la formation d'une couche mince poreuse : par calcination de micelles organiques et (b) image MEB reproduite d'après *Faustini et al.* (2010) ⁴⁰ d'une couche mince de TiO₂ perforée de trous d'environ 20nm; (c) schéma de la formation d'une couche mince poreuse par dépôt de nanoparticules sur un substrat et (d) image MEB reproduite d'après *Mizoshita et al.* (2015) ⁴¹ d'une couche mince formée de nanoparticules sphériques et mésoporeuse de silice.

Une deuxième approche, compatible avec les traitements par voie liquide, consiste à empiler des nanoparticules issues d'une suspension colloïdale. Selon la géométrie des particules, par exemple sphériques ou en bâtonnets, et des conditions de dépôt, il se forme des espaces libres entre elles, visibles sur la **Figure I.11 (c)** et **I.11 (d)** qui permettent de générer le taux de porosité voulu ⁴². La taille des particules est un élément critique, puisque des colloïdes de taille trop importante vont entraîner des phénomènes de diffusion de la lumière. Lors du dépôt, seules des interactions faibles assurent une cohésion de la couche sur le substrat, c'est pourquoi une étape supplémentaire de traitement thermique ou chimique est souvent nécessaire ⁴¹⁻⁴³.

Ces étapes additionnelles renforcent la tenue mécanique du film de particules en favorisant la formation de liaisons covalentes. En contrepartie, elles peuvent conduire à une diminution de la porosité si les particules colloïdales déposées ou si l'espace interparticulaire sont modifiés lors de ces traitements. Un liant est parfois ajouté pour renforcer la cohésion du film de nanoparticules et son adhésion sur le substrat ⁴⁴. Toutefois, le liant venant combler une partie de la porosité inter-particules, il augmente les indices de réfraction et diminue le caractère antireflet de la couche. Les particules colloïdales peuvent être elles-aussi poreuses ou creuses, ce qui abaisse encore l'indice de réfraction effectif de la couche ainsi formée ⁴⁵.

Les faibles propriétés mécaniques des couches minces poreuses sont un problème majeur quel que soit la stratégie de dépôt utilisée. Plus la porosité introduite est élevée, plus les gains par diminution de l'indice de réfraction sont compensés par les pertes de tenue mécanique ⁴⁶. La durabilité de ces revêtements poreux peut donc être fortement réduite et limiter leur utilisation industrielle. L'augmentation de l'indice de réfraction en raison du remplissage de la porosité est une autre difficulté. En effet, la condensation capillaire, importante pour des pores de taille inférieure à 50nm, explique ce phénomène qui apparaît même à basse humidité relative, surtout dans le cas de revêtements hydrophiles ^{47,48}. L'accumulation de résidus organiques est aussi souvent responsable de la perte des propriétés optiques ⁴¹.

La **Figure I.12** schématise cette modification de l'indice de réfraction par remplissage de la porosité d'une monocouche antireflet et son effet sur les interférences destructives. Ce point sera traité en détail au **Chapitre 4**. Protection de la porosité du revêtement contre la pollution qui porte sur la protection contre la pollution du revêtement développé dans ce travail. Dans cette partie introductive, nous présenterons les stratégies mises en place pour préserver l'effet antireflet. En effet, ces problèmes ont entraîné l'élaboration de revêtements multifonctionnels qui seront présentés dans la section suivante.

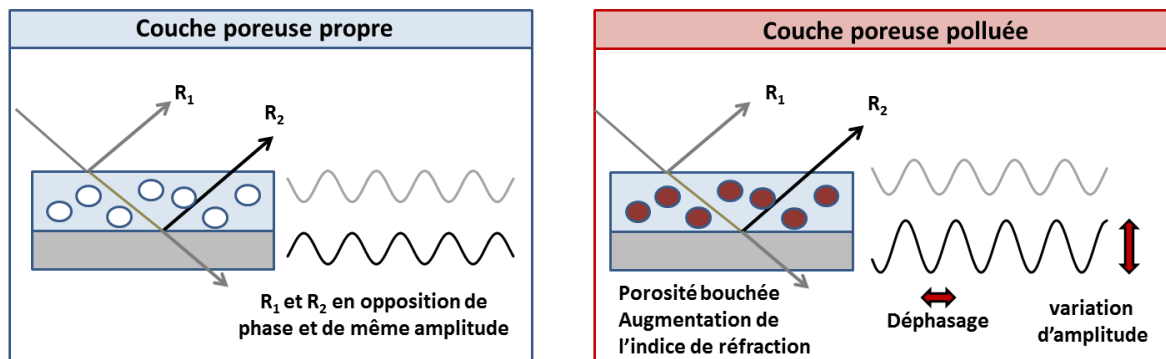


Figure I.12 : Représentation schématique des interférences destructives attendues pour une couche antireflet propre (en bleu) et après pollution (en rouge).

I.5. Couches minces multifonctionnelles et contraintes industrielles

I.5.a Revêtements antireflets résistants à l'eau et aux polluants

La protection contre les conditions environnantes constitue l'objectif principal de la plupart des revêtements antireflets multifonctionnels. La résistance à l'eau permet à la fois d'éviter la prise hydrique au sein de la porosité, mais également la dissolution des couches minces composées notamment de silice. L'ajout de groupements hydrophobes en surface et au sein de la porosité est une technique couramment utilisée pour y parvenir^{40,49-51}. L'utilisation de silanes comprenant un groupement alkyle ou fluoroalkyle sera détaillée à la **IV.2.b Post-fonctionnalisation** de couches minces de silice en lien avec la protection du revêtement contre la pollution. L'ajout de ces groupements nécessite toutefois d'adapter les températures de calcination du porogène pour empêcher les chaînes alkyles d'être dégradées à haute température. En revanche, une température plus basse, conduit dans le même temps à des films minces moins condensés et qui comportent un nombre important de groupe silanols hydrophiles. Des traitements de vapeurs d'ammoniac permettent d'augmenter le taux de condensation des couches hydrides à des températures compatibles avec les groupements fonctionnels^{52,53}. Une autre solution consiste à post-fonctionnaliser le revêtement après dépôt et calcination des couches. Cette étape peut être réalisée par voie liquide ou en utilisant des précurseurs volatils comme les fluoroalkylsilanes⁵⁴.

La formation de buée est un autre phénomène environnemental qui affecte la vue du conducteur. Le dépôt de couches minces hybrides modifie fortement la nucléation-croissance des microgouttelettes responsables de l'opacification des vitres. Cette question sera traitée au **Chapitre 5**. Etude de la formation de buée sur couches minces et stratégies anti-buée mises en œuvre en lien avec les stratégies antibuée existantes.

L'eau n'est pas le seul contaminant qui modifie les propriétés optiques de couches minces. La plupart des revêtements antireflets composés d'oxydes ou de fluorures sont sensibles à l'accumulation de polluants inorganiques et organiques⁵⁵. L'ajout de rugosité de surface, associé à la silanisation avec des organosilanes qui abaissent l'énergie de surface est une technique qui permet de reproduire le caractère autonettoyant de «l'effet Lotus»⁵⁶⁻⁵⁹. En effet, les liaisons faibles entre les surfaces de faible énergie et les polluants sont facilement brisées, notamment par les gouttes d'eau qui déferlent sur ces surfaces superhydrophobes. Les matériaux superhydrophobes sont définis par un angle de contact très élevé (>150°) et par un angle de glissement faible (<10°)^{57,60-62}. L'exemple de la feuille de Lotus est caractérisé par une structuration de motifs hydrophobes de tailles microniques et nanométriques qui expliquent les angles de contact très élevés de gouttes sur ces surfaces^{63,64}. La **Figure I.12** présente la

structuration à différentes échelles d'une feuille de *Colocasia esculenta* **(a)**, tandis que « l'effet lotus » est schématisé en **(b)**.

Toutefois, dans le cas de revêtements antireflets, les motifs à l'échelle micronique doivent être évités, puisqu'ils augmenteraient la diffusion de la lumière. Des travaux ont donc cherché à obtenir des couches superhydrophobes uniquement à partir de nanoparticules fonctionnalisées par des groupements alkyles et fluoroalkyles. La **Figure I.13** montre un exemple de revêtements de ce type **(c)**, ainsi que les angles de contact et de glissement en fonction de la quantité de nanoparticules fonctionnalisées au sein de la couche ⁶⁵ **(d)**.

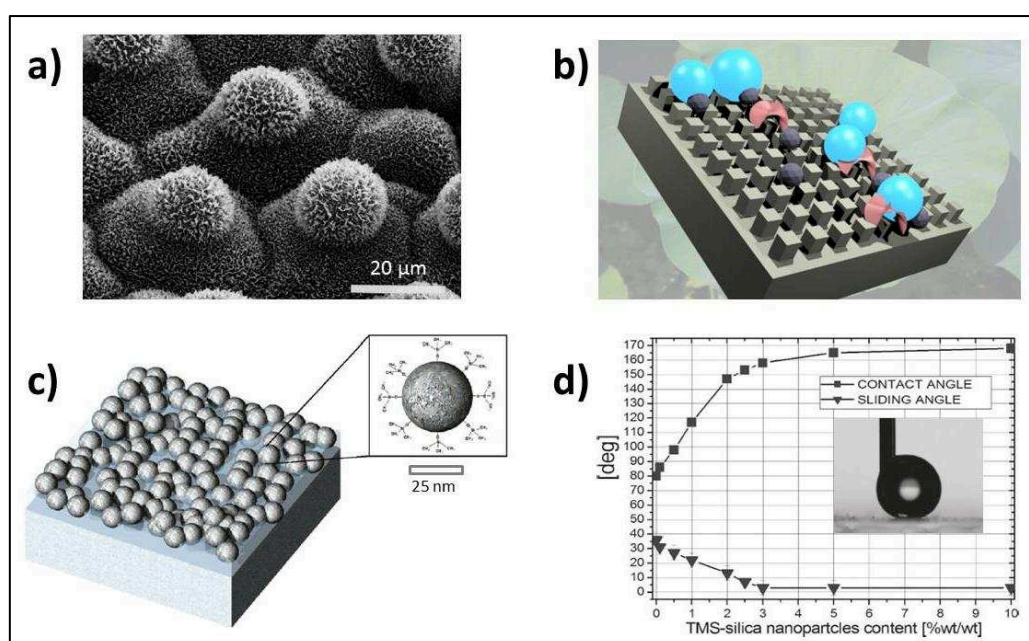


Figure I.13 : (a) image MEB d'une feuille de *Colocasia esculenta* présentant une structuration multiéchelle superhydrophobe reproduite d'après Barthlott et al. (1997) ⁶⁴; (b) représentation schématique de « l'effet lotus » où les gouttes d'eau (en bleu) entraînent les polluants (noir et rouge); (c) vue schématique d'un revêtement composé de nanoparticules de silice fonctionnalisées avec le triméthylsilane reproduite d'après Manca et al. (2009) ⁶⁵; (d) angles statiques et angles de glissement de ce revêtement en fonction du taux massique de ces nanoparticules.

I.5.b Revêtements antireflets et photocatalytiques

Une autre approche pour protéger les revêtements antireflets consiste à dégrader les polluants organiques par photocatalyse ⁶⁶⁻⁶⁹. L'absorption de photons entraîne la formation de paires électron-trous (e^- et h^+). Ce sont ces porteurs de charges présents dans la bande de conduction et la bande de valence du matériau qui sont responsables de l'apparition de radicaux, selon les schémas de la **Figure I.14 (a) et (b)**. Ces radicaux vont ensuite venir dégrader les composés organiques accumulés sur la surface photocatalytique et favoriser leur élimination. Plusieurs matériaux présentent des propriétés photocatalytiques, en particulier le dioxyde de titane dont l'absorption lumineuse est située dans l'UV en raison de son band gap ($\lambda < 385\text{nm}$).

Les autres matériaux intéressants comme l'oxyde de zinc ZnO et le trioxyde de tungstène WO_3 , sont capables d'absorber dans le domaine visible ^{70,71}. Cependant, pour l'élaboration de revêtements antireflets large bande, cette absorption peut être vue comme un défaut puisqu'elle entraîne des effets de colorations indésirables sur les vitrages ou écrans transparents. D'autre part, ces deux matériaux ne présentent pas la même inertie chimique, ni la même tenue mécanique que les couches de TiO_2 ⁷².

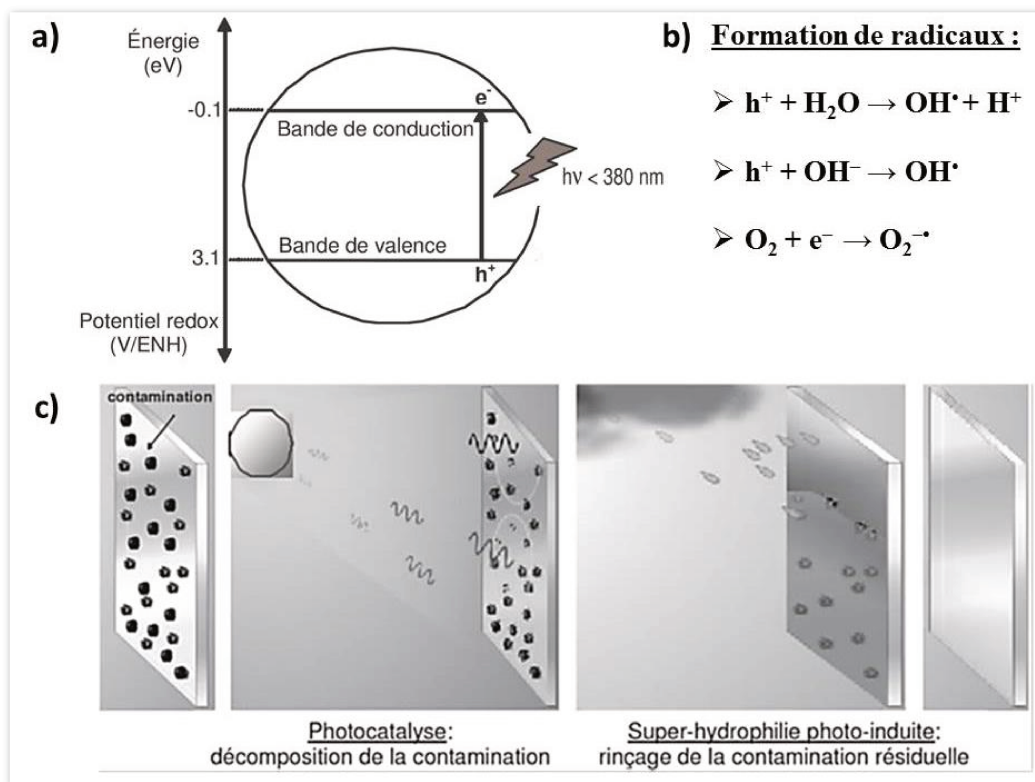


Figure I.14 : (a) représentation schématique de la génération de porteurs de charges (e^- et h^+) par absorption lumineuse ; (b) formation de radicaux à partir de paires électrons-trous ; (c) représentation schématique de l'effet autonettoyant de surfaces photocatalytiques avec la dégradation de polluants organiques sous rayonnement UV (à gauche) et le rinçage de la contamination résiduelle (à droite).

La dégradation des polluants organiques est également associée à une superhydrophilie photo-induite pour le dioxyde de titane, ce qui confère à ce matériau des propriétés autonettoyantes. Plus précisément, l'angle de contact avec l'eau de TiO_2 diminue fortement sous irradiation UV ($<5^\circ$), ce qui explique que les gouttes d'eau s'étalent complètement pour former une fine pellicule d'eau. C'est cette couche d'eau qui va rincer les polluants inorganiques non dégradés par photocatalyse. La **Figure I.14 (c)** résume les deux étapes de l'effet autonettoyant des couches de dioxydes de titane.

Toutefois, le dioxyde de titane possède un indice de réfraction élevé (2,2 à 2,4 à 550 nm), ce qui augmente significativement la réflectance du revêtement. Ce problème a entraîné de nombreuses recherches pour aboutir à des revêtements antireflets et autonettoyants, en particulier en cherchant différentes stratégies d'incorporation de TiO_2 au sein de matrice de silice. La co-déposition de nanoparticules de TiO_2 et SiO_2 permet ainsi d'obtenir des couches poreuses antireflets avec un indice de réfraction final ajustable en fonction de la taille et du ratio de chacune des nanoparticules. La température de cristallisation du TiO_2 est un autre problème puisque l'apparition de sa phase la plus photo-active, la phase anatase⁷³, a lieu uniquement autour de 400°C , ce qui empêche les dépôts sur des substrats organiques transparents.

Une des solutions revient à incorporer des nanoparticules préformées d'anatase dans des couches de silice poreuses, ce qui permet d'obtenir la même activité photocatalytique que la cristallisation in-situ du TiO_2 ^{74,75}. Une approche similaire a été utilisée avec des particules cœur-coquille composées de TiO_2 et SiO_2 ⁷⁶, ou encore des empilements de couches poreuses de ces deux matériaux⁷⁷. Deux exemples de ces stratégies sont montrés sur la **Figure I.15 (a) et (b)**. Des couches ultraporeuses de TiO_2 (80% de porosité) avec un indice de réfraction de 1,27 ont également été élaborées grâce à l'ajout de 10% en masse de silice et une porosité hiérarchique⁷⁸. Ce dernier exemple a été réalisé notamment au cours de cette thèse et sera présenté dans la **IV.4. b. Synthèse** d'une couche mince multifonctionnelle de titane

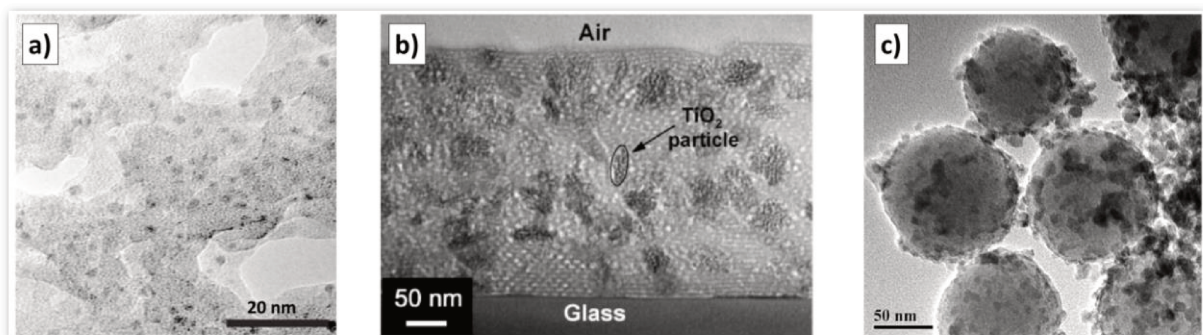


Figure I.15 : (a) et (b) Clichés MET en haute résolution de nanoparticules de TiO_2 insérées dans une matrice de SiO_2 reproduits d'après *Guldin et al* (2013) et *Allain et al.* (2007)^{74,75}; (c) Cliché MET de particules de SiO_2 recouvertes en surface par des nanoparticules de TiO_2 , échelle à 50 nm reproduit d'après *Li et al.* (2013)⁷⁶.

I.5.c Conclusion sur les revêtements antireflets multifonctionnels

La protection des couches antireflets par silanisation ou par photocatalyse a fait l'objet de nombreux travaux ces dernières années. Bien que prometteuses, ces recherches concernant les couches minces multifonctionnelles doivent encore prouver la durabilité de ces systèmes, notamment pour correspondre aux conditions propres au vitrage automobile. Ce dernier étant soumis à des variations de température (-20°C/+100°C) et d'humidité importantes (0% RH à 100% RH), des effets indésirables peuvent apparaître pour le conducteur si les couches minces sont dégradées.

Ainsi, la résistance mécanique des couches poreuses ou nanostructurées est un problème dont il faut tenir compte pour l'élaboration d'un revêtement adapté au domaine automobile. Le **III.1.a** Contraintes automobiles et choix préliminaires définira les critères préliminaires qui ont été retenus pour l'élaboration de couches antireflets adaptées. D'autre part, la pollution des couches poreuses est particulièrement importante en vue d'une application pare-brise. Une étude approfondie lui sera consacrée au **Chapitre 4**. Protection de la porosité du revêtement contre la pollution.

L'apparition de buée sur la surface des vitres intérieures constitue également un phénomène très gênant pour la visibilité des conducteurs. La superhydrophilie des couches de dioxyde de titane a été souvent décrite comme une solution antibuée intéressante. Toutefois, l'ajout d'un revêtement hydrophile doit prendre en compte les déformations visuelles dues à la fine pellicule d'eau qui se forme à la surface du pare-brise. Ces surfaces sont aussi plus sensibles au gel que le vitrage sans revêtement, réduisant leur intérêt dès que les températures sont trop basses. Une présentation des différentes stratégies antibuée existantes sera effectuée à la **V.2. Stratégies** anti-buée existantes

Chapitre 2. Procédé sol-gel et dépôt par voie liquide

Ce chapitre introduit le procédé sol-gel à partir des réactions d'hydrolyse et de condensation ayant lieu à partir de précurseurs moléculaires d'oxydes métalliques. Une discussion viendra éclairer la réactivité des précurseurs de silice en milieu acide ou en milieu basique, ainsi que le cas spécifique des oxydes de métaux de transition. Dans un deuxième temps, nous étudierons le contrôle de la porosité par auto-assemblage de micelles, dont le cas particulier de l'auto-assemblage induit par évaporation. Puis nous détaillerons la méthode de dépôt privilégiée au cours de ces travaux, le trempage-retrait ou « dip coating », en précisant les facteurs déterminant l'épaisseur des couches déposées. En dernier lieu, nous présenterons la technique de caractérisation des couches minces principalement employée durant cette thèse, à savoir la Porosimétrie par Ellipsométrie Environnementale.

II.1. Principe de la chimie sol-gel hydrolytique

Le procédé sol-gel repose sur la polycondensation contrôlée d'un réseau d'oxydes métalliques à partir de précurseurs moléculaires en solution⁷⁹. Ces précurseurs ont pour formule générale MX_n , avec M un métal (M= Si, Ti, Zr, Al...), X un groupe hydrolysable et n dépendant de la valence du métal considéré. Les alcoxydes de métal constituent la famille la plus étudiée de précurseurs sol-gel. Ils ont pour formule type $M(OR)_n$, R étant une chaîne organique (R= chaîne alkyle, aminoalkyl, fluoroalkyl...). Les sels métalliques tels que les chlorures, les acétates ou les nitrates de métal de transition sont également utilisés. La polymérisation du réseau inorganique dépend du milieu dans lequel elle s'effectue. On distingue ainsi la voie aqueuse, la voie hydro-alcoolique et la voie organique (généralement avec des alcools). Quel que soit le milieu considéré, deux étapes régissent le procédé sol-gel. Premièrement, on observe une étape d'hydrolyse qui permet la formation de groupements hydroxyles liés au centre métallique. L'étape de condensation voit dans un deuxième temps ces groupes hydroxyles former des liaisons avec un autre site métallique.

En solution hydro-alcoolique ou alcoolique, deux mécanismes sont à l'origine de la condensation des précurseurs hydrolysés à travers des ponts intermétalliques. Lorsque deux sites hydroxylés M-OH forment une liaison M-O-M avec régénération d'une molécule H_2O , on parle de réaction d'olation. En revanche, lorsque qu'un groupement hydroxyle M-OH réagit avec un site alcoxyde M-OR, la réaction est dite par alcoxylation et elle entraîne la libération d'un groupement alcoolique ROH. De manière plus spécifique à la voie aqueuse, les sites hydroxylés M-OH peuvent également réagir avec un site aquo M-OH₂ pour former une liaison M-OH-M propre aux hydroxydes métalliques⁸⁰. La **Figure II.1** rassemble les différentes étapes et réactions évoquées ci-dessus.

a) Méthode Sol-Gel par voie aqueuse :	b) Méthode Sol-Gel par voie organique :
<p>Précurseurs : sels métalliques solubles dans l'eau (ex : $TiCl_4$ ou $NiCl_2$) formation de complexe aquo $[M(OH_2)_N]^{z+}$</p>	<p>Précurseurs : alcoxydes métalliques $M(OR)_z$ ex: $Si(OEt)_4$ (« TEOS »)</p>
<p>Hydrolyse : $[M(OH_2)_N]^{z+} + h OH^- \rightarrow [M(OH)_h(OH_2)_{N-h}]^{(z-h)+} + h H_2O$ (ajout d'une base selon le pH de la solution et le précurseur métallique)</p>	<p>Hydrolyse : $M(OR)_z + z H_2O \rightarrow [M(OH)_z] + z ROH$ (ajout d'eau comme réactif)</p>
<p>Condensation :</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Réaction d'olation : $M-OH + H_2O-M \rightarrow M-OH-M + H_2O$ (Hydroxydes métalliques) ➤ Réaction d'oxolation : $M-OH + OH-M \rightarrow M-O-M + H_2O$ (Oxydes métalliques) 	<p>Condensation :</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Réaction d'oxolation : $M-OH + OH-M \rightarrow M-O-M + H_2O$ ➤ Réaction d'alcoxylation : $M-OH + RO-M \rightarrow M-O-M + ROH$

Figure II.1 : équations régissant le procédé sol-gel (a) par la voie aqueuse, (b) par la voie organique.

Au cours de cette thèse, deux principaux précurseurs de silice ont été utilisés, le tétraéthoxysilane (TEOS) de formule $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$, le méthyltriéthoxysilane (MTEOS) de formule $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3\text{CH}_3$. Les cinétiques d'hydrolyse et de condensation de ces précurseurs dépendent fortement des conditions de synthèse (solvant, pH, concentration, force ionique, *etc.*). La présence d'un groupement méthyle $-\text{CH}_3$, donneur d'électron pour le silicium, dans le cas du MTEOS ajoute un effet inductif dont les conséquences sur les cinétiques d'hydrolyse et de condensation ont été reportées dans la littérature^{81,82}. Les paragraphes suivants s'attacheront à décrire les effets du pH sur l'évolution du TEOS en solution hydro-alcoolique.

Les cinétiques de réaction de la silice sont minimales autour de $\text{pH}=7$ (pH neutre) pour l'hydrolyse et $\text{pH}=2$ (point isoélectrique) pour la condensation⁷⁹, comme reporté sur la **Figure II.2**. Ces réactions sont en effet catalysées par des réactions acido-basiques qui entraînent la formation d'intermédiaires réactionnels $\text{Si}-\text{OH}_2^+$ en catalyse acide et $\text{Si}-\text{O}^-$ en catalyse basique. L'étape d'hydrolyse est favorisée en catalyse acide suivant trois étapes successives par substitution nucléophile de type $\text{S}_{\text{N}}2$: (1) protonation des ligands alcoxydes qui accélère l'attaque nucléophile des molécules d'eau, (2) formation de l'intermédiaire $\text{Si}-\text{OH}_2^+$ qui augmente le caractère partant des ligands alcoxydes, (3) départ des ligands alcoxydes sous forme alcool avec libération d'un proton et formation d'un ligand hydroxyle. En milieu acide, la réaction d'hydrolyse est généralement plus rapide que les réactions de condensation, ce qui favorise la polymérisation des oligomères de silice sous forme de longues chaînes peu ramifiées.

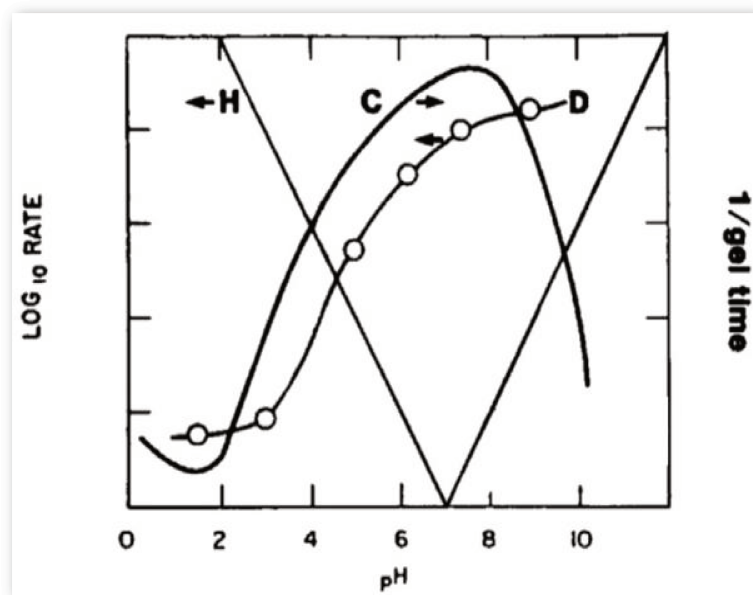
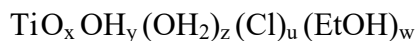


Figure II.2 : cinétiques en fonction du pH de l'hydrolyse (H), la condensation (C) et la dissolution (D) du TEOS pour un taux d'eau arbitrairement fixé.

La catalyse basique affecte à la fois l'hydrolyse et la condensation de la silice selon des mécanismes reportés dans la littérature. Toutefois, la cinétique de condensation est généralement plus élevée que celle de l'hydrolyse. En conséquence, on observe la formation d'oligomères ramifiés dont la croissance par mûrissement d'Oswald entraîne l'apparition de particules sphériques de silice en suspension colloïdale⁸³. En milieu fortement basique, la cinétique de dissolution de la silice augmente significativement, comme indiqué sur la **Figure II.2** et les oligomères de silice se dissolvent en silicates.

Les précurseurs d'oxydes de métal de transition sont généralement très réactifs en raison de leur coordinence élevée et de leur caractère très électrophile. Lors de cette thèse, le tétrachlorure de titane, TiCl_4 , a été employé pour former un réseau d'oxyde de titane par voie sol-gel. L'évolution de ce sel métallique en solution hydro-alcoolique a été décrite par *Bradley et al.*⁸⁴ en fonction du taux d'hydrolyse et du pH. En présence d'eau, TiCl_4 forme des intermédiaires réactionnels complexes de formule générale :



L'hydrolyse de TiCl_4 a pour effet d'acidifier la solution par libération de paires H^+/Cl^- . L'environnement du centre métallique est le résultat d'équilibres chimiques entre les différents ligands pouvant être libérés (z , u , w) et le taux de condensation des ligands oxo et hydroxo (x , y). La condensation varie fortement en fonction du pH et du taux d'eau. Ainsi en condition très acides, la cinétique de condensation est fortement abaissée en raison de la présence de petits clusters Ti-oxo chargés positivement et stables en solution. L'ajout d'agent chélatant est une autre manière de retarder la condensation, comme l'ont montré de nombreuses études en présence d'acétylacétone (acac)⁸⁵⁻⁸⁷. L'utilisation d'agents porogènes, en vue de la synthèse de films mésoporeux, peut également avoir un effet chélatant. Ce cas a été mis en évidence pour des copolymères à bloc comprenant des chaînes d'oxydes de polyéthylène (PEO)⁸⁸⁻⁹¹. L'effet chélatant des PEO pour le Ti^{4+} permet de stabiliser le réseau inorganique autour des micelles de copolymères à bloc. La formation de ces micelles et leur calcination seront présentées dans les sections suivantes.

Le contrôle des cinétiques d'hydrolyse et de condensation des précurseurs inorganiques est utilisé pour favoriser ou retarder l'apparition d'oligomères ou de particules colloïdales constituant le *sol*. La percolation de ces espèces inorganiques conduit ensuite à la formation d'un *gel*, où les molécules de solvant sont piégées au sein du réseau inorganique. Cette transition entre un *sol* et un *gel* permet la mise en forme de matériaux variés, aussi bien comme couches minces, fibres, particules ou monolithes⁹². L'ensemble des oxydes métalliques compatibles avec le procédé sol-gel peuvent être combinés de manière à obtenir des matériaux complexes avec cette souplesse de mise en forme. Des étapes de post-traitements thermiques peuvent également être ajoutées de manière à cristalliser les oxydes ainsi obtenus.

Autre avantage, la faible température de synthèse du procédé sol-gel rend possible l'incorporation de fonctions organiques liées au réseau inorganique. Ces matériaux « hybrides » sont divisés en deux classes⁹³. Les matériaux hybrides de classe I sont caractérisés par la présence de fonctions organiques liées de manière non-covalente au réseau inorganique. A l'inverse, les matériaux hybrides de classe II possèdent des espèces organiques et inorganiques liées de manière covalente. En utilisant des précurseurs possédant des chaînes alkyles (comme le MTEOS) ou fluoroalkyles, il est possible de synthétiser des matériaux hybrides de classe II bénéficiant de la protection hydrophobe des chaînes organiques. En vue de l'élaboration de couches minces poreuses, l'incorporation de ces fonctions organiques au sein de la porosité est une des stratégies de revêtements multifonctionnels présentées à la **I.5.a Revêtements** antireflets résistants à l'eau et aux polluants. Dans la suite de ce chapitre, nous étudierons l'ajout d'agents structurants au sein de solutions de précurseurs sol-gel en vue de l'élaboration de couches minces à mésoporosité contrôlée.

II.2. Auto-assemblage et matériaux mésoporeux

Parmi les stratégies utilisées pour contrôler la formation de porosité au sein de matériaux (cf. **I.5. Couches minces multifonctionnelles et contraintes industrielles**), le procédé sol-gel rend possible l'utilisation d'agents structurants capable de s'auto-assembler selon des configurations très précises. Concernant les matériaux mésoporeux, le premier exemple reporté est celui de chercheurs de Mobil Oil Corp qui ont réussi en 1992 à synthétiser des réseaux cubiques ou hexagonaux d'oxydes métalliques (SiO_2 et $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$)^{94,95}. Cette avancée a permis l'exploration d'une nouvelle classe de matériaux mésoporeux grâce au contrôle de l'organisation supramoléculaire de ces agents structurants à travers les paramètres expérimentaux tels que le pH, les concentrations, la température ou encore la nature du solvant.

Cette auto-organisation a été particulièrement étudiée pour l'agrégation de molécules amphiphiles, c'est-à-dire qui comprennent une partie hydrophile (ionique ou polaire) et une partie hydrophobe (généralement une chaîne alkyle). Parmi les molécules amphiphiles, la famille la plus représentative est rassemblée sous le terme de tensio-actif en raison de sa capacité à diminuer les énergies d'interface entre une phase hydrophile et une phase hydrophobe. Ces molécules sont caractérisées par une ségrégation de phase qui apparaît au-dessus d'une certaine concentration, dite concentration micellaire critique (CMC). Cette séparation de phase est spontanée et résulte d'une minimisation de l'énergie libre de Gibbs entre les différentes interfaces

présentes^{96,97}, minimisation sous la forme d'assemblages supramoléculaires appelées micelles. En présence de solvants polaires, les parties hydrophobes des tensio-actifs sont orientées vers le cœur des micelles, tandis que les parties hydrophiles forment une coque à l'interface avec le solvant. La **Figure II.3** présente certains exemples de ces agrégats micellaires⁹⁸.

La nature et la géométrie du tensio-actif conditionnent l'auto-assemblage de ces molécules, particulièrement en termes de morphologies des structures micellaires. Si on considère la géométrie des molécules amphiphiles, la longueur de la chaîne hydrophobe, ainsi que la taille de la tête hydrophile induisent des restrictions géométriques sur la formation des micelles. Le modèle proposé par *Israelachvili et al.*⁹⁹ s'appuie essentiellement sur ces considérations géométriques en considérant le cône formé par la chaîne hydrophobe par rapport à la taille de la tête hydrophile. La nature du tensio-actif est un autre point essentiel. En ce sens, on distingue deux types de tensio-actifs en fonction de la nature de la partie hydrophile, familles présentées ci-dessous.

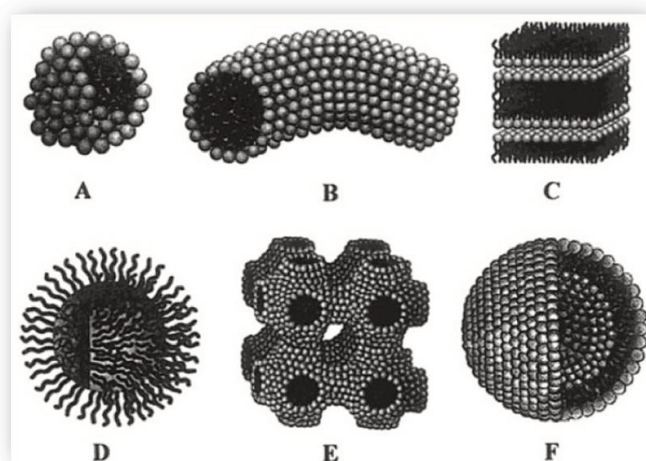


Figure II.3 : exemples de structures micellaires avec (A) sphère, (B) cylindre, (C) bicouche planaire, (D) micelle inverse, (E) phase bicontinue et (F) Liposomes.

La première famille rassemble les tensio-actifs ioniques, avec comme exemple caractéristique les ammoniums quaternaires, en particulier le CTAB (bromure d'hexadécyltriméthylammonium), qui est le premier à avoir été étudié et qui est communément utilisé¹⁰⁰⁻¹⁰². Cependant, les ammoniums quaternaires présentent une toxicité pour l'homme et l'environnement qui constituent un inconvénient majeur en vue d'une application industrielle à grande échelle. D'autre part, l'utilisation de tensio-actifs ioniques comme agents structurants présentent d'autres limitations : une faible taille de pores accessibles (de 15 Å à 200 Å) et une épaisseur de murs inorganiques entre deux pores (typiquement de 8 Å à 13 Å) qui pose des problèmes de stabilité mécanique¹⁰³.

La deuxième famille correspond aux tensio-actifs non-ioniques, en particulier les copolymères à bloc qui possèdent deux types de blocs de compositions chimiques différentes, l'un hydrophile et l'autre hydrophobe. Les chaînes d'oxyde d'éthylène (PEO) sont représentatifs des blocs hydrophiles non-ioniques, en raison de la présence de doublets d'électrons non liants sur l'atome d'oxygène. Ces doublets expliquent les interactions polaires de ces chaînes avec des molécules polaires ou à caractère électron-attracteur. Les copolymères tri-blocs de la famille des Pluronic F127 (PEO₁₀₆PPO₇₀PEO₁₀₆) et P123 (PEO₂₀PPO₇₀PEO₂₀) ont par exemple été utilisés dès les années 1990 comme agent structurant de matériaux mésoporeux¹⁰⁴⁻¹⁰⁶. Les chaînes de polypropylènes (PPO) constituent la partie hydrophobe de ces copolymères à bloc amphiphiles disponibles commercialement. La famille des Brij, des copolymères di-bloc de type (CH₃(CH₂)_x-[PEO]_y-OH), est un autre exemple très étudié. La longueur des chaînes de chaque bloc est ajustable de manière à atteindre des tailles de pores très contrôlées, typiquement entre 5 nm et 10 nm pour le F127. Des macromolécules de plus haut poids moléculaire sont aussi utilisées pour atteindre des tailles de pores de quelques dizaines de nanomètres. L'auto-assemblage des copolymères à bloc et la morphologie des micelles sont facilement ajustables en fonction de la composition des blocs, de la taille des chaînes polymériques et du solvant.

Pour former des matériaux mésoporeux à partir d'agents structurants comme les tensio-actifs, il faut considérer les paramètres thermodynamiques et cinétiques de la condensation d'un réseau inorganique autour des agrégats micellaires en solution. En effet, l'interface entre ces deux composantes ajoute un degré de complexité qui a fait l'objet de nombreux travaux. Du point de vue thermodynamique, l'énergie libre de la structure mésoporeuse ΔG_{ms} comprend quatre composantes distinctes^{107,108}:

$$\Delta G_{ms} = \Delta G_{inter} + \Delta G_{inorg} + \Delta G_{org} + \Delta G_{sol}$$

avec ΔG_{inter} les contributions de l'interface organique-inorganique, ΔG_{inorg} la composante inorganique, ΔG_{org} la composante organique et ΔG_{sol} la contribution de la solution. On peut ainsi distinguer différentes situations selon que l'auto-organisation des micelles ait lieu indépendamment du réseau inorganique ou que l'interface entre la phase organique et la phase inorganique soit déterminante dans l'auto-assemblage dans une structure bien précise.

Ces considérations thermodynamiques doivent être complétées par une approche cinétique qui prend en compte les cinétiques de condensation du réseau inorganique⁹⁸. Dans le cas de précurseurs inorganiques de métaux de transition, très réactifs, la cinétique de polymérisation du réseau inorganique peut être plus rapide que

la cinétique d'auto-assemblage ou celle de la création d'une interface micelles-réseau inorganique. En conséquence, des stratégies de synthèse sont nécessaires, comme l'ajout de ligands chélatants ou le contrôle du pH autour du point isoélectrique de l'oxyde considéré. Certains tensio-actifs sont également connus pour leur effet chélatant qui favorise l'auto-assemblage coopératif des micelles au sein du réseau inorganique. C'est le cas des chaînes de PEO du F127 et des Brij qui ont avantageusement été utilisées pour synthétiser des matériaux mésoporeux d'oxydes de métaux de transition.

II.3. Auto-assemblage induit par évaporation

La formation de la phase mésoporeuse par auto-assemblage des agrégats micellaires peut être favorisée par le contrôle de l'évaporation des espèces volatiles (H₂O, EtOH, THF, HCl, etc.). Ce mécanisme a conduit *Brinker et al.*¹⁰⁹, *Ogawa et al.*¹¹⁰, ainsi que *Ozin et al.*¹¹¹ à proposer le concept d'auto-assemblage induit par évaporation ou « Evaporation Induced Self Assembly » dans les années 90. En plus des conditions chimiques qui régissent à la fois l'auto-assemblage micellaire et la condensation du réseau inorganique, le contrôle de l'évaporation permet de concentrer les espèces non-volatiles, ce qui a deux conséquences : (i) une fois la concentration micellaire critique atteinte (CMC), les micelles commencent à se former, (ii) la polymérisation des précurseurs inorganiques accélère.

La plupart des techniques de dépôt par voie liquide de couches minces sont compatibles avec cette approche par EISA. En effet, le « spin coating » (dépôt par enduction centrifuge), le « dip coating » (dépôt par trempage-retrait), le « spray coating » (dépôt par pulvérisation) ou encore l'enduction laminaire font appel à une étape d'évaporation. Le contrôle de l'atmosphère de la chambre de dépôt (humidité, température, concentration en vapeur de solvants) devient un paramètre important pour promouvoir l'auto-assemblage des micelles et le dépôt de couches minces méso-structurées. Lors de cette thèse, nous avons choisi le dépôt par *dip coating* qui permet un contrôle à l'échelle nanométrique de l'épaisseur des revêtements issus de formulation sol-gel. La section suivante présentera les principes généraux de cette technique.

Le mécanisme de l'EISA a été analysé par *Grosso et al.* en le divisant en 4 étapes se succédant ou se chevauchant lors du processus de dépôt ¹¹²:

- (1) Evaporation rapide des solvants.
- (2) Apparition d'un équilibre entre l'eau présente dans le film et l'humidité de l'atmosphère.
- (3) Formation et stabilisation de la phase mésoporeuse hybride.
- (4) Consolidation du réseau inorganique par condensation.

Les étapes (1) et (2) doivent être suffisamment rapides pour éviter les séparations de phase parasites résultant de la différence de solubilité des espèces non-volatiles (cations ou organosilanes hydrophobes). Ces deux étapes sont déterminantes lors de la formation de l'interface entre la phase organique des agents structurants et le réseau inorganique, car elles contrôlent la mobilité de certaines espèces au sein du gel en compétition avec la polymérisation inorganique. En particulier, les molécules d'eau à l'intérieur du film jouent un rôle important dans la formation de la phase méso-structurée (courbure des micelles, variations de viscosité et hydrolyse des précurseurs non-hydrolysés restants).

L'étape (3) est une étape dite modulable (« Tunable Steady State » en anglais), car le gel hybride est encore flexible et en équilibre avec l'atmosphère, ce qui peut entraîner des modifications de la méso-phase. Cet état dure entre quelques dizaines de secondes et quelques heures en fonction de l'atmosphère et de la composition du gel.

La dernière étape, (4), est régie par la cinétique de condensation du réseau qui vient figer le gel de manière irréversible. En revanche, des étapes de traitements thermiques ou chimiques sont encore nécessaires, comme le montrera la **III.2.b Etude** des traitements thermiques. Ces différentes étapes sont rassemblées de manière schématique sur la **Figure II.4**.

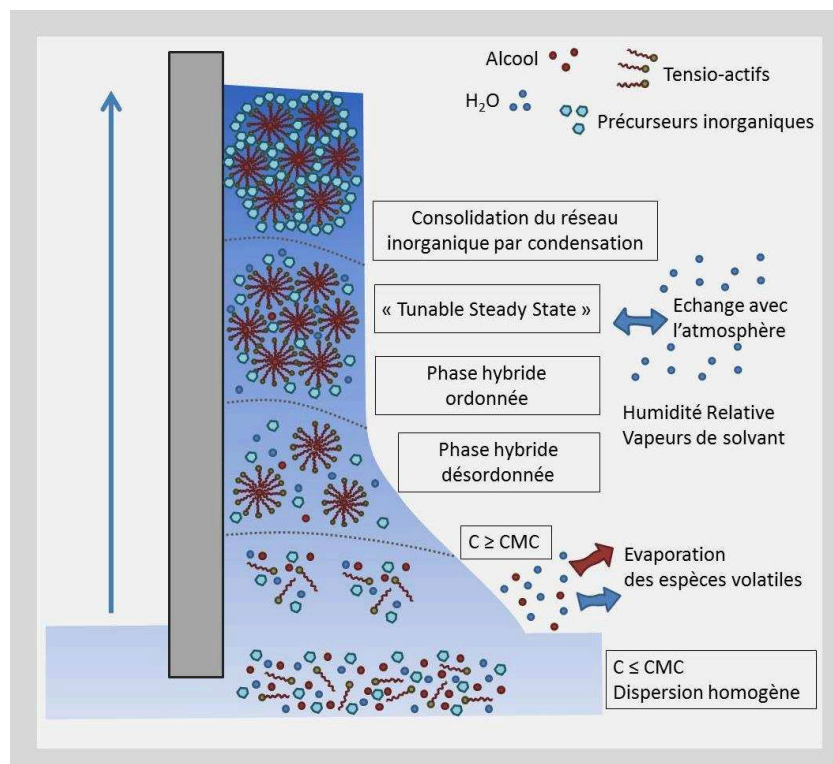


Figure II.4 : Représentation schématique des mécanismes d'auto-assemblage induit par évaporation (EISA) lors de la formation d'une couche mince méso-structurée.

II.4. Dépôt en voie liquide par trempage-retrait « dip-coating »

Le contrôle des paramètres physico-chimiques impliqués lors de l'étape de mise en forme est déterminant pour contrôler les épaisseurs des couches minces et obtenir des revêtements de qualité optique parfaitement homogènes. Parmi les techniques de dépôt en voie liquide, le dip coating est assez simple à mettre en œuvre, puisqu'il repose sur le contrôle de la vitesse de retrait d'un substrat au sein d'une solution de précurseurs. La taille de la cuve peut facilement être ajustée à celle du substrat dans des gammes compatibles avec une chaîne industrielle. En revanche, les mécanismes de formation d'un gel stable sur substrat par dip coating à partir de solutions sol-gel font appel à différents équilibres physico-chimiques. Deux études de *Faustini et al.*¹¹³ et *Bindini et al.*¹¹⁴ ont permis de modéliser ces phénomènes pour des solutions hydro-alcooliques de précurseurs sol-gel d'oxydes métalliques. Ces travaux mettent en lumière l'importance de 5 principaux critères :

- (1) La vitesse de retrait
- (2) La concentration de la solution de précurseurs inorganiques et sa composition
- (3) La température d'évaporation lors du séchage
- (4) La composition de l'atmosphère pendant le séchage
- (5) La nature du solvant volatil

La vitesse de retrait du substrat (U en $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$) est particulièrement importante pour le contrôle de l'épaisseur de la couche déposée. Quelle que soit la composition de la solution, l'évolution de l'épaisseur est toujours définie par un profil type divisé en trois zones distinctes (**Figure II.5**).

Aux vitesses de retrait faibles, on parle de régime capillaire en raison de la prépondérance des forces capillaires dans la zone du ménisque lors du séchage (**Figure II.5.a**). Plus précisément, ce régime est caractérisé par une compétition entre l'évaporation rapide du solvant volatil et la remontée capillaire qui nourrit la partie supérieure du ménisque en solution sol-gel (« capillary feeding » en anglais).

A l'inverse, aux vitesses de retrait élevées, les forces de drainage sont prépondérantes par rapport aux forces capillaires (**Figure II.5.b**). L'évolution de l'épaisseur des couches est alors gouvernée par l'équilibre entre l'adhésion du liquide mouillant (ici la solution sol-gel) aux parois du substrat et l'écoulement visqueux de ce liquide par gravité.

Enfin, un régime intermédiaire est observé, typiquement pour des vitesses comprises entre $0.5 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1} < U < 1.5 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, avec un minimum d'épaisseur.

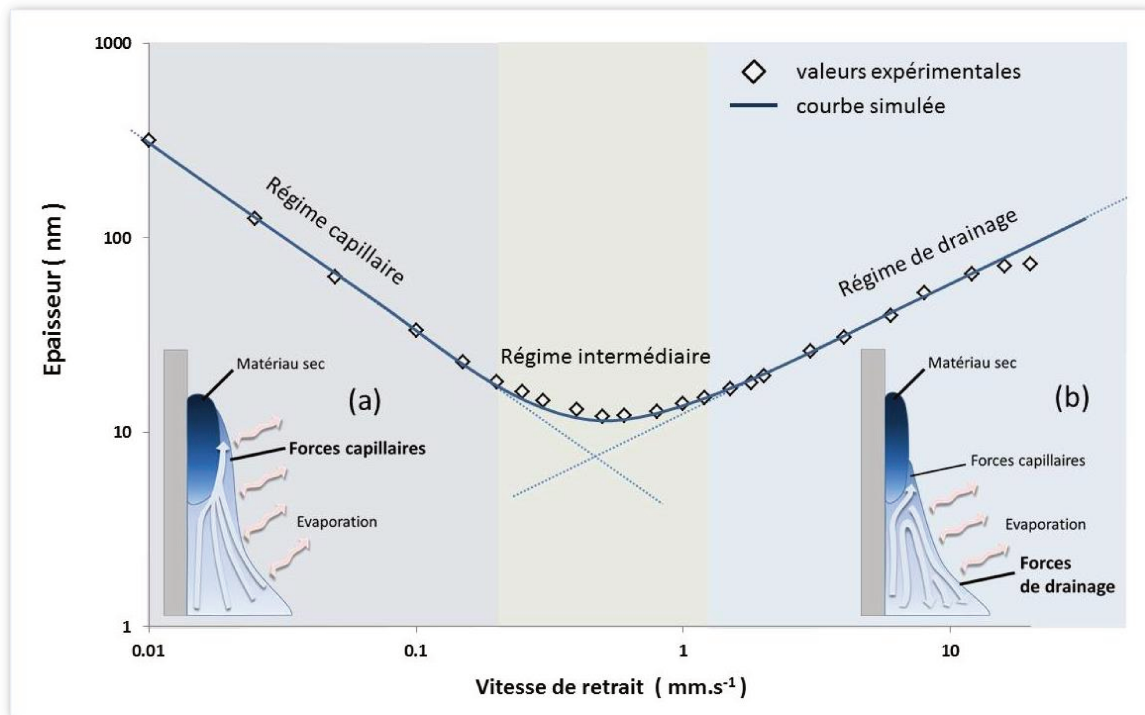


Figure II.5 : profil d'évolution de l'épaisseur en fonction de la vitesse de retrait d'une couche de silice déposée par dip coating à partir d'une solution hydro-alcoolique de précurseurs sol-gel (échelle log-log). En insert, schéma du ménisque pour le régime capillaire (a) et pour le régime de drainage (b).

Régime capillaire

La formation du film dans ce régime résulte de l'équilibre entre l'évaporation et les forces capillaires qui régissent le séchage du ménisque. A partir des travaux de *Le Berre et al.*¹¹⁵, un modèle semi-empirique a été proposé par *Faustini et al.*¹¹³, pour décrire la relation entre l'épaisseur du film h , la vitesse d'évaporation volumique E de la solution ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), la largeur du film L , la vitesse de retrait U ($\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$) et une constante k_i (sans dimension) propre au matériau déposé :

$$(II.1) \quad h = k_i \frac{E}{L} U^{-1}$$

Avec k_i définie par la relation :

$$(II.2) \quad k_i = \frac{c_i M_i}{\alpha_i \rho_i}$$

Dans cette relation, c_i est la concentration molaire et M_i la masse molaire des espèces inorganiques de la solution sol-gel, tandis que ρ_i et α_i renvoie à la densité et au rapport volumique du film final. Le rapport E/L correspond quant à lui à la vitesse de consommation de la solution en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, il est déterminé de manière expérimentale en traçant la courbe $h/k_i = f(U^{-1})$.

Ce modèle a pour hypothèse sous-jacente que la vitesse d'évaporation E est constante dans la région du ménisque. Toutefois, l'équation II.1 décrit de manière précise l'évolution de l'épaisseur dans le régime capillaire, suivant une droite en accord avec les valeurs expérimentales (en pointillé sur la **Figure II.5.a**). En revanche, des précautions lors du dépôt sont nécessaires, car le régime capillaire est très sensible au niveau de la solution dans la cuve du dip coating, comme l'ont montré Bindini et al.¹¹⁴. En effet, en haut de cuve ou en milieu de cuve, les pressions partielles de solvants sont très différentes et l'évaporation de la solution lors du séchage peut varier fortement. Les épaisseurs mesurées du film sont alors très variables en fonction du niveau du liquide dans la cuve. Une partie des résultats de cette étude proviennent directement de cette thèse, c'est pourquoi ils seront présentés dans la **III.2.a Préparation** des sols et conditions de dépôts.

Régime de drainage

Les forces de drainage ont été théorisées par le modèle de Landau-Levich¹¹⁶ avec comme paramètres la tension de surface γ_{LV} , la viscosité η et la densité ρ du liquide considéré. Dans la configuration du dip coating, la variation d'épaisseur h peut être reliée à la variation de vitesse de retrait U , en tenant compte de la gravité, selon l'équation :

$$(II.3) \quad h = \frac{0,94(\eta U)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6}(\rho g)^{1/2}}$$

Ce modèle est adapté aux liquides newtoniens non volatils, alors que l'évaporation des solvants de la solution sol-gel entraîne des gradients de viscosité et de tension de surface. En effet, la concentration des espèces non-volatiles lors du séchage (inorganiques, tensio-actifs, etc...) est difficile à modéliser. En introduisant le facteur k_i , qui prend partiellement en compte l'effet de l'évaporation, on obtient le modèle semi-empirique suivant :

$$(II.4) \quad h = k_i \frac{0,94(\eta U)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6}(\rho g)^{1/2}} = k_i D U^{2/3}$$

Avec D une constante qui rassemble les paramètres physico-chimiques de la solution sol-gel ainsi que l'effet de la gravité. L'accord avec les données expérimentales se traduit par une droite qui décrit l'évolution de l'épaisseur de la couche dans le régime de drainage (**Figure II.5.b**). Toutefois, pour des vitesses élevées (dès 7 mm.s^{-1} pour les solutions peu visqueuses), les forces de drainage l'emporte sur l'adhésion au substrat, c'est pourquoi un écart est observable sur la courbe par rapport au modèle.

Régime intermédiaire

En tenant compte des contributions des deux régimes, l'équation générale est la suivante :

$$(II.5) \quad h = k_i \left(\frac{E}{L} U^{-1} + DU^{2/3} \right)$$

Les valeurs simulées par cette équation correspondent à l'ensemble de la courbe d'épaisseur reportée sur la **Figure II.5**. L'équation II.5 peut donc être utilisée comme modèle semi-empirique permettant de décrire l'ensemble du système, en faisant simplement varier les constantes propres à chaque solution sol-gel. L'épaisseur minimale h_{\min} pour la vitesse U_c est facilement déduite de cette équation en considérant la dérivée nulle de dh/dU :

$$(II.6) \quad \frac{dh}{dU} = 0 \rightarrow U_c = \left(\frac{2DL}{3E} \right)^{-3/5}$$

La validité de ce modèle a été testée pour un grand nombre de solutions sol-gel avec succès. D'autre part, quel que soit le régime de vitesse utilisée, la vitesse de dépôt et les épaisseurs des couches, l'indice de réfraction des films ne varie pas. Cela conforte l'hypothèse intrinsèque de ce modèle qui suppose que k_i soit bien constante pour un matériau donné. En effet un même indice de réfraction suppose une densité identique au sein des films déposés avec différents régimes.

Nous avons brièvement montré que la technique de dip coating permet le contrôle précis des épaisseurs des couches minces à partir de solution sol-gel, et ce à l'échelle nanométrique. D'autre part, le procédé sol-gel offre un large choix d'indices de réfraction pour les films optiques grâce au choix des précurseurs d'oxydes métalliques, ainsi que le contrôle de la porosité par l'auto-assemblage de tensio-actifs. Pour conclure ce chapitre sur le procédé sol-gel, nous allons détailler la technique de porosimétrie par ellipsométrie environnementale. Cette technique permet de caractériser à la fois les épaisseurs, les indices de réfraction et le type de porosité des couches minces. De ce fait, il s'agit d'un outil particulièrement adapté au dépôt de revêtements optiques par voie sol-gel.

II.5. Caractérisation de couches minces par Ellipsométrie Spectroscopique

L'ellipsométrie est une technique de caractérisation qui mesure le changement de polarisation d'un faisceau lumineux réfléchi par la surface d'un matériau. Cette technique est particulièrement adaptée à la détermination des propriétés optiques de couches minces, notamment leur indice de réfraction $n(\lambda)$ et leur coefficient d'extinction $k(\lambda)$ en fonction de la longueur d'onde λ ¹¹⁷⁻¹¹⁹. Pour des films minces de géométrie plane, cette technique est également capable de mesurer l'épaisseur de chacune des couches dans une gamme allant de quelques nanomètres à plusieurs microns d'épaisseur. La **Figure II.6** présente la configuration du système étudié lors de la mesure par ellipsométrie, ainsi que les principaux paramètres intervenant lors du trajet de la lumière polarisée.

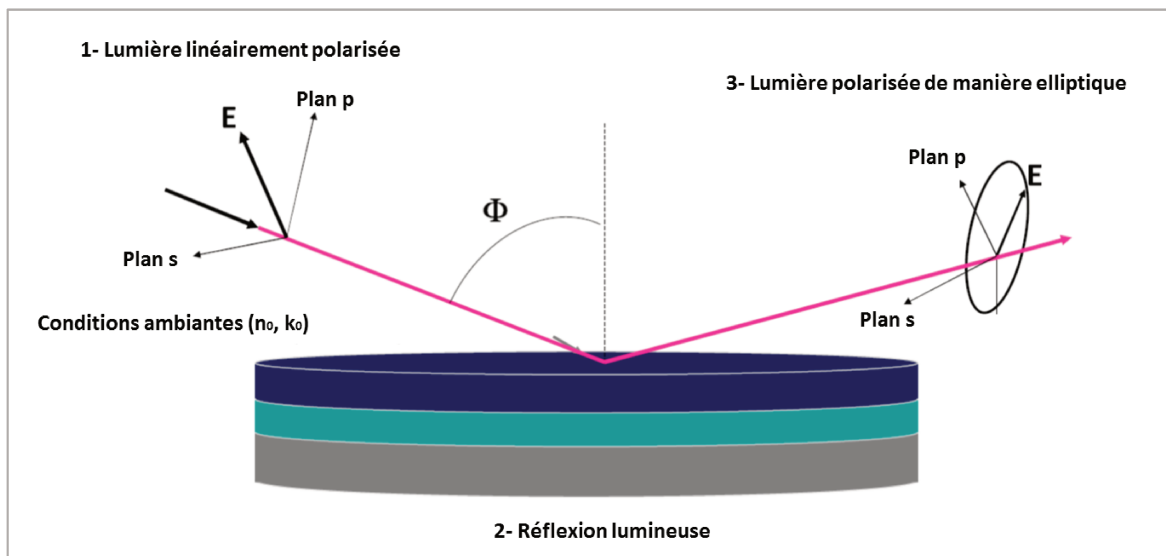


Figure II.6 : Représentation schématique du changement de polarisation d'un faisceau incident après réflexion sur la surface d'une couche mince.

L'instrument enregistre la modification du champ électrique due à la variation de la polarisation de la lumière après réflexion et l'exprime sous la forme d'angles ellipsométriques Ψ et Δ qui représentent respectivement la variation de l'amplitude et de la phase de la polarisation de la lumière. L'ellipsométrie spectroscopique permet de mesurer ces variations de polarisation en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident sur une gamme généralement comprise entre $\lambda=190$ nm et $\lambda=1700$ nm pour des appareils standards. Les courbes expérimentales $[(\Psi,\Delta)=f(\lambda)]$ sont ensuite comparées avec des courbes modélisées à partir des caractéristiques des différentes couches, à savoir $n(\lambda)$, $k(\lambda)$ et leurs épaisseurs h . Différents modèles peuvent être utilisés pour

simuler les propriétés des couches minces, notamment le modèle dit de Cauchy caractéristique des matériaux diélectriques. L'utilisation des données ellipsométriques consiste généralement à estimer préalablement les paramètres des couches, leur nombre et leur empilement. Cette estimation simplifie les calculs effectués pour modéliser les courbes expérimentales et restreint les valeurs calculées dans un domaine physiquement acceptables (sans épaisseurs négatives par exemple). En pratique, l'opérateur procède de manière itérative entre le modèle qu'il propose, les calculs du logiciel et les courbes expérimentales, jusqu'à obtenir des valeurs satisfaisant à la fois les données brutes et les données calculées à partir des modèles.

Cette technique a été améliorée depuis sa généralisation dans les années 1990 avec l'introduction de l'ellipsométrie spectroscopique à angle variable (VASE en anglais) qui donne accès à davantage d'informations qu'une mesure avec un angle d'incidence de 70° typiquement utilisé en ellipsométrie classique. Aujourd'hui, les logiciels spécialement conçus pour les ellipsomètres sont capables d'intégrer un grand nombre de paramètres comme une rugosité de surface et d'utiliser des modèles plus complexes comme ceux de Bruggeman et de Lorentz-Lorentz plus précis pour certains types de matériaux (cf. **I.1. Généralités** sur les couches minces à propriétés optiques). Au cours de cette thèse, deux appareils ont été utilisés : l'ellipsomètre spectroscopique M-2000U de Woollam fourni avec le logiciel WVase 32©, ainsi que le M-2000DI fonctionnant avec le logiciel CompleteEase©.

Ellipsométrie Environnementale et Porosimétrie par Ellipsométrie Environnementale

L'Ellipsométrie Environnementale (EE) permet de suivre l'évolution des propriétés optiques et des épaisseurs de films minces en fonction de l'humidité relative ou la pression partielle de gaz. Les échantillons sont placés dans une cellule conçue pour laisser passer le faisceau de l'ellipsomètre tout en contrôlant l'hydrométrie grâce à un contrôleur de débit en air sec et en air saturé en eau. Ces expériences sont généralement effectuées à pression et température ambiantes, mais il est possible d'ajouter un module chauffant placé sous l'échantillon. Le contrôleur permet d'ajuster de manière automatique les débits d'air en fonction des valeurs de contrôle indiquées par un hygromètre placé à l'intérieur de la cellule de mesure. La **Figure II.7** détaille les différents éléments nécessaires aux expériences d'EE.

Ces mesures *in situ* dans une atmosphère contrôlée peuvent être effectuées par rampes de pression partielle, en eau ou en gaz, pour réaliser des isothermes d'adsorption et de désorption. Utilisée pour caractériser des couches minces poreuses, ces isothermes donnent également accès à des informations sur la taille des pores, le volume poreux ou encore l'accessibilité des pores et leur interconnexion. On parle alors de Porosimétrie par Ellipsométrie Environnementale (EEP).

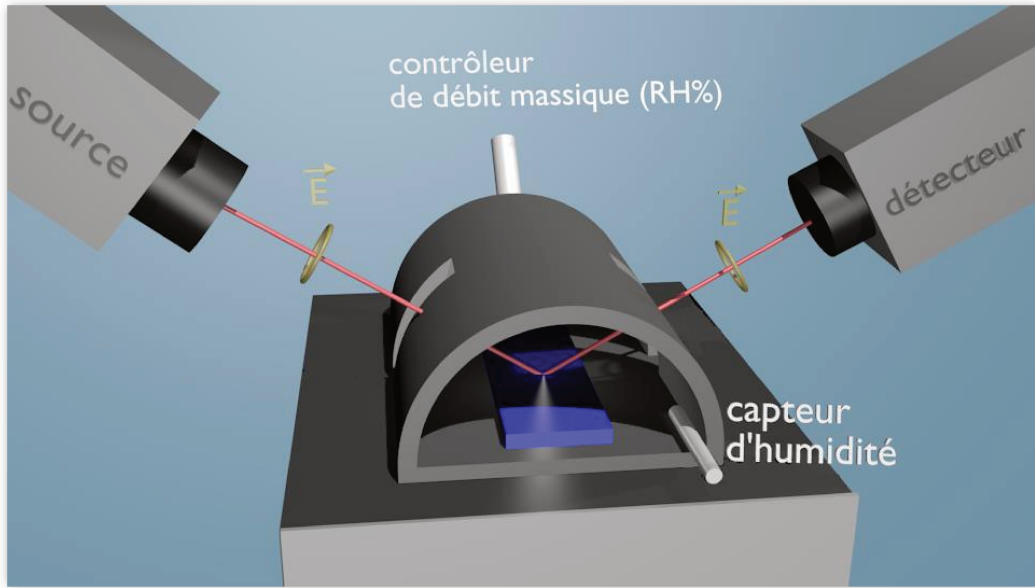


Figure II.7 : Représentation schématique d'une mesure par EEP avec un contrôleur d'humidité pour réguler l'humidité dans la chambre placée autour de l'échantillon (en bleu). La mesure est effectuée en temps réel pour des pressions partielles en vapeur d'eau variables.

Plus précisément, la caractérisation de la porosité implique plusieurs étapes qui font intervenir trois types de films du même matériau dont les propriétés optiques sont comparées deux à deux¹²⁰ (**Figure II.8**). La comparaison entre le film dense et le film poreux grâce à un modèle BEMA donne accès au volume poreux V_p de ce film mince. Ensuite, la variation d'humidité au sein de la chambre atmosphérique induit le remplissage de la porosité par condensation capillaire d'eau liquide au sein des pores. Ce remplissage a pour conséquence un décalage d'indice de réfraction mesurable par ellipsométrie. La comparaison entre la couche vide et la couche totalement remplie d'eau donne accès à la fraction volumique d'eau au sein de la porosité, ce qui permet de calculer le volume d'eau adsorbée au sein de la couche par rapport au volume du film, soit $V_{\text{eau}}/V_{\text{film}}$. Enfin, les données collectées en temps réel pour différentes pressions partielles d'eau sont analysées pour tracer l'isotherme d'adsorption d'eau.

Ce sont ces données qui permettent de déterminer la taille et la forme des pores à partir d'un modèle issu de l'équation de Kelvin. Cette équation permet de relier la pression partielle P , à laquelle la condensation a lieu, au rayon des pores R en prenant en compte la tension de surface γ et le volume molaire du liquide V_L qui condense dans la porosité :

$$(II.7) \quad RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = \frac{\gamma V_L \cos(\theta)}{R}$$

Avec R la constante des gaz parfaits, T la température, P_0 la pression de vapeur saturante du liquide, θ son angle de contact. Cette équation est adaptée au cas idéal de pores

parfaitement sphériques. En réalité, la forme des pores varie fortement selon la phase micellaire créée par EISA, mais aussi selon le traitement thermique qui conduit à une contraction des pores. *Boissiere et al.*¹²⁰ ont introduit un coefficient géométrique G pour tenir compte de l'excentricité de pores ellipsoïdaux.

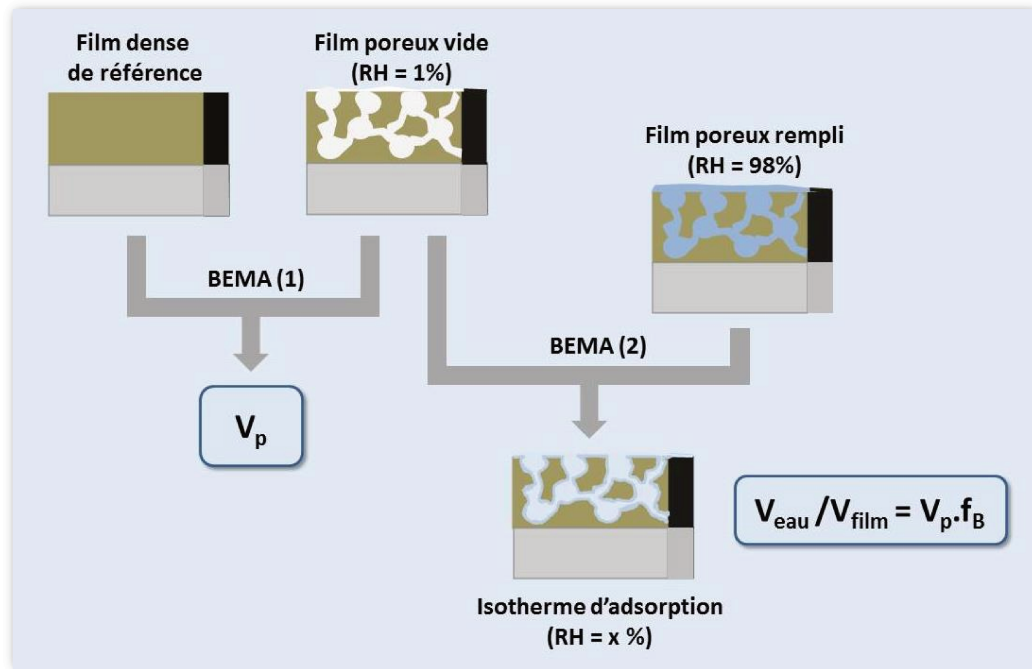


Figure II.8 : Méthodologie permettant de mesurer des isothermes par EEP en fonction de l'humidité dans la chambre atmosphérique¹²⁰ avec (1) modélisation par BEMA du volume poreux et (2) détermination du volume d'eau adsorbée (RH % variable).

La **Figure II.9** présente une isotherme selon un profil typiquement observé par EEP pour une couche de silice mésoporeuse. Sur la courbe d'adsorption, plusieurs étapes caractéristiques apparaissent en fonction de la pression partielle en vapeur d'eau. Aux faibles humidités relatives, l'eau condense sous forme de fines couches autour des parois des pores, entraînant une augmentation régulière de l'indice de réfraction. Puis, à une pression partielle critique, l'eau remplit subitement les pores, ce qui se traduit par une pente presque verticale en termes d'augmentation d'indice de réfraction. La dernière partie de la courbe correspond à un plateau alors que les pores sont déjà pleins.

De manière intéressante, la courbe de désorption présente souvent une hystérèse par rapport à la courbe d'adsorption. Pour comprendre ce phénomène, il faut garder à l'esprit que les pores sont généralement reliés entre eux par des interconnexions de plus petits diamètres. Lorsque l'on diminue la pression partielle en eau, l'interface eau/air est cette fois-ci dépendante de ces interconnexions qui retiennent l'eau à plus

basse humidité que les pores eux-mêmes. En revanche, dès que l'évaporation commence dans ces interconnexions, l'eau piégée dans les pores est rapidement évacuée, puisque la pression partielle est plus basse que celle où la condensation a normalement lieu. Grâce à cette hystérèse, on peut donc dissocier la taille des pores de celle des interconnexions (« *bottlenecks* » en anglais). Toutefois, dans certaines conditions, la présence d'une hystérèse peut également signifier que la courbure de l'interface liquide/gaz est différente à l'adsorption et à la désorption. En ce sens, la **Figure II.9** représente une vision simplifiée de l'adsorption/désorption à l'intérieur du réseau poreux.

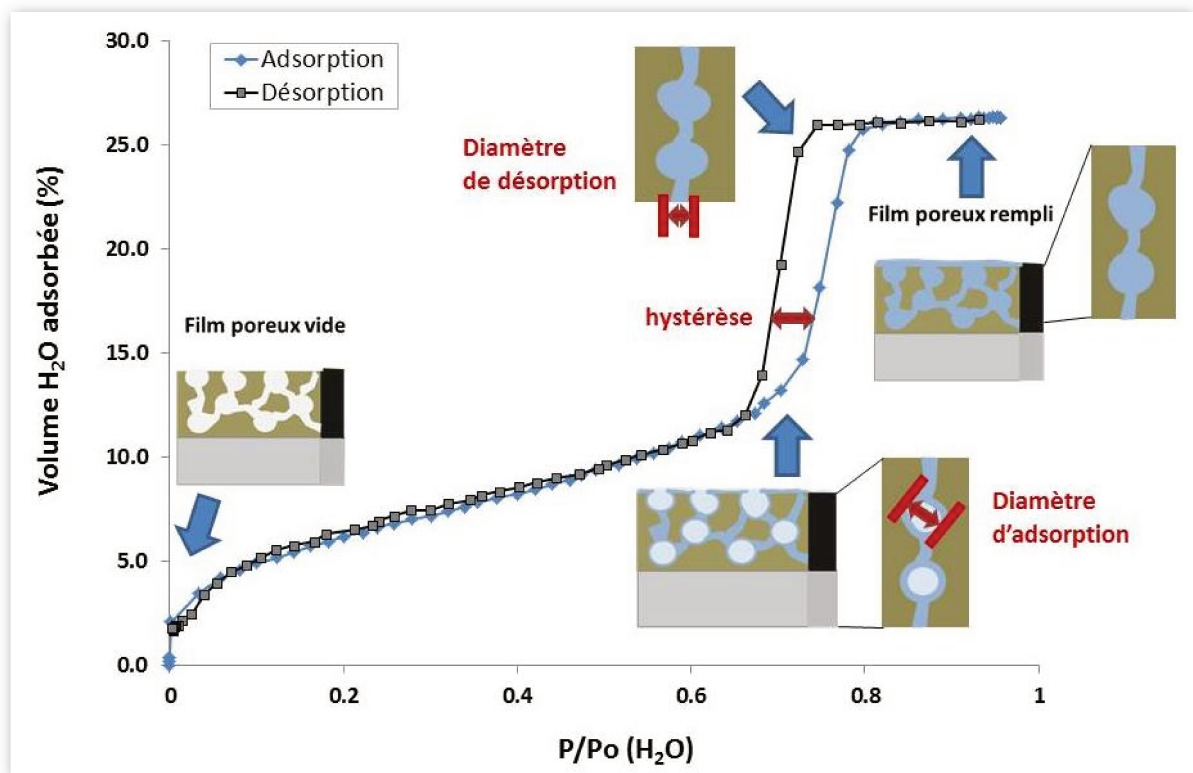


Figure II.9 : Exemple d'isotherme mesurée par EEP avec en insert les différentes étapes du remplissage des pores et des interconnexions en fonction de la pression partielle en vapeur d'eau.

Nous avons détaillé au cours de ce chapitre les méthodes permettant de déposer des couches minces par voie sol-gel, en contrôlant à la fois leur épaisseur et leur porosité. Nous avons également introduit la caractérisation par EEP de couches minces poreuses. Dans le **Chapitre 3**, nous présenterons les principaux résultats obtenus concernant l'élaboration d'un revêtement antireflet. Le **Chapitre 4** sera plus spécifiquement dédié à la protection de la porosité de l'accumulation de polluants.

Chapitre 3. Elaboration de couches minces antireflets et colorimétrie du revêtement

Les caractéristiques du vitrage automobile seront abordées pour définir les paramètres des couches minces antireflets. Une démarche semi-empirique à partir de matériaux de références est à l'origine des calculs de modélisation, utilisés pour définir l'architecture optimale du revêtement. Deux architectures seront présentées dans ce chapitre : un système en bicouche et un système en tricouche. Les conditions de dépôts ainsi que la caractérisation de chacune des couches seront détaillées. Enfin, les performances expérimentales des deux types de revêtements seront discutées.

III.1. Modélisation et élaboration d'un revêtement antireflet

III.1.a Contraintes automobiles et choix préliminaires

L'intensité des reflets dépend de la forme des pare-brises et de l'angle entre la planche de bord et le pare-brise. De plus, l'intensité du reflet varie fortement au cours de la journée suivant la position du soleil et du véhicule. La **Figure III.1** permet de visualiser la configuration des éléments à considérer. En particulier, la lumière réfléchiée par la planche de bord arrive avec un angle θ sur le pare-brise. Cet angle est en fait l'angle incident des faisceaux réfléchis par le pare-brise. Le conducteur est ensuite gêné par les faisceaux réfléchis par le pare-brise lui-même et qui masquent sa visibilité. Pendant la journée, la source lumineuse initiale peut être considérée comme lointaine. La nuit est un cas particulier où les lampes à l'intérieur de l'habitacle peuvent entraîner un reflet très visible sur le pare-brise lorsque la lumière extérieure est faible. Cet effet est si gênant que ces lampes doivent être éteintes pendant la conduite de nuit, ce qui est suffisant pour faire disparaître les reflets.

En revanche, le problème des reflets de la planche de bord de jour est difficile à éviter. C'est sur cet aspect que les revêtements antireflets doivent apporter plus de confort aux utilisateurs du véhicule. Or la **Figure III.1** met en évidence la variabilité de l'angle θ en fonction de l'orientation du pare-brise (angle α) et de la forme de la planche de bord. Le revêtement antireflet doit donc être efficace sur la plus grande gamme possible d'angles incidents (cf. **I.3. Antireflets à interférences destructives**).

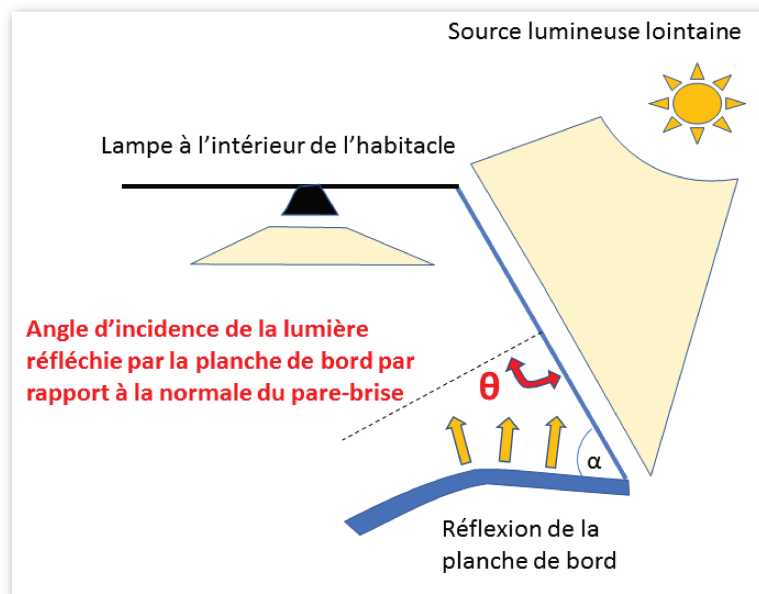


Figure III.1 : Angle d'incidence θ° de la lumière réfléchiée par la planche de bord par rapport à la normale du pare-brise.

Les constructeurs automobiles se limitent généralement à un angle α compris entre 45° et 70° . Le choix des matériaux du tableau de bord est également restreint à des couleurs et des textures peu réfléchissantes, entre le gris et le noir. De manière plus spécifique à chaque véhicule, une légère courbure du pare-brise ou un design particulier du tableau de bord peut rentrer en ligne de compte.

D'autre part, le domaine automobile impose un cahier des charges qu'il est nécessaire de prendre en compte en vue de l'élaboration d'un revêtement antireflet pour pare-brise. Ces contraintes sont représentées sur la **Figure III.2**.

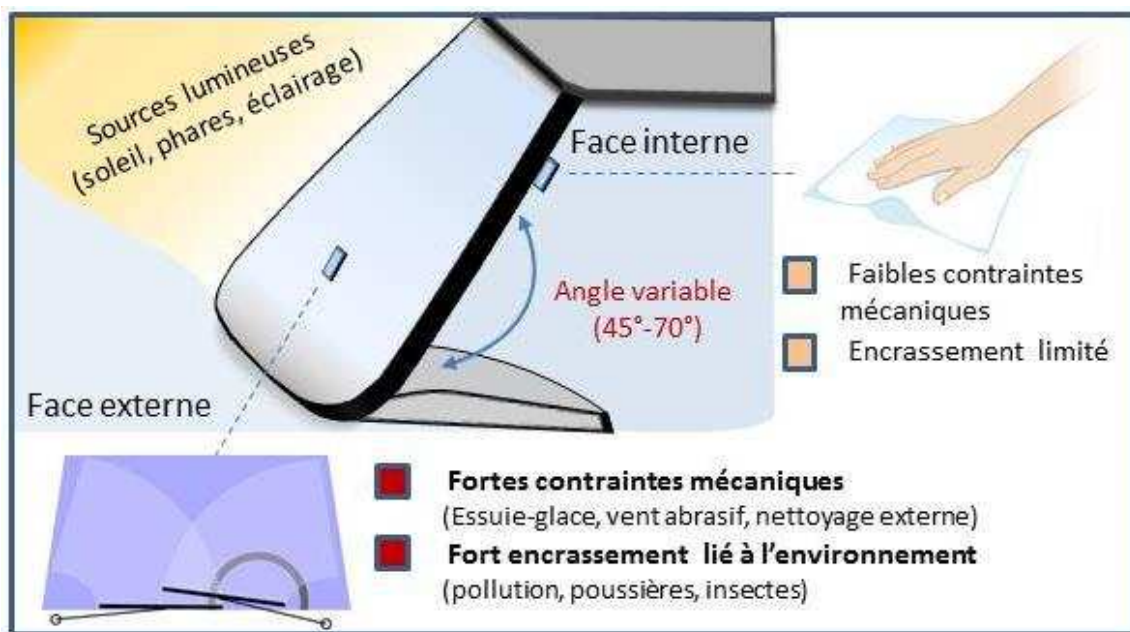


Figure III.2: Représentation schématique des conditions à prendre en compte pour l'élaboration d'un revêtement antireflet adapté au pare-brise d'un véhicule.

Une contrainte importante est la durabilité et la résistance mécanique des couches qui seront soumises à différentes contraintes selon leur environnement. Cette raison explique l'incompatibilité des antireflets à gradient d'indice, très sensible à l'abrasion, avec une application en vitrage automobile. Cette limitation explique pourquoi les antireflets interférentiels ont été privilégiés pour les projets industriels liés à ce type d'application automobile. Plusieurs solutions ont été proposées, voire commercialisées, par les fournisseurs de PSA Peugeot-Citroën, avec des dépôts en face interne (face 4) et en face externe (face 2) du pare-brise (cf. **Figure III.12**). Toutefois le frottement des essuie-glaces conduit à une dégradation significative des couches en face externe qui entraîne une perte d'efficacité de l'antireflet. Ces difficultés réduisent le champ des technologies exploitables pour l'automobile aux antireflets par interférences limités à la face 4, moins exposés aux frottements. Les gains en transmission seront cependant limités par les reflets dus à la face 2, pour atteindre une diminution maximale de 30% à 50% de l'intensité des reflets.

Plusieurs systèmes sont envisageables dans la catégorie des antireflets par interférences destructives. Les monocouches sont centrées sur une longueur d'onde particulière entraînant des effets de colorations non souhaités. Les systèmes en bicouche sont efficaces sur une plus large bande spectrale grâce aux interférences entre une couche haut indice de réfraction et une couche bas indice. Cette propriété large bande limite significativement le risque de teinte additionnelle due au revêtement. Par ailleurs, les indices de réfraction de la couche supérieure peuvent être plus élevés que pour une simple monocouche. Cette différence est significative puisqu'une couche mince de silice d'indice 1,22 doit posséder autour de 50-55% de porosité (cf. **Section I.4.b**), alors que la couche bas indice d'un système en bicouche ne nécessite que 30 à 35% de porosité. Un antireflet en bicouche est donc bien plus résistant mécaniquement qu'une simple monocouche.

L'ensemble de ces critères désignent le système d'antireflet par interférence en bicouche en face 4 comme le plus adapté pour le vitrage automobile qui nécessite des couches assez résistantes mécaniquement et sans coloration. Pour augmenter l'intérêt de ce revêtement antireflet par rapport à un pare-brise classique, nous avons fait le choix d'associer deux autres propriétés supplémentaires : 1) une résistance à la pollution et à l'humidité des couches ; 2) un caractère antibuée. La première propriété sera étudiée au **Chapitre 4**. Protection de la porosité du revêtement contre la pollution, tandis que la deuxième sera abordée au **Chapitre 5**. Etude de la formation de buée sur couches minces et stratégies anti-buée mises en œuvre. Deux stratégies ont été étudiées pour y parvenir, dont voici les objectifs principaux :

- Fonctionnalisation de la bicouche pour rendre la surface du revêtement très hydrophobe ce qui empêche l'adsorption de polluants et défavorise la formation de microgouttelettes responsables de la buée.
- Ajout d'une couche de dioxyde de titane qui apporte son caractère superhydrophile et autonettoyant au revêtement. Cette couche doit cependant être très fine (entre 10 et 20 nanomètres) et poreuse pour limiter la modification des propriétés antireflets de cette tricouche.

Les sections suivantes ont pour objectif de présenter les calculs de modélisation qui ont permis d'optimiser à la fois le système en bicouche et le revêtement en tricouche en termes d'épaisseurs et d'indices de réfraction. Ces données seront ensuite comparées aux résultats expérimentaux obtenus après le dépôt des couches antireflets par dip-coating.

III.1.b Couches de références et méthodologie semi-empirique

L'étape de modélisation des propriétés optiques du revêtement dépend en premier lieu du type de couches minces qui vont constituer l'empilement en bicouche ou en tricouche. Parmi les matériaux accessibles au procédé sol-gel, le dioxyde de silicium et le dioxyde de titane sont très utilisés pour les systèmes optiques en raison de leur fort contraste d'indice de réfraction ^{2,3} (cf. I.4.a. Familles de matériaux pour couches minces antireflets). D'autre part, les précurseurs chimiques de ces deux matériaux permettent facilement d'adapter la réactivité des solutions et les conditions de dépôt aux exigences du vitrage automobile. N'absorbant pas la lumière dans le domaine visible, les couches minces à partir de mélanges de ces deux oxydes peuvent être décrites optiquement par des modèles de Cauchy qui prennent en compte la dispersion d'indices de réfraction en fonction de la longueur d'onde :

$$n(\lambda) = A_n + B_n/\lambda^2 + C_n/\lambda^4$$

Avec A_n , B_n et C_n des nombres positifs respectivement sans dimension, en m^2 et en m^4 . Ces paramètres décrivent précisément la variation de l'indice de réfraction de matériaux dans le domaine visible, mais uniquement en absence d'absorption à ces longueurs d'ondes. Les paramètres A et B sont généralement suffisant pour décrire la dispersion d'indice avec une précision de $10^{-2}/10^{-3}$ qui est nécessaire pour l'élaboration d'antireflets (paramètre C négligeable).

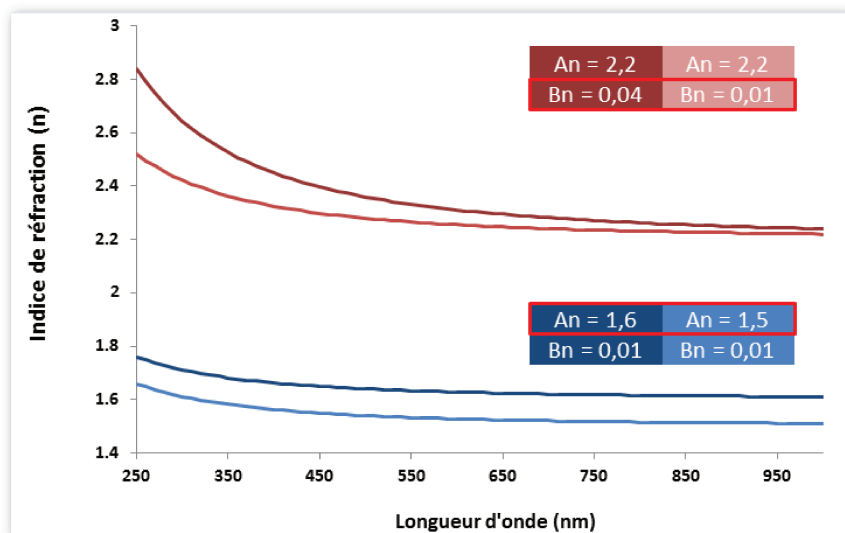


Figure III.3 : Exemple de dispersion d'indices de réfraction à partir du modèle de Cauchy avec une variation du paramètre A_n (en bleu, B_n constant) et du paramètre B_n (en rouge, A_n constant).

Nous avons fait le choix d'adopter une méthodologie semi-empirique pour modéliser l'empilement de couches mixtes composées du système $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Air}$. La **Figure III.4** présente un schéma des différentes étapes de notre démarche. De manière à obtenir les paramètres A et B caractéristiques de ces couches mixtes, nous avons réalisé une première série de dépôts de couches sol-gel calcinées à 450°C (1) que nous avons ensuite mesurés par ellipsométrie (2). Ces mesures sont analysées par des modèles de Cauchy (3) à l'aide du logiciel CompleteEASE® de l'ellipsomètre M-2000DI que nous utilisons. Ces paramètres optiques, propres à chaque couche, sont ensuite utilisés en entrée de modèle (4) pour réaliser des empilements de couches au sein du logiciel qui calculera les courbes de réflectance modélisées grâce à ces données (5). Nous avons également comparé les résultats obtenus sur deux logiciels de modélisation : CODE de la société W.Theiss et CompleteEASE® qui est aussi capable d'effectuer ces modélisations. Cette méthodologie est itérative (6) : les résultats obtenus après les étapes 1 à 5 permettent de déposer des couches optimisées qui seront-elles-aussi soumises aux mêmes étapes.

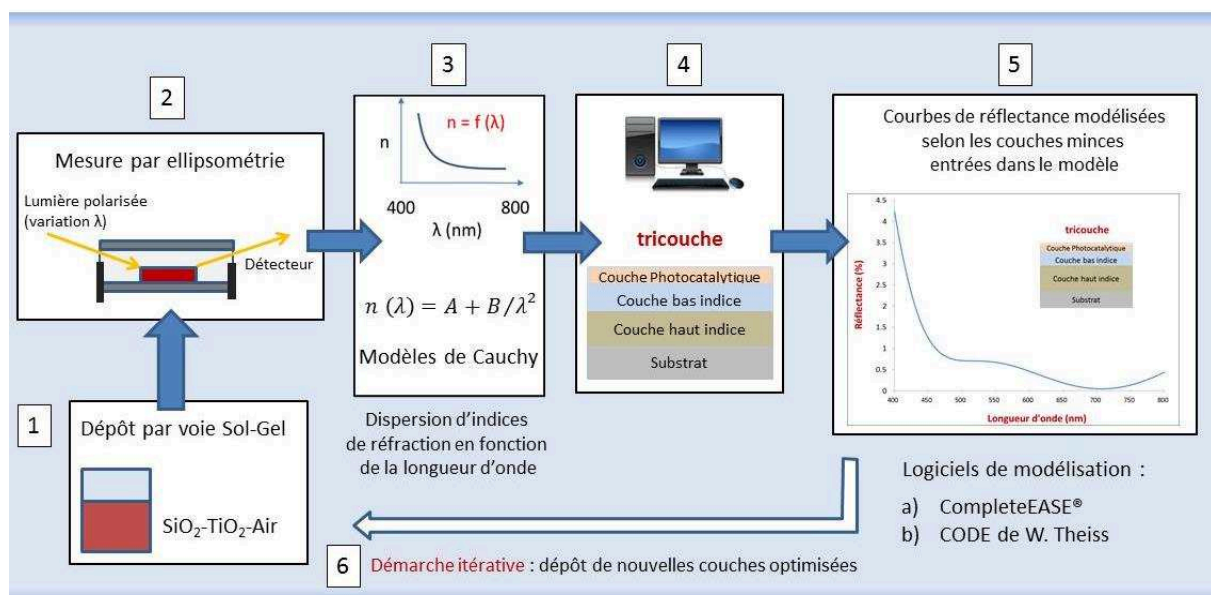


Figure III.4 : Méthodologie employée pour modéliser les empilements de couches sol-gel à partir de mesures expérimentales à partir de couches de référence $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Air}$.

Cette méthode permet d'affiner les modèles à partir de couches déposées par voie sol-gel qui seront proches des couches minces déterminées par la modélisation et déposées dans un deuxième temps pour effectuer les mesures expérimentales de réflectance. De manière plus précise, les conditions expérimentales, notamment les traitements thermiques, influencent directement la cristallisation ou non du dioxyde de titane en fonction du taux de mélange $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$. La température est également

importante pour la formation de la porosité lors de la calcination des porogènes. La **Section III.2**, ci-dessous, sera dédiée à l'étude de ces phénomènes qui conditionnent directement les propriétés des couches sol-gel. Toutefois, dans la phase de modélisation, les premières mesures expérimentales sur des couches déposées par voie sol-gel sont déjà représentatives des couches qui seront utilisées pour élaborer le revêtement.

En prenant en compte les choix préliminaires, présentés à la **Section III.1.a**, trois types de couches ont été retenus pour l'élaboration du revêtement. La couche haut indice de réfraction sera composée d'un mélange $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ qui permet d'obtenir les indices de réfractons souhaités, entre 1,6 et 1,7 à 700 nm, sans porosité pour obtenir une couche mince mécaniquement plus résistante. La couche bas indice sera quant à elle issue d'un mélange $\text{SiO}_2\text{-Air}$ en incluant la porosité nécessaire pour obtenir un indice de réfraction compris entre 1,26 et 1,32 à 700 nm. Enfin, la couche photocatalytique, pour le système en tricouche, sera élaborée à partir de $\text{TiO}_2\text{-Air}$, de manière à diminuer l'indice de réfraction des couches de dioxydes de titane. Les précurseurs utilisés et les conditions de dépôt des couches sol-gel seront précisés dans la partie expérimentale (**III.2**). Les valeurs obtenues pour les différentes couches sont reportées sur la **Figure III.5** qui présent les résultats dans une configuration en tricouche.

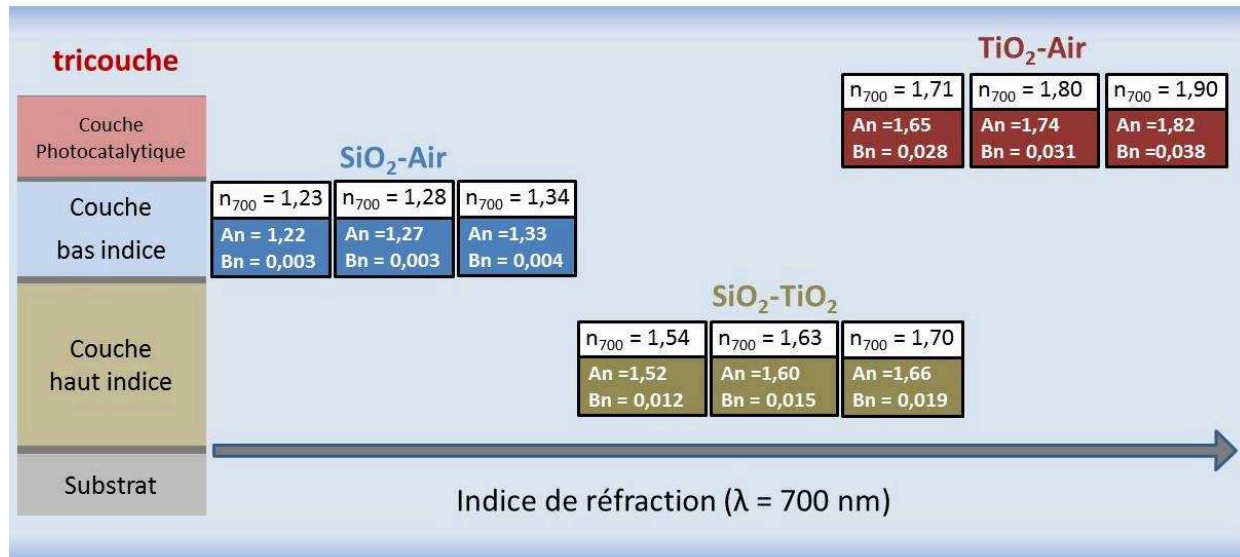


Figure III.5 : Paramètres optiques des couches de référence utilisées pour la modélisation.

Les couches possédant des indices de réfraction plus élevés, possèdent également une plus grande dispersion d'indices, avec $0,012 < B_n < 0,019$ pour la couche haut indice, $0,028 < B_n < 0,038$ pour la couche photocatalytique, que la couche bas indice, $0,003 < B_n < 0,004$. Ces valeurs sont importantes pour les calculs d'interférences destructives,

responsables de l'effet antireflet recherché. Les paragraphes suivants détaillent les courbes de réflectance obtenues pour la bicouche et la tricouche en vue de l'optimisation de l'épaisseur et de l'indice de réfraction de chacun de ces systèmes optiques.

III.1.c Modélisation des propriétés optiques de l'architecture en bicouche

Le système en bicouche est caractérisé par 4 paramètres : l'indice de réfraction et l'épaisseur de la couche haut indice (n_1, h_1) ; et ceux de la couche bas indice (n_2, h_2). Plus précisément, les indices de réfraction en entrée de modèle correspondent aux paramètres A_n et B_n obtenus grâce aux dépôts réalisés lors des tests préliminaires (**Figure III.5**). Pour simplifier la présentation des résultats, toutes les valeurs des indices n_1 et n_2 seront par défaut donnés pour $\lambda = 700$ nm. En tenant compte des contraintes préliminaires, ces paramètres ont été utilisés pour modéliser les courbes de réflectance associées à chaque configuration. Une première série de calculs a été effectuée à incidence normale, avant d'étudier la variation des performances des différentes configurations en fonction de l'angle d'incidence.

Les courbes de la **Figure III.6** et de la **Figure III.7** permettent d'identifier une épaisseur de la couche bas indice de réfraction comprise entre 100 nm et 110 nm comme étant optimale.

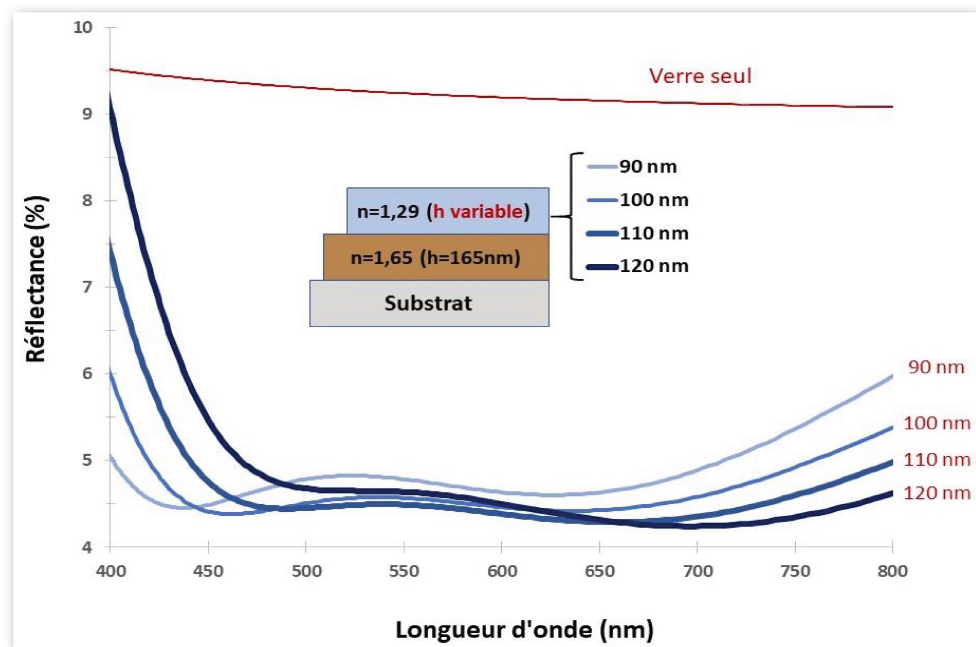


Figure III.6 : Courbes de réflectance modélisées en fonction de l'épaisseur de la couche bas indice (incidence normale).

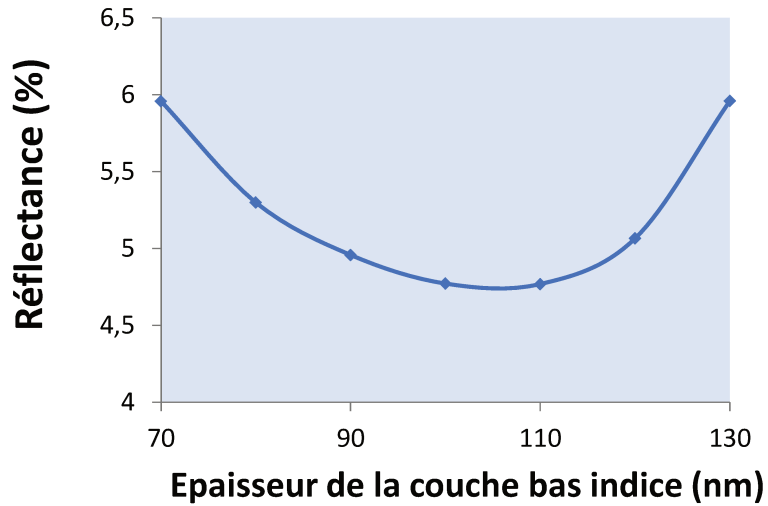


Figure III.7 : Intégration (entre 400 nm et 800 nm) des courbes de réflectance en fonction de l'épaisseur de la couche bas indice.

La **Figure III.8** montre que les courbes de réflectance sont très proches pour des indices de réfraction de la couche bas indice compris entre $n = 1,26$ et $n = 1,30$. Toutefois, une couche de silice avec un indice de 1,26 suppose une porosité plus élevée que des couches comprises entre 1,28 et 1,30. Par conséquent, l'optimum tant en termes de gain antireflet et de stabilité mécanique pour une application pare-brise se situe à 1,29.

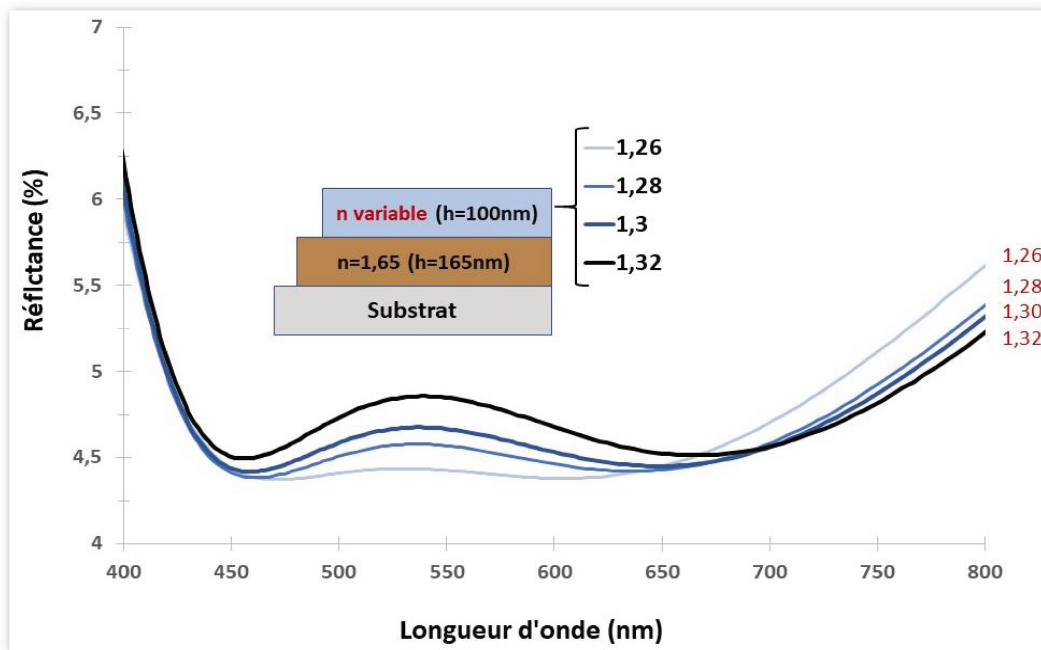


Figure III.8 : Courbes de réflectance modélisées en fonction de l'indice de la couche bas indice (à incidence normale).

Une variation plus complète des 4 paramètres (n_1 , h_1 et n_2 , h_2) des deux couches a été effectuée pour établir la meilleure configuration, à incidence normale, qui est présentée sur la **Figure III.9**.

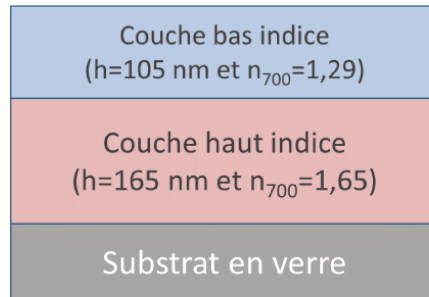


Figure III.9 : Schéma de l'architecture antireflet en bicouche optimisée à incidence normale.

Ces résultats ont ensuite été utilisés pour étudier la variation de la réflectance des couches en fonction de l'angle d'incidence. La **Figure III.10** montre un exemple de cette étude avec une variation de l'épaisseur de la couche bas indice. L'angle θ est celui décrit sur la **Figure III.1**, c'est-à-dire l'angle des faisceaux réfléchis par la planche de bord, angle qui est considéré ici comme l'angle incident par rapport à la normale du pare-brise.

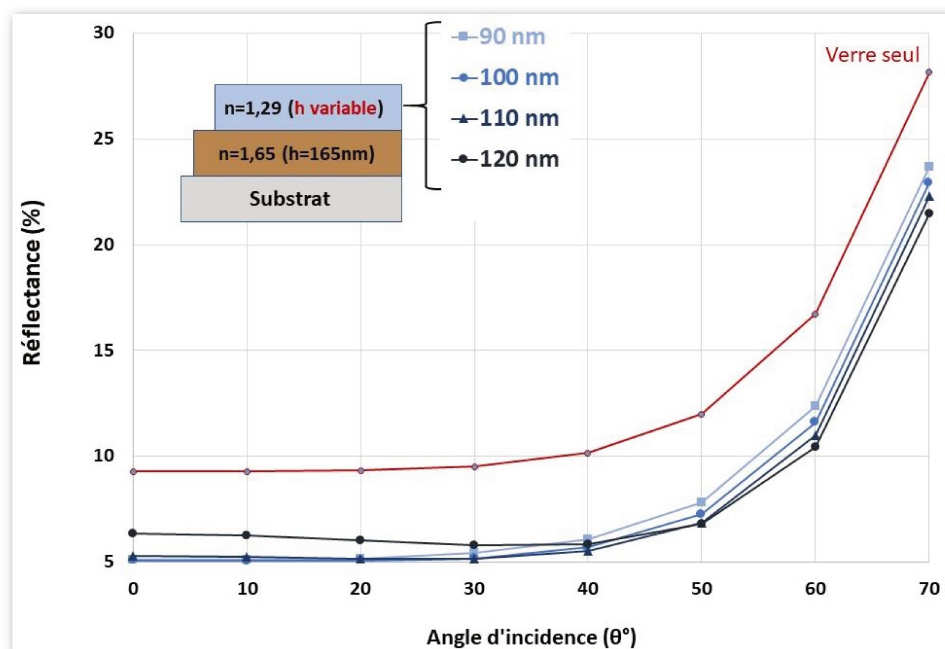


Figure III.10 : Intégration (entre 400 nm et 800 nm) des courbes de réflectance modélisées en fonction de l'angle d'incidence des rayons lumineux pour différentes épaisseurs de la couche bas indice. Les valeurs de réflectances sont calculées sur l'ensemble de la gamme visible.

Les valeurs de la **Figure III.10** semblent assez proches avec un écart en réflectance de $\pm 1,5\%$ quel que soit l'angle d'incidence. Toutefois cet valeur moyenne masque des variations colorimétriques très importantes pour chacune des épaisseurs testées selon l'angle d'incidence. Le **Tableau III.1** rassemble les paramètres colorimétriques L^* , a^* , b^* obtenus pour différentes épaisseurs de la couche bas indice (h_2) avec un angle d'incidence de 70° . Des précisions sur ces paramètres colorimétriques seront présentées dans la **III.3.a Performances** antireflets des revêtements, en lien avec les mesures expérimentales sur spectrocolorimètre. Les couleurs du **Tableau I.1** sont celles générées par le modèle à partir des paramètres colorimétriques obtenus, en doublant l'intensité L^* pour que les couleurs soient plus visibles sur ce document.

$h_2 = 90 \text{ nm}$	$h_2 = 100 \text{ nm}$	$h_2 = 110 \text{ nm}$	$h_2 = 120 \text{ nm}$
$L^* = 26,0$ $A^* = -1,04$ $B^* = 0,44$	$L^* = 25,3$ $A^* = -0,13$ $B^* = -0,47$	$L^* = 25,1$ $A^* = 1,28$ $B^* = -2,79$	$L^* = 25,3$ $A^* = -0,13$ $B^* = -0,47$

Tableau III.1 : Paramètres colorimétriques de la bicouche avec un angle d'incidence de 70° (par rapport à la normale) pour différentes épaisseurs de la couche bas indice (h_2). Illuminant D65, angle d'observation à 2° .

Ces valeurs montrent une forte coloration bleue pour la configuration à $h_2=120\text{nm}$ ($R=21,5\%$), une coloration légèrement bleutée à $h_2=110 \text{ nm}$ ($R=22,3\%$). Pour des épaisseurs plus faibles, la réflectance est sensiblement plus élevée à 70° , pour $h_2=100 \text{ nm}$ ($R=22,9\%$), mais la bicouche ne présente pas de coloration. De manière plus générale, en faisant varier l'ensemble des paramètres (n_1 , h_1 et n_2 , h_2), selon l'angle d'incidence et en tenant compte de la colorimétrie, la configuration décrite par la **Figure III.9** reste la plus intéressante. L'ensemble de ces résultats permet également de définir les tolérances acceptables pour chacun des paramètres sans induire de coloration et sans perdre le caractère antireflet de la bicouche :

- $n_1 = 1,60-1,65$ (à 700 nm) et $h_1 = 165 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$
- $n_2 = 1,28-1,30$ (à 700 nm) et $h_2 = 100 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$

Dans la suite de ce travail (**III.3.a Performances** antireflets des revêtements), les performances de ce système en bicouche seront évaluées expérimentalement pour confirmer les résultats de cette modélisation.

III.1.d Modélisation des propriétés optiques de l'architecture en tricouche

Le système en tricouche a été conçu à partir de l'architecture de la bicouche en ajoutant une couche supplémentaire qui apporte le caractère antibuée et autonettoyant au revêtement. Pour arriver à conserver les propriétés antireflets malgré l'ajout de cette troisième couche de dioxyde de titane, d'autres calculs de modélisation ont été réalisés. Une couche de dioxyde de titane assez épaisse augmente fortement la réflectance du revêtement en raison de son indice de réfraction élevé, 2,2-2,4 à 700 nm pour une couche mince dense déposée par voie Sol-Gel.

Pour résoudre ce problème, *Faustini et al.* ont montré ⁴⁰ qu'une bonne activité photocatalytique était atteinte pour une couche poreuse de dioxyde de titane d'épaisseur très faible (de 10 à 20 nm) et d'indice ajusté grâce à la porosité (autour de 1,75 à 700 nm). Cette hypothèse préliminaire a été utilisée pour restreindre les modèles insérés dans le logiciel de modélisation. Les principaux résultats de ces travaux sont présentés sur les **Figures III.11, III.12, III.13 et III.14.**

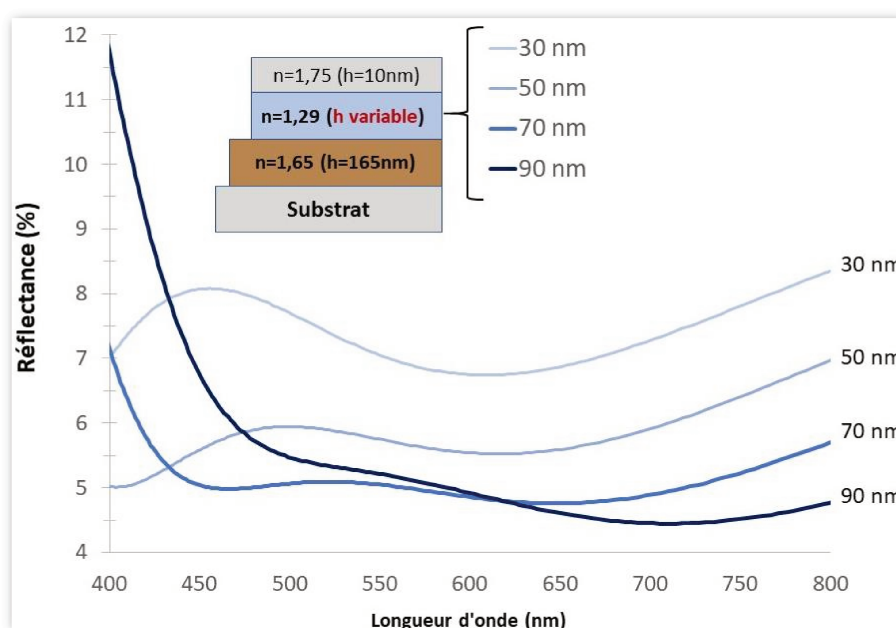


Figure III.11 : Courbes de réflectance modélisées en fonction de l'épaisseur de la couche bas indice (configuration en tricouche, à incidence normale).

Les résultats de la **Figure III.11** montrent qu'il faut diminuer l'épaisseur de la couche bas indice pour réduire le chemin optique effectué par la lumière et qui a été augmenté par l'ajout de la troisième couche d'indice élevé. D'autres résultats non

présentés ciblent un optimum autour de 72 nm. Cette étude a été complétée par une variation de l'indice de réfraction de la couche bas indice entre 1,23 et 1,33. La **Figure III.12** montre que si la courbe de réflectance la plus basse et la plus plate (pour un effet large bande) est atteinte pour un indice de 1,23 à 700 nm, des résultats satisfaisants peuvent être attendus pour un indice de 1,28 avec une courbe dite en W qui est assez aplatie. Comme indiqué dans les choix préliminaires, un indice compris entre 1,28 et 1,30 est une nécessité pour déposer des couches suffisamment résistantes mécaniquement, c'est pourquoi ce paramètre a été conservé pour la suite. Cette figure montre aussi que par rapport à une monocouche d'indice 1,23 (courbe rose) avec une couche photocatalytique supplémentaire, l'architecture en tricouche a un effet large bande significativement plus marqué et présentera une teinte nettement plus faible.

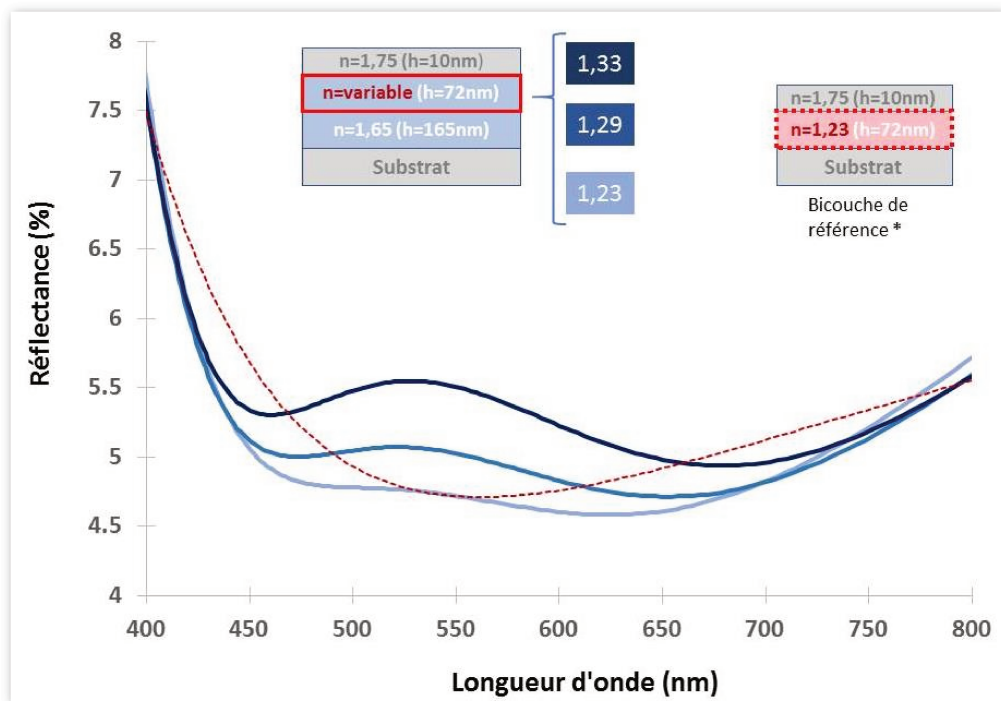


Figure III.12 : Courbes de réflectance modélisées en fonction de l'indice de réfraction de la couche bas indice (configuration en tricouche, à incidence normale). La courbe en pointillés indique la réflectance de la référence publié par *Faustini et al.* en 2010 ⁴⁰.

Ces résultats concernant la couche bas indice ont été prolongés avec une variation des paramètres concernant la couche haut indice en termes d'épaisseur et d'indice de réfraction. Il ressort des **Figures III.13** et **III.14** que des valeurs proches de la configuration en bicouche sont également transposables pour la tricouche.

Une épaisseur de 165 nm pour un indice de réfraction compris entre 1,60 et 1,65 (à 700nm) présentent des courbes de réflectance optimisées pour l'ensemble de la tricouche. Le facteur B_n de dispersion d'indice dans le visible d'une couche déposée par voie Sol-Gel d'indice $A_n=1,62$ étant de 0,0178 d'après des essais préliminaires, cette valeur de 1,62 pour la couche haut indice permet de rester dans la plage optimale d'indice de réfraction (1,60-1,65) sur l'ensemble du domaine visible.

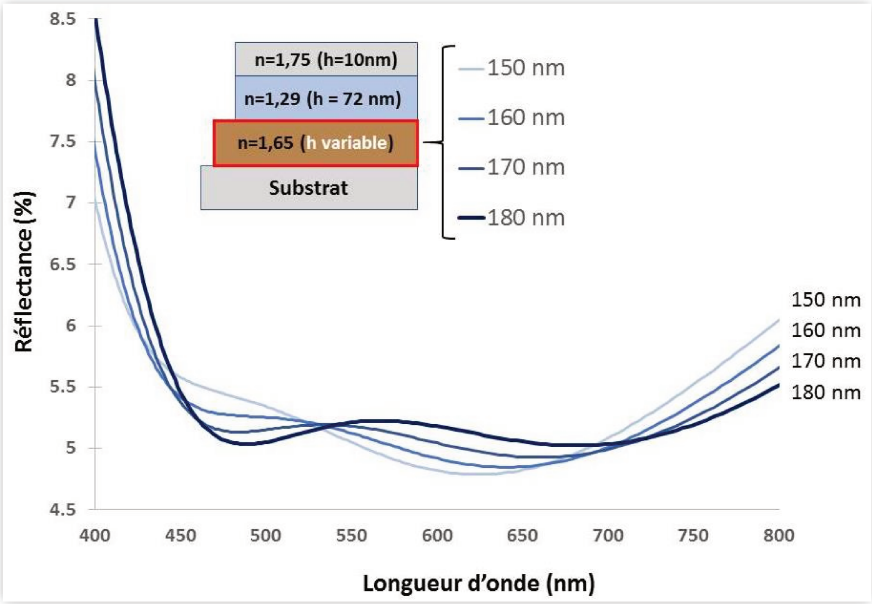


Figure III.13 : Courbes de réflectance modélisées en fonction de l'indice de l'épaisseur de la couche haut indice (configuration en tricouche, à incidence normale).

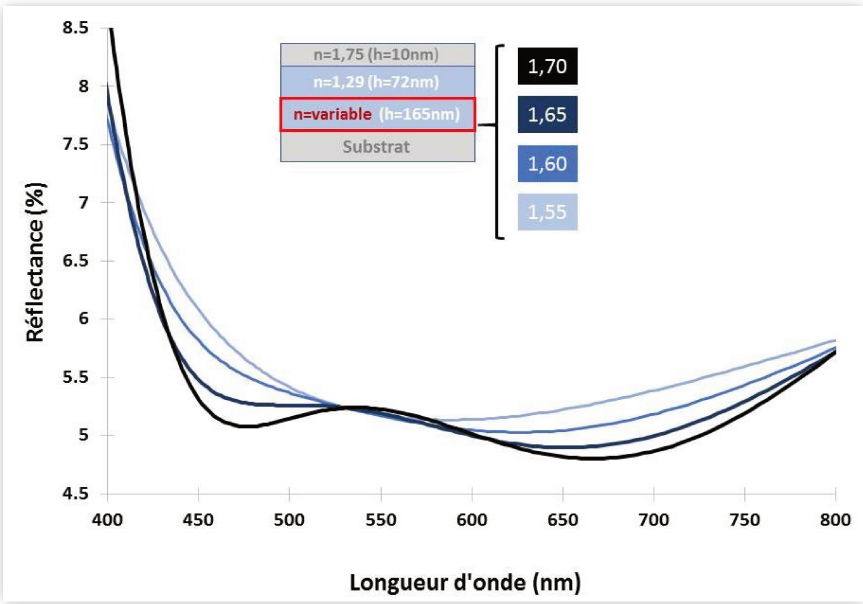


Figure III.14 : Courbes de réflectance modélisées en fonction de l'indice de la couche haut indice (configuration en tricouche, à incidence normale).

Ces résultats à incidence normale ont également été testés en faisant varier l'angle d'incidence des faisceaux lumineux. Il ressort de cette nouvelle série de calculs que la couche photocatalytique ne doit pas dépasser 10 nm avec un indice de réfraction de 1,75 (à 700 nm) pour ne pas perdre le caractère antireflet du revêtement. En revanche, les épaisseurs et les indices des autres couches peuvent légèrement varier. Le **Tableau III.2** synthétise les résultats obtenus en mettant en avant les tolérances pour la couche bas indice et la couche haut indice.

Paramètres	Colorimétrie à $\theta=70^\circ$	Tolérances				
<table border="1"> <tr><td>n=1,75 (h=10nm)</td></tr> <tr><td>n=1,29 (h variable)</td></tr> <tr><td>n=1,65 (h=165nm)</td></tr> <tr><td>Substrat</td></tr> </table>	n=1,75 (h=10nm)	n=1,29 (h variable)	n=1,65 (h=165nm)	Substrat	60 nm	L* = 27,98 / A* = -0,9 / B* = 0,26
	n=1,75 (h=10nm)					
	n=1,29 (h variable)					
n=1,65 (h=165nm)						
Substrat						
65 nm	L* = 27,52 / A* = -0,57 / B* = 0,42					
72 nm	L* = 27,15 / A* = 0,07 / B* = -2,03					
<table border="1"> <tr><td>n=1,75 (h=10nm)</td></tr> <tr><td>n=1,29 (h=65nm)</td></tr> <tr><td>n=1,65 (h variable)</td></tr> <tr><td>Substrat</td></tr> </table>	n=1,75 (h=10nm)	n=1,29 (h=65nm)	n=1,65 (h variable)	Substrat	150 nm	L* = 27,13 / A* = 0,09 / B* = -1,87
	n=1,75 (h=10nm)					
	n=1,29 (h=65nm)					
	n=1,65 (h variable)					
	Substrat					
160 nm	L* = 27,39 / A* = -0,52 / B* = -0,85					
170 nm	L* = 27,65 / A* = -0,53 / B* = -0,07					
180 nm	L* = 27,88 / A* = -0,09 / B* = 0,36					
190 nm	L* = 29,59 / A* = -1,22 / B* = 2,02					
		$h_2 = 65 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$ $n_2 = 1,28-1,30 (700\text{nm})$				
		$h_1 = 170 \text{ nm} \pm 15 \text{ nm}$ $n_1 = 1,60-1,65 (700\text{nm})$				

Tableau III.2 : Paramètres colorimétriques de la tricouche avec un angle d'incidence de 70° (par rapport à la normale) pour différentes épaisseurs de la couche bas indice (h_2) et de la couche haut indice (h_1). Illuminant D65, angle d'observation à 2° .

La tolérance sur les couche bas indice et haut indice semble assez étroite avec respectivement $65\text{nm} \pm 5$ et $170\text{nm} \pm 15$. Toutefois, ces écarts de 7 à 9 % sur l'épaisseur sont parfaitement contrôlable en dépôt par voir liquide, de la même manière que des variations d'indices de réfraction de l'ordre de 0,01. La section suivante permettra de le montrer en détaillant les conditions expérimentales de dépôt de la bicouche et de la tricouche.

III.2. Fabrication des couches antireflets

III.2.a Préparation des sols et conditions de dépôts

Elaboration de la couche haut indice :

La couche haut indice a été élaborée à partir d'une solution mixte de précurseurs de dioxyde de titane et de silice. De manière à obtenir l'indice de réfraction souhaité, 1,60-1,65 à 700 nm, nous avons effectué une série complète de solution sol-gel comprenant différents taux de titane par rapport à la silice. Les indices de réfraction obtenus sont reportés sur la **Figure III.15**. Le tetraethoxysilane (TEOS) a servi de précurseur de silice, avec l'ajout de tetrachlorure de titane (TiCl_4) pour réaliser les différentes compositions du sol mixte. Tous les sols ont été laissés sous agitation pendant 24h. La composition exacte ainsi que les conditions de pH seront détaillées pour la solution qui sera finalement utilisée pour la couche haut indice. Les couches déposées par dip coating ont ensuite été calcinées à 450°C pendant 10 min et leurs indices optiques mesurés par ellipsométrie spectroscopique. Ces données expérimentales ont également été comparées à des calculs réalisés à partir d'un modèle de Bruggeman (BEMA) comprenant des ratios différents de silice et de titane.

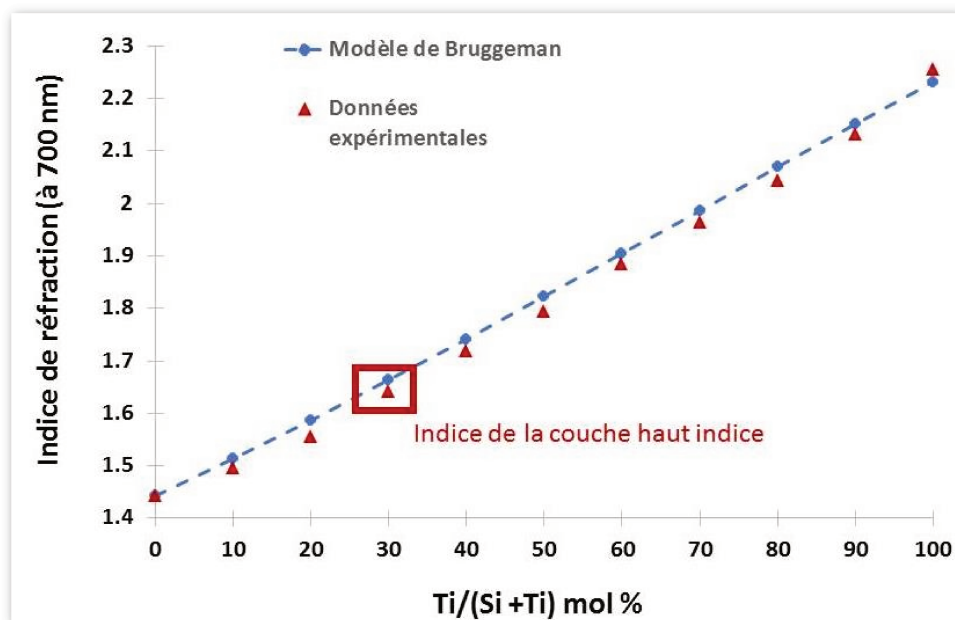


Figure III.15 : Indices de réfraction à 700 nm de couches mixtes $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ pour différentes compositions en TiO_2 . L'objectif de la couche haut indice est représenté par un rectangle rouge.

Les écarts entre les données expérimentales et les calculs grâce au modèle BEMA sont faibles ($\pm 0,02$), mais restent significatifs en termes d'interférences optiques. Ils s'expliquent notamment du fait que la modélisation effectuée ne prend pas en compte l'éventuelle cristallisation de domaines de TiO_2 par rapport aux domaines riches en silice. D'autre part, l'effet du traitement thermique est important pour la condensation des couches sol-gel qui, même denses, peuvent présenter de la microporosité qui abaisse l'indice de réfraction. Une étude plus complète de l'effet du traitement thermique est reportée dans la **Section III.2.b**.

Ces données indiquent que le domaine de composition permettant d'obtenir des couches avec l'indice de réfraction souhaité se situe autour de $\text{Si}_{0,7}\text{-Ti}_{0,3}\text{-O}_2$. Le taux d'hydrolyse et l'ajout d'acide chlorhydrique ont été optimisés de manière à garantir la stabilité des sols sur une plus grande durée. L'étude du taux de condensation par RMN des sols obtenus n'est pas précisée dans ce document. Le **Tableau III.3** présente les ratios molaires utilisés. L'utilisation d'autres précurseurs sol-gel, notamment ZrCl_4 , a également été testée, mais ne sera pas détaillée dans ce document.

composés	TiCl_4	TEOS	HCl	H_2O	EtOH
proportions molaires	0,25-0,35	0,65-0,75	0,01	6 - 10	30 - 40

Tableau III.3 : Proportions molaires utilisées pour la composition de la solution précurseur de la couche haut indice.

Le taux de solvant a également été adapté pour obtenir les épaisseurs souhaitées après dépôt par dip coating. De manière plus précise, le taux de solvant permet de préparer des sols plus ou moins concentrés en précurseurs inorganiques, ce qui influence directement l'épaisseur des couches déposées. La vitesse de dépôt est un autre paramètre qui permet d'ajuster l'épaisseur, comme expliqué à la **II.4. Dépôt** en voie liquide par trempage-retrait « dip-coating »

Deux domaines de vitesses sont intéressants pour le dépôt par voie liquide sur de couches optiques sur de grandes surfaces. Le régime intermédiaire entre le régime capillaire et le régime de Landau-Levich ¹²¹ présente un plateau d'épaisseur qui permet des variations de vitesse de retrait sans variation significative d'épaisseur des couches. Cette tolérance est essentielle en vue d'une application industrielle où la répétabilité des résultats est nécessaire. L'autre domaine où l'on retrouve ce plateau se situe aux vitesses élevées, typiquement 7 ou 10 mm/s selon les compositions, où l'on observe la même tolérance sur les épaisseurs déposées.

Notre étude a consisté à adapter les compositions des solutions de précurseurs de manière à se situer dans un de ces domaines, notamment grâce au taux de solvant. Les résultats obtenus sont reportés sur la **Figure III.16**. Sur les courbes d'épaisseur de cette figure, on peut distinguer les deux domaines présentant un plateau.

Les conditions de température et d'humidité relative de l'air sont un autre élément à prendre en compte lors du dépôt par voie liquide de solutions sol-gel ¹²¹. En effet, l'étape d'évaporation du solvant lors du retrait dépend directement de ces conditions. Il est souvent nécessaire de se placer dans un air très sec ($RH < 10\%$), en présence de précurseurs de titane pour obtenir des couches minces de qualité optique, sans recristallisation en surface de sels de chlorures.

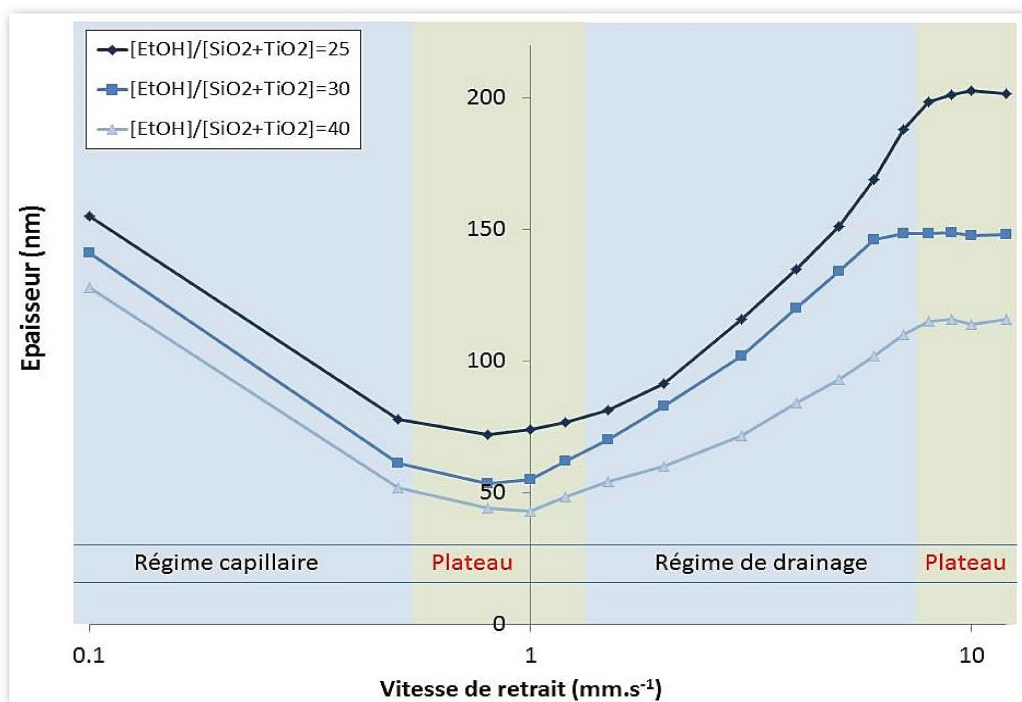


Figure III.16 : Courbes d'épaisseur de la couche haut indice en fonction de la vitesse de retrait et du taux d'éthanol. Pour cette série de mesure, le taux d'eau a été fixé à 10.

Elaboration de la couche bas indice :

La même méthodologie a servi à l'élaboration de la couche bas indice, avec une comparaison entre une série expérimentale et le modèle BEMA, cette fois-ci en considérant une couche mixte SiO₂-Air. L'ajout d'un porogène, le F127, dans des proportions variables, permet d'ajuster la porosité de cette couche et, de ce fait, de faire

varier l'indice de réfraction des couches jusqu'à la valeur souhaitée (cf. **II.2. Auto-assemblage** et matériaux mésoporeux).

Deux types de précurseurs de silice ont été mélangés, le tetraethoxysilane (TEOS) et le méthyltriethoxysilane (MTEOS). Ce dernier possède un groupement méthyl qui permet d'ajouter une protection hydrophobe à la porosité, protection sans laquelle l'humidité de l'air pourrait condenser au sein des pores. Le choix du MTEOS et l'utilisation du F127 comme porogène sera détaillée à la **IV.2. Couches** minces de référence et techniques de fonctionnalisation en lien avec l'étude de la pollution des couches. Dans cette partie, nous indiquerons uniquement le lien entre l'utilisation de sol mixte $\text{TEOS}_{0,5}\text{-MTEOS}_{0,5}$ en proportions molaires et l'ajout de F127 pour obtenir les indices de réfraction souhaités. La **Figure III.17** présente les résultats obtenus en fonction du taux de porogène après calcination à 450°C pendant 10 min.

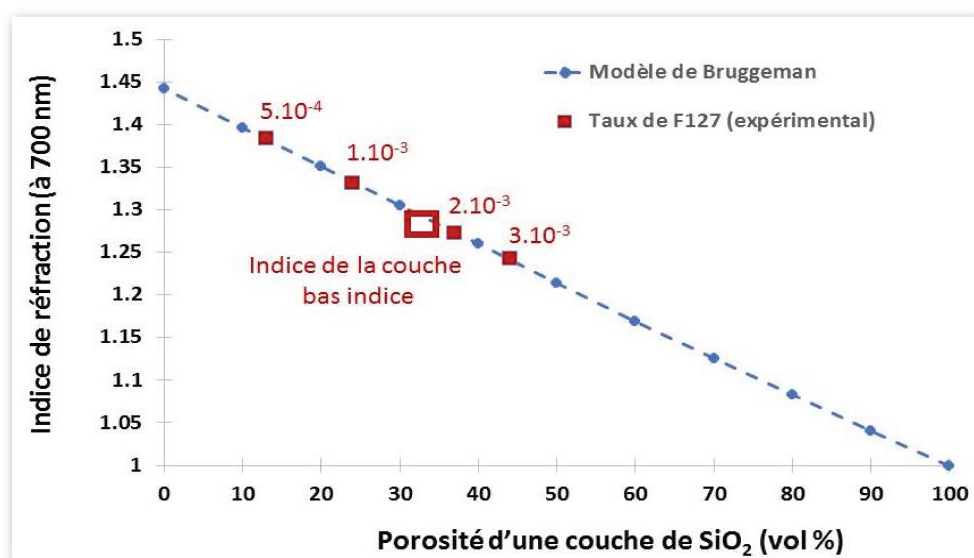


Figure III.17 : Indices de réfraction à 700 nm de couches de silice poreuse pour taux de porogène (Modélisation BEMA en bleu) et de couches hybrides $\text{TEOS}_{0,5}\text{-MTEOS}_{0,5}$ pour différentes proportions molaires en porogène (F127 en rouge). L'objectif de la couche bas indice est représenté par un rectangle rouge.

Les résultats de la **Figure III.17** montrent que le taux de F127 nécessaire pour obtenir un indice de réfraction compris en 1,28 et 1,30 (à 700 nm) est situé entre $1,5 \cdot 10^{-3}$ et $2 \cdot 10^{-3}$ pour une couche hybride $\text{TEOS}_{0,5}\text{-MTEOS}_{0,5}$. Nous présenterons de manière plus détaillée le type de porosité de ces films de silice hydrophobe lors de la caractérisation des couches par ellipsométrie environnementale (**Section III.3**). Le **Tableau III.4** résume les ratios molaires utilisés pour le dépôt de la couche bas indice.

composés	TEOS	MTEOS	HCl	H ₂ O	EtOH	F127
proportions molaires	0,50	0,50	0,01	6 - 10	30 - 40	0,0015-0,002

Tableau III.4 : Proportions molaires utilisées pour la composition de la solution précurseur de la couche bas indice.

Elaboration de la couche photocatalytique :

La porosité de la couche photocatalytique a été ajustée de la même manière grâce à l'ajout progressif de F127 comme porogène. La difficulté supplémentaire consiste toutefois à déposer cette troisième couche sur la deuxième couche poreuse sans remplir cette dernière. La **Section III.2.b** présentera les traitements thermiques adaptés à cette configuration. Une partie de la solution consiste également à augmenter le taux d'eau du sol de titane pour éviter le remplissage des pores hydrophobes de la couche bas indice lors du dernier dépôt.

Toutefois, cette approche nécessite d'adapter la température de la chambre du dip coater pour éviter le démouillage de la solution après le retrait du substrat, en raison de la forte tension de surface de l'eau par rapport à des solutions plus diluées dans l'éthanol. Cette technique permet de déposer des couches de titane en solution aqueuse, si l'on augmente encore la température de la chambre jusqu'à 70-80°C, comme reporté dans la littérature ¹²². La composition du sol de la couche photocatalytique est reportée dans le **Tableau III.5**.

composés	TiCl ₄	H ₂ O	EtOH	F127
proportions molaires	1	60 - 70	60 - 70	0,003-0,004

Tableau III.5 : Proportions molaires utilisées pour la composition de la solution précurseur de la couche photocatalytique.

Cette solution est très diluée de manière à obtenir des couches très fines de TiO₂, de l'ordre de 10 nm, conformément à la modélisation qui prévoit une perte significative de l'effet antireflet si cette dernière couche dépasse ce seuil. En revanche, il est nécessaire d'augmenter l'acidité de la solution pour éviter la condensation rapide du sol au bout de quelques jours, typiquement à 1 ou 2M en HCl.

Dépôt sur grande surface et cuve du dip coater :

Le dépôt sur grande surface nécessite souvent d'adapter le réservoir du dip coater, de manière à limiter les quantités de solutions chimiques. Toutefois, une réduction de l'espace de la cuve entraîne souvent des inhomogénéités d'épaisseur sur l'ensemble de la surface à revêtir. En particulier, des études réalisées pendant cette thèse (publiées en collaboration avec *Bindini et al.*¹¹⁴) ont montré que la variation du niveau au sein de la cuve lors du retrait induit de fortes variations d'épaisseur. Ces variations ont un impact très important sur les performances antireflets. Les résultats de cette étude ont ensuite servi à l'élaboration d'un démonstrateur large échelle de 45 cm x 45 cm (cf. **Conclusion générale**). La **Figure III.18** met en évidence ce phénomène d'inhomogénéité pour une couche antireflet obtenue avec une formulation identique à celle développée pour la couche bas indice de ce chapitre et déposée sur les deux faces d'une plaque de verre.

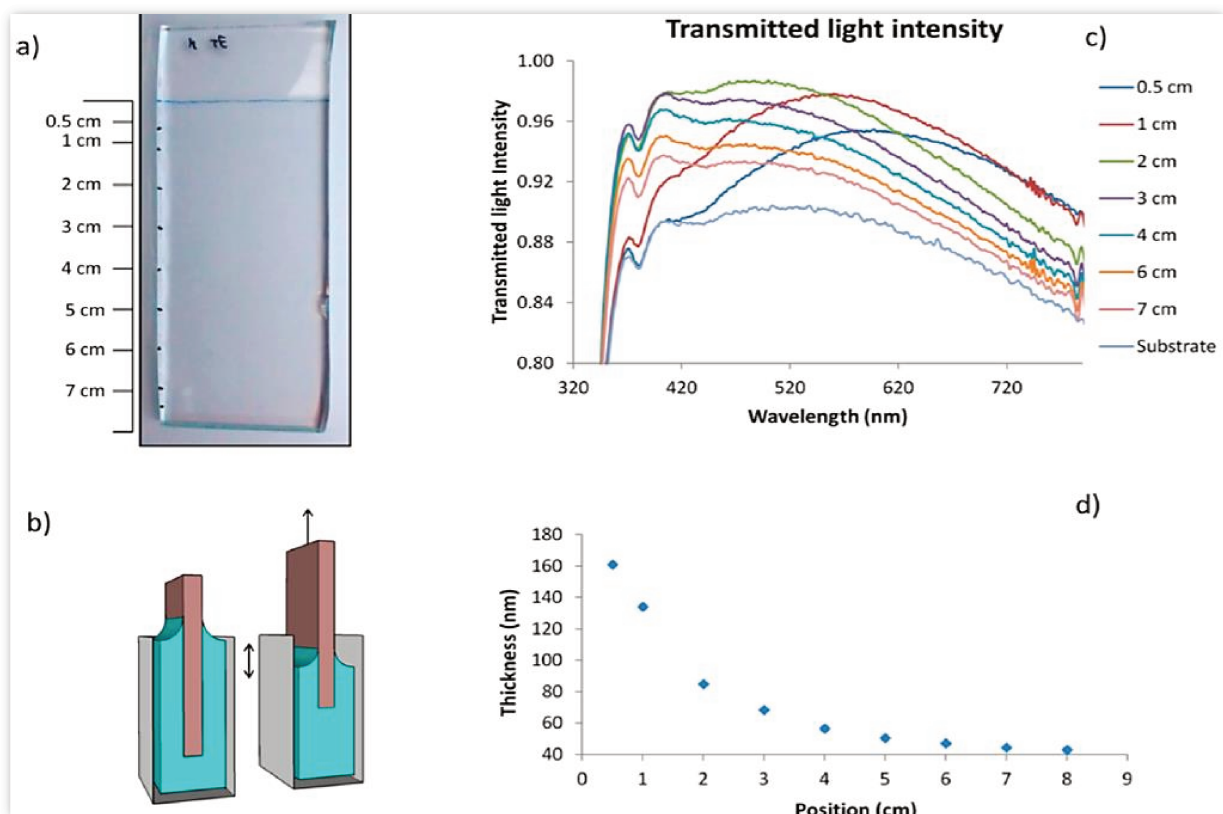


Figure III.18 : (a) plaque de verre après le dépôt d'une monocouche antireflet sur les deux faces, les traits indiquent les positions pour lesquelles la transmission et l'épaisseur ont été mesurées ; (b) représentation schématique des variations de niveau lors du retrait de l'échantillon ; (c) spectres en transmission réalisés à des positions différentes du niveau initial de la cuve sur l'échantillon ; (d) profil d'épaisseurs de la couche antireflet en fonction des différentes positions sur l'échantillon. Reproduits d'après *Bindini et al.* (2017)¹¹⁴.

En fonction de la distance par rapport au niveau initial de la cuve (Figure III.18.a et III.18.b), des spectres en transmission très différents sont obtenus (Figure III.18.c). Ces effets optiques proviennent de variations d'épaisseur en fonction de la position dans la cuve (Figure III.18.d). Or ce phénomène a lieu, alors même que le dépôt est effectué en gardant la vitesse de retrait constante. Les remarques générales exposées à la II.4. **Dépôt** en voie liquide par trempage-retrait « dip-coating » concernant le dip coating doivent être complétés pour comprendre ce gradient d'épaisseur.

Des tests similaires ont également été effectués pour différentes géométrie de cuve et à différentes vitesses de retrait (Figure III.19). Les données obtenues indiquent l'importance de la pression de vapeur en solvant à l'intérieur de la cuve. Cette hypothèse, déjà présente dans la littérature ^{123,124}, a été confirmée par une série de mesures en contrôlant la pression partielle en solvant pour étudier son impact sur les épaisseurs des couches minces.

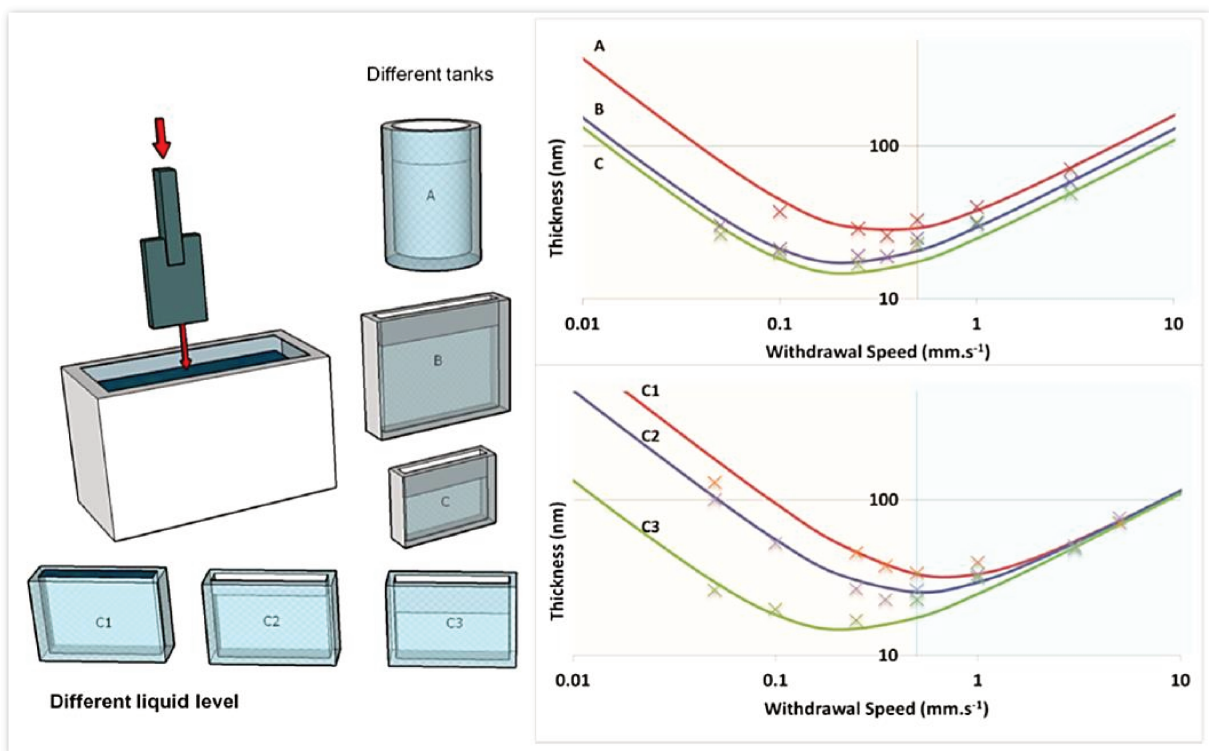


Figure III.19 : Représentation schématiques des différentes cuves utilisées (A, B et C) ou avec des niveaux de solution différents à l'intérieur de la même cuve (C1, C2 et C3). Les courbes d'épaisseurs après dépôt dans chacune de ces cuves sont reportées pour une solution précurseur de TiO₂ dans l'éthanol et pour une même position sur le substrat (à 0,5 cm du niveau initial). Reproduit d'après *Bindini et al.* (2017) ¹¹⁴.

La **Figure III.19** montre que les variations d'épaisseur apparaissent uniquement dans le régime à très basse vitesse (régime capillaire, cf. **II.4. Dépôt** en voie liquide par trempage-retrait « dip-coating »). Il est donc possible de s'affranchir de ces problèmes en choisissant des vitesses de retrait élevées (régime de drainage). Ces résultats sont à rapprocher des courbes de la **Figure III.16**, qui avait montré un effet de plateau pour les épaisseurs de couche aux hautes vitesses de retrait (entre 7 mm/s et 10 mm/s). De ces deux études, on peut conclure que le régime de drainage est le plus favorable pour le dépôt de couches minces par dip coating sur de larges surfaces.

Les traitements thermiques à appliquer après l'étape de trempage-retrait des substrats sont un autre point essentiel du contrôle des couches minces. En effet, plusieurs phénomènes influencent les propriétés optiques finales du revêtement lors de l'étape de calcination. De plus, les températures et les temps de traitement thermique sont un paramètre important en vue d'une application industrielle. La section suivante a pour objectif de préciser ces questions en vue de déterminer les étapes de calcination optimales.

III.2.b Etude des traitements thermiques

Cette étude a été menée de manière à établir le ou les traitements thermiques les plus adaptés à l'architecture de l'antireflet considéré, bicouche ou tricouche. Plusieurs critères ont été pris en compte pour mener ces travaux. En premier lieu, les traitements thermiques doivent permettre de consolider les couches minces par réaction de condensation du réseau inorganique pour former des liaisons Si-O-Si, Ti-O-Ti ou Si-O-Ti. D'autre part, la porosité de la couche bas indice doit être libérée par la calcination des agents porogènes grâce à un traitement thermique adapté.

Un autre point important concerne le comportement du substrat à ces températures, puisque la transition vitreuse du verre ne doit pas être dépassée lors du traitement thermique. Les gradients de composition en sodium induisent également une forte migration des ions sodium du substrat en verre vers les couches minces, avec une augmentation de plusieurs ordres de grandeurs de cette mobilité ionique à haute température. Il faudrait donc étudier l'impact de cette migration sur les indices de réfraction des couches déposées ou sur les propriétés photocatalytiques de la troisième couche ¹²⁵⁻¹²⁷.

Le cahier des charges impose également d'autres critères qui s'ajoutent aux critères propres à la formation du revêtement en lui-même. Il peut s'agir des propriétés mécaniques du revêtement après traitement thermique, mais aussi des critères d'efficacité en termes de nombre d'étapes de calcination ainsi que le temps nécessaire à

chacune de ces étapes. L'ensemble de ces critères a été résumé sur la **Figure III.20** pour le revêtement en bicouche, en indiquant également la localisation des phénomènes à étudier pour chacune des questions liées au traitement thermique.

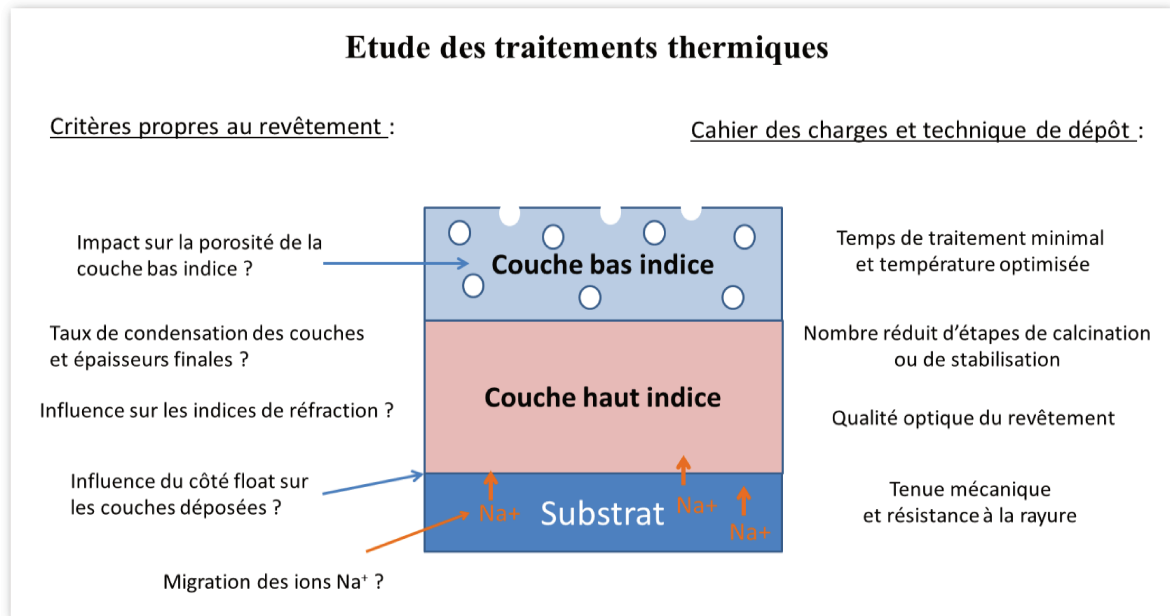


Figure III.20 : Représentation schématique des critères relatifs aux traitements thermiques à appliquer pour le système en bicouche.

Concernant le système en tricouche, les mêmes critères s'appliquent, ainsi que ceux qui résultent de l'ajout de la troisième couche photocatalytique. Le principal problème à résoudre concerne le remplissage de la porosité de la couche bas indice lors du dépôt de la dernière couche. En effet, il faut que le traitement thermique entre le dépôt de la deuxième couche et la troisième couche soit suffisant pour stabiliser la deuxième couche sans que les micelles de l'agent porogène soient dégradées. De ce fait, la porosité de la couche bas indice reste protégée et ne sera pas remplie par infiltration lors du troisième dépôt. Finalement, la dernière étape de calcination après le dépôt de la dernière couche permettra à la fois de libérer la porosité de la couche bas indice, tout en entraînant la cristallisation de la couche photocatalytique de TiO_2 .

Une fois établis les critères de sélection des différents traitements thermiques, plusieurs séries de tests ont été effectués grâce au protocole suivant. Des mesures d'épaisseurs et d'indices de réfraction ont été réalisées pour chacune des couches déposées grâce aux solutions de précurseurs sol-gel de compositions connues. L'objectif de ces expériences consistait à comparer l'effet de trois traitements thermiques différents, 300°C , 400°C et 500°C , avec des temps de calcination variables entre 1 minute et 90 minutes. Afin d'être représentatif, chaque point de mesure (en température et en temps) a été moyenné par les valeurs obtenues pour 6 vitesses de retrait différentes (de

1 mm/s à 7 mm/s). Les courbes obtenues permettent de relier la variation des indices de réfraction ainsi que la variation d'épaisseur en fonction de chacun des traitements thermiques et de sa durée.

Ces données ont été collectées pour des dépôts effectués sur des plaques de verre float de 3,6 mm d'épaisseur. Cette précision est importante puisque l'histoire thermique des couches minces dépend fortement des coefficients thermiques de leur substrat, notamment de sa dilatation thermique et de sa capacité calorifique. Par rapport au substrat cible, le pare-brise automobile ou les vitres en verre trempé, ces essais peuvent être jugés suffisamment représentatifs en termes d'histoire thermique des couches minces sur des substrats épais en verre.

Les principaux résultats sont présentés en **Annexe du Chapitre 3** respectivement pour la couche haut indice et pour la couche bas indice. Ces travaux ont permis d'identifier le meilleur traitement thermique à appliquer pour obtenir le revêtement final en tricouche ou en bicouche. L'ensemble des étapes est présenté sur la **Figure III.21**.

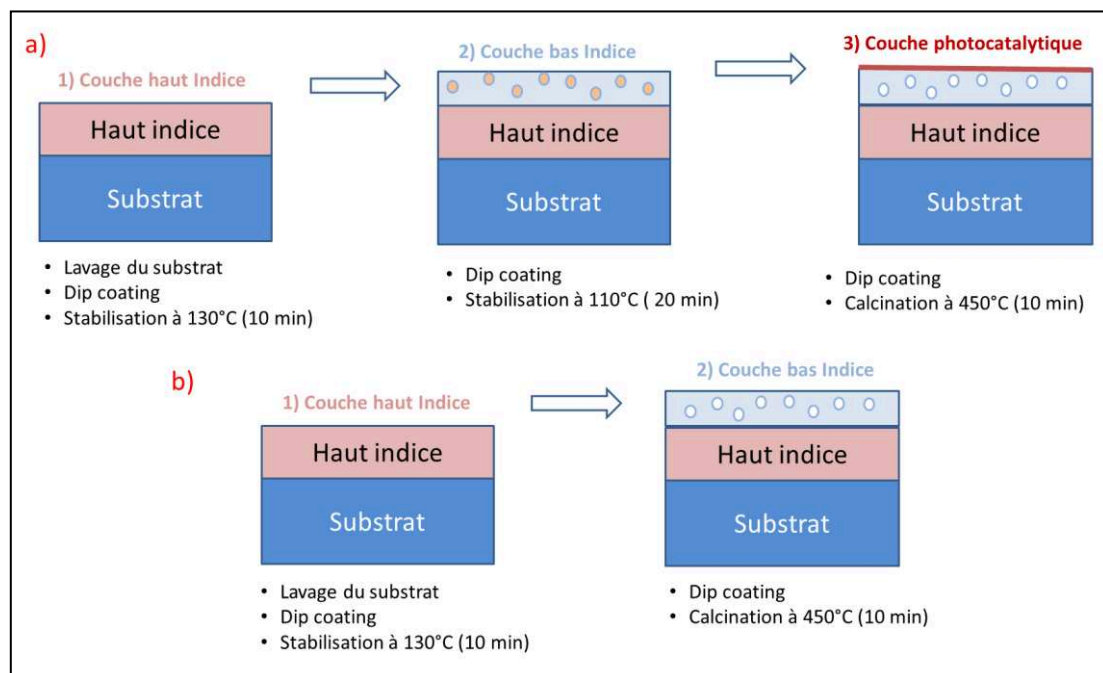


Figure III.21: Conclusions de l'étude sur les traitements thermiques pour a) la tricouche, b) la bicouche.

Cette étude sur les conditions expérimentales de dépôt a été complétée par une caractérisation plus poussée des couches (Ellipsométrie Environnementale, Microscopie Electronique à Balayage et GI-WAXS). Ces analyses seront présentées dans la section suivante.

III.2.c Caractérisation des couches déposées

La porosité des couches influence directement les propriétés optiques des couches minces, c'est pourquoi nous avons cherché à caractériser la porosité de chacune des couches. La couche haut indice est une couche mince déposée en l'absence d'agent porogène. En revanche, la couche bas indice et la couche photocatalytique ont été élaborées par calcination de porogènes (F127) qui induisent une porosité significativement plus importante : 30 à 35% pour la couche bas indice et 35% à 40% pour la couche photocatalytique. Cette section s'attachera à déterminer les caractéristiques de ces deux couches poreuses par EEP et par microscopie électronique à balayage. Toutefois, l'hypothèse d'un volume microporeux résiduel après calcination de la couche haut indice a également été testée par EEP. D'autre part la cristallinité de la couche photocatalytique a été mise en évidence par GI-WAXS, les techniques traditionnelles de diffractogramme par rayons X (DRX) n'étant pas adaptées pour une couche aussi fine (autour de 10 nm).

Caractérisation de la couche haut indice

La **Figure III.22** montre un exemple d'isotherme obtenue par EEP après que la couche haut indice ait été traitée à 450°C pendant 10 minutes. L'adsorption d'eau révèle un volume poreux de 5,5% après ce traitement thermique. De plus cette porosité est caractéristique d'un volume microporeux qui se remplit d'eau pour une humidité relative très faible ($RH \leq 20\%$). L'évolution de l'épaisseur de la couche montre un gonflement progressif qui suit parfaitement l'adsorption et la désorption d'eau, ce qui renforce l'hypothèse d'un volume microporeux résiduel.

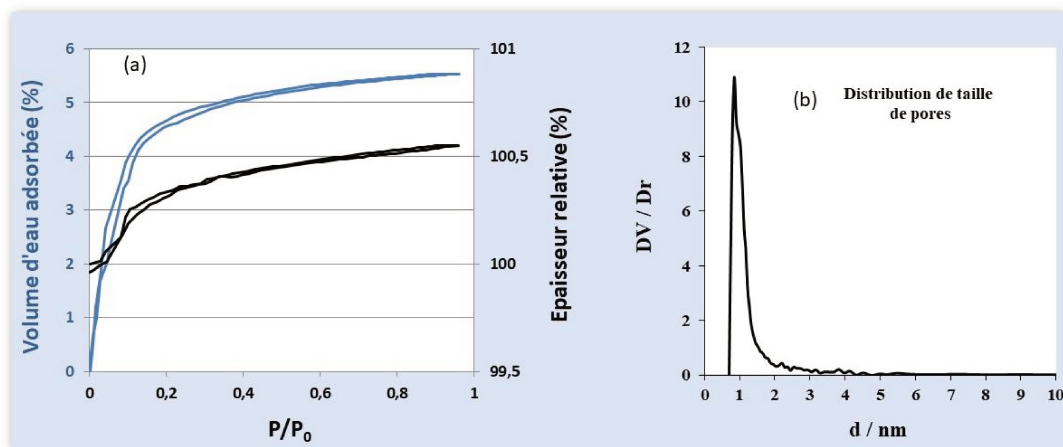


Figure III.22 : (a) Isothermes d'adsorption et de désorption d'eau obtenues par EEP pour la couche haut indice $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ avec l'évolution du volume d'eau adsorbée (en bleu), l'évolution de l'épaisseur relative de la couche (en noir) ; (b) distribution de taille de pores calculée par EEP.

En appliquant un traitement thermique plus élevé, cette microporosité diminue, mais cette possibilité n'est pas compatible avec la présence des autres couches poreuses (cf. **Section III.b** et **Annexe du Chapitre 3**).

Caractérisation de la couche bas indice

Cette couche est formée à partir d'un réseau de silice hybridé avec des groupements méthyles. La présence de ces fonctions hydrophobes empêche la formation d'agrégats micellaires bien organisés, ce qui conduit à une porosité elle-aussi désorganisée après calcination. Les clichés réalisés par microscopie électronique à balayage à effet de champ (SEM-FEG Hitachi SU70 équipé d'un EDX / Oxford Instruments -X-max¹), confirment la présence d'une porosité de type *wormlike*^{128,129} sans orientation définie et caractérisée par une distribution de taille de pores importante (**Figure III.23**). La présence des groupements méthyles hydrophobes après calcination à 450°C pendant 10 minutes a également été confirmée en soumettant cette couche à des pressions de vapeur en eau variable selon la méthode EEP. La variation d'indice de réfraction de la couche ne dépasse pas $\Delta n_{700}=0,005$ lors des variations d'humidité relative entre 0% et 100% (**Figure III.24.a**). On peut donc conclure que la protection hydrophobe est bien présente après calcination.

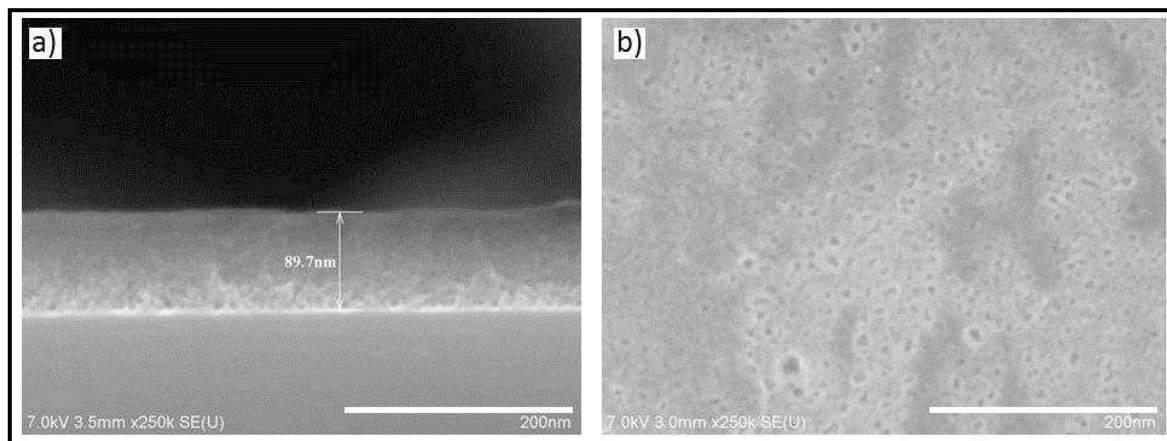


Figure III.23 : Observations MEB de la couche bas indice (a) vue en coupe, (b) vue perpendiculaire.

¹ Toutes les observations MEB présentées dans ce document ont été effectuées par électrons secondaires (SE) entre 5 kV et 10 kV.

Une seconde série EEP a été réalisée avec des vapeurs de propan-1-ol pour réussir à remplir la porosité de la couche bas indice avec un liquide moins polaire que l'eau. Les courbes d'adsorption et de désorption du propan-1-ol révèlent une condensation capillaire caractéristique de pores mésoporeux. Grâce à un modèle de pores interconnectés appliqué à l'équation de Kelvin (cf. **II.5. Caractérisation** de couches minces par Ellipsométrie Spectroscopique), il est possible de calculer la distribution de taille de pores pour ce système (**Figure III.24.b**). Cette modélisation confirme la présence de pores mésoporeux inférieurs à 10 nm. La taille des pores calculée de cette manière présente une dispersion importante, qui est cohérente avec les clichés MEB.

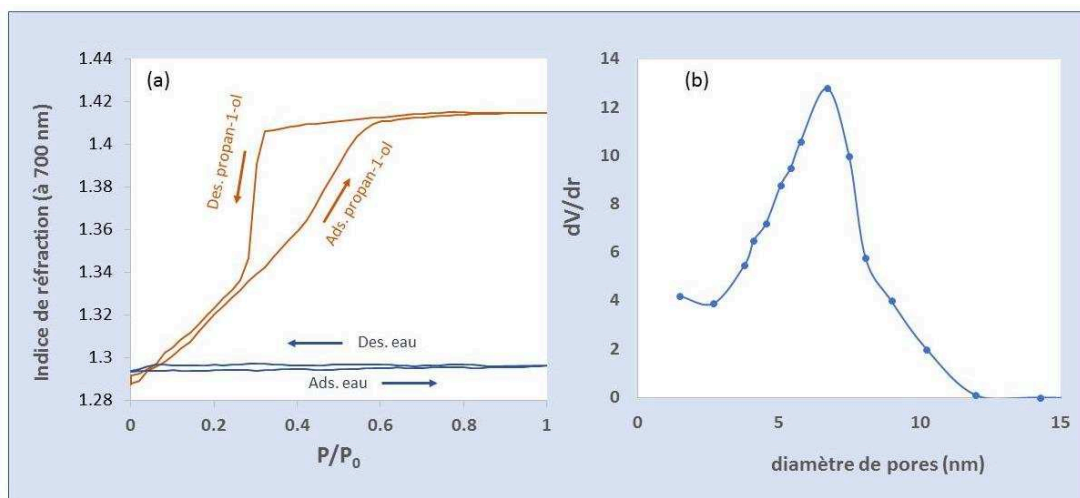


Fig. III.24 : (a) variation des indices de réfraction de la couche bas indice suivant l'adsorption du propan-1-ol (orange) et de l'eau (bleu) ; (b) distribution de taille de pores calculée à partir de la courbe d'adsorption du propan-1-ol.

Caractérisation de la couche photocatalytique

La couche photocatalytique est constituée de dioxyde de titane cristallisé en phase anatase après calcination. Cette cristallisation est difficile à mettre en évidence par DRX pour une couche si mince (< 20 nm), c'est pourquoi des mesures par GI-WAXS ont été effectuées. Le diffractogramme reporté sur la **Figure III.25** présente un pic à $2\theta=24,5^\circ$ caractéristique du plan réticulaire (101) de la phase anatase de TiO₂. Le pic à $2\theta=15^\circ$ est très probablement un artefact de mesure en raison de la taille du faisceau incident par rapport à l'épaisseur de la couche, avec une contribution possible de la silice amorphe du substrat. Les observations effectuées au microscope électronique en transmission (MET, JEOL 100 CX II) permettent de caractériser les cristallites (**Figure**

III.26). La distance de corrélation de 0,35 nm déterminée par FFT est cohérente avec la présence du pic à $2\theta=24,5^\circ$ de l'anatase.

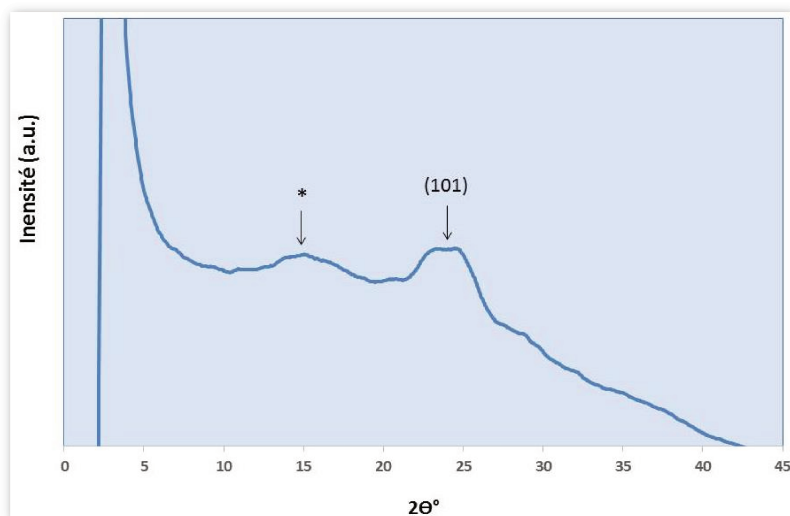


Figure III.25 : Diagramme de diffraction obtenu par GI-WAXS après intégration radiale du signal.

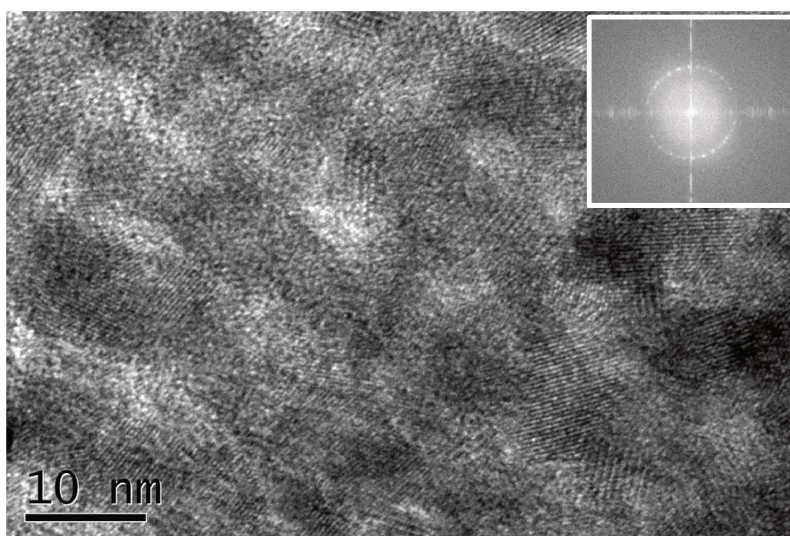


Figure III.26 : Observation MET des cristallites de la couche photocatalytique de TiO_2 avec en insert la transformée de fourrier (FFT) correspondante.

A l'inverse de la couche bas indice, la couche photocatalytique devrait présenter une porosité organisée par auto-assemblage des micelles de F127, en raison de l'absence de groupements hydrophobes dans le réseau inorganique. En revanche, cette dernière couche est très fine et le caractère hydrophobe de la couche bas indice pourrait influencer la formation des micelles lors du 3^e dépôt. De manière à se placer dans une configuration représentative du revêtement final, les observations en microscopie électronique à balayage ont été réalisées dans une configuration bicouche (silice hydrophobe/couche photocatalytique). La **Figure III.27** montre un exemple des clichés

MEB obtenus selon cette configuration. La taille des pores est homogène (6-7 nm) et la porosité présente une organisation de type « *grid-like* »¹³⁰⁻¹³³.

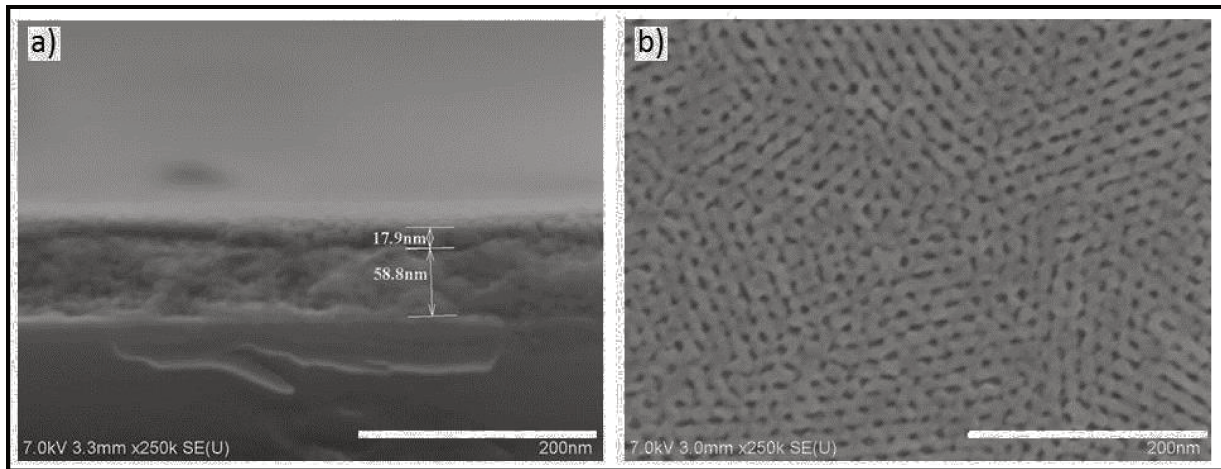


Figure III.27 : Observations MEB de la couche photocatalytique déposée sur la couche bas indice (a) vue en coupe, (b) vue perpendiculaire.

La porosité de la couche photocatalytique a également été caractérisée par EEP en contrôlant la pression partielle en vapeur d'eau. Les résultats sont reportés sur la **Figure III.28**. Les courbes issues des données EEP confirment bien la présence d'une porosité à 32%, compatible avec l'indice de réfraction souhaité ($n_{700}=1,75$). D'autre part, le calcul de la distribution de taille de pores montre un diamètre maximum à 6,5 nm, en accord avec les images MEB de cette couche.

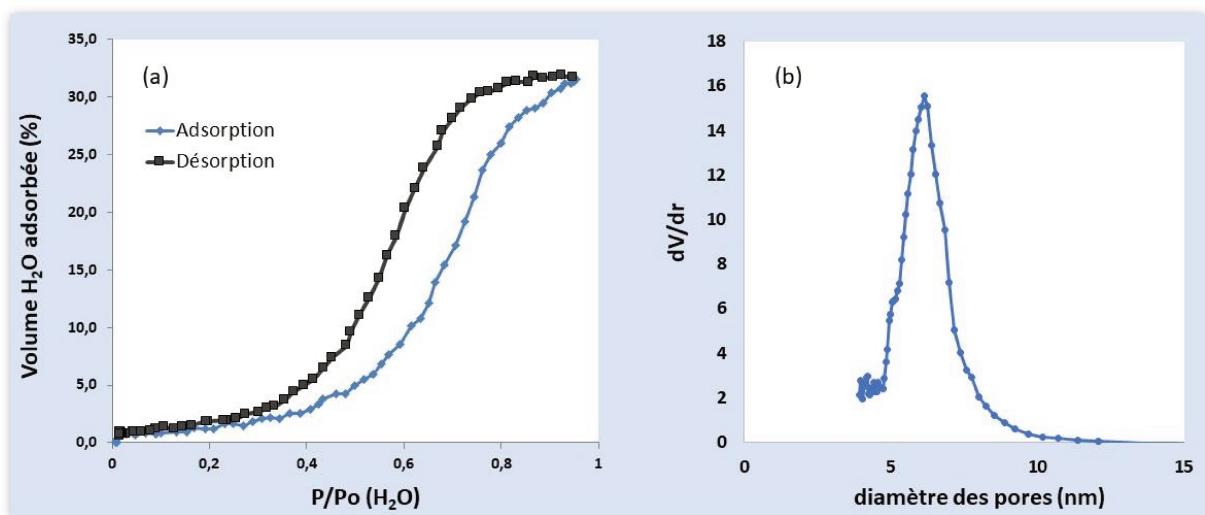


Figure III.28 : (a) variation du volume d'eau adsorbée dans la couche photocatalytique en fonction de la pression partielle en vapeurs d'eau, (b) distribution de taille de pores calculée à partir de la courbe d'adsorption.

Formation de l'architecture en tricouche :

L'ensemble des trois couches composant le revêtement ayant été analysées, nous avons cherché à confirmer par microscopie électronique à balayage que l'empilement en tricouche était bien obtenu après les différents traitements thermiques décrits dans la **Section III.2.b**. En ce sens, la **Figure III.29** montre un exemple de clichés obtenus selon ce protocole. On y distingue bien les trois couches souhaitées pour réaliser le revêtement antireflet multifonctionnel décrit ci-dessus.

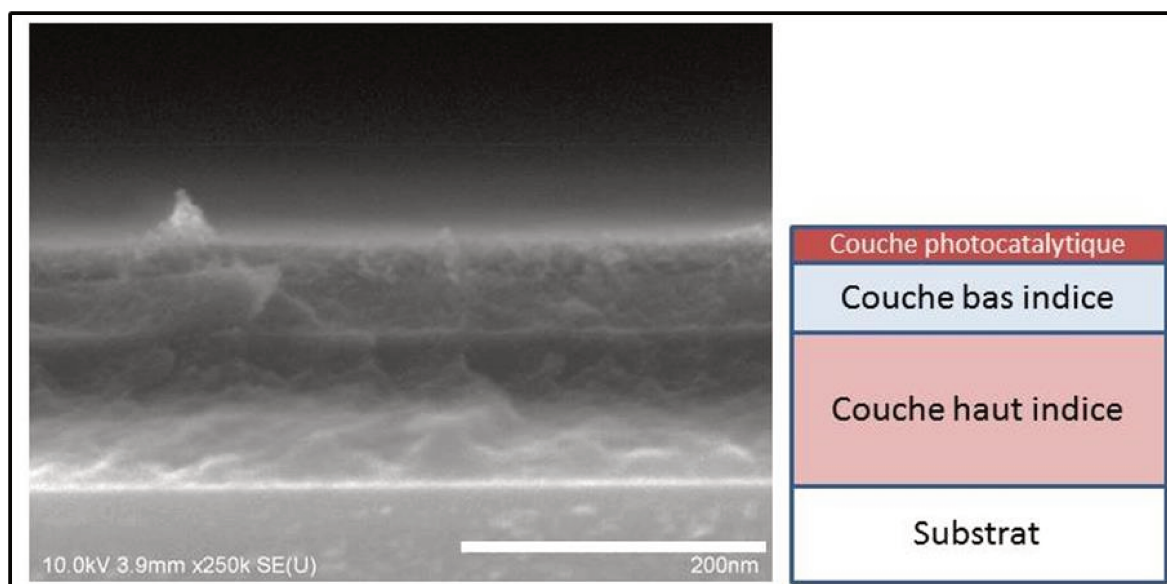


Figure III.29 : Observation MEB du revêtement selon une architecture en tricouche après le traitement thermique discuté en III.2.b (calcination à 450°C), vue en coupe.

III.3. Mesures expérimentales des couches antireflets et colorimétrie

III.3.a Performances antireflets des revêtements

Les calculs de modélisation, présentés dans la **Section III.1**, ont établi la configuration optimale de l'architecture en bicouche. Ces calculs sont issus d'une démarche semi-empirique, puisque les caractéristiques optiques des couches minces en entrée de modèle étaient directement issues du dépôt de couches minces par voie sol-gel. La méthodologie utilisée était itérative, car les résultats de la modélisation étaient ensuite appliqués pour déposer de nouvelles couches d'épaisseurs et d'indices de réfraction plus proches d'un antireflet optimal.

Dans cette section seront présentées les mesures expérimentales des revêtements en bicouche et en tricouche pour différentes épaisseurs et différents indices de réfraction. L'objectif de ces mesures est de vérifier que les optimums définis par la modélisation sont conformes aux optimums trouvés à partir des mesures expérimentales. Nous verrons qu'il existe un bon accord entre ces deux études, accord qui permet de valider la méthodologie adoptée.

Concernant le revêtement en bicouche, la modélisation avait montré que l'épaisseur de la couche bas indice fait fortement varier les performances antireflets du revêtement avec un optimum situé à $h = 100 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$. Cette valeur a été comparée aux résultats expérimentaux obtenus après dépôt de bicouches avec une variation de l'épaisseur de la couche bas indice (de 75 nm à 122 nm). Le contrôle des conditions de dépôts permet de fixer les autres paramètres dans les limites de tolérance fixée grâce à la modélisation pour étudier uniquement cette variation d'épaisseur. La **Figure III.30** présente les spectres en réflexion (à incidence normale) obtenus pour cette série expérimentale. Les mesures de la réflectance ont été effectuées sur un spectrophotomètre UV-Vis-NIR équipé d'une sphère d'intégration (CARY 5000).

Les meilleurs résultats ont été obtenus avec les épaisseurs de 94 nm et 104 nm pour la couche bas indice. Conformément à la modélisation, l'effet antireflet est bien large bande sur l'ensemble de la gamme du visible, tandis que des couches plus épaisses font diminuer les gains en transmission de la bicouche. En effet, l'effet large bande diminue rapidement pour des épaisseurs supérieures à 104 nm avec un effet bleuté dû à l'augmentation de la réflectance aux faibles longueurs d'onde. De la même manière, des couches moins épaisses ne présentent pas un caractère antireflet plus important (courbe à 75 nm sur la **Figure III.30**).

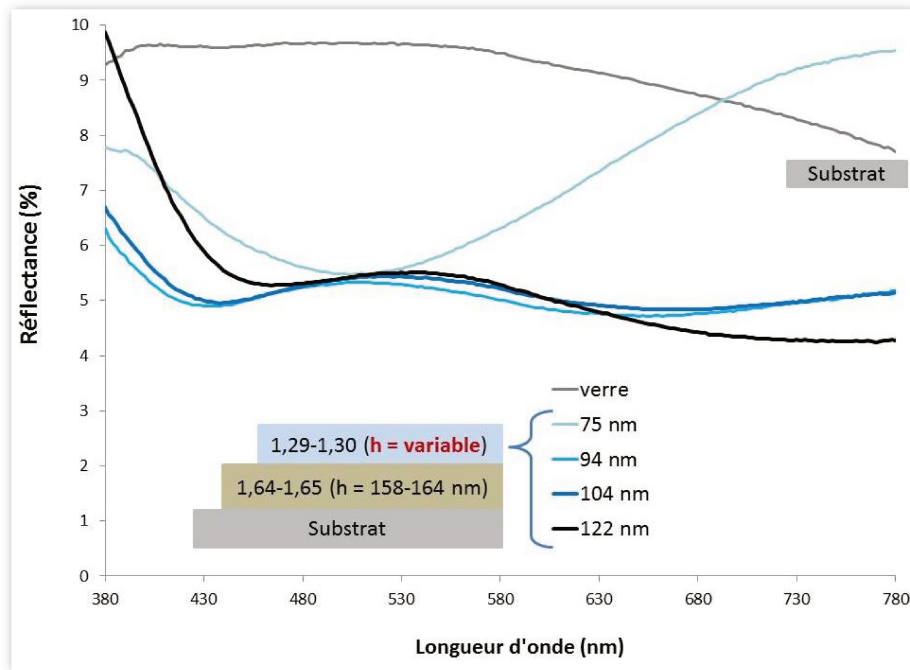


Figure III.30: Spectres en réflexion du revêtement en bicouche à incidence normale selon l'épaisseur de la couche bas indice.

Une série expérimentale similaire a été réalisée pour l'architecture en tricouche en faisant varier l'épaisseur de la couche bas indice. Les courbes de réflectance sont présentées sur la **Figure III.31**.

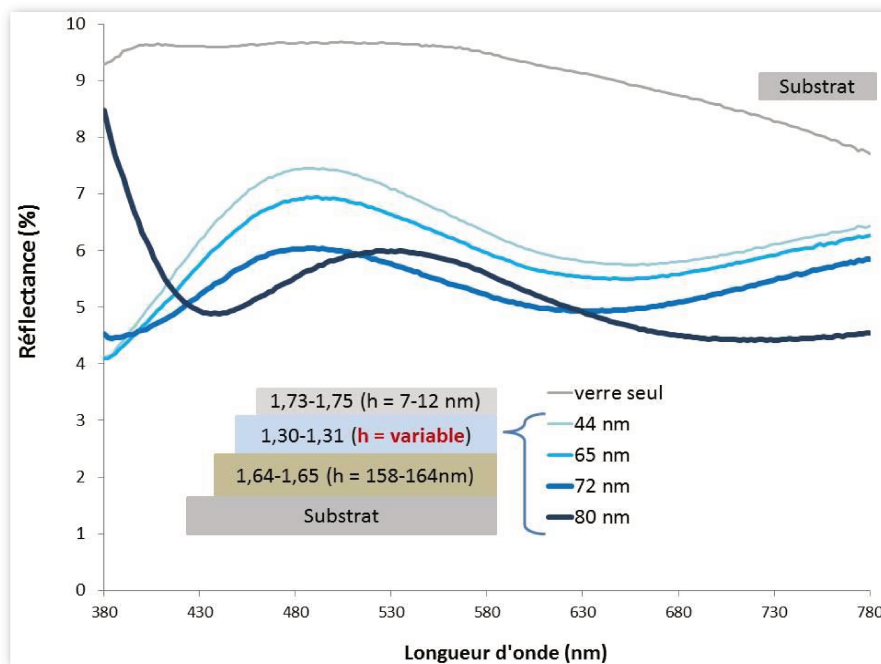


Figure III.31: Spectre en réflexion du revêtement en tricouche à incidence normale selon l'épaisseur de la couche bas indice.

Les meilleurs résultats sont obtenus pour la couche à 72 nm avec là encore un effet large bande dans le visible, en accord avec les calculs de modélisation à incidence normale. Avec des épaisseurs plus faibles, la réflectance augmente significativement autour de $\lambda = 480$ nm. A l'opposé, pour une couche bas indice plus épaisse (à 80 nm sur la **Figure III.31**), l'effet large bande diminue fortement avec un décalage de tout le spectre vers les plus grandes longueurs d'onde.

Pour vérifier qu'aucune teinte n'apparaisse selon l'angle d'observation, des mesures de colorimétrie ont été effectuées sur un spectrocolorimètre MIMOLTA 3500D disponible sur le centre de recherche de Groupe PSA à Vélizy. Dans le cas du vitrage automobile, il est important de pouvoir quantifier ce changement de teinte, de manière à établir un cahier des charges respectant à la fois la visibilité du conducteur et l'esthétique propre à chaque véhicule. Cette quantification peut être effectuée en prenant différents référentiels. Dans cette étude, les paramètres colorimétriques L^* , a^* , b^* ont été utilisés pour définir l'écart colorimétrique entre une référence sans revêtement et un échantillon avec la double couche étudiée. Ce sont ces paramètres qui définissent le diagramme de chromaticité, présenté par la **Figure III.32**, et qui permettent de mesurer différentes variations :

- ΔL^* pour une différence de clarté (axe vertical sur le diagramme de chromaticité)
- Δa^* pour une différence dans les teintes vertes et rouges
- Δb^* pour une différence dans les teintes jaunes et bleues

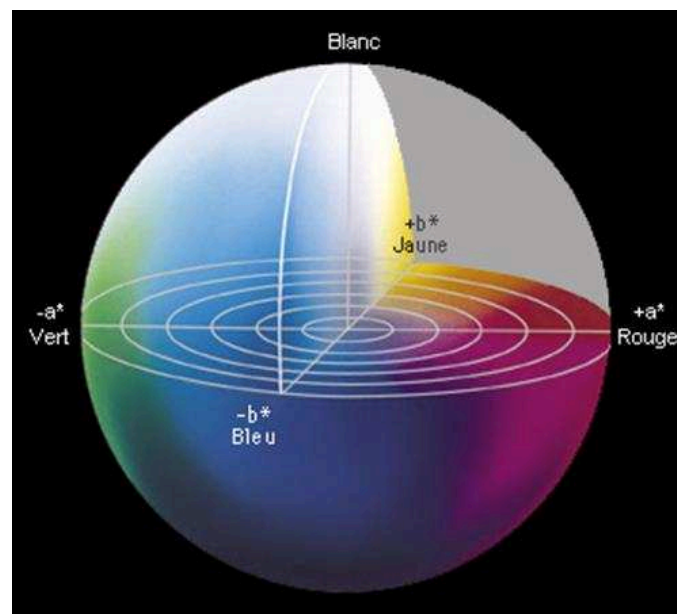


Figure III.32 : Diagramme de chromaticité et paramètres colorimétriques.

Les mesures ont été effectuées sur plusieurs échantillons et à différents endroits de manière à obtenir des valeurs représentatives après une calibration par rapport aux étalons de référence. Une première série de mesures a permis d'identifier les paramètres colorimétriques du verre trempé seul. Ce sont ces paramètres qui ont ensuite servis de référence pour la deuxième série portant quant à elle sur les échantillons avec revêtement. Ces deux séries ont été réalisées en réflexion, c'est-à-dire à incidence rasante (2 ou 3°).

Les échantillons ont également été soumis à des cycles de vieillissement conformément aux méthodes d'essai caractéristiques de l'habitable. Ces cycles reproduisent des variations de température et d'humidité en enceinte climatique de manière à évaluer le comportement des matériaux après vieillissement. Ils comprennent les étapes suivantes :

- 16 heures à 40°C + humidité 95 %
- 3 heures à -20°C
- 7 heures à 100°C

Ces variations atmosphériques sont reproduites 7 fois, avant de mesurer à nouveau les paramètres colorimétriques du revêtement. La norme PSA impose une variation sur les paramètres colorimétriques Δa^* et Δb^* inférieure à 2 par rapport au verre sans revêtement et après vieillissement. En revanche, l'ajout d'un revêtement antireflet diminue le paramètre de clarté L^* , suite à la diminution de l'intensité lumineuse mesurée en réflexion par le spectrocolorimètre. Les valeurs obtenues avant et après vieillissement pour chacun des revêtements sont rassemblées dans le **Tableau III.6**.

Référence du substrat en verre					
L^*		a^*		b^*	
37,28		-0,71		-0,54	
Revêtement bicouche			Revêtement tricouche		
ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*
-6,52	-0,71	-0,44	-7,01	1,19	-0,07
Après vieillissement			Après vieillissement		
ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*
-5,02	-1,21	-1,62	-4,94	1,81	0,54

Tableau III.6 : Mesure des paramètres colorimétriques après dépôt des revêtements en bicouche (bleu) et en tricouche (orange), et après vieillissement en enceinte climatique.

Les données colorimétriques montrent l'absence de teinte quelque que soit la configuration étudiée avec des écarts Δa^* et Δb^* qui restent inférieurs à 2 même après le vieillissement en enceinte climatique. Si on compare les variations de ΔL^* , avant et après vieillissement, on s'aperçoit que les cycles d'humidité et de température ont diminué cette valeur pour la tricouche et la bicouche. L'effet antireflet est donc affecté en présence de conditions atmosphériques contraignantes comme dans le cas d'un habitacle de véhicule. Le **Chapitre 4** permettra de présenter les stratégies qui ont été mises en œuvre pour protéger le revêtement.

III.3.b Conclusion sur l'élaboration du revêtement antireflet :

A partir du cahier des charges initial, ces travaux ont permis l'élaboration de deux types de revêtement antireflet interférentiel adapté à la face interne d'un pare-brise. Si on compare les performances des configurations en bicouche et en tricouche, on constate que dans les deux cas on obtient un revêtement antireflet large bande (**Figure III.33**). L'effet antireflet permet ainsi de diminuer de 30% à 50% dans le domaine visible pour chacun des cas. Cette performance est comparable aux revêtements proposés par les fournisseurs de PSA comme Saint-Gobain Sekurit (SGS Reflex Control 30 à 45% de diminution). D'autre part, aucune teinte n'est visible sur le vitrage après le dépôt des couches minces et après les cycles de vieillissement.

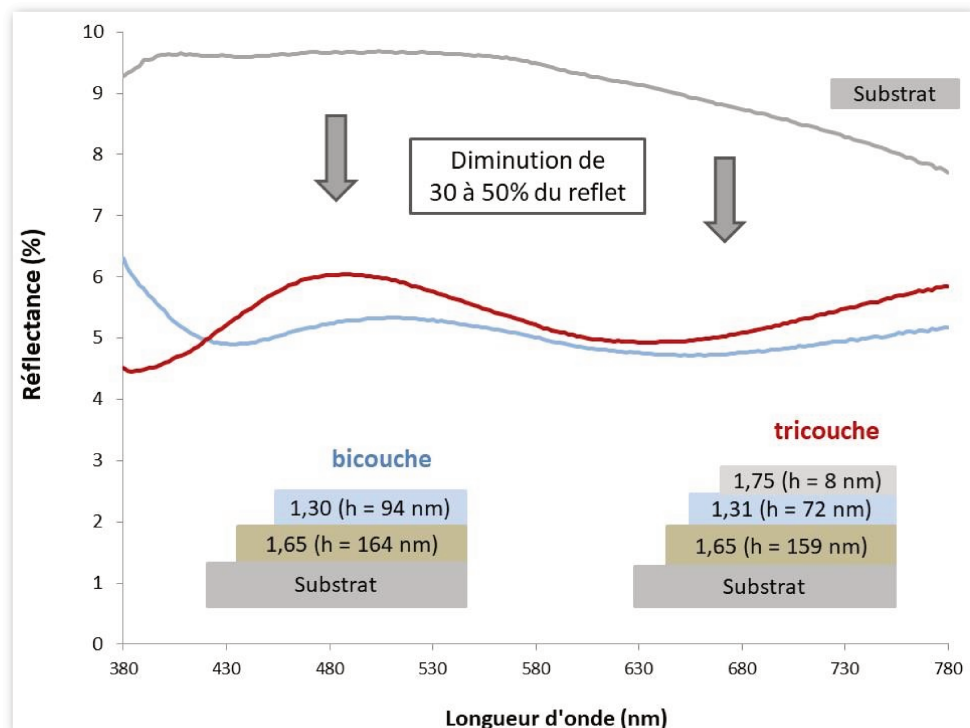


Figure III.33 : comparaison des spectres en réflexion des meilleurs résultats obtenus pour la bicouche (bleue) et la tricouche (rouge).

Les performances des revêtements antireflets sont dépendantes des conditions de pollution et de dégradation des couches minces exposées à l'environnement extérieur. Les différentes stratégies qui permettent de leur conférer une plus grande durabilité ont été présentées au **Chapitre 1**. Nos travaux ont permis d'adapter ces stratégies aux deux architectures retenues après cette étape d'élaboration des couches antireflets. Ainsi, les avantages visés par rapport aux revêtements commerciaux existants sont doubles : une meilleure durabilité (mécanique et à l'humidité) et un caractère multifonctionnel (antibuée et autonettoyant). La suite de ce document permettra d'aborder ces différents points dans l'ordre suivant : résistance à la pollution au **Chapitre 4** ; fonction antibuée au **Chapitre 5** ; propriétés mécaniques du revêtement au **Chapitre 6**.

Chapitre 4. Protection de la porosité du revêtement contre la pollution

Ce chapitre sera consacré à l'étude de la pollution des couches poreuses qui entraîne une diminution de la propriété antireflet du revêtement. En particulier, nous montrerons la variation des paramètres colorimétriques suite au remplissage de la couche bas indice (architecture en bicouche et en tricouche). Les tests d'adsorption de polluants ont été réalisés à partir de couches modèles de silice (micro, méso et macroporeuses). L'efficacité des protections hydrophobes et omniphobes sera discutée pour chacune de ces couches grâce à l'étude de l'adsorption de n-heptane et de toluène. De plus, des expériences de photocatalyse mettront en évidence le caractère autonettoyant de l'architecture en tricouche sous irradiation UV.

IV.1. Phénomènes d'adsorption et modification des propriétés optiques du revêtement

IV.1.a Sources de pollution au sein de l'habitacle pour le revêtement

La pollution automobile est un sujet sociétal majeur et a fait l'objet de nombreuses études pour piloter l'évolution des réglementations imposées aux constructeurs. En particulier, différentes catégories de polluants ont été référencées selon la nature ou la taille des composés incriminés. Les émissions gazeuses nocives pour la santé et l'environnement sont particulièrement suivies. Ainsi les émissions de la famille des NO_x ont été réduites de 0,5 g/km (norme EURO-3, 2001) à 0,08 g/km (norme EURO-6, 2015). D'autres émissions gazeuses comme le dioxyde de carbone et l'ozone sont également réglementées. La pollution automobile sous forme de particules fines est issue des résidus de combustion, notamment des moteurs diesel, ou de réactions chimiques à partir de polluants précurseurs. Des alertes aux particules fines sont régulièrement transmises au public lorsque les concentrations en PM₁₀, pour *Particulate Matter* en anglais, inférieures à 10 µm, ou en PM_{2.5} dépassent les seuils règlementaires.

Toutefois, ces polluants n'affectent pas directement les propriétés optiques du revêtement à l'étude. Le facteur principal de pollution des couches antireflets résulte de l'accumulation, au sein de la porosité des couches antireflets, de molécules volatiles qui sont adsorbées à la surface des pores. La **Figure IV.1** illustre l'impact du remplissage de la porosité de la couche bas indice sur les interférences destructives à l'origine des propriétés antireflets du revêtement. L'épaisseur et l'indice de réfraction de chacune des couches ont été choisis de manière à favoriser les interférences destructives sur une large gamme de longueur d'onde. Or en remplissant la porosité de la couche bas indice, on modifie l'indice de réfraction de cette couche. Par conséquent, le chemin optique des rayons lumineux est modifié. Selon les longueurs d'onde, cette modification du chemin optique entraîne des déphasages et des variations d'amplitude qui atténuent les interférences destructives. La comparaison des courbes avant et après pollution montre une augmentation significative de la réflectance autour de 550 nm. Dans la section suivante, nous verrons dans quelle mesure cet effet entraîne l'apparition d'une teinte, ce qui permettra de définir des seuils de tolérance pour la pollution de la couche poreuse.

L'analyse de prélèvements d'air issus de l'habitacle révèle la présence d'un mélange de chaînes carbonées allant de C₇ à C₁₆. Ce type de molécules est similaire aux mélanges que l'on retrouve par exemple dans le white spirit. Elles sont émises lorsque le soleil augmente la température dans l'habitacle. Les planches de bord majoritairement composées de polymères peuvent atteindre des températures proches de 100°C dans

certaines conditions. Sous l'effet de la chaleur, des chaînes carbonées de C_7 à C_{16} sont alors libérées dans l'habitacle et peuvent s'accumuler dans les pores des couches minces. D'autres sources de polluants entraînent également l'émission de Composés Organiques Volatils (COV) susceptibles de polluer le revêtement. C'est le cas des diffuseurs d'odeurs qui libèrent un mélange de molécules de tailles et de natures variées, notamment des chaînes aromatiques pouvant s'adsorber à la surface des pores. En plus des COV, les traces de doigts et les produits lave-vitre sont également susceptibles de polluer le revêtement. Le **Chapitre 6** présentera des tests de tachage aux produits chimiques, conformément aux méthodes d'essais PSA Peugeot-Citroën.

Toutes ces sources d'émissions de polluants pour le revêtement ne font pas nécessairement partie directement des catégories liées à la réglementation automobile (NO_x , CO_2 , O_3 , PM_{10} , *etc.*). En revanche, ils sont responsables de la diminution de l'efficacité des couches antireflets au sein de l'habitacle. Dans la suite de ce chapitre, nous utiliserons deux types de polluants modèles. Il s'agit du n-heptane, pour modéliser les chaînes linéaires, et du toluène pour étudier l'adsorption de cycles aromatiques. Avant de présenter les recherches effectuées sur l'adsorption de ces polluants, nous présenterons les couches poreuses modèles qui ont servies de référence (**IV.2.b**), ainsi que la fonctionnalisation de ces couches pour les protéger (**IV.2.c**).

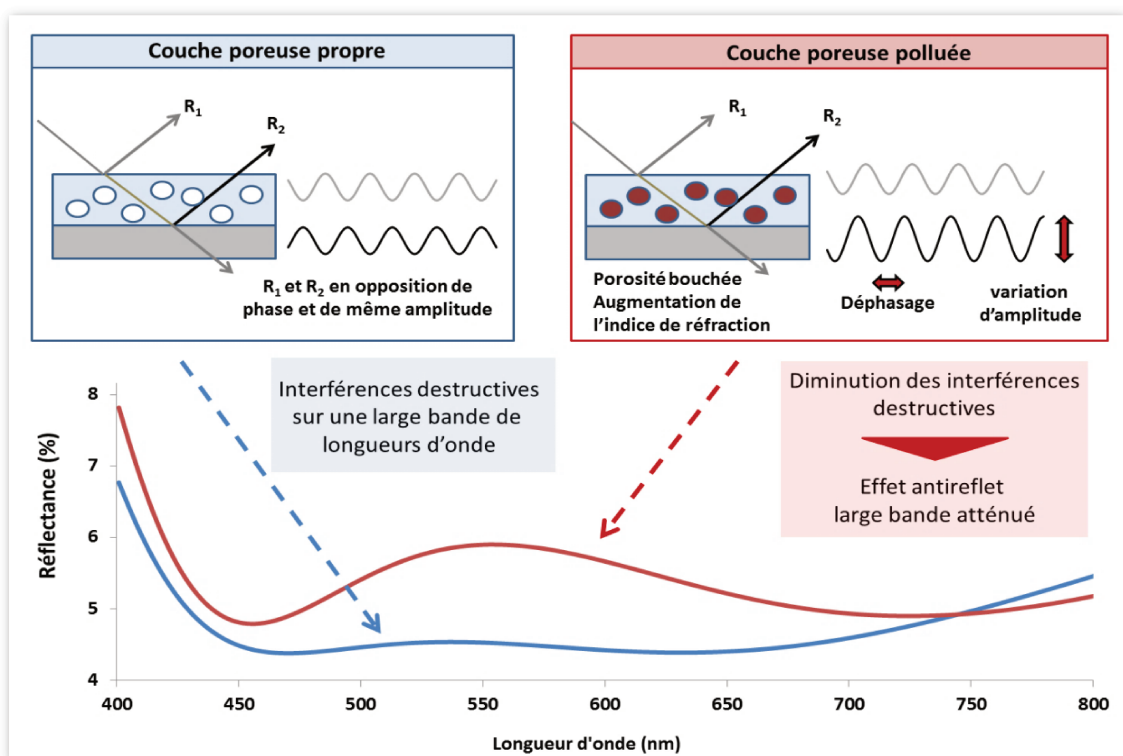


Figure IV.1: Représentation schématique de la pollution de la couche bas indice et modification des interférences destructives à l'origine de l'effet antireflet. La courbe bleue résulte de la modélisation de la réflectance (à 90°) du revêtement en bicouche avec une couche bas indice vide ($n_{700} = 1,28$) et la courbe rouge lorsque celle-ci est polluée ($n_{700} = 1,40$).

IV.1.b Variations des propriétés antireflets et de la colorimétrie du revêtement

Les revêtements de type interférentiel sont sensibles à la variation d'indices de réfraction des couches qui les composent. En particulier, les revêtements à l'étude possèdent une couche bas indice dont la porosité est susceptible de se remplir, en raison de la pollution ou de l'humidité ambiante. Dans ce cas, l'indice de réfraction de cette couche peut augmenter significativement. Dans ce paragraphe, nous avons cherché à définir l'impact de cette variation d'indice sur les paramètres colorimétriques du revêtement (en bicouche et en tricouche). De manière plus précise, une première étape de modélisation avec le logiciel CompleteEase® a permis de calculer les spectres de réflectance et les paramètres colorimétriques en fonction de la variation d'indice de la couche bas indice. Les écarts colorimétriques ainsi calculés ont ensuite servi à définir les tolérances maximales pour la variation d'indice de réfraction.

Dans un second temps, des séries de mesures expérimentales ont été réalisées, afin d'observer le remplissage de la porosité des couches minces. Ce remplissage dépend du type de polluants et de leurs concentrations, des caractéristiques de la porosité (micro/méso/macro-porosité) et des protections ajoutées (hydrophobes ou omniphobes). Ces données expérimentales ont été obtenues par Ellipsométrie Environnementale (EE) détaillée à la **II.5. Caractérisation** de couches minces par Ellipsométrie Spectroscopique. En effet, la chambre environnementale permet d'exposer les différents types de couches minces à des concentrations variables de polluants, tout en mesurant leur impact sur l'indice de réfraction des couches poreuses. Les résultats obtenus seront présentés dans les **Sections IV.2, IV.3 et IV.4**.

La comparaison entre les écarts colorimétriques (modélisation) et les variations d'indices de réfraction (expérimentales) a servi d'étalon pour quantifier les tolérances acceptables pour les revêtements étudiés. Une norme interne à PSA Peugeot-Citroën impose une variation de teinte pour le vitrage automobile correspondant à un écart colorimétrique de $\Delta A^* < 2$ et $\Delta B^* < 2$ par rapport au verre de référence (A^* et B^* étant proches de 0 pour le pare-brise). Dans le cas de revêtements antireflets, L^* doit diminuer, puisque ce paramètre représente l'intensité réfléchie de la teinte. La modélisation des paramètres colorimétriques a été effectuée en considérant différents angles d'incidence. Les **Figures IV.2 et IV.3** présentent les résultats respectivement pour la bicouche et la tricouche avec une lumière incidente à 45° . Les paramètres propres aux méthodes d'essai interne à PSA ont également été appliqués : les paramètres colorimétriques sont évalués avec un illuminant de type D65 avec un angle d'observation à 2° .

Dans le cas de la bicouche, la variation d'indice de réfraction doit atteindre $\Delta n_{700} = 0,08$ pour que la teinte soit supérieure à la norme à respecter avec $A^* = -2,22$. Cette variation entraîne également une augmentation de la réflectance de l'ordre de 0,3%, significative par rapport au gain de 4% à 5% grâce au revêtement antireflet initial. Pour une variation assez faible $\Delta n_{700} = 0,02$, aucun changement significatif n'est observé, tant en termes de colorimétrie que de réflectance. En revanche, à partir d'une variation de $\Delta n_{700} = 0,1$, la teinte devient visible à l'œil nu. La **Figure IV.2.B** montre également que l'accroissement de l'indice de réfraction de la couche bas indice conduit à une augmentation de la bande de réflectance autour de 500 nm. Cette augmentation est accompagnée d'un décalage vers les plus grandes longueurs d'onde de 480 nm à 500 nm. Ce décalage traduit le changement d'interférences destructives selon la longueur d'onde, en raison de la modification du chemin optique des rayons lumineux.

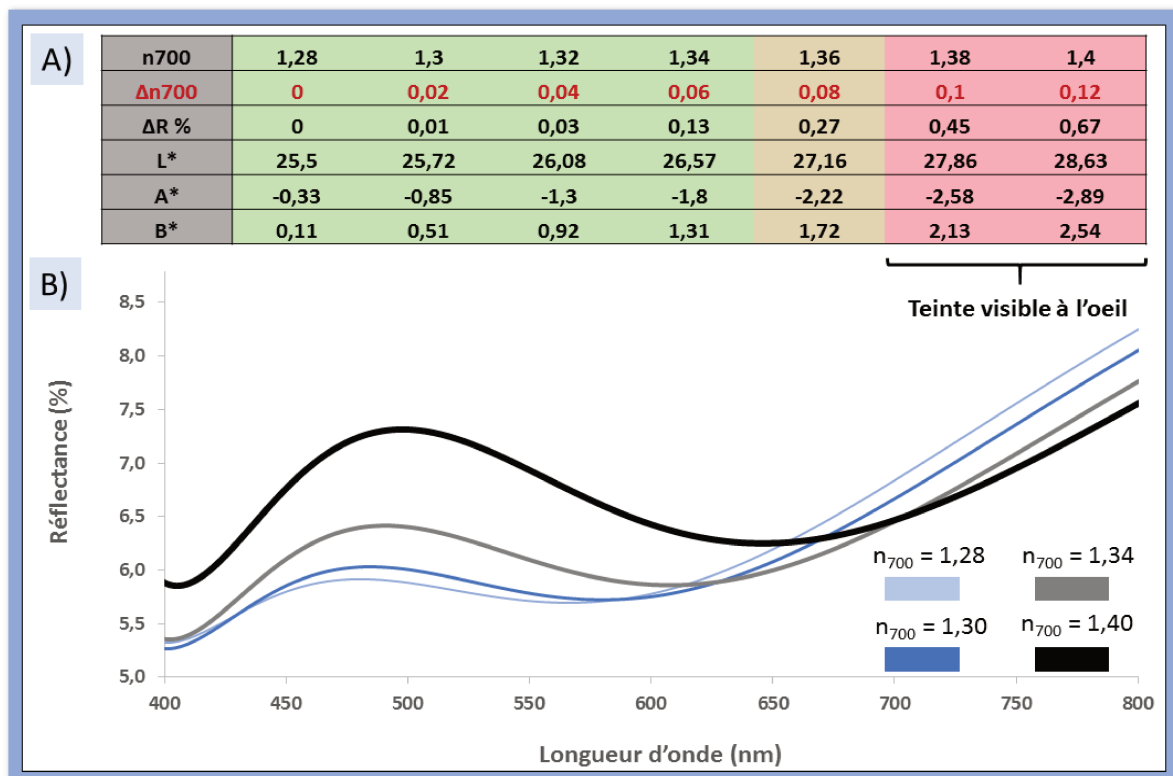


Figure IV.2 : variation des paramètres colorimétriques en fonction du changement d'indice de la couche bas indice de la bicouche (A) ; courbes de réflectance associées à la variation d'indice de cette couche (B). Les valeurs obtenues sont calculées avec une source inclinée à 45° par rapport au substrat.

En revanche, la variation d'indice de réfraction de la couche bas indice impacte plus fortement la colorimétrie de la tricouche. Les valeurs rassemblées sur la **Figure IV.3.A** montrent qu'un décalage de seulement $\Delta n_{700} = 0,02$ est suffisant pour engendrer l'apparition d'une teinte légèrement visible. Cette teinte se renforce rapidement si l'indice de réfraction augmente encore. Les performances antireflets sont aussi

diminuées de 0,1% à $\Delta n_{700} = 0,02$, pour monter jusqu'à 0,7% à $\Delta n_{700} = 0,12$. Les spectres de réflectance montrent également une augmentation importante de la bande autour de 500 nm responsable de la forte teinte observée.

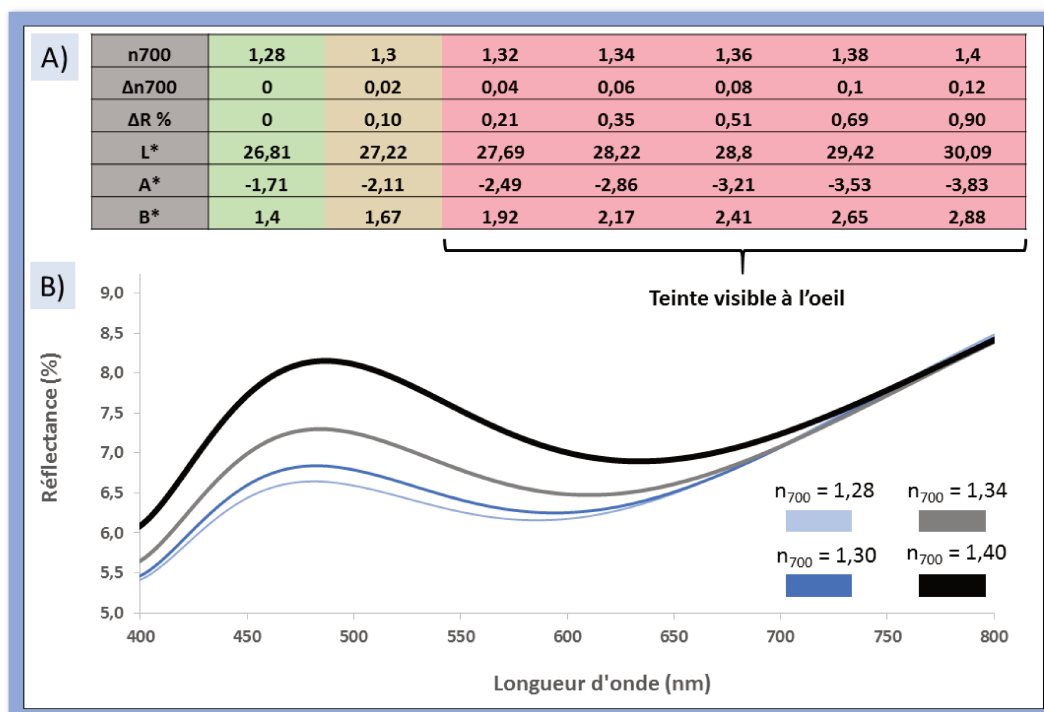


Figure IV.3 : variation des paramètres colorimétriques en fonction du changement d'indice de la couche bas indice de la tricouche (A) ; courbes de réflectance associées à la variation d'indice de cette couche (B). Les valeurs obtenues sont calculées avec une source inclinée à 45° par rapport au substrat.

Cette première étape de modélisation indique clairement la sensibilité de la tricouche à l'augmentation de l'indice de réfraction de la couche bas indice. En revanche, les avantages visés avec cette configuration sont de deux ordres : 1) un effet autonettoyant grâce à la photocatalyse de la couche supérieure de TiO_2 ; 2) une propriété antibuée résultant de la superhydrophilie photo-induite de TiO_2 (cf. **V.2.b Couches minces hydrophiles et superhydrophiles**).

La configuration en bicouche présente une tolérance plus élevée au remplissage de la couche poreuse. Toutefois, on peut se demander si la protection hydrophobe de la couche bas indice est suffisante pour éviter l'accumulation de polluants au sein de la porosité de cette couche. Cette question sera traitée dans les sections suivantes. De plus, le **Chapitre V**, consacré à la propriété anti-buée, permettra d'évaluer si la bicouche permet effectivement de retarder la formation de buée. Le caractère hydrophobe de la couche supérieure de l'architecture en bicouche est également susceptible d'accélérer le désembuage du pare-brise.

IV.2. Couches minces de référence et techniques de fonctionnalisation

IV.2.a Elaboration des couches de référence et types de porosité

L'adsorption de molécules sous forme gazeuse dépend fortement du type de porosité considéré. La classification¹³⁴ en micropores (<2nm), mésopores (2-20nm) et macropores (>20nm) est représentative des différents phénomènes régissant l'adsorption d'eau selon la taille des pores. En effet, pour des macropores, la condensation des vapeurs d'eau n'a lieu que pour des pressions partielles proches de la pression de vapeur saturante ($P/P_0 > 0,95$). A l'échelle des mésopores, les forces capillaires induisent une condensation pour des pressions partielles plus faibles, typiquement $0,6 < P/P_0 < 0,8$ pour les vapeurs d'eau. La présence d'une hystérèse est aussi observable dans certains cas entre l'adsorption et la désorption (cf. **Section II.5**). Enfin, les micropores sont caractérisés par une adsorption rapide dès les faibles pressions partielles¹³⁵.

La technique EEP permet également de suivre l'évolution de l'épaisseur des couches minces. Ainsi une contraction de quelques % des films de silice lors de l'adsorption est révélatrice des forces capillaires correspondant aux mésopores. A l'inverse, les couches microporeuses gonflent généralement de quelques % sous l'effet de la condensation des vapeurs. Ces phénomènes ont fait l'objet d'études spécifiques pour différents types de couches minces, à la fois en termes de porosité et de nature des couches (oxydes, nitrures, fluorures, *etc.*)^{27,120,136-139}.

Dans le cadre de nos recherches sur l'adsorption de polluants, nous avons cherché à reproduire trois couches modèles de silice, respectivement micro/méso/macroporeuses. Chacune de ces couches doit posséder un volume poreux similaire, de manière à obtenir un indice de réfraction à 700 nm de 1,29, conforme à l'objectif de la couche bas indice.

Le choix de l'agent porogène permet de contrôler facilement le pourcentage final de porosité après calcination, ainsi que la taille des pores (cf. **I.4.b Matériaux à porosité contrôlée** et **II.2. Auto-assemblage et matériaux mésoporeux**). Toutefois, pour former une couche essentiellement microporeuse, nous avons utilisé une technique déjà proposée par *Sea et al.* en 1997¹⁴⁰. Il s'agit de remplacer une partie des précurseurs de silice, ici le TEOS, par un silane comportant un groupement phényle dont la calcination permet de former des micropores^{141,142}. De manière similaire, nous avons remplacé une partie du TEOS par le diphényldiéthoxysilane (nommé *DPS* par la suite). Les tests effectués avec un précurseur composé uniquement d'un seul groupement phényle n'ont

pas permis d'atteindre l'objectif de 30% de volume poreux conforme à la couche bas indice du revêtement.

De plus, les conditions d'hydrolyse et de condensation, aussi bien que les conditions de dépôts, ont fait l'objet d'une étude approfondie. Un des points importants de cette étude correspond à l'introduction du précurseur DPS. Le TEOS et le DPS peuvent être mélangés directement avant l'ajout d'eau acide (pH=1) pour amorcer l'hydrolyse et la condensation des deux précurseurs ¹⁴³. Dans ce cas, l'incorporation des groupements phényles dans la chaîne polymérique n'est pas contrôlée. En conséquence, aucun film n'est obtenu par dip coating en raison d'un démouillage rapide de la solution de précurseurs après le retrait du substrat. Ce démouillage peut être attribué aux groupements phényles, soit qu'ils modifient la viscosité et la tension de surface de la solution de précurseurs, soit qu'ils limitent la formation de liaisons Si-O-Si entre la couche en formation et le substrat.

En revanche, en initiant l'hydrolyse/condensation du TEOS avant l'ajout de DPS, les résultats sont très différents. Les couches minces obtenues par dip coating sont homogènes sans effet de démouillage, même partiel. L'étude complète permettant d'optimiser les conditions expérimentales de ce dépôt n'est pas reportée dans ce document. Il est cependant intéressant de remarquer que cette méthode permet l'incorporation des groupements phényles majoritairement aux bouts des chaînes polymériques formées par l'hydrolyse/condensation en milieu acide du TEOS. De cette manière, la solution de précurseurs après ajout du DPS est compatible avec le dépôt par dip coating. Le ratio molaire DPS/(DPS+TEOS) est ajustable dans le but d'atteindre une porosité de 30% conforme à la couche bas indice. Les courbes obtenues par EEP pour différents ratios sont présentés en **Annexe du Chapitre 4**.

La **Figure IV.4** résume les différents porogènes et précurseurs utilisés pour obtenir le type de porosité souhaitée. Il est important de noter que ces trois couches de références ne sont pas entièrement micro, méso ou macroporeuse. En effet, la calcination des groupements phényles entraînent également la formation de mésopores lors de la libération des sous-produits de calcination. Il est donc plus juste de parler de couche micro-mésoporeuse. De manière similaire, une partie des couches mésoporeuses comporte souvent une certaine proportion de microporosité, variable en fonction des conditions de calcination. La **Figure IV.5** apporte des précisions sur ce point grâce aux courbes EEP des trois systèmes de références, utilisées pour cette étude de l'adsorption de polluants.

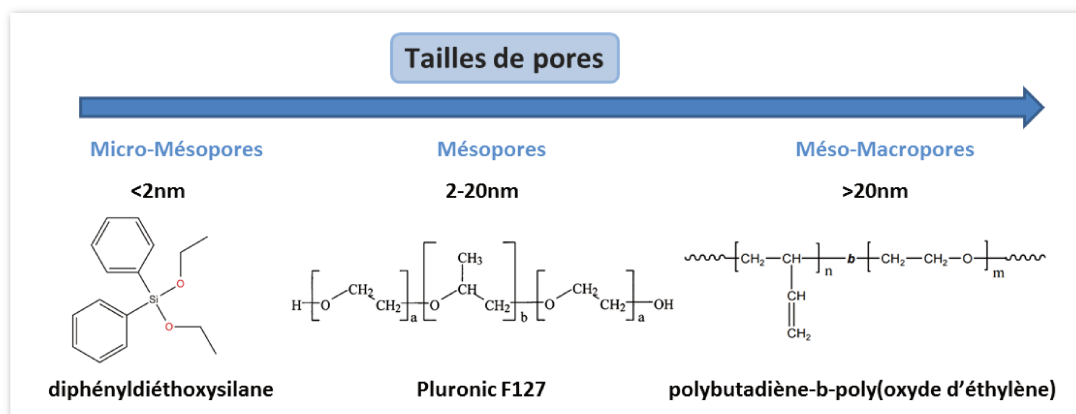


Figure IV.4 : représentation schématique des porogènes ou précurseurs utilisés pour former les couches de silice micro/méso/macroporeuses de référence. Le copolymère à bloc utilisé pour les méso-macropores provient de Polymer Source Inc., produit PBd(5600)-b-EO(10000).

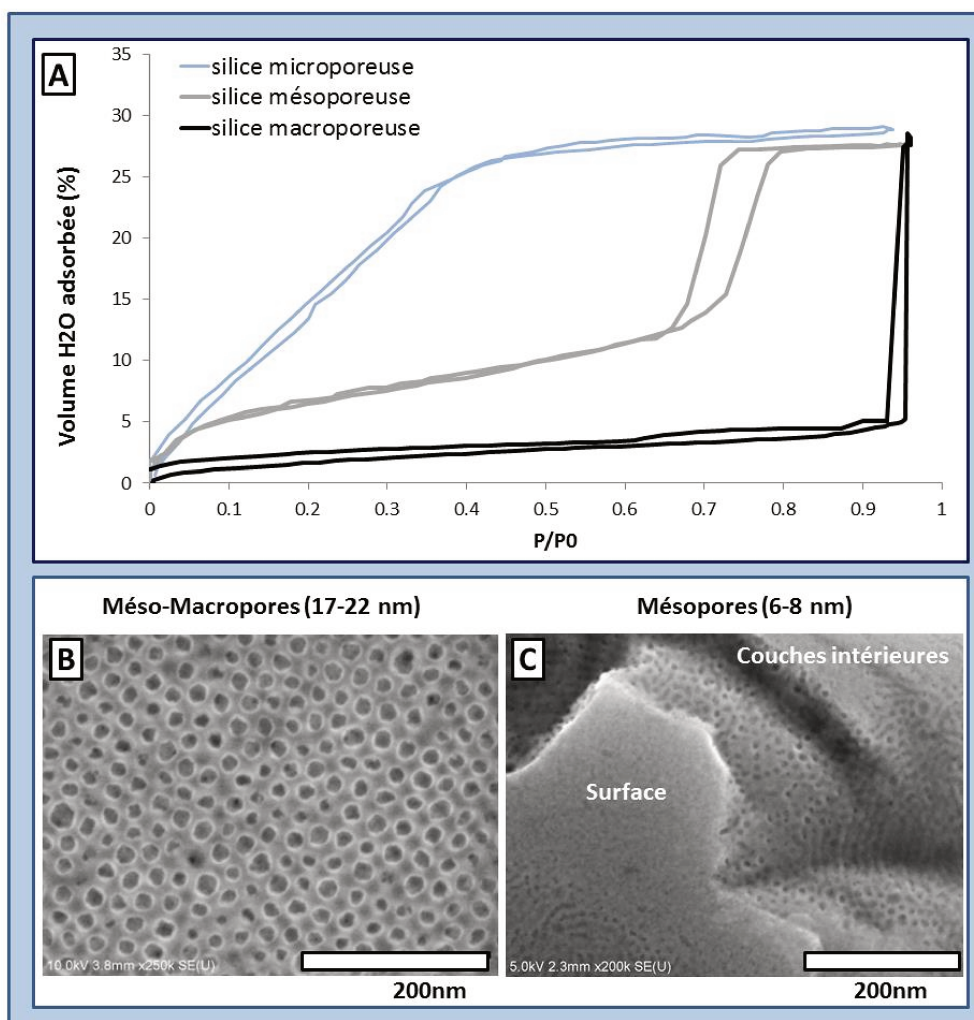


Figure IV.5 : Isothermes d'adsorption et de désorption obtenues par EEP pour chacune des couches de silice de référence **(A)** ; observations MEB de la couche de silice méso-macroporeuse à 10 kV/3,6 mm/x250K/SE(U) **(B)** ; observations MEB de la couche de silice mésoporeuse 5 kV/2,3 mm/x200K/SE(U) **(C)**.

La courbe correspondant à l'échantillon méso-macroporeux présente bien une adsorption et une désorption très importante pour $P/P_0 = 0,95$, et qui confirme la prépondérance des macropores de cette couche. Les clichés MEB permettent également de mettre en évidence les macropores (**Figure IV.5.B**) avec une taille moyenne des pores de 18,6 nm. Cette valeur légèrement inférieure à 20 nm traduit également la présence de quelques mésopores compris entre 12 nm et 15 nm. A l'inverse, la couche micro-mésoporeuse est caractérisée par une adsorption/désorption continue pour $0 < P/P_0 < 0,4$, cohérente avec la présence de pores de petites tailles. Si la différenciation entre les micropores et les mésopores est difficile à établir, les mésopores présents sont limités en taille puisque l'adsorption n'a lieu que pour de faibles pressions partielles et en l'absence d'hystérèse avec la courbe de désorption.

La courbe correspondant à l'échantillon mésoporeux se situe entre ces deux cas limites. Elle est marquée par une hystérèse assez étroite entre l'adsorption (à $P/P_0 = 0,725$) et la désorption (à $P/P_0 = 0,705$). Cette hystérèse se traduit par une distribution de taille de pores assez étroites à $d = 7-8$ nm à l'adsorption et $d = 6-7$ nm à la désorption (cf. **Annexe du Chapitre 4**), conforme aux observations MEB (**Figure IV.5.C**). Une différence pour la couche mésoporeuse entre la porosité en surface et la porosité interne semble être présente, mais cette observation peut être le résultat de la différence de pénétration des électrons selon la tension d'accélération du MEB (cf. **Annexe du Chapitre 4**).

Ces trois couches de références présentent l'avantage de distinguer clairement trois régimes d'adsorption de polluants très différents, et ce, même si le type de porosité ne correspond que partiellement à la répartition micro, méso et macropores. En particulier, ces trois références seront utilisées pour comparer la protection par méthylation ou par perfluoruration, en voie liquide ou en voie gazeuse. La section suivante sera consacrée à la présentation de ces techniques de fonctionnalisation de couches minces.

IV.2.b Post-fonctionnalisation de couches minces de silice

La post-fonctionnalisation de couches minces peut être effectuée soit par voie liquide, soit par voie gazeuse. En ce qui concerne la voie liquide, plusieurs exemples sont présentés dans la littérature à partir d'un solvant organique, typiquement l'hexane¹⁴⁴⁻¹⁴⁷ ou le toluène¹⁴⁸, dans lequel un organosilane est ajouté en faibles quantités (quelques % en masse). Le substrat est ensuite simplement immergé dans ce mélange. Grâce à ce procédé, il est possible de fonctionnaliser de larges surfaces assez rapidement (de quelques minutes à quelques heures). Cependant, l'utilisation de solvants organiques augmente le coût et la complexité de ce processus au niveau industriel. La

voie par phase gazeuse permet de s'affranchir de solvants en introduisant directement les organosilanes sous forme vapeur dans une atmosphère contrôlée ¹⁴⁹⁻¹⁵². Dans ce travail de recherche, ces deux techniques ont été étudiées pour comparer leurs efficacités respectives et mettre en évidence une éventuelle modification de la porosité des couches. Dans ce but, les protocoles mis en œuvre ont été les suivants :

Protocole de post-fonctionnalisation par voie liquide

- Ajout de 10 μL à 50 μL d'organosilane dans 10 mL de toluène anhydre
- Nettoyage de l'échantillon à l'eau distillée et à l'acétone
- Activation du substrat dans une solution concentrée de HNO_3 pendant 10 min
- Rinçage du substrat à l'eau distillée et à l'acétone
- Trempage du substrat dans la solution de toluène avec l'organosilane (durée variable de 10 min à 6 h)
- Nouveau rinçage du substrat à l'eau et à l'éthanol
- Traitement thermique à 130°C pendant 10 min

Protocole de post-fonctionnalisation par voie gazeuse

- Nettoyage de l'échantillon à l'eau distillée et à l'acétone
- Activation du substrat dans une solution concentrée de HNO_3 pendant 10 min
- Rinçage du substrat à l'eau distillée et à l'acétone
- Introduction du substrat dans la chambre à atmosphère contrôlée (sous N_2)
- Introduction de vapeurs de l'organosilane dans la chambre (durée variable entre 15 s et 5 min)
- Rinçage du substrat à l'eau distillée et à l'acétone
- Traitement thermique à 130°C pendant 10 min

Les expériences menées avec ces protocoles ont servi à déterminer les meilleures conditions de post-fonctionnalisation pour les couches de références mentionnées à la section précédente. Plusieurs objectifs devaient être remplis simultanément. Le greffage de l'organosilane doit permettre une hydrophobisation des couches, mais sans entraîner un remplissage excessif de la porosité. En effet, un traitement trop long provoque une condensation trop importante des organosilanes à l'intérieur des pores, ce qui fait augmenter l'indice de réfraction des couches poreuses. Pour cette raison, la couche de référence microporeuse n'a pas pu être post-fonctionnalisée ni par voie liquide, ni par

voie gazeuse. A la fin du traitement, les couches microporeuses sont systématiquement bouchées et ne peuvent plus servir de référence pour l'adsorption de polluants.

En plus du remplissage de la porosité des couches, un angle de contact macroscopique élevé peut masquer une hydrophobisation partielle avec une condensation de l'humidité ambiante à l'intérieur du volume poreux non protégé. Des tests complémentaires en EEP ont servi à vérifier que la protection contre l'humidité après post-fonctionnalisation était effective, soit $\Delta n_{700} < 0,02$ à HR = 100 %.

La concentration en organosilane et la durée d'exposition ont été adaptées pour différents précurseurs comportant soit des groupements méthyls soit des groupements perfluorés. En particulier, l'hexaméthylidisilazane (HDMS), le trichloro(méthyl)silane et le trichloro(3,3,3-trifluoropropyl)silane ont été testés pour la voie liquide. Quant à la voie gazeuse, elle a été effectuée avec le trichloro(méthyl)silane, le trichloro(3,3,3-trifluoropropyl)silane et le triéthoxy(1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyl)silane. Les précurseurs comportant des groupements chloro sont plus réactifs que ceux possédant des groupements éthoxy, mais ils génèrent de l'acide chlorhydrique corrosif pour les équipements.

Les meilleurs résultats de ces tests ont été regroupés au sein du **Tableau IV.1**. Pour le traitement par voie liquide, la post-méthylation la plus efficace a été obtenue pour une solution comprenant 25 μL de HDMS dans 10 mL de toluène anhydre avec une durée de trempage de 1 heure. La perfluoration optimale résulte d'une exposition de 30 minutes dans une solution composée de 25 μL de trichloro(3,3,3-trifluoropropyl)silane dans 10 mL de toluène anhydre. Concernant le traitement en phase vapeur, celui-ci ne doit pas dépasser 1 minute en présence de vapeurs de trichloro(méthyl)silane et de trichloro(3,3,3-trifluoropropyl)silane.

Il ressort de ces expériences que la voie liquide est plus difficile à contrôler. En effet, même si l'angle de contact augmente aussi bien pour la méthylation que pour la perfluoration, l'indice de réfraction augmente de manière importante (jusqu'à 1,35 pour la couche mésoporeuse méthylée). De plus le seuil de $\Delta n_{700} < 0,002$ à 100 HR% est dépassé pour deux cas, la silice mésoporeuse méthylée et la silice mésoporeuse perfluorée, ce qui indique une fonctionnalisation partielle au sein du volume poreux. La post-fonctionnalisation par voie gazeuse s'est révélée plus efficace à la fois pour les couches mésoporeuses et les couches macroporeuses.

Nom de l'échantillon	Type de porosité	Type de silylation	Angle de contact	Indice de réfraction (n_{700})	Protection contre l'humidité
SME	Méso	x	24°	1,29	x
SME-ML	Méso	Liquide	86°	1,35	x
SME-PL	Méso	Liquide	98°	1,34	x
SME-MG	Méso	Gazeuse	89°	1,32	Oui
SME-PG	Méso	Gazeuse	101°	1,32	Oui
SMA	Macro	x	22°	1,29	Oui
SMA-ML	Macro	Liquide	86°	1,34	Oui
SMA-PL	Macro	Liquide	100°	1,32	Oui
SMA-MG	Macro	Gazeuse	92°	1,31	Oui
SMA-PG	Macro	Gazeuse	104°	1,31	Oui

Tableau IV.1 : synthèse des résultats obtenus après post-fonctionnalisation de couches mésoporeuses et macroporeuses de silice par voie liquide et par voie gazeuse.

L'augmentation de l'indice de réfraction après post-fonctionnalisation est révélatrice d'une modification du volume poreux accessible. Toutefois, les variations pour le traitement en phase vapeur sont assez faibles avec $\Delta n_{700} = 0,02$ ou $0,03$. Une solution est de prévoir ce remplissage partiel en augmentant légèrement le volume poreux avant fonctionnalisation pour compenser ce phénomène. Concernant les couches macroporeuses, une étude par imagerie MEB ne révèle pas de modification importante de la porosité après traitement vapeur (cf. **Annexe du Chapitre 4**). En revanche, on constate bien une diminution du diamètre moyen des pores. Initialement de 18,6 nm, le diamètre moyen passe à 17,6 nm après méthylation et 17,3 nm après perfluoration.

La présence de groupements fluorés après traitement a également été mise en évidence par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (pour « *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* », EDS en anglais). La **Figure IV.6** montre une cartographie réalisée par EDS sur une couche de silice mésoporeuse perfluorée. On y distingue clairement un signal correspondant au pic du fluor sur la zone recouverte par la couche. A l'inverse le signal du fluor est plus faible sur le substrat nu de silicium, cette zone étant bien visible sur les cartographies du silicium et absente de la cartographie de l'oxygène. Les zones légèrement plus intenses pour le fluor résultent d'une différence de relief plutôt que d'une distribution non-homogène du fluor en surface de l'échantillon.

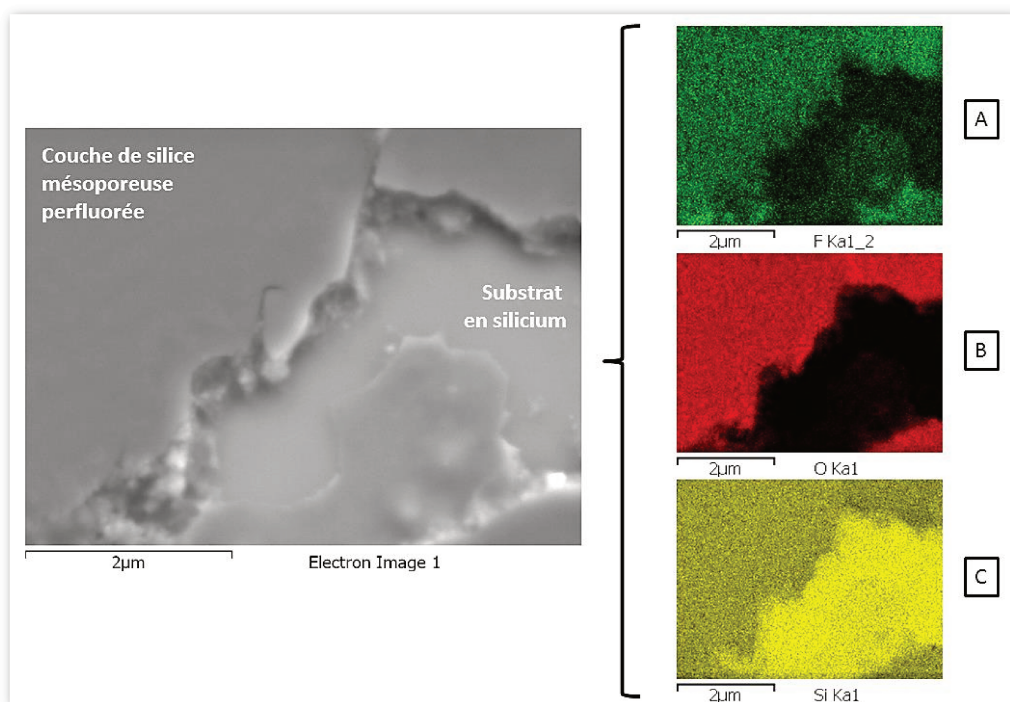


Figure IV.6 : cartographie par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) de la couche mésoporeuse après perfluoration, avec le signal du fluor (A), de l'oxygène (B) et du silicium (C).

Des informations supplémentaires concernant les couches minces de références ont été obtenues en mesurant l'angle d'avancée et l'angle de recul de gouttes d'eau sur ces surfaces. En effet, la fonctionnalisation d'une silice mésoporeuse ne conduit généralement pas à une disparition complète des sites silanols Si-OH de surface. Une simple mesure d'angle de contact statique ne mesure que l'effet moyenné des sites de surface et ne permet pas de déterminer l'importance relative des sites hydrophiles restants. La mesure de l'angle d'avancée et de l'angle de recul permet de discuter de la manière dont la goutte est accrochée à la surface. En effet, une forte différence entre l'angle d'avancée et de recul traduit la présence de sites hydrophiles où la goutte reste ancrée. Ce type d'hystérèse peut être observé soit par oscillation d'une goutte en faisant varier son volume entre un maximum et un minimum, soit par la méthode du plan incliné. Cette technique est en particulier utilisée pour définir les surfaces superhydrophobes qui doivent à la fois posséder un angle de contact statique supérieur à 150° et une hystérèse $\theta_{\text{avancée}} - \theta_{\text{recul}}$ inférieure à 10° à 20° selon les auteurs et les plans inclinés utilisés 153–156.

Dans ce rapport, nous nous sommes focalisés sur l'étude de l'angle d'avancée et de recul de la couche de référence en silice mésoporeuse perfluorée. En effet, celle-ci présente l'angle de contact le plus élevé, $103^\circ \pm 4$, et permet de d'observer une hystérèse importante. La **Figure IV.7** présente les résultats obtenus par la méthode d'oscillation d'une goutte, avec des vitesses d'oscillation du volume différentes, mais avec la même variation de volume, $\pm 8 \mu\text{L}$. D'autres tests ont également montré que le volume initial de la goutte, ainsi que l'amplitude de diminution du volume affectent la valeur de l'angle de recul, alors que l'angle d'avancée est toujours la même. En effet, à partir d'un certain volume limite, l'aiguille tend à déformer la goutte et la valeur de l'angle de recul ne peut plus être jugée comme étant fiable.

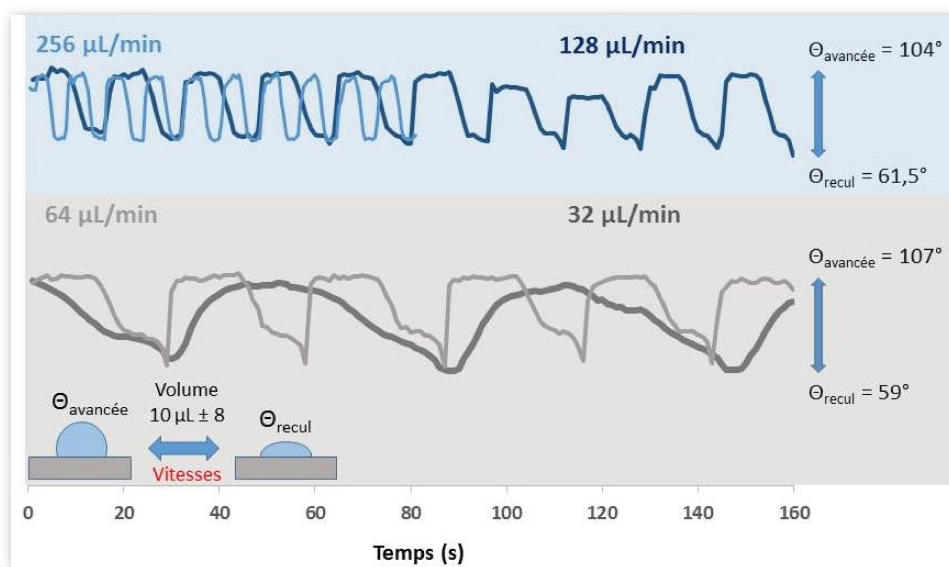


Figure IV.7 : Angle d'avancée et de recul d'une goutte d'eau de $10 \mu\text{L}$ sur une surface de silice mésoporeuse perfluorée, avec des variations de volume de $\pm 8 \mu\text{L}$.

Les résultats de la **Figure IV.7** révèle une hystérèse importante à $\theta_{\text{avancée}} - \theta_{\text{recul}} = 45 \pm 3^\circ$, et ce quelle que soit la vitesse d'oscillation des gouttes. Malgré l'étape de perfluoration, ces résultats sont un indice de la présence des groupements silanols résiduels. Toutefois, comme indiqué ci-dessus, il est difficile d'envisager une durée de traitement par phase vapeur plus longue sans remplir la porosité de la couche de silice mésoporeuse. La méthode qui a été choisie représente un compromis entre la protection de la perfluoration, le caractère antireflet du revêtement (mésoporosité), et la partie attribuée à l'étude dans le **Chapitre 5**.

IV.3. Protection du revêtement contre la pollution atmosphérique

IV.3.a Adsorption de polluants organiques dans des couches minces microporeuses

L'adsorption de molécules au sein de micropores a lieu même en présence de concentrations très faibles. Ce phénomène s'explique en considérant que le volume microporeux est du même ordre de grandeur que les molécules adsorbées, c'est-à-dire de quelques Å à 2 nm. En conséquence, l'adsorption n'a pas lieu couche par couche, comme c'est le cas pour des pores de plus grandes tailles ^{135,157}. Pour les mésopores, les interactions entre les murs des pores et les molécules adsorbées ne dépassent pas la ou les premières couches. A l'inverse, l'ensemble du volume microporeux participe aux interactions avec les molécules adsorbées. Cette propriété des micropores est exploitée à large échelle pour créer des catalyseurs, notamment les zéolites pour le craquage des coupes pétrolières ¹⁵⁸⁻¹⁶⁰, ou des tamis moléculaires ¹⁶¹⁻¹⁶³, pour la purification de solvants. Il faut donc s'attendre à une forte adsorption des polluants au sein de la couche de référence microporeuse.

Les **Figures IV.8** et **IV.9** montrent les résultats obtenus, respectivement pour l'adsorption de n-heptane et de toluène. Les expériences ont été réalisées en faisant varier les concentrations des polluants, de 200 ppm à 2000 ppm, dans la chambre environnementale d'un ellipsomètre. Plus précisément, la couche de référence a été soumise à des cycles air sec/polluant/air sec, en augmentant progressivement la quantité de polluants. Ce protocole permet de mesurer les variations d'indices de réfraction de la couche microporeuse selon les concentrations de polluants.

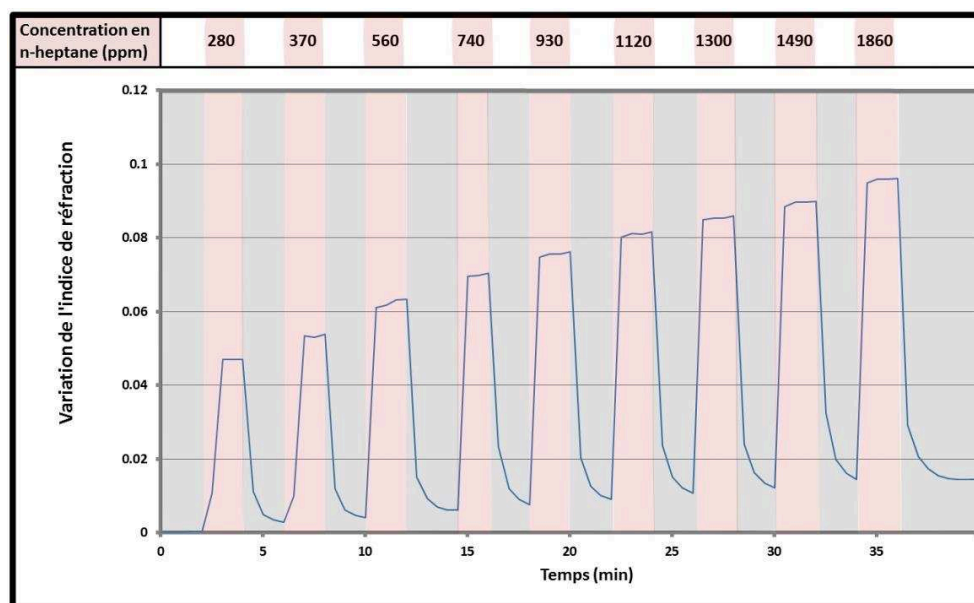


Figure IV.8 : Mesure par ellipsométrie de la variation d'indice de réfraction de la couche microporeuse en fonction de la concentration en n-heptane.

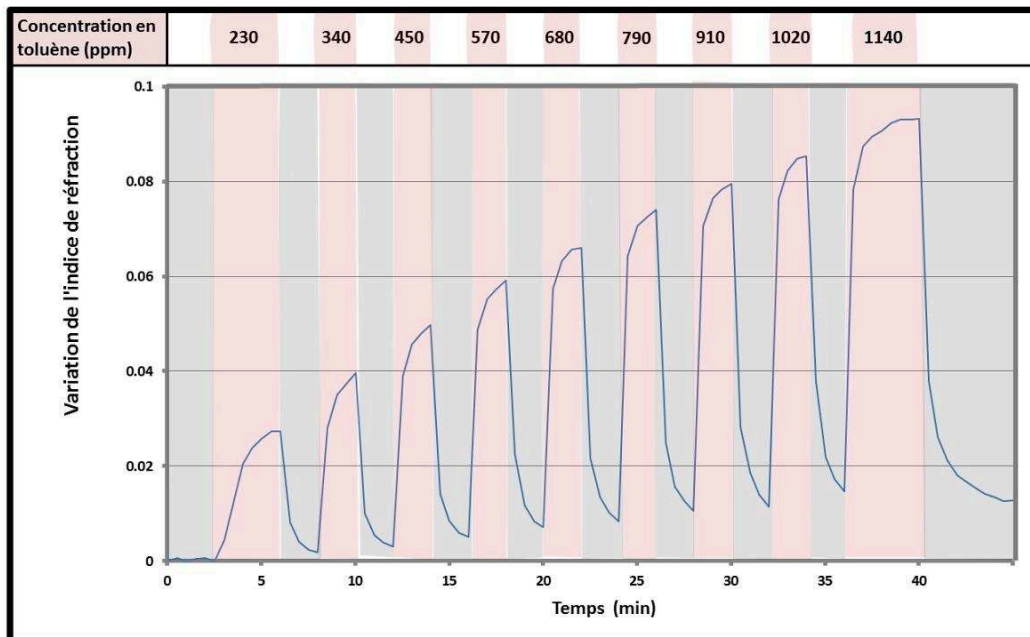


Figure IV.9 : Mesure par ellipsométrie de la variation d'indice de réfraction de la couche microporeuse en fonction de la concentration en toluène.

Les courbes obtenues pour l'adsorption de n-heptane et de toluène sont assez similaires. Dans les deux cas, l'alternance entre air sec et air pollué induit une variation rapide de l'indice de réfraction. Cette variation est également corrélée à l'augmentation de la concentration en polluants. On remarque cependant une différence de forme des pics. Alors que l'adsorption de n-heptane est à l'équilibre très rapidement avec l'atmosphère, ce n'est pas entièrement le cas pour le toluène. Pour ce polluant, on observe une forme de pic qui indique une cinétique d'adsorption plus lente. Cette différence peut être attribuée soit aux interactions spécifiques avec les micropores, soit aux configurations spatiales de ces molécules. Ces deux dimensions affectent la diffusion des molécules au sein du volume microporeux.

D'autre part, on constate que la ligne de base augmente progressivement pour les deux polluants. Cela signifie qu'une partie des molécules adsorbées ne sont pas libérées lors des cycles de désorption. L'écart d'indice de réfraction après 9 cycles reste limité, puisqu'il est de l'ordre de 0,015. Rapportée aux calculs de colorimétrie de la **IV.1.b Variations** des propriétés antireflets et de la colorimétrie du revêtement, cette valeur est significative et une accumulation de polluants fortement adsorbés pourrait avoir lieu lors d'une exposition prolongée. Si les conditions atmosphériques, notamment de températures et d'humidité doivent affecter l'adsorption et la désorption de ces polluants, cette étude permet toutefois de mettre en évidence le rôle de la microporosité lorsque le revêtement sera exposé aux polluants.

La **III.2.b Etude** des traitements thermiques et l'étude du traitement thermique en **Annexe du Chapitre 3** ont montré la présence résiduelle de 5% de volume microporeux dans la couche haut indice. Une partie de la couche bas indice est également composée de micropores. En conséquence, la forte adsorption des polluants au sein des micropores devraient affecter le contraste d'indice de réfraction entre ces couches et modifier les propriétés antireflets du revêtement.

Toutefois, cet effet reste limité pour deux raisons. Premièrement, l'essentiel du volume poreux du revêtement présenté au **Chapitre 3** est constitué essentiellement par les mésopores de la couche bas indice et non par la microporosité résiduelle après calcination. De plus, cette microporosité est rapidement remplie par l'humidité ambiante, même faible, ou par les polluants environnants. La variation d'indice de réfraction mise en évidence dans ce paragraphe doit donc être à l'équilibre dans la plupart des conditions atmosphériques. A l'inverse, l'adsorption et la désorption dans la mésoporosité et la macroporosité peuvent fortement varier et entraîner des variations de colorimétrie du revêtement. Il faut donc être en mesure de protéger les revêtements antireflets à la fois de l'humidité et de l'accumulation de polluants. La section suivante permettra de comparer différentes fonctionnalisations des mésopores et des macropores pour limiter cette pollution des couches.

IV.3.b Pollution de couches hybrides mésoporeuses et macroporeuses

Un protocole plus exigeant a été utilisé pour tester la protection des couches méso et macroporeuses. Au lieu d'alterner des cycles air sec/air pollué, les échantillons ont été placés pendant une heure dans une atmosphère polluée. Des tests préliminaires ont montré que cette durée était suffisante pour atteindre l'équilibre entre l'atmosphère et les molécules adsorbées au sein des pores. La concentration en polluant a elle-aussi été augmentée entre 500 ppm et 9200 ppm pour le n-heptane et 500 ppm à 5700 ppm pour le toluène. Ces concentrations en toluène représentent de 10 fois à 120 fois le seuil maximum de 50 ppm autorisé par la réglementation européenne[†].

Les phénomènes de co-condensation eau-polluants ont également été étudiés. Ainsi, *Boudot et al.* ont mis en évidence la co-adsorption de vapeurs eau-éthanol à l'intérieur de pores hydrophobes ¹⁶⁴. Les molécules adsorbées d'éthanol écrantent les groupements méthylés à la surface des mésopores, permettant ainsi la co-adsorption de vapeurs d'eau. Pour essayer de mettre en évidence un phénomène similaire avec le toluène ou le n-heptane, des mesures supplémentaires ont été effectuées en augmentant l'humidité relative jusqu'à 80% en présence de ces polluants.

[†] VME à 50 ppm, source INRS Fiche toxicologique n°74 consulté le 12/09/2017.

L'ensemble des conditions qui ont été testées sont donc les suivantes :

- Deux types d'échantillons avec des couches minces de silice mésoporeuses et macroporeuses.
- Deux types de fonctionnalisation en phase vapeurs, l'une par méthylation, l'autre par perfluoration.
- Deux types de polluants, le n-heptane pour les chaînes alkyles et le toluène pour les cycles aromatiques.
- Des atmosphères de concentrations en polluant variant de 570 ppm à 9200 ppm, avec ou sans humidité relative de 80%.

Afin de simplifier l'évaluation des différentes conditions, les résultats obtenus ont été synthétisés sous forme de diagrammes en bâtons. Ces diagrammes rassemblent les variations d'indice de réfraction observées dans chaque situation. Ils sont reportés dans cette section sur les **Figures IV.10** et **IV.11**.

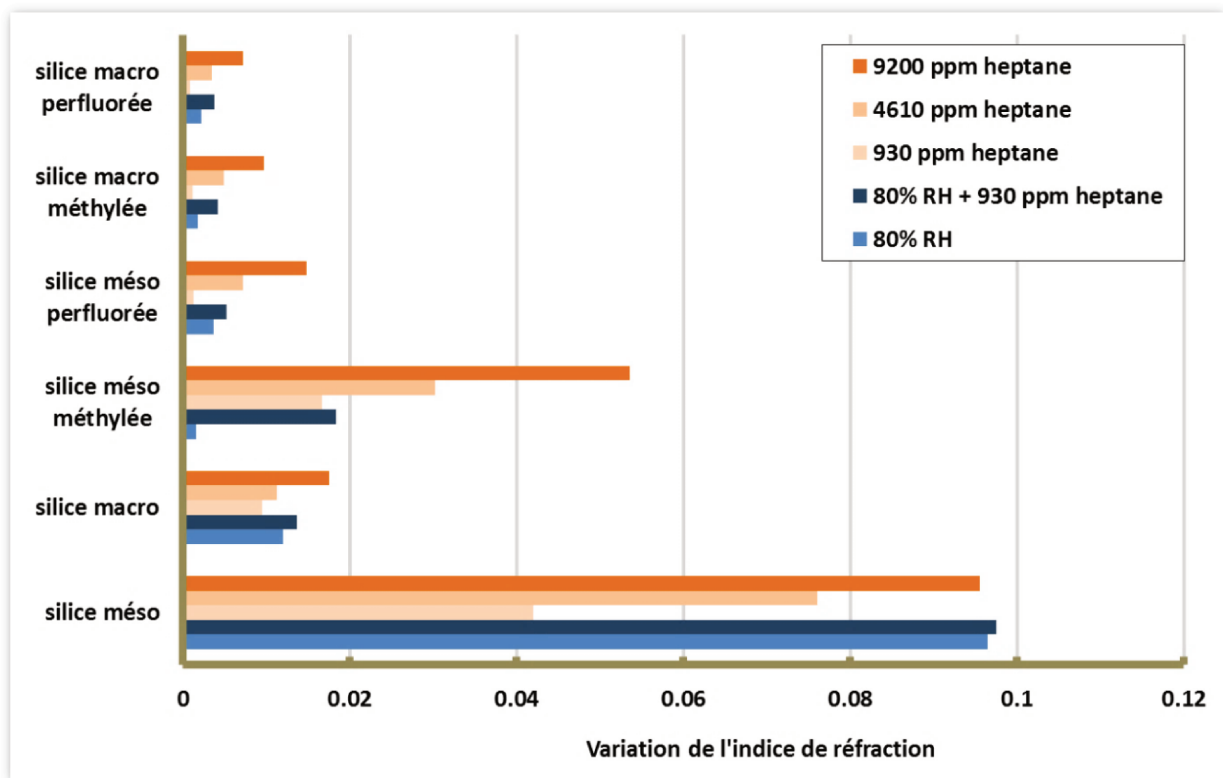


Figure IV.10 : Diagramme d'adsorption de n-heptane en fonction du type de porosité et de fonctionnalisation de la couche de silice. Les variations d'indice de réfraction sont indiquées pour différentes concentrations en polluant, avec ou sans humidité. L'erreur-type des valeurs indiquées est de 0,003 (non reportée sur le graphe).

La **Figure IV.10** montre les résultats obtenus pour l'ensemble des échantillons soumis aux vapeurs de n-heptane. Une première remarque concerne la silice non fonctionnalisée. La couche mésoporeuse adsorbe beaucoup plus de molécules de n-heptane que la couche macroporeuse. Ainsi les variations d'indices de réfraction sont de l'ordre de 0,04 à 0,1 pour la couche mésoporeuse, contre 0,01 à 0,02 pour la couche macroporeuse. Ce résultat est conforme aux remarques de la **Section IV.2** sur les différences de condensation au sein de mésopores et de macropores. Même aussi élevées que 9200 ppm ou 80% HR, les pressions partielles en n-heptane et en eau sont encore éloignées des pressions de vapeurs saturantes, nécessaires pour induire la condensation au sein de macropores. Pour la couche mésoporeuse, ces concentrations sont suffisamment élevées pour entraîner la condensation des vapeurs au sein des pores, ce qui explique des variations d'indice de réfraction beaucoup plus importantes.

Dans un deuxième temps, on observe des différences importantes entre la protection méthylée et la protection perfluorée. En effet, la variation d'indice reste importante pour la couche méthylée, de 0,018 à 930 ppm à 0,054 à 9200 ppm. Cet écart chute à 0,005 et 0,015 pour la couche de silice perfluorée. Pour éclairer ces résultats, on peut faire l'hypothèse que les groupements méthylés hydrophobes ne permettent pas d'empêcher l'adsorption de chaînes alkyles, elles-aussi hydrophobes, comme le n-heptane. A l'opposé, les groupements perfluorés fournissent une protection suffisante pour éviter la condensation des vapeurs de n-heptane. La variation de 0,015 à 9200 ppm reste toujours en dessous du seuil de 0,02 défini à la **Section IV.1.b**. Il est également intéressant de remarquer que la présence à la fois d'une humidité importante (HR = 80%) et de vapeurs de n-heptane n'entraîne pas de phénomène de co-condensation. Il n'y a en effet aucune différence significative entre la couche de silice méthylée à 930 ppm avec ou sans humidité.

En dernier lieu, la couche macroporeuse perfluorée et la couche macroporeuse méthylée ne présente pas de variation d'indice de réfraction supérieure à 0,01. Cela montre que ces couches présentent une résistance importante à la pollution.

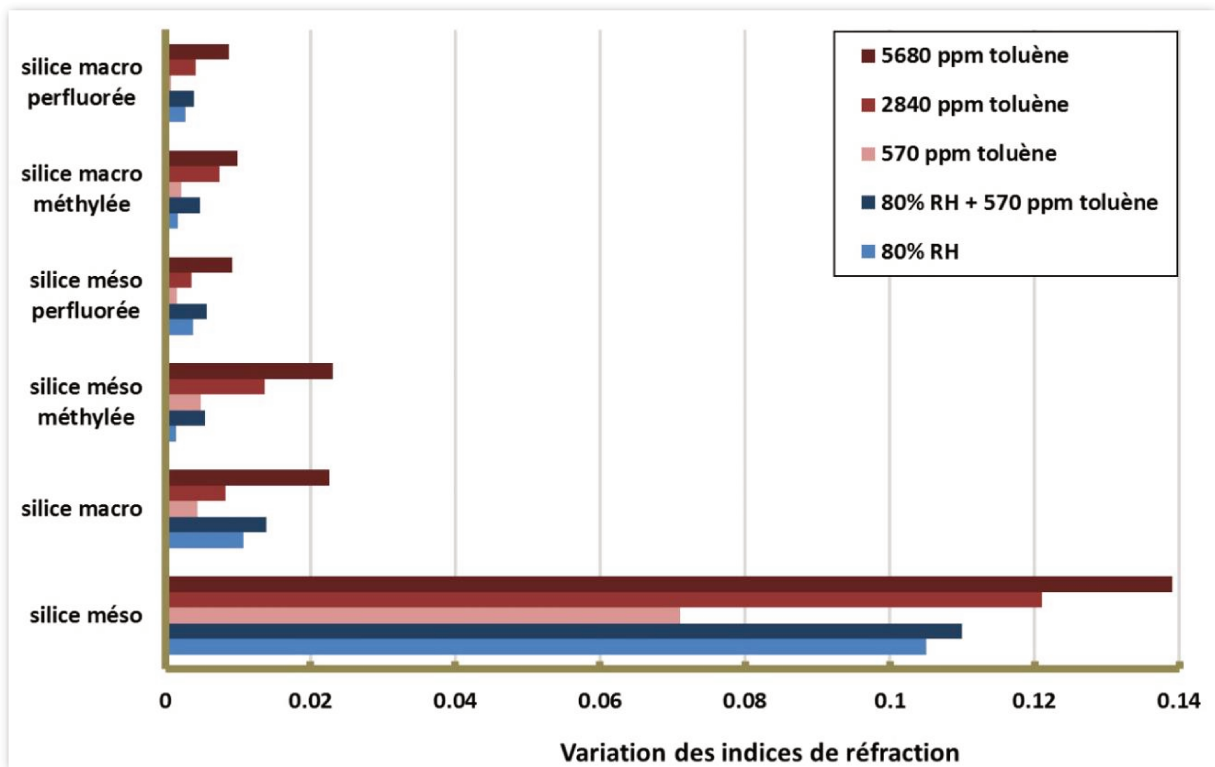


Figure IV.11 : Diagramme d'adsorption du toluène en fonction du type de porosité et de fonctionnalisation de la couche de silice. Les variations d'indice de réfraction sont indiquées pour différentes concentrations en polluant, avec ou sans humidité. L'erreur-type des valeurs indiquées est de 0,003 (non reportée sur le graphe).

Une deuxième série de tests a été effectuée avec le toluène en faisant varier les concentrations de 570 ppm à 5680 ppm (cf. **Figure IV.11**). La comparaison entre les échantillons non fonctionnalisés est similaire avec les résultats du n-heptane. Là-aussi, la silice mésoporeuse adsorbe de manière importante les vapeurs de toluène, avec des variations d'indice de réfraction de 0,07 à 0,14. L'adsorption au sein de la silice macroporeuse reste limitée, avec un écart maximal de 0,022 dans des conditions très polluées (5680 ppm soit 100 fois la norme autorisée).

Après méthylation de la silice mésoporeuse, l'adsorption au sein de cette couche est elle-aussi relativement faible, puisque la variation d'indice est de 0,023 après 1 heure en présence de 5680 ppm de toluène. Ce résultat montre que la protection méthylée reste efficace contre le toluène, même si le seuil de $\Delta n < 0,02$ est légèrement dépassé dans les conditions les plus polluées. D'autre part, aucun phénomène de co-condensation eau-toluène n'a lieu. Ce comportement diffère de la forte adsorption du n-heptane par la couche mésoporeuse méthylée. Enfin, l'échantillon mésoporeux après perfluoration présente lui-aussi une protection efficace contre l'adsorption de toluène, de même que les couches macroporeuses méthylées et perfluorées.

Cette étude a permis de montrer la forte sensibilité à la pollution des couches mésoporeuses de silice, à l'instar des couches microporeuses (**Section IV.3.a**). Les macropores sont significativement moins sensibles à la présence de polluants volatils comme le toluène et le n-heptane. Les tests de pollution ont également montré que la protection méthylée n'est pas efficace contre les polluants constitués d'une chaîne carbonée linéaire comme le n-heptane. Parmi les échantillons testés, la couche mésoporeuse perfluorée, la couche macroporeuse méthylée et la couche macroporeuse perfluorée présentent une protection suffisante face aux COV. Chacune de ces couches minces est compatible avec l'architecture en bicouche. La section suivante présentera les résultats obtenus pour l'architecture en tricouche avec une protection contre la pollution par photocatalyse.

IV.4. Protection du revêtement par photocatalyse

IV.4. a. Propriétés photocatalytiques de l'architecture en tricouche

L'architecture en tricouche présente une couche mince de TiO_2 cristallisée sous forme anatase susceptible de dégrader les polluants organiques par photocatalyse sous irradiation UV (cf. **Section I.5**). Les tests réalisés ont montré l'efficacité de cette couche pour un polluant modèle, l'acide laurique $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$ qui peut à la fois pénétrer dans la couche hydrophile de dioxyde de titane et dans la couche hydrophobe de silice mésoporeuse méthylée. A la différence du toluène ou du n-heptane, ce polluant est non volatil, ce qui permet de réaliser des expériences de photodégradation de polluants qui s'accumulent dans la porosité. Le montage expérimental (**Figure IV.12**) consiste à suivre la variation des indices de réfraction de chacune des couches par ellipsométrie au cours de la dégradation du polluant par UV, responsable de l'augmentation de ces indices.

La pollution est effectuée par dip coating dans une solution d'éthanol à 2% en masse d'acide laurique. L'excès d'acide laurique en surface est essuyé avec un chiffon. Les indices de réfraction des couches poreuses (à 700 nm) augmentent respectivement de 1,75 à 1,85 pour la couche de TiO_2 et de 1,3 à 1,4 pour la couche de SiO_2 . La lampe UV est ensuite allumée pour permettre la dégradation par photocatalyse de l'acide laurique, tandis que l'acquisition des données est lancée sur l'ellipsomètre. Plusieurs séries de mesure ont été effectuées avec le même réglage de la lampe UV ($41,1 \text{ mW/cm}^2$ en émettant à 365 nm) qui a été placée à la même distance de l'échantillon à chaque fois.

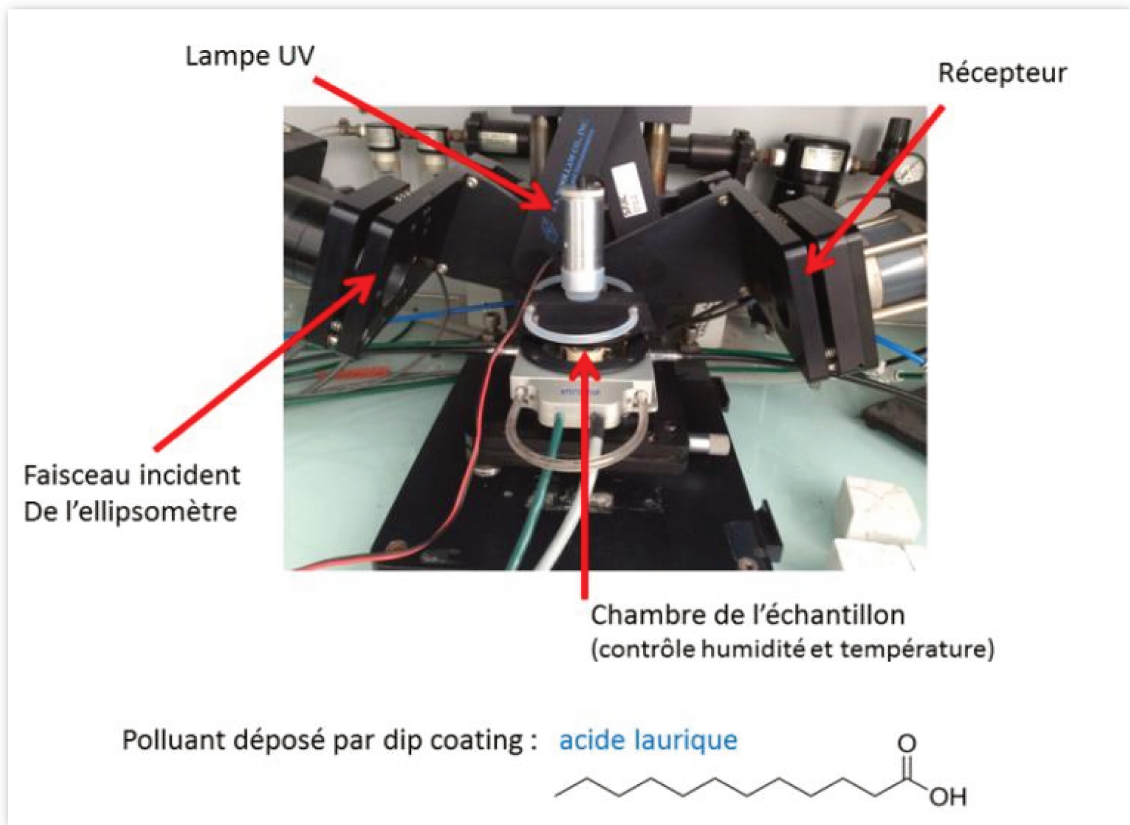


Figure IV.12 : Montage expérimental des expériences de photocatalyse par ellipsométrie

Les courbes de dégradation correspondantes sont présentées sur la **Figure IV.13**. On peut voir un retour aux indices initiaux environ 3 heures d'illumination, aussi bien pour la couche photocatalytique que pour la couche bas indice de silice. Les travaux réalisés par *Faustini et al.*⁴⁰ ont montré que ce système permettait non seulement la dégradation du polluant au contact de la couche de titane, mais aussi dans la couche de silice mésoporeuse située en-dessous. On pourrait expliquer ce phénomène par deux hypothèses : (a) soit certains radicaux formés par la couche photocatalytique réussissent à atteindre la couche de silice ; (b) soit l'acide laurique est capable de migrer à travers la porosité de la couche de silice vers la couche photocatalytique. L'hypothèse (a) est contredite par la littérature, car la distance de diffusion des radicaux dans une couche photocatalytique de TiO_2 est trop courte¹⁶⁵ (<15 nm).

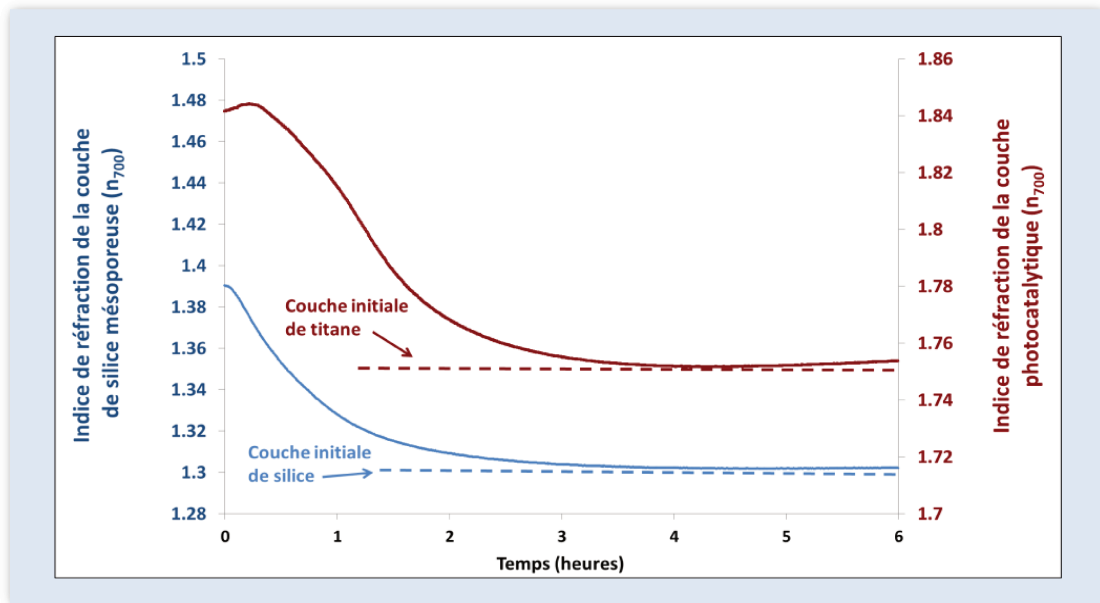


Figure IV.13 : Suivi par ellipsométrie de la dégradation d'acide laurique sous irradiation UV au sein de la couche de silice bas indice (en bleu) et de la couche de titane photocatalytique (en rouge).

De manière à vérifier que la dégradation au sein de la couche bas indice n'est pas uniquement due au rayonnement UV, un test de référence a été effectué en comparant la dégradation de l'acide laurique avec et sans la couche photocatalytique au-dessus. La **Figure IV.14** montre clairement que sans photocatalyse, la photo-dégradation est significativement plus lente. Au bout de 12 heures, seulement 40% de l'acide laurique est dégradé, contre 100% au bout de 3 heures avec photocatalyse.

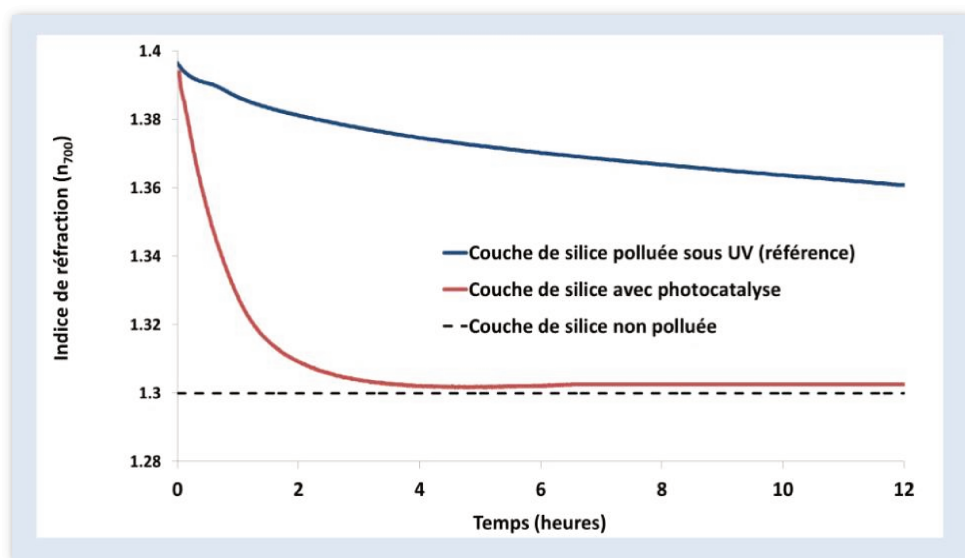


Figure IV.14 : Suivi par ellipsométrie de la dégradation d'acide laurique au sein de la couche bas indice sous irradiation UV sans photocatalyse (en bleu) et avec photocatalyse (en rouge).

Ces résultats montrent que la photocatalyse est une protection efficace contre la pollution du revêtement antireflet. L'architecture en tricouche, qui possède une fine couche de TiO₂ en surface, bénéficie des avantages de ce matériau qui lui confère son caractère multifonctionnel (cf. **I.5.b Revêtements antireflets et photocatalytiques**).

IV.4. b. Synthèse d'une couche mince multifonctionnelle de titane

En parallèles des travaux concernant l'architecture en bicouche et en tricouche, une nouvelle synthèse de couches minces de TiO₂ a été mise au point pour générer une porosité hiérarchique très importante au sein de ce matériau ⁷⁸. Grâce à cette technique, il est possible d'obtenir en une seule couche à la fois des propriétés antireflets (en abaissant significativement son indice de réfraction), autonettoyante et antibuée.

L'indice de réfraction élevé du dioxyde de titane, entre 2,2 et 2,4 dans le visible, entraîne une augmentation importante de la réflectivité des surfaces en verre sur lesquelles il est déposé. En favorisant les interférences destructives, l'architecture en tricouche résout cette difficulté. Une deuxième approche consiste à introduire une porosité élevée pour atteindre un indice de réfraction proche de la monocouche optimale ($n = 1,22$ et $h = 113$ nm d'après la **I.1. Généralités** sur les couches minces à propriétés optiques). Toutefois, un tel indice n'est obtenu que si la couche de TiO₂ présente entre 75 vol % et 80 vol % de porosité. Or les deux stratégies présentées à la **I.4.b Matériaux** à porosité contrôlée, dépôt de nanoparticules préformées ou calcination de gabarits organiques, ne permettent pas de dépasser le seuil de 40 vol %, ce qui correspond à un indice de réfraction de 1,7-1,75 à 700 nm. L'étape de traitement thermique pour cristalliser le TiO₂ sous sa forme anatase entraîne généralement la densification du matériau, soit par frittage entre nanoparticules, soit par épaissement des murs des pores. En utilisant le séchage supercritique, des aérogels peuvent être formés avec 68 vol%, mais cette technique est très difficilement exploitable dans un cadre industriel de dépôt de couches minces.

La solution qui a été étudiée consiste à introduire une porosité hiérarchique au sein de la couche mince de TiO₂. En effet, cette configuration permet de conserver un taux de porosité supérieur élevé, malgré l'étape de traitement thermique. Ces résultats ont été obtenus en mélangeant trois types de porogènes :

- Porogène P : une chaîne polyéthylène glycol (PEG6000).
- Porogène F: un copolymère tri-blocs Pluronic F127 (PEO₁₀₆PPO₇₀PEO₁₀₆).
- Porogène B : un copolymère à bloc de type PB-b-PEO (22000–15500 g mol⁻¹).

De manière à stabiliser la couche poreuse de TiO₂, une quantité limitée de silice (10 mol%) a été ajoutée lors des tests (couches Silice-Titane nommée **ST** ci-dessous). Le **Tableau IV.2** rassemble les différentes proportions utilisées pour chacun de ces porogènes, les traitements thermiques employés, ainsi que les indices de réfractions obtenus.

Samples	Ti5E	TEOS	F127	PEG6000	PB-PEO	Thermal curing	n_{700} nm
ST-P	1.43 g	0.08 g	—	1.06 g	—	5 min 500 °C	1.84
ST-F	1.43 g	0.08 g	1.06 g	—	—	5 min 500 °C	1.33
ST-B	1.43 g	0.08 g	—	—	1.06 g	5 min 500 °C	1.32
T-B	1.43 g	—	—	—	1.06 g	5 min 500 °C	1.44
ST-PBF	1.43 g	0.08 g	0.35 g	0.35 g	0.35 g	5 min 500 °C	1.27
ST-PBF*	1.43 g	0.08 g	0.35 g	0.35 g	0.35 g	5 min 500 °C	1.35
ST-PBF**	1.43 g	0.08 g	0.35 g	0.35 g	0.35 g	10 °C min ⁻¹ (500 °C)	1.55

Tableau IV.2 : Composition des solutions de précurseurs de dioxyde de titane, températures de traitement thermique et indices de réfraction après calcination des couches sur silicium (sauf ST-PBF* déposé sur lame de verre et ST-PBF** déposé sur silicium mais avec un traitement thermique plus lent). Le terme Ti5E renvoie à une solution de rapport molaire 1 TiCl₄ : 5 EtOH. Reproduit d'après *Faustini et al.*(2015) ⁷⁸.

Les résultats obtenus sur silicium montrent qu'il est possible d'obtenir une porosité très importante en mélangeant ces trois porogènes. En effet, l'indice de réfraction de la couche est de 1,27 (à 700 nm), ce qui correspond à environ une porosité de 80 vol%. Les échantillons réalisés avec un seul de ces porogènes ne présentent pas une telle porosité, ce qui est révélateur de l'importance de la porosité hiérarchique pour supporter des traitements thermiques élevés, 5 min à 500°C dans ces expériences. La caractérisation de la couche ST-PBF par EEP (cf. **Annexe du Chapitre 4**) et grâce aux images MEB confirme la présence de cette porosité hiérarchique. La **Figure IV.15** montre les images obtenues pour une couche ST-PBF de 130 nm **(a)** et de 1500 nm **(b)**. Associées aux courbées EEP, ces images ont permis d'établir la structure de la couche ultraporeuse **(c)**.

Une partie de la porosité est constituée de pores intra-murs qui représentent environ 25% du volume poreux. Des macropores forment l'essentiel du volume poreux restant, soit 75%. Le rôle de la silice, même en faible quantité, est important dans la stabilisation de cette porosité hiérarchique. Il a été montré que l'incorporation de silice dans le réseau de dioxyde de titane augmente la température de cristallisation de ce dernier, en raison de la formation de liaisons Si-O-Ti qui retardent la migration du titane. De plus, en choisissant un traitement thermique flash (500°C pendant 5 min), on observe la formation d'un grand nombre de nuclei de cristallisation dont la croissance sera limitée, entraînant la formation de domaines cristallins de plus petite taille. Il est connu que les petites particules sont moins stables et conduisent à un frittage plus

important entre elles lors du traitement thermique, par rapport à des particules initiales de plus grandes dimensions.

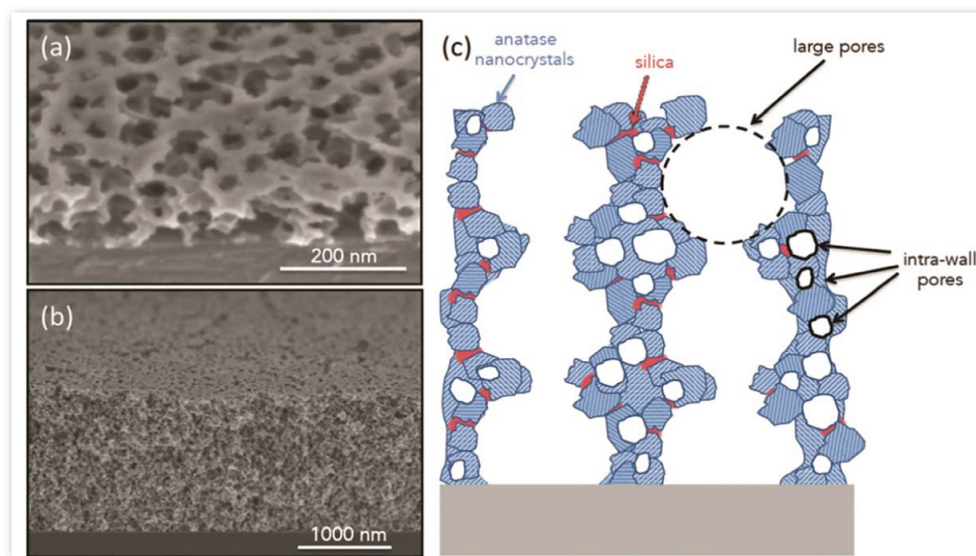


Figure IV.15 : Cliché MEB d'une couche de dioxyde de titane de 130 nm (a) et 1500 nm (b) d'épaisseur. Ces échantillons ST-PFB ont été déposés sur un wafer de silicium par dip coating et calcinés à 500°C pendant 5 min. (c) Représentation schématique de la porosité hiérarchique de la couche mince ultraporeuse. Reproduit d'après *Faustini et al.*(2015) ⁷⁸.

Toutefois, le modèle proposé sur la Figure **IV.13.c** met également en évidence le rôle de la silice aux joints de grain pour empêcher le frittage des nanocristaux d'anatase, ce qui préserve la porosité inter-particules. Par comparaison, l'échantillon ST-PBF** a été réalisé avec un traitement thermique plus lent (500°C mais avec une rampe de 10°C/min). L'indice de réfraction est alors bien plus élevé, $n_{700} = 1,55$. Avec ce traitement plus lent, on observe la formation de liaisons Si-O-Ti plus stables qui empêchent la croissance des domaines cristallins par migration des espèces de titane. En conséquence, la couche après traitement thermique possède une porosité intra-murs plus faible. L'indice de réfraction final est en définitive plus élevé. Un autre échantillon réalisé sur verre ST-PBF* possède lui-aussi un indice plus élevé que la même couche déposée sur silicium, respectivement $n_{700} = 1,35$ au lieu de $n_{700} = 1,27$. Cette différence s'explique par la conductivité thermique plus faible du verre par rapport au silicium qui implique une montée plus progressive de la température à l'instar de la couche ST-PBF**.

Les propriétés photocatalytiques de cette couche ultraporeuse, ainsi que ces performances antireflets ont été mesurées. Les résultats sont retranscrits sur la **Figure IV.16**. Les tests de photodégradation ont été réalisés en suivant le même protocole de pollution avec l'acide laurique que l'architecture en tricouche (cf. **Section IV.4.a**). Après 100 min d'irradiation, la couche polluée a retrouvé son indice de réfraction initial. Par rapport à la tricouche, la porosité très élevée de cette couche de TiO₂ explique cette

dégradation rapide. La présence de pores intra-murs est importante, puisqu'elle augmente significativement la surface spécifique du matériau par rapport aux seuls macropores. En ce qui concerne les propriétés antireflets, le gain en transmission varie entre 3% et 4% dans le visible. Ces performances correspondent aux valeurs attendues pour une surface en verre dont une seule face a été recouverte par une monocouche antireflet.

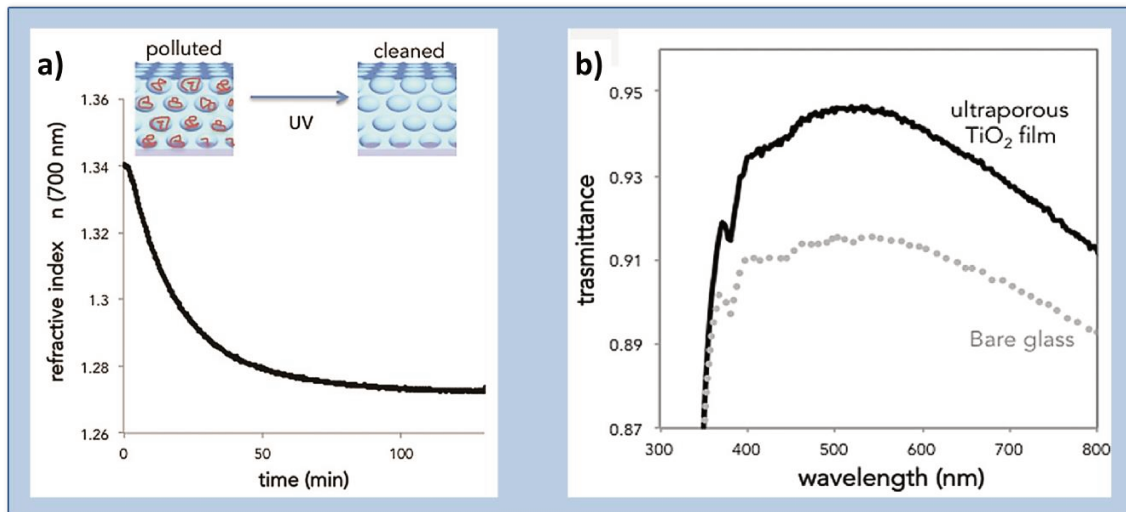


Figure IV.16 : Suivi par ellipsométrie de la dégradation d'acide laurique au sein de la couche ultraporeuse de TiO_2 **(a)** et courbe de transmittance à 90° d'une lame de verre dont une face est revêtue avec cette couche mince par rapport à la courbe du verre seul **(b)**. Reproduit d'après *Faustini et al.*(2015) ⁷⁸

Ces travaux ont permis l'élaboration d'une nouvelle méthode de synthèse pour déposer une couche de dioxyde de titane antireflet, autonettoyante et antibuée. La technique de dépôt par voie liquide, suivie d'un traitement thermique flash, est par ailleurs facilement industrialisable. En revanche, cette couche ultraporeuse ne répond pas au cahier des charges du revêtement pour pare-brise. La présence d'une porosité si importante abaisse significativement les propriétés mécaniques de cette couche qui ne serait pas capable de résister ni aux rayures ni à l'abrasion présente en face interne d'un pare-brise. Ces recherches nous ont cependant servi à montrer le contrôle très précis des techniques sol-gel sur la porosité des couches de titane. L'objectif de créer une porosité hiérarchique intéressante pour la photocatalyse a ainsi été atteint.

L'étude des protections hydrophobes ou par photocatalyse ont montré l'intérêt de ces deux stratégies pour assurer l'efficacité à long terme du revêtement multifonctionnel envisagé. A ce titre, l'architecture en bicouche et l'architecture en tricouche remplissent tous les deux le cahier des charges. Le **Chapitre 5** sera consacré à l'étude de la formation de la buée sur ces surfaces. Les observations réalisées permettront notamment de déterminer laquelle des deux architectures présente le caractère antibuée le plus intéressant.

Chapitre 5. Etude de la formation de buée sur couches minces et stratégies anti-buée mises en œuvre

Les mécanismes de formation de la buée, ainsi que les différentes stratégies pour y remédier seront présentés dans ce chapitre. Afin de tester l'efficacité antibuée des revêtements en bicouche et en tricouche, nous avons mis au point une chambre environnementale dont les caractéristiques et l'utilisation seront détaillées à travers les sections suivantes. Cette chambre environnementale nous a permis de réaliser une analyse approfondie de la formation de la buée sur les surfaces à l'étude à la fois à l'échelle macroscopique et à l'échelle microscopique. La comparaison des résultats fera apparaître la sensibilité des couches minces à la pollution qui modifie significativement leurs propriétés antibuée.

V.1. Formation de la buée et diffusion de Mie

La formation de la buée fait intervenir différents paramètres physiques qui conditionnent l'apparition de gouttelettes de 1 à 100 μm . Il s'agit essentiellement de l'humidité relative de l'atmosphère, du flux d'air éventuellement présent et de la température du substrat où se forme la buée. *Beysens* (2006) ¹⁶⁶ a publié une synthèse des phénomènes de nucléation-croissance-évaporation de microgouttelettes lors de la rosée. La **Figure V.1** résume les différents phénomènes en compétition qui expliquent la croissance d'une microgouttelette isolée sur une surface.

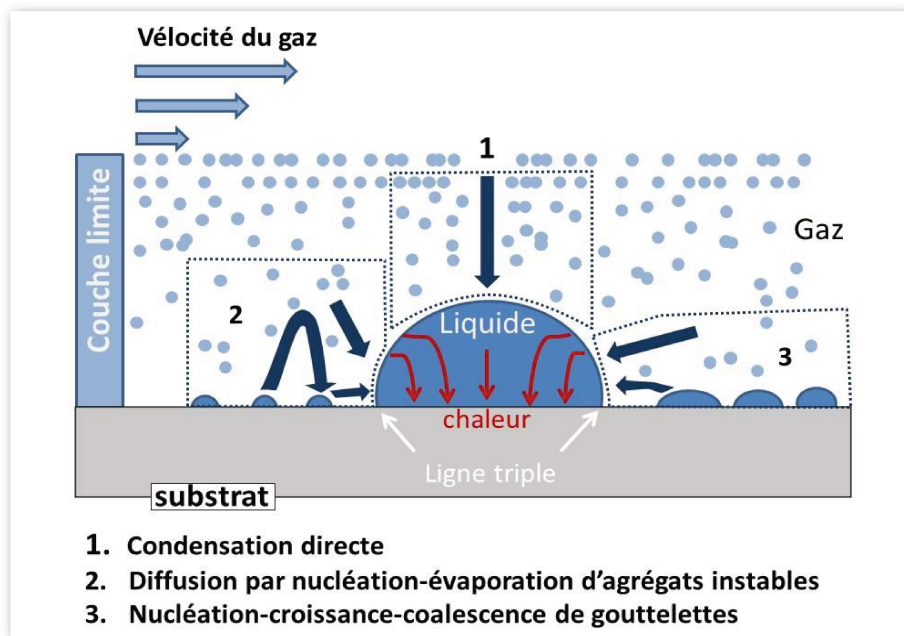


Figure V.1 : Schématisation de la croissance d'une microgouttelette isolée, d'après *Beysens* (2006) ¹⁶⁶.

La condensation directe de molécules d'eau sous forme gazeuse à la surface de la goutte crée un gradient de température dû à la dissipation d'énergie sous forme de chaleur latente vers le substrat. Ce gradient est maximal au niveau de la ligne triple, c'est pourquoi l'essentiel du transfert de masse s'effectue à proximité de ce périmètre. La formation de petits agrégats à la limite du rayon critique de stabilité constitue un deuxième mécanisme de diffusion d'eau vers la goutte en croissance. Dans cette situation, l'eau condense et s'évapore rapidement à partir de ces petits clusters pour alimenter une goutte plus stable. Un troisième phénomène apparaît lorsque de petites gouttelettes au-dessus du rayon critique croissent puis coalescent pour former de plus grandes gouttes. Toutefois, cette description se limite au cas idéal où le flux de gaz peut être considéré comme constant et parallèle à la surface. En cas de flux trop important, la chaleur latente ne peut plus être transférée efficacement au substrat et la température des gouttes augmente, ce qui ralentit la croissance des gouttes.

Pour expliquer l'opacification de surfaces transparentes, ces mécanismes de nucléation-croissance de microgouttelettes doivent être associés aux théories de diffusion de la lumière. Or, il s'agit d'un phénomène complexe, dont nous présenterons uniquement deux cas limites couramment employés. La **Figure V.2** illustre cette difficulté à travers ces deux situations très différentes : l'une où la longueur d'onde λ (nm) est très grande par rapport à la taille des objets diffusants, on parle alors de diffusion de Rayleigh, et la diffusion de Mie (ou Lorentz-Mie) avec λ (nm) proche des objets considérés.

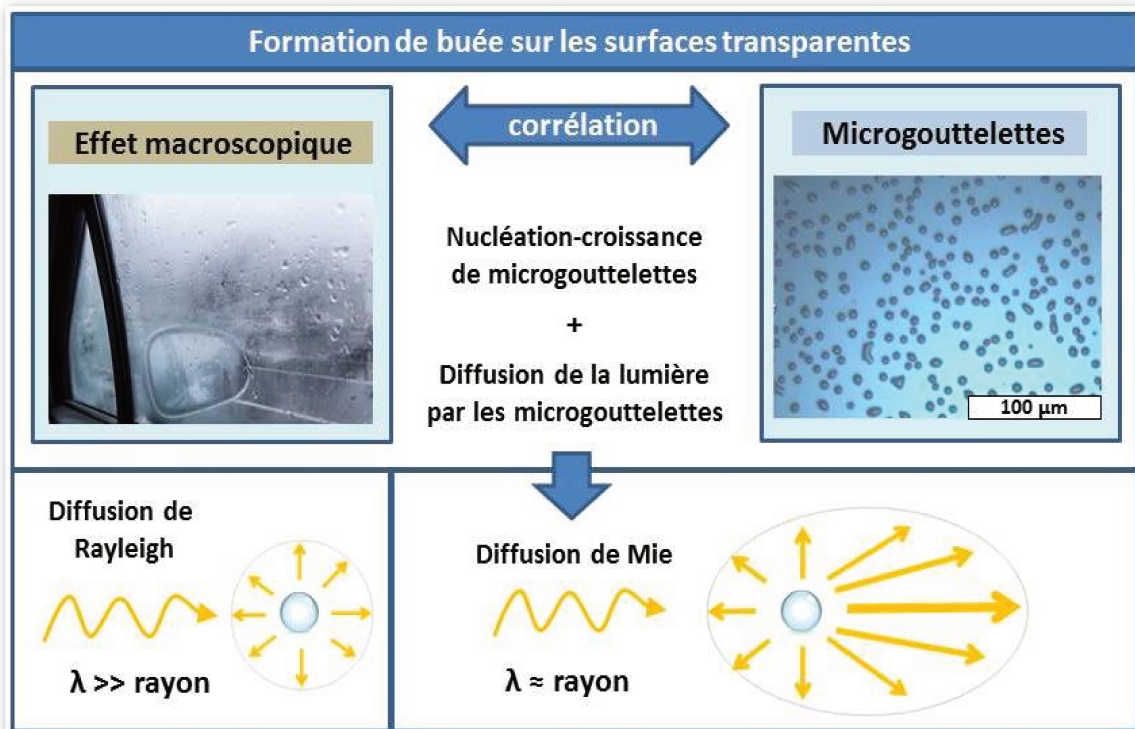


Figure V.2 : Représentation schématique de l'opacification lors de la formation de la buée, à l'échelle macroscopique et à l'échelle microscopique. Ce phénomène est relié à la diffusion de Mie des microgouttelettes dont le rayon est proche des longueurs d'onde dans le visible.

A l'échelle du micromètre, les gouttes d'eau formées par condensation sont suffisamment proches de la longueur d'onde du visible pour diffuser la lumière de manière anisotrope. Plus précisément, l'intensité de la lumière diffusée dépend directement de la taille de la goutte considérée et varie également selon la direction. La **Section V.4** sera consacrée à la théorie de Mie et à la modélisation de la diffusion des microgouttelettes.

Avant cela, nous présenterons les différentes stratégies anti-buée existantes (**Section V.2**) ainsi que l'élaboration et l'utilisation d'une chambre environnementale dédiée à l'observation de la buée (**Section V.3**).

V.2. Stratégies anti-buée existantes

V.2.a Stratégies anti-buée dans l'industrie

Deux stratégies principales ont été employées dans l'industrie pour empêcher ou retarder la formation de microgouttelettes, la **Figure V.3** illustre chacune d'elles. La première consiste à déposer un revêtement possédant des groupes hydrophiles, voire superhydrophiles sur la couche extérieure du substrat. De cette manière, les molécules d'eau qui condensent sur la vitre vont s'étaler et former un film mince qui ne diffusera plus la lumière visible.

Cette méthode présente toutefois le désavantage de conduire à une distorsion des images à cause de la pellicule d'eau, ce qui peut être gênant pour le conducteur dans le cas du vitrage automobile. D'autre part, un pare-brise avec ce revêtement sera plus facilement recouvert de gel, lorsque la température descend suffisamment bas.

Une deuxième solution envisagée consiste à déposer une couche absorbante qui va absorber l'eau avant qu'elle ne forme des gouttelettes. Grâce à cette technique, les phénomènes de distorsion peuvent être minimisés ou retardés. Toutefois la résistance à l'abrasion des résines généralement utilisées est assez faible, posant ainsi des problèmes de durabilité du revêtement.

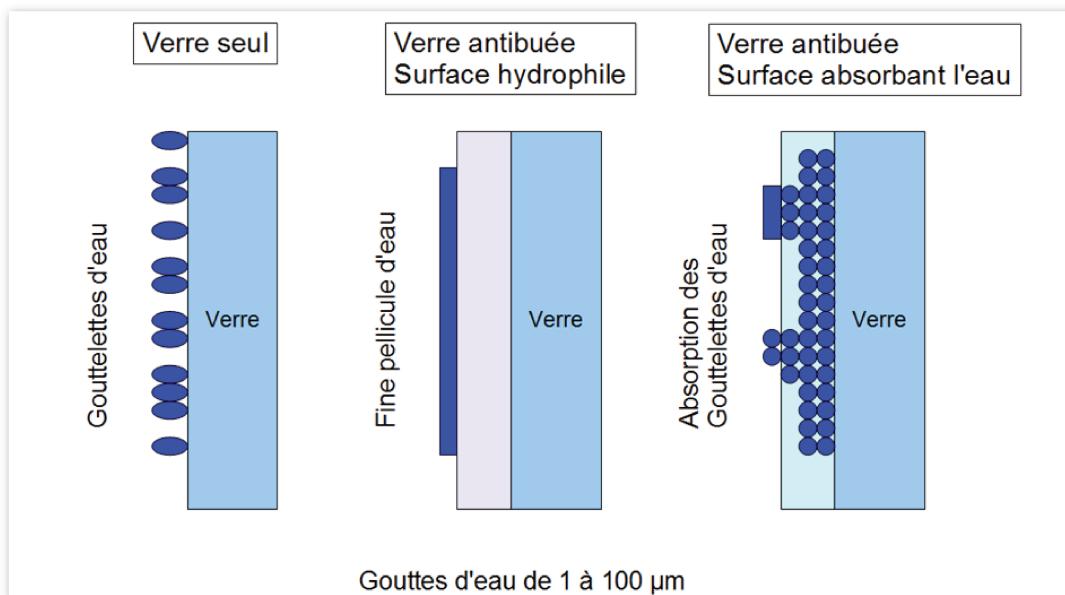


Figure V.3 : Schématisation des différentes stratégies pour l'élaboration de revêtements anti-buée

D'autres exemples de revêtements anti-buée ont aussi été développés. Pour isoler thermiquement l'extérieur de l'intérieur dans le cas du verre feuilleté, une plaque transparente de résistance thermique élevée peut être insérée au milieu. Un exemple de brevet à partir de cette technique a été déposé en 2006 sous le nom JP2006137648A par Asahi Glass.

Saint-Gobain a été l'une des nombreuses sociétés à déposer plusieurs brevets de revêtements hydrophiles formés à partir de polymères issus de la famille des polyacrylates ou des polyméthacrylates. Un brevet déposé en 1989, EP0317410A1, présente cette approche que l'on peut aussi retrouver dans des brevets antérieurs à cette date. Les couches très hydrophiles de polyacrylates permettent d'absorber les molécules d'eau entre les chaînes de polymères puis de former une fine pellicule d'eau, une fois que les couches inférieures sont saturées. Toutefois, ce phénomène d'absorption au sein de la couche polymérique entraîne des problèmes de tenue mécanique de ce type de revêtements. Le renforcement du polymère par l'augmentation du taux de réticulation entre les chaînes a pour effet négatif de diminuer les propriétés anti-buée du revêtement.

De nombreux brevets ont été déposés pour répondre à ce problème, soit en utilisant des surfactants pour diminuer l'impact de la réticulation des chaînes (par exemple FR2253075A1), soit en optimisant le couplage entre agent de réticulation et le monomère lors de la polymérisation (par exemple US5578378A).

Un brevet de 2010, US201006848A1, résume les avancées et prolonge ce domaine de recherche à d'autres polymères qui possèdent la plupart du temps des groupements hydrophiles dans leurs chaînes latérales comme les fonctions hydroxy (-OH), amines (-NH₂) ou encore des groupements carbonyles et des résines époxy. Les auteurs établissent également les critères importants qui permettent de choisir les polymères adaptés à des propriétés antibuée. En plus du caractère hydrophile qui confère le caractère antibuée en lui-même, il faut aussi considérer les propriétés d'adhésion et de résistance aux rayures qui varient fortement en fonction des polymères employés.

V.2.b Couches minces hydrophiles et superhydrophiles

Si les premiers brevets concernant les couches anti-buée sont issus de l'étude de polymères hydrophiles, un nouveau type de revêtements est apparu plus récemment. La découverte en 1997 par Wang *et al.* ¹⁶⁷ du caractère amphiphile de film mince de TiO₂ a ouvert la voie à de nombreuses recherches sur la mouillabilité de couches inorganiques et leur application comme revêtement anti-buée et autonettoyant. Ces premiers résultats ont mis en lumière le caractère photo-induit de la superhydrophilie de TiO₂, dont l'angle de contact chute de 72° à presque 0° après exposition à une source UV. Toutefois, après un certain temps sans illumination UV, l'angle de contact de la surface augmente à nouveau. L'intérêt de cette découverte est double, car le dioxyde de titane est devenu intéressant non seulement pour développer des couches anti-buée, mais également pour apporter des propriétés photocatalytiques et autonettoyantes à des surfaces (Cf. **I.5.b Revêtements antireflets et photocatalytiques**).

Les mécanismes de l'effet photocatalytique du dioxyde de titane sont maintenant bien connus ¹⁶⁸⁻¹⁷¹. En revanche, la superhydrophilie photo-induite de ce matériau implique plusieurs phénomènes qui demeurent partiellement compris. Un premier élément important est la dégradation de la pollution organique à la surface de TiO₂. Cette dégradation de la matière carbonée explique l'augmentation de l'énergie de surface du matériau et par conséquent la diminution de son angle de contact. Cette dégradation est directement liée aux propriétés photocatalytiques de TiO₂ sous irradiation UV, présentées au paragraphe précédent. Toutefois, les surfaces superhydrophiles de TiO₂ redeviennent plus rapidement hydrophobes en atmosphère pure d'oxygène qu'à l'air libre ¹⁷². Or la contamination organique est nettement plus importante dans des conditions ambiantes qu'en atmosphère contrôlée. La décontamination de la matière carbonée n'est donc pas le seul facteur qui intervient pour expliquer la superhydrophilie de TiO₂.

D'autres phénomènes sont en jeu pour expliquer la superhydrophilie photo-induite de TiO₂. Un point essentiel avait déjà été remarqué par Wang en 1997, cette superhydrophilie n'est pas homogène et des domaines hydrophobes sont toujours localisables sur la surface. En particulier, les faces cristallines exposées en surface sont importantes pour comprendre l'apparition de domaines hydrophiles ou hydrophobes, avec notamment une chimisorption des molécules d'eau favorisée ou non selon certaines directions des plans cristallographiques. En effet, la formation de défauts dans la maille cristalline de TiO₂ est dépendante des phases et des plans cristallographiques considérés. Plus précisément, la littérature met en évidence deux types de défauts qui apparaissent sous irradiation UV :

- des lacunes d'oxygène pour compenser la formation de trous électroniques h^+
- la réduction des cations Ti^{4+} en Ti^{3+} lors du piégeage superficiel des électrons photo-induits.

Un des effets importants de la formation de ces défauts est de conduire à une adsorption dissociative de molécules d'eau qui entraîne la formation de groupements hydroxyles de surface. Ces groupements renforcent de manière importante la superhydrophilie du TiO_2 . Mais au cours du temps, ces défauts ont tendance à disparaître soit en raison de la ré-oxydation des sites Ti^{3+} , soit par remplacement des sites hydroxyles en présence d'oxygène de l'air.

Dans le cadre de notre étude sur les propriétés anti-buée d'une couche mince de TiO_2 , tous ces éléments doivent être rattachés à la formation de microgouttelettes sur cette surface. La superhydrophilie photo-induite de TiO_2 explique pourquoi la totalité de la surface du substrat est recouverte très rapidement. L'eau qui condense par la suite sur ces premières couches d'eau liquide se répartit de manière homogène sur l'ensemble de la surface, c'est pourquoi cette condensation s'effectue sous la forme d'une fine pellicule d'eau sur le verre.

V.2.c Couches minces hydrophobes et superhydrophobes

La formation de buée est un système dynamique où la nucléation-croissance des gouttelettes dépend à la fois du substrat et de sa température, mais aussi du flux d'air humide au contact de la vitre. Concernant le vitrage automobile, l'utilisateur est souvent amené à utiliser la ventilation pour faire disparaître la buée avec un flux d'air, préférentiellement chaud, qui permet d'accélérer l'évaporation des microgouttelettes. Une autre stratégie anti-buée consiste alors à maîtriser la cinétique de condensation de l'eau pour retarder la formation de microgouttelettes ou à favoriser une évaporation plus rapide conduisant à un désembuage accéléré.

A l'opposé des stratégies hydrophiles qui tendent à favoriser la condensation et l'étalement d'eau sur le substrat, ces stratégies sont dites hydrophobes ou superhydrophobes, puisqu'elles consistent à diminuer fortement l'affinité entre l'eau et le vitrage avec revêtement^{51,59,173,174}. Plus précisément, les revêtements hydrophobes comportent des chaînes alkyles ou perfluorées qui abaissent la tension de surface du vitrage. La condensation de l'eau sur ces surfaces est fortement défavorisée, ce qui conduit à la formation d'un nombre nettement inférieur de gouttelettes et de surcroît de plus petites tailles.

Toutefois, en termes d'opacification, les gouttelettes formées sur des surfaces hydrophobes sont généralement plus diffusantes que celles qui apparaissent sur le verre seul. En effet, si on mesure l'angle de contact statique d'une goutte d'eau posée sur un revêtement plus hydrophobe que le verre, on constate que la goutte est nettement plus sphérique avec un angle de contact qui dépend de l'hydrophobicité du revêtement, typiquement entre $\theta=15^\circ-20^\circ$ pour un verre sodo-calcique propre et $\theta=90^\circ-100^\circ$ pour des revêtements fluorés. Or la quantité de lumière diffusée dépend fortement de la taille des microgouttelettes, mais également de leur forme. Pour deux gouttes de rayon identique, mais avec des angles de contact de 20° ou 90° , les surfaces de chacune des demi-sphères varient fortement avec une surface plus importante pour la goutte à 90° , qui par conséquent diffusera significativement plus la lumière.

En dépit de cela, l'approche hydrophobe reste intéressante dans un système dynamique comme l'habitacle d'une voiture, à la fois pour retarder la formation de buée, mais aussi pour désembuer plus rapidement. Il s'agit en tout cas d'hypothèses qui ont été testées dans le cadre de ce travail. Deux autres éléments viennent renforcer cette position. Premièrement, l'angle de contact statique est mesuré avec des gouttes de quelques microlitres ($r \approx 1$ mm) qui ont un rayon de 100 à 1000 fois plus important que les microgouttelettes responsables de la buée ($r \approx 1-10$ μm). Or à cette échelle, la surface du revêtement ne peut plus être considérée comme parfaitement plane et l'angle de contact réel des microgouttelettes est affecté par les défauts de la surface. L'importance de cette rugosité de surface pour les cycles de nucléation-croissance et le désembuage sera mise en évidence au **Chapitre 6** lors des tests anti-buée après frottement.

Deuxièmement, l'habitacle est une atmosphère polluée et la face interne du pare-brise accumule cette pollution, ce qui modifie son énergie de surface et la formation de buée. L'évolution de l'angle de contact de revêtements plus ou moins hydrophiles ou hydrophobes en fonction de la pollution est un aspect peu étudié dans la littérature. Or la vitesse de pollution de revêtements anti-buée est un phénomène déterminant pour juger de leur efficacité en conditions réelles, en particulier dans le domaine automobile. En apportant des propriétés anti-encrassement, les revêtements hydrophobes et superhydrophobes pourraient se montrer *in fine* plus efficaces que les revêtements hydrophiles et superhydrophiles dans des conditions caractéristiques d'un habitacle de voiture. Cette hypothèse a fait l'objet d'une étude approfondie lors de ce travail, à la fois en termes d'évolution d'angles de contact (échelle macroscopique), mais également par observation des populations de microgouttelettes sur des revêtements pollués ou non (échelle microscopique). Les sections suivantes présentent la méthodologie qui a été adoptée et la chambre environnementale qui a été construite pour effectuer les observations de formation de la buée.

V.3. Chambre environnementale et méthodologie

L'observation de la buée à la fois à l'échelle microscopique et à l'échelle macroscopique permet d'apporter des informations plus riches que la seule mesure d'angle de contact statique d'une goutte macroscopique posé sur le revêtement étudié. Or cet angle de contact est généralement le seul élément considéré par un grand nombre d'articles de la littérature pour justifier du caractère anti-buée d'une couche mince¹⁷⁵⁻¹⁷⁹. Avec la méthode mise en place lors de cette étude, nous montrerons qu'il est possible de relier l'intensité de la buée (observée macroscopiquement) à la population de microgouttelettes, elle-même caractérisée précisément en termes de nombre, de taille moyenne et de surface couverte.

Les techniques existantes permettent déjà de mesurer précisément l'intensité lumineuse diffusée par différents types de surface ou de particules. C'est le cas par exemple de goniomètres optiques mesurant la diffusion dans toutes les directions. Certains équipements spectroscopiques incluant une sphère d'intégration sont également capables de mesurer la réflexion diffuse pour large gamme spectrale. En médecine, la tomographie en cohérence optique (ou OCT en anglais pour « *Optical Coherence Tomography* »¹⁸⁰) est une technique d'imagerie médicale fondée sur la différence de diffusion de la lumière dans l'infrarouge par les différents éléments du corps humain.

Cependant, les techniques existantes de mesure de diffusion ne sont pas adaptées à l'étude de la buée. En particulier, ces équipements ne sont pas capables de reproduire l'aspect dynamique de la formation de la buée grâce au contrôle de la température du substrat ou de l'humidité relative de l'atmosphère environnante. D'autre part, ces instruments ne permettent pas d'observer les microgouttelettes responsables de cette diffusion. Ce sont ces limitations qui nous ont conduits à développer un dispositif expérimental et une méthode d'observation qui seront décrits dans les sections suivantes.

V.3.a Description de la chambre environnementale

La chambre environnementale doit permettre de corrélérer la formation de microgouttelettes au phénomène macroscopique d'opacification, non seulement lors de la formation de la buée, mais aussi lors du désembuage. Pour cela, le premier élément de la chambre a pour but de refroidir suffisamment l'échantillon de manière à condenser l'eau gazeuse sur sa surface. Les modules Peltier couramment utilisés sont capables d'effectuer cette tâche. Mais cette solution ne permet pas de reproduire l'effet macroscopique d'opacification sur une vitre de pare-brise où l'observateur regarde à travers une vitre les objets extérieurs avec une source lumineuse qui provient également de l'extérieur de l'habitable.

Le montage retenu doit donc permettre d'observer une cible en transmission, c'est-à-dire à travers l'échantillon, ce qui n'est pas possible avec un module Peltier. La solution retenue est présentée sur la **Figure V.4**.

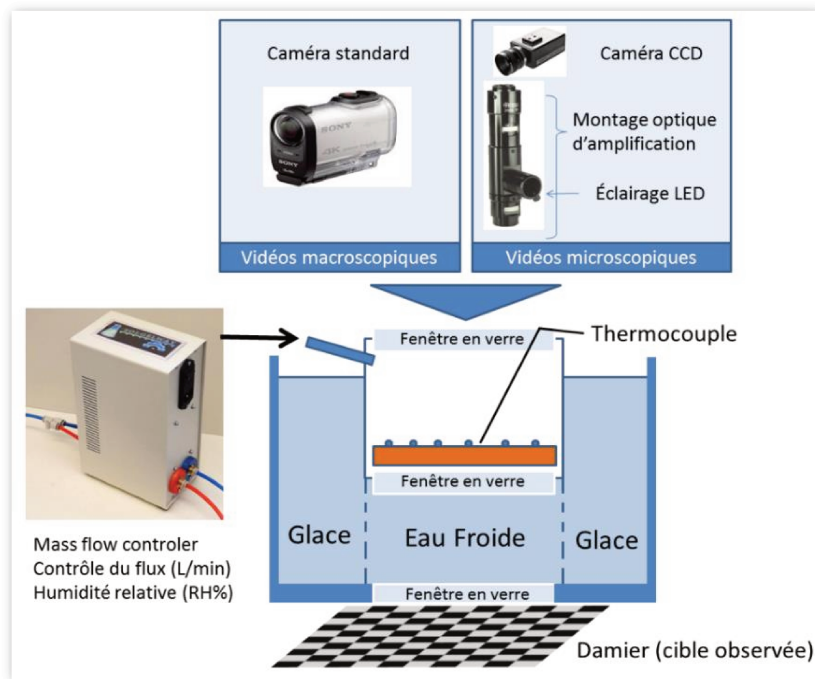


Figure V.4 : Représentation en 2D de la chambre environnementale

La chambre d'observation est fixée sur un réservoir contenant un bain de glace, réservoir qui comporte lui aussi une fenêtre en verre. Cette configuration présente donc trois fenêtres en verre par lesquelles il est possible d'observer la formation de la buée en transmission. L'eau froide qui circule sous le substrat permet de refroidir l'échantillon sans altérer la vision, notamment grâce à des grilles qui empêchent la glace de passer dans le champ d'observation. La plage de températures accessibles se situe entre 7°C et 15°C avec une remontée suffisamment lente pour permettre un bon contrôle de la température du substrat dans le temps des expériences conduites avec cette chambre environnementale. La température du substrat est par ailleurs mesurée directement par un thermocouple placé à la surface de l'échantillon. L'humidité relative ainsi que le flux d'air sont eux paramétrés grâce à un contrôleur d'humidité qui injecte dans la chambre l'air humide de manière à entraîner l'apparition de buée uniquement sur la surface du substrat et non sur les fenêtres d'observation.

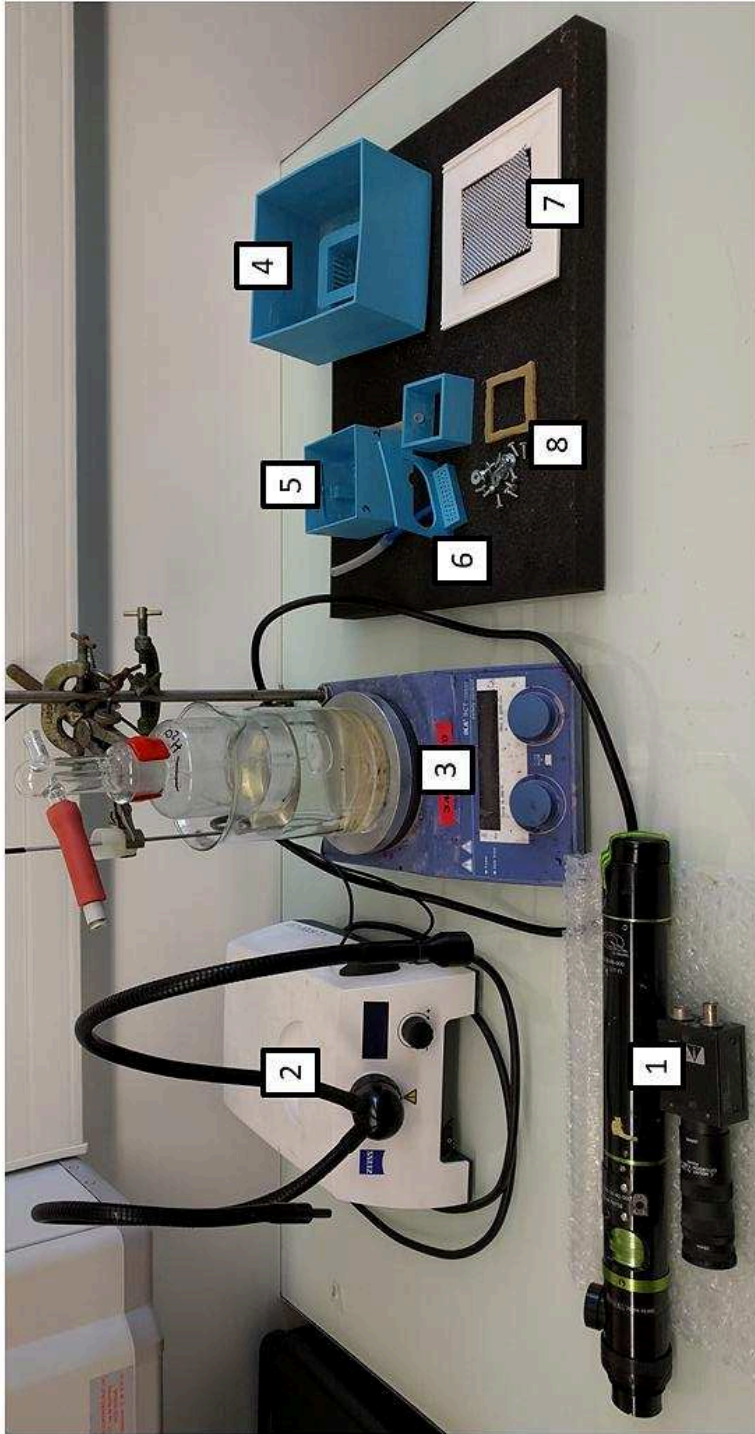
Le système d'observation est quant à lui composé de deux parties : une caméra CCD montée sur un objectif permettant d'atteindre des résolutions de l'ordre du micromètre ; une caméra commerciale standard pour enregistrer l'effet macroscopique de la buée. Le montage ne permet pas d'enregistrer en même temps avec la caméra CCD et la caméra standard. Toutefois, il est possible de reproduire exactement les mêmes conditions (rampes d'humidité relative, flux et température du substrat) à quelques

minutes d'intervalles pour filmer l'effet macroscopique et microscopique de la buée sur le même échantillon.

La chambre de l'échantillon, ainsi que le bac d'eau glacée ont été réalisés par impression 3D pour adapter les différents éléments nécessaires aux exigences expérimentales. En particulier, ces pièces ont été modélisées de manière à contrôler les paramètres expérimentaux comme le flux d'air, la température de l'échantillon et l'humidité de la chambre de l'échantillon. Parmi les améliorations apportées aux différents prototypes, voici quelques exemples importants pour le bon fonctionnement de la chambre :

- La configuration en transmission implique l'ajout de fenêtres en verre difficilement intégrables sans fuite d'eau au bac de refroidissement. Des pièces de serrage, des joints et des vis ont été ajoutées, malgré un espace limité.
- Les pièces imprimées en PLA présentent également l'avantage d'une conductivité thermique plus faible que le verre ou le métal, ce qui permet de maintenir la température de l'échantillon constante pendant plus d'une heure.
- Le couvercle de la chambre de l'échantillon a été conçu de manière à introduire un flux d'air laminé, grâce à l'ajout d'une grille percée de petits trous, pour éviter l'influence de la convection qui peut faire osciller les microgouttelettes.
- La taille de l'échantillon 5 cm x 5 cm a été choisie pour pouvoir observer simultanément la partie avec couche mince et une partie avec le verre de référence. Un échantillon plus grand aurait nécessité une chambre environnementale volumineuse difficile à produire par impression 3D.
- La distance entre l'échantillon et le damier a été fixée à 10 cm pour pouvoir observer l'opacification macroscopique en focalisant la caméra sur le damier à travers les différentes vitres de la chambre environnementale.
- L'éclairage LED par col de cigne permet d'éclairer l'échantillon à intensité fixe pour l'opacification en transmission du damier. En revanche, l'observation des microgouttelettes en réflexion nécessite une intensité variable pour avoir un meilleur contraste aux différentes étapes de nucléation-croissance-coalescence-évaporation qui modifient fortement la luminosité des films enregistrés.

Toutes ces améliorations nous ont permis d'obtenir un contrôle précis des conditions d'observation dans cette chambre environnementale, afin de garantir la reproductibilité des résultats. La **Figure V.5** montre une image des éléments principaux constituant la chambre et le montage expérimental mis en place. Le paragraphe suivant exposera la méthodologie expérimentale mise en œuvre, ainsi que les outils utilisés pour l'analyse des données.



- | | | |
|---|--|--|
| <p>1 Caméras CCD et système optique d'amplification</p> <p>2 Eclairage LED réglable avec col de cigne</p> <p>3 Bulleur sur une plaque chauffante pour générer l'humidité (contrôleur non montré)</p> | <p>4 Bac pour la glace avec un système de fenêtre en verre où l'eau froide passe</p> <p>5 Chambre de l'échantillon avec parois en verre</p> <p>6 Couvercle de la chambre de l'échantillon avec une grille d'aération reliée au flux d'air entrant</p> | <p>7 Damier d'observation à l'échelle macroscopique</p> <p>8 Vis et joint de serrage de la chambre sur le bac d'eau glacée</p> |
|---|--|--|

Figure V.5 : Photographie des principaux éléments composant la chambre

V.3.b Enregistrement et analyse des données aux échelles microscopiques et macroscopiques

La chambre environnementale mise au point permet de maintenir la température du substrat constante. L'apparition de buée est quant à elle contrôlée par une rampe en humidité de quelques minutes, ce qui est suffisant pour observer l'opacification et le désembuage de l'échantillon. La **Figure V.6.a** montre un exemple de rampe utilisée, ainsi que les enregistrements correspondants à l'échelle macroscopique et microscopique. L'humidité relative de la chambre environnementale suit une augmentation ou une diminution qui dépend du flux d'air imposé par le contrôleur. Il est donc important de comparer les mesures par séries d'expérience à paramètres équivalents (température du substrat, flux et rampe d'humidité). Seules des conditions expérimentales bien définies permettent de discuter des évolutions des gouttelettes, pour chaque échantillon, en termes de nucléation, croissance, coalescence et évaporation.

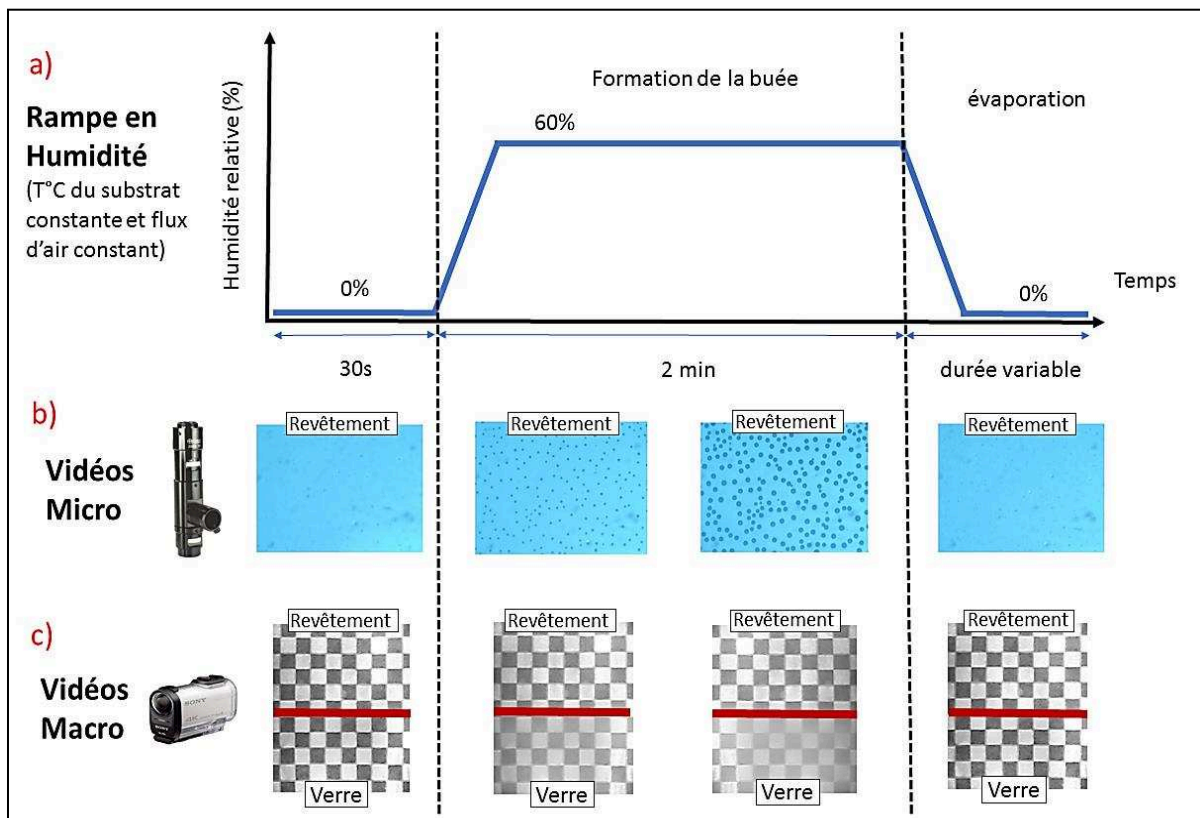


Figure V.6 : exemple de rampe d'humidité au sein de la chambre (a) et images enregistrées à l'échelle microscopique (b) et à l'échelle macroscopique (c).

Concernant les vidéos à l'échelle microscopique, **Figure V.6.b**, le montage optique est réglé de manière à enregistrer une surface d'environ $500 \times 500 \mu\text{m}^2$. L'intensité et l'orientation de la source lumineuse, une LED blanche montée sur un col de cygne, sont ajustées afin d'obtenir un bon contraste entre la surface du revêtement et les microgouttelettes. La caméra CCD possède également un certain nombre de paramètres d'enregistrement (colorimétrie, ouverture du *shutter*, nombre d'image par secondes, etc.) utiles pour améliorer la qualité des vidéos à cette amplification. La caméra est déplacée de quelques centimètres pour enregistrer différentes zones au sein de l'échantillon aussi bien du côté avec revêtement que du côté sans revêtement.

Les vidéos à l'échelle macroscopique permettent l'observation d'un damier en noir et blanc à travers une plaque en verre présentant deux zones distinctes : une zone sans revêtement et une zone avec le revêtement étudié lors de cette expérience (**Figure V.6.c**). La source lumineuse est placée sous la chambre, de manière à éclairer l'échantillon à l'opposé du point d'observation, ce qui augmente la diffusion par la buée et l'opacification de l'échantillon. En plus du suivi de l'opacification, l'étape d'évaporation est intéressante pour définir le temps nécessaire à chaque échantillon pour la disparition de la buée.

L'ensemble des vidéos enregistrées est ensuite analysé de manière à quantifier à la fois l'évolution des gouttelettes à l'échelle microscopique, mais également l'intensité de l'opacification qui en résulte au niveau macroscopique. Le logiciel utilisé à cette fin est ImageJ, logiciel libre qui est couramment utilisé pour le traitement d'images en laboratoire.

La méthode d'analyse pour les microgouttelettes est présentée sur la **Figure V.7.a** et sera détaillée dans les lignes qui suivent. Chaque vidéo est découpée en séquences d'images avec un intervalle régulier de 10s, avec quelques images supplémentaires aux abords de la nucléation des microgouttelettes et de leur évaporation. ImageJ est ensuite capable de transformer la séquence d'images en images binaires où les microgouttelettes sont séparées de l'arrière-plan. Cette étape permet ensuite d'utiliser les outils d'ImageJ pour dénombrer ces microgouttelettes, analyser leur rayon moyen et la surface totale qu'elles recouvrent. Les données ainsi récoltées sont exploitées dans un deuxième temps pour étudier les différentes étapes d'évolution des gouttelettes, à savoir la nucléation, la croissance, éventuellement la coalescence et l'évaporation des gouttes.

L'analyse des vidéos à l'échelle macroscopique résulte également d'un découpage en séquences d'images, mais la quantification de la buée observée a nécessité une méthode spécifique, schématisée sur la **Figure V.7.b**. Grâce à ImageJ, il est possible de soustraire une image par rapport à une autre. Plus précisément, dans le cas d'images en noir et blanc, cette soustraction revient à calculer pour chaque pixel la variation de

niveau de blanc et de noir. Ainsi, en retirant à chaque image (prise à un temps t) l'image initiale (à t_0), il est possible d'obtenir un « négatif » qui est le résultat de cette soustraction. Comme ce négatif retranscrit l'opacification du damier entre t et t_0 , plus l'opacification sera importante au temps t , plus le négatif sera lumineux. En termes de pixel, cela revient à dire que l'intensité des niveaux de gris augmente pour tendre vers le blanc. Cette échelle de gris permet de ce fait de quantifier l'intensité de la buée en comparant les niveaux de gris tout au long du cycle d'humidité.

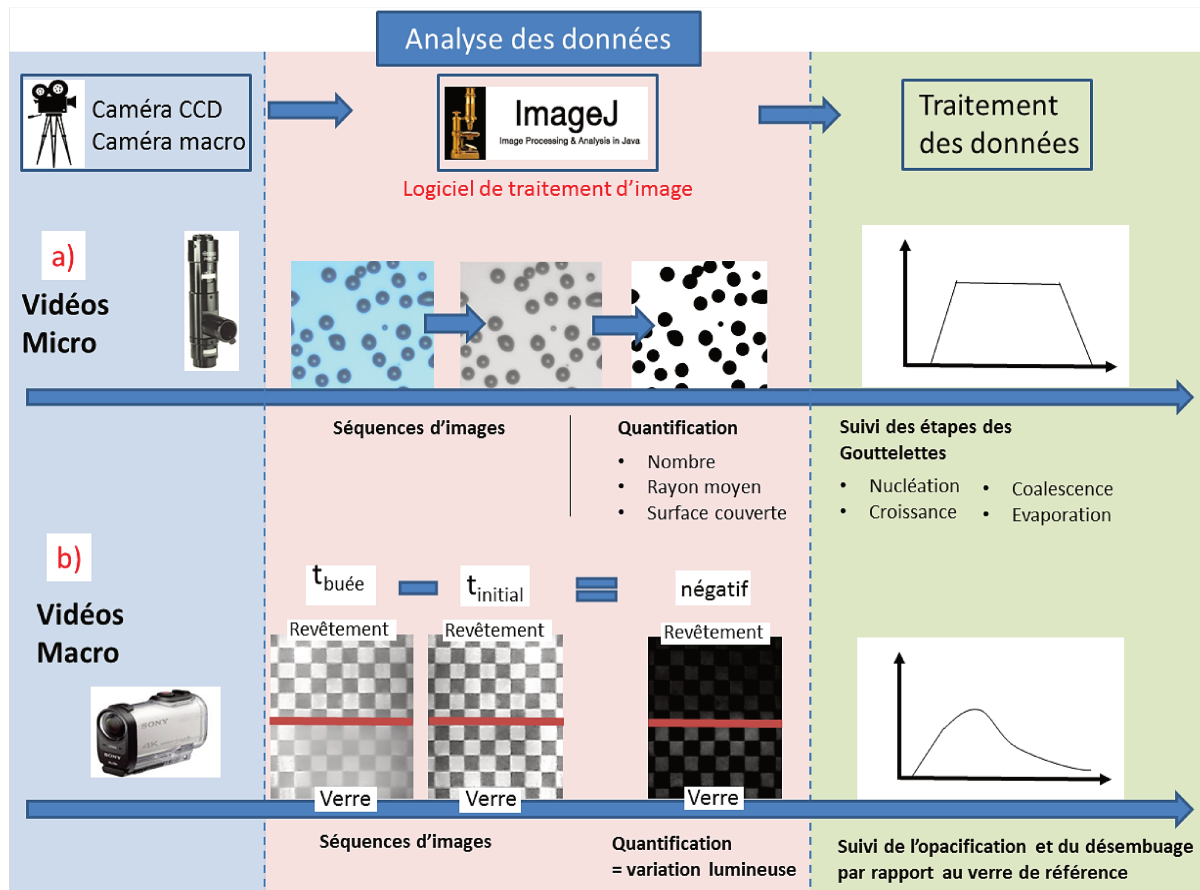


Figure V.7 : schématisation des méthodes d'analyse des vidéos (a) à l'échelle microscopique, (b) à l'échelle macroscopique.

Les résultats obtenus grâce au damier permettent d'établir une échelle relative d'opacification pour chaque expérience. Toutefois, l'objectif de ces expériences est également de pouvoir comparer la diminution de l'opacification grâce au revêtement à l'étude par rapport au verre seul. Après avoir mesuré les négatifs pour la zone avec revêtement, il faut donc faire le même travail avec la zone du verre de référence. Le maximum d'intensité d'opacification pour le verre est ensuite utilisé pour définir une échelle pour les résultats avec revêtement. Cette nouvelle échelle relative retranscrit la diminution de l'opacification par rapport au verre grâce au revêtement. Cette étape de

normalisation par rapport au verre permet également de comparer les valeurs obtenues pour les différents revêtements qui seront présentés dans la **Section V.3.c**.

Finalement, les données microscopiques sont comparées avec la quantification macroscopique de la diffusion. Plus précisément, des calculs par modélisation peuvent être réalisés pour déterminer l'intensité de la lumière diffusée grâce à la théorie de Mie pour chaque population de microgouttelettes. Ces valeurs calculées sont ensuite discutées par rapport aux courbes d'opacification macroscopiques, obtenues grâce aux damiers en noir et blanc. La modélisation mise en place dans ces calculs sera présentée dans la **Section V.4** après la fin de la description du fonctionnement de la chambre environnementale. En particulier, la section suivante s'attachera à décrire les échantillons utilisés dans cette étude.

V.3.c Revêtement multifonctionnel et choix des couches minces de références

L'étude sur les propriétés antireflets du revêtement multifonctionnel restreint les couches utilisables pour apporter des propriétés anti-buée supplémentaires. En particulier, deux architectures ont été définies comme les plus bénéfiques pour diminuer les reflets : une architecture en bicouche, avec une couche supérieure à bas indice de réfraction, ou un revêtement en tricouche avec une couche supérieure d'indice de réfraction plus élevé mais très fine (10 nm). La condensation d'eau sous forme de microgouttelettes sera gouvernée par la couche supérieure définie pour chacune des architectures, puisque les phénomènes physiques sous-jacents font uniquement intervenir l'énergie de surface et la topologie de la couche supérieure.

Cette affirmation nécessite une précision supplémentaire : dans le cas de la tricouche, la porosité de la couche bas indice étant protégée par des groupements hydrophobes, elle n'intervient pas dans la formation de microgouttelettes et seule la couche superhydrophile en surface doit être considérée. La **Figure V.8** rappelle les deux architectures antireflets déterminées précédemment ainsi que les stratégies anti-antibuée associées à chacune d'elles, pour finalement aboutir au choix des couches de références qui seront étudiées dans la partie anti-buée.

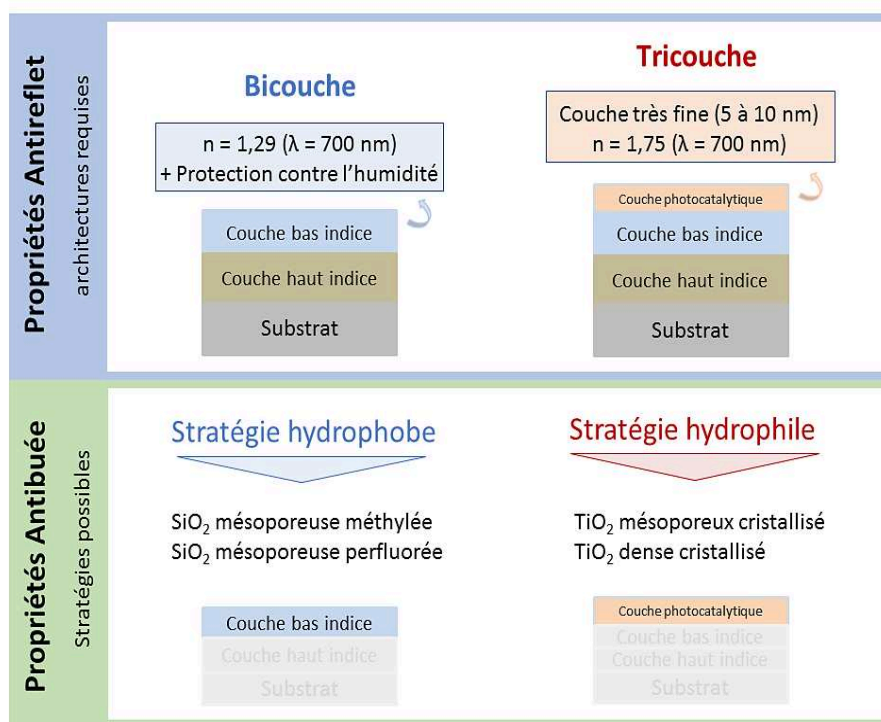


Figure V.8 : Rappel des architectures en bicouche ou en tricouche définies dans la partie antireflet (haut) et stratégies antibuée associées avec les couches de références à l'étude (bas).

Concernant la structure en bicouche, la couche supérieure doit posséder un indice de réfraction $n = 1,29$ (à 700 nm) et doit être hydrophobe de manière à éviter le remplissage de sa porosité en atmosphère humide. La stratégie anti-buée hydrophobe est de ce fait adaptée à cette architecture en bicouche puisque la couche supérieure doit être hydrophobisée. Ainsi, à partir d'une couche initiale de silice mésoporeuse, il est intéressant d'étudier le ratio hydrophile/hydrophobe qui peut être apporté à cette couche grâce à l'ajout de différents groupements hydrophobes. Dans le cadre de notre travail, nous nous sommes concentrés sur deux couches utilisées comme références : une couche mésoporeuse méthylée et une couche mésoporeuse perfluorée.

L'architecture en tricouche est caractérisée par une couche supérieure superhydrophile devant être très fine, c'est-à-dire 10 nm. La modélisation des propriétés optiques de cette architecture a également montré que l'effet antireflet était amélioré si cette troisième couche avait un indice de réfraction $n = 1,75$ (à 700 nm). Ainsi une couche de dioxyde de titane mésoporeuse (pour abaisser son indice de réfraction) et cristallisée (pour avoir une couche photocatalytique) est appropriée à la fois pour obtenir un effet antireflet optimisé et pour étudier ses propriétés anti-buée. Nous avons également décidé d'ajouter à l'étude antibuée une couche de référence en dioxyde de titane cristallisé et dense cette fois-ci, afin de pouvoir récolter des informations sur l'impact de la porosité sur l'efficacité antibuée.

Il est important de garder à l'esprit que dans le cadre d'un revêtement multifonctionnel, il s'agit toujours d'équilibrer les exigences d'une propriété par rapport à une autre, la solution idéale n'étant généralement pas accessible pour l'ensemble des propriétés. Dans le cas précis d'une couche de dioxyde de titane, une couche poreuse aura de meilleurs résultats antireflets, mais sera bien plus fragile mécaniquement qu'une couche dense. Il est généralement admis que l'ajout de mésopores favorise le caractère superhydrophile de couches minces^{176,181-183}. Cependant l'effet de la pollution en conditions réelles n'a jamais été étudié et cette hypothèse a été mise à l'épreuve durant ce travail.

Le choix des couches de références, la modulation de l'hydrophobicité des couches et l'étude de différents traitements ou environnements pollués, tous ces facteurs ont conduit à l'adoption du plan d'expérience qui est présenté sur la **Figure V.9**. Après une première étape de dépôt des couches de références, l'angle de contact statique de chacune des couches est mesuré, puis l'échantillon est placé dans la chambre environnementale pour effectuer les prises de vidéos macroscopiques et microscopiques dans les conditions spécifiées dans la **Section V.3.ab**. Différents traitements sont alors appliqués (exposition aux UV ou à des polluants) pour relancer d'autres séries d'expérience pour mesurer l'impact de ces différents facteurs. Les variations d'angles de contact ainsi que les modifications dans le comportement des microgouttelettes sont ensuite étudiées pour expliquer l'effet macroscopique de la buée observée dans ces nouvelles conditions.

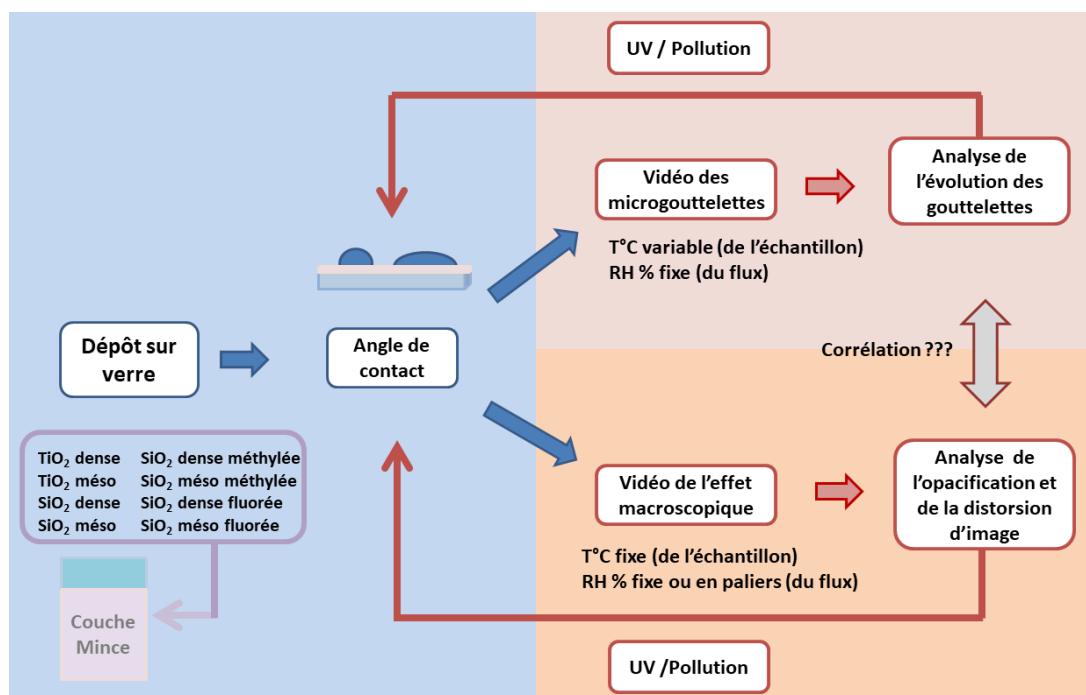


Figure V.9 : Plan d'expérience du dépôt des couches minces à l'enregistrement des vidéos dans la chambre environnementale, ainsi que la réitération des mesures en fonction des conditions additionnelles appliquées.

V.3.d Choix des conditions expérimentales et verre de référence

La méthodologie présentée dans les sections précédentes doit être complétée par le choix des conditions expérimentales qui seront appliquées à chacun des échantillons de référence. Comme évoqué dans la **Section V.1**, la formation de la buée est directement liée à l'humidité ambiante, la température du substrat et le flux d'air. Pour pouvoir observer à la fois l'opacification macroscopique et la formation des microgouttelettes, ces paramètres doivent être choisis avec attention. Ces contraintes ont été étudiées sur une plaque de verre sans revêtement pour définir le type de rampe d'humidité (HR% et flux d'air) utilisée pour l'ensemble des couches de référence.

Les **Figures V.10** et **V.11** retranscrivent les tests préliminaires qui ont été réalisés en faisant varier le flux d'air de 1L/min à 5L/min à température et humidité constante (HR = 60% et T=9°C), respectivement pour la phase de nucléation et pour la phase de croissance. Grâce aux images de la **Figure V.10**, on peut voir que les populations de gouttelettes sont assez similaires pour les flux d'air de 1L/min et 2,5L/min, aussi bien en termes de nombre par mm² que par rapport au rayon moyen des gouttes. En revanche, à 5L/min deux populations de gouttes sont visibles avec des rayons moyens de 6 µm et 1,2 µm.

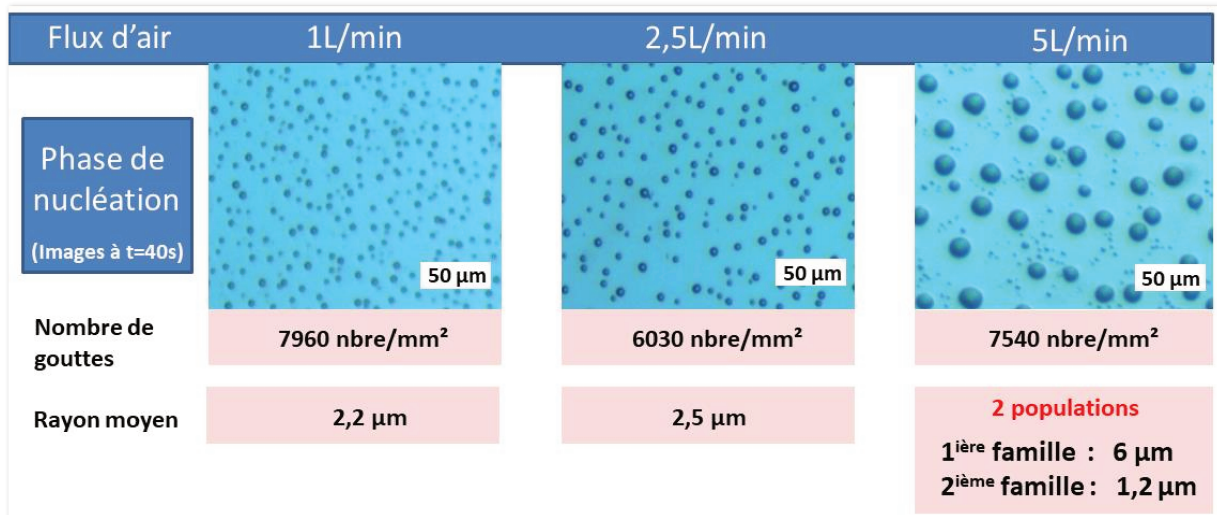


Figure V.10 : Influence du flux d'air (L/min) sur la phase de nucléation à température constante (9°C) et un taux d'humidité à HR=60%.

De manière similaire, si on observe les gouttelettes durant leur phase de croissance (**Figure V.11**), on constate encore une différence significative entre les flux d'air à 1L/min et 2,5L/min d'une part, et 5L/min d'autre part. La diminution du nombre de gouttes (-58,5%) est fortement marquée dans ce dernier cas par la coalescence entre gouttes qui entraîne une couverture élevée de la surface à 78%. Pour des flux plus faibles, cette coalescence est limitée avec une diminution du nombre de gouttes moins importante (-23% et -32,5%), conduisant à un recouvrement de la surface lui aussi plus faible (61% et 66%).

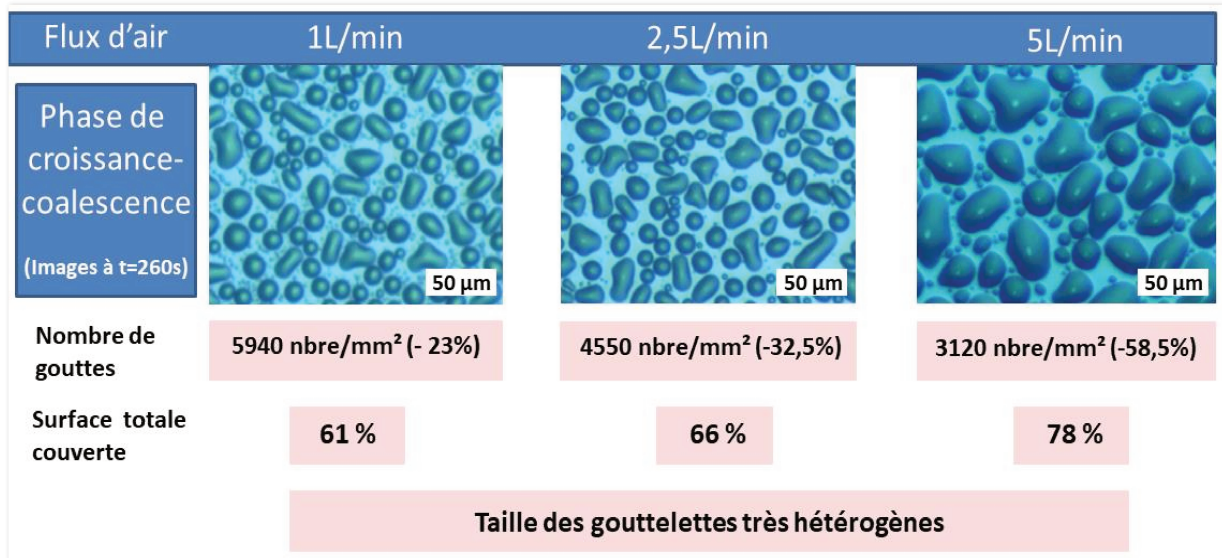


Figure V.11 : Influence du flux d'air (L/min) sur la phase de croissance à température constante (9°C) et un taux d'humidité à HR=60%.

Ces observations préliminaires ont été complétées par une étude plus complète sur l'ensemble des paramètres (T°C, Flux et HR%). Les données collectées ont permis de définir les meilleures conditions au sein de la chambre pour être en mesure d'observer chacune des étapes de nucléation-croissance-coalescence des microgouttelettes. En définitive, la rampe d'humidité de la **Figure V.12** a été utilisée de manière identique pour toutes les couches de références à tester.

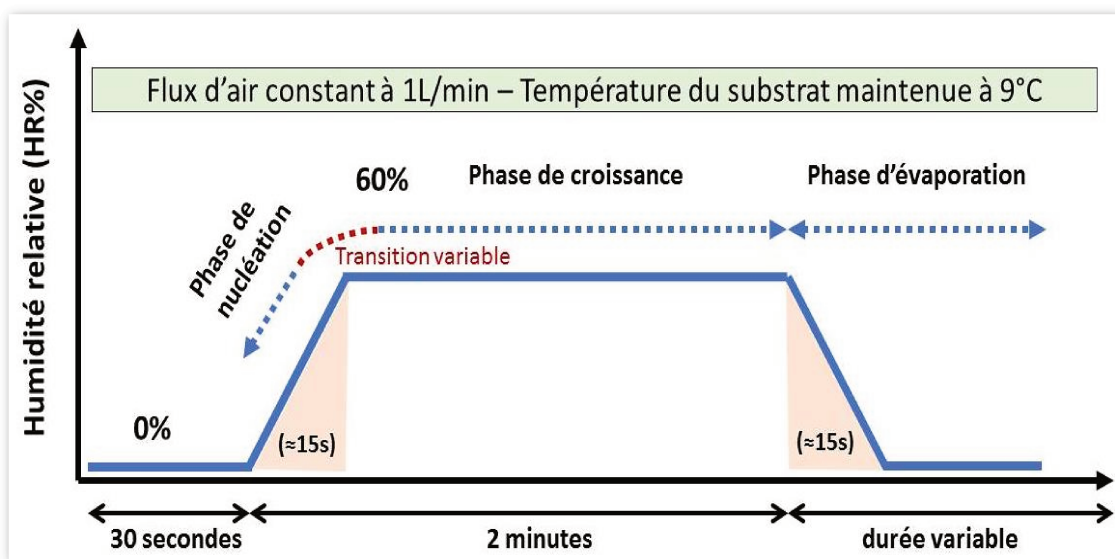


Figure V.12 : Représentation schématique de la rampe d'humidité de référence pour la chambre environnementale.

Le flux d'air à 1L/min est suffisamment faible pour observer à 9°C, dans la plupart des cas, une séparation bien nette entre la phase de nucléation et la phase de croissance (sans nouvelles familles de gouttelettes). En revanche, la frontière exacte entre ces deux phases dépend de l'hydrophilicité des échantillons à l'étude. Pour les couches de TiO₂, la nucléation est généralement très rapide et intervient lors de la montée en humidité dans la chambre environnementale. A l'inverse, la nucléation est plus lente pour les couches hydrophobes et apparaît plutôt après la montée en humidité. La durée totale de la phase à HR = 60% a été limitée à 2 minutes, car ce temps est suffisant pour observer la croissance voire la coalescence des gouttes, sans une condensation trop importante de l'eau gazeuse qui, à cette température, rendrait l'évaporation trop longue.

Ces tests préliminaires ont permis de fixer les conditions expérimentales pour pouvoir observer les populations de microgouttelettes. Toutefois, le **Chapitre 4** a clairement montré l'importance de la pollution pour les couches minces de silice et de dioxyde de titane. Ainsi il ne suffit de réaliser une seule série de tests pour chaque type d'échantillon. Il faut également être capable d'évaluer la variation d'hydrophilicité/hydrophobicité de ces couches minces sur une échelle de temps plus longue. Cette étude sera présentée à la section suivante à travers la mesure de la variation des angles de contact statiques des différentes couches de référence.

V.3.e Angles de contact statique et pollution

La contamination des différents revêtements résulte de l'accumulation de polluants organiques et inorganiques, aussi bien en surface du revêtement qu'à l'intérieur de la porosité des couches minces. Le type de polluants et les conditions atmosphériques varient fortement en fonction de l'environnement d'étude et de la saison à laquelle les mesures sont réalisées. En première approximation, nous avons souhaité étudier la variation de l'angle statique de gouttes d'eau sur la surface des différentes couches de références dans une atmosphère non contrôlée. Les résultats de ces mesures sont présentés sur la **Figure V.13**.

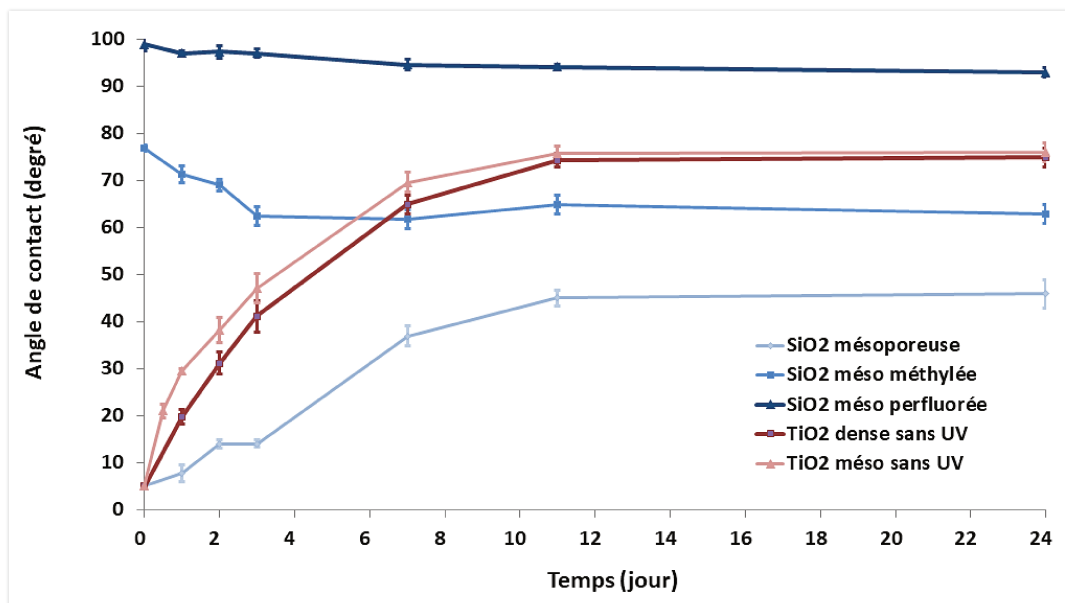


Figure V.13 : Evolution des angles de contact statique des couches minces anti-buée sélectionnées en atmosphère non contrôlée.

Concernant les couches de dioxyde de titane, l'évolution des angles de contact statiques a été dans un premier temps étudiée directement après leur dépôt et sans illumination UV pour suivre la pollution qui s'accumule naturellement sur ces couches minces. La surface de dioxyde de titane dense suit une augmentation rapide de l'angle de contact ¹⁷² pour atteindre en deux semaines une valeur moyenne de $\theta = 75^\circ$. Cette valeur s'équilibre ensuite sur ce palier avec un angle à 8 semaines de $\theta = 74^\circ$ (non représentée sur la **Figure V.14**).

De manière très similaire, on observe la même tendance pour la couche de dioxyde de titane mésoporeuse, avec une pollution initiale plus importante, puisque même quelques heures après le dépôt, on observe déjà un angle de contact de 15° - 20° . A l'inverse, la couche dense conserve pendant quelques heures un angle de contact inférieur à 5° propre aux surfaces superhydrophiles. Cette différence peut être expliquée en raison de l'importance de la surface spécifique de la couche mésoporeuse,

ce qui conduit à une adsorption plus importante de polluants et qui conduit à l'augmentation très rapide de l'angle de contact de cette couche.

Les valeurs obtenues pour les couches de dioxyde de titane reflètent le caractère hydrophile initial de ces couches sans illumination UV, puis la pollution naturelle de ces couches dans une atmosphère non contrôlée. Il faut donc comparer ces résultats avec des échantillons similaires soumis quant à eux à une illumination UV qui conduit à un caractère superhydrophile photo-induit (cf. **Section V.2.b**) des couches de dioxyde de titane. Ces observations seront présentées à la **Section V.5** pour expliquer les différences observées entre les couches de TiO₂ dense et les couches de TiO₂ mésoporeuses après illumination UV.

Concernant les couches de référence de silice mésoporeuse méthylée et perfluorée, différents comportements sont observés. La couche méthylée voit son angle de contact statique baisser progressivement de $\theta = 80^\circ$ à 62° en l'espace de 3 jours, avant de remonter à 68° après 11 jours et 67° après 8 semaines. Cette diminution résulte de l'écrantage des groupements méthylés en surface par le dépôt de polluants qui présentent un caractère hydrophobe moindre que les méthyls. La suite du vieillissement conduit à un équilibre proche des valeurs des couches de dioxyde de titane après quelques semaines en raison de l'accumulation de couches de polluants dans des conditions analogues. En revanche, cet effet d'écrantage n'est pas véritablement visible pour la couche perfluorée car l'angle de contact statique ne varie que de $\theta = 99^\circ$ initialement à $\theta = 94^\circ$ au bout de 2 semaines et $\theta = 93^\circ$ au bout de 8 semaines de vieillissement.

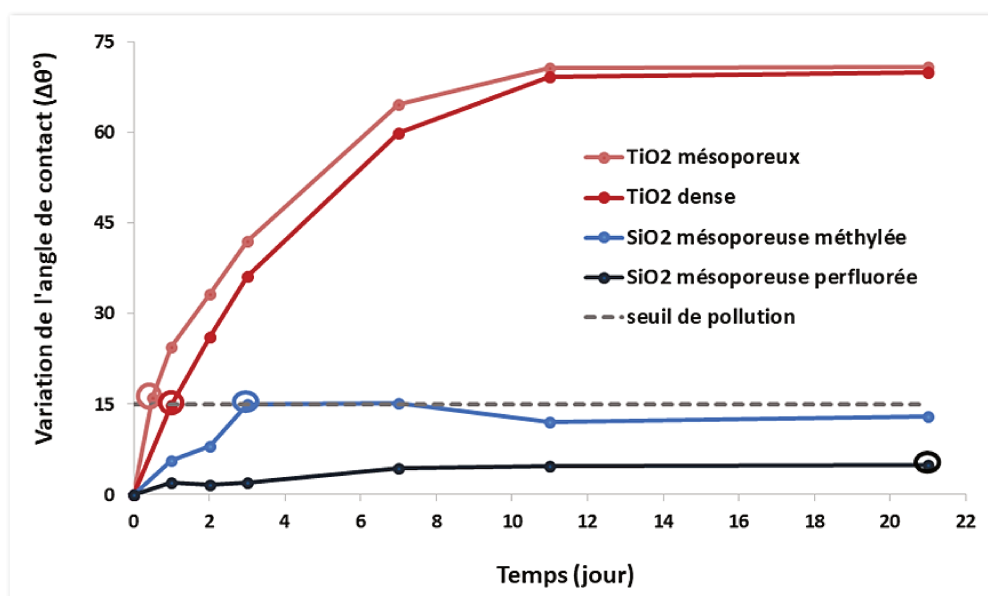


Figure V.14 : Calcul des variations d'angle de contact pour les couches minces étudiées dans la chambre environnementale et seuil de pollution à partir duquel de nouvelles mesures ont été réalisées. Les cercles indiquent les durées correspondantes pour chaque type d'échantillon.

Cette première approche est intéressante pour définir une échelle de temps à partir de laquelle chacune des couches voit son énergie de surface suffisamment changer pour réaliser de nouvelles vidéos au sein de la chambre environnementale. Plus précisément, un seuil de $\Delta\theta \approx 15^\circ$ a été fixé, à partir duquel les échantillons ont de nouveau été testés. La **Figure V.14** permet de constater que ce seuil est dépassé après des durées de pollution différentes : une demi-journée pour le dioxyde de titane mésoporeux, un jour pour le dioxyde de titane dense, trois jours pour la silice mésoporeuse méthylée. En revanche, ce seuil n'est jamais dépassé pour la silice mésoporeuse perfluorée. Pour ce type d'échantillons, une nouvelle série de tests a été effectuée trois semaines après le dépôt.

Avant la présentation des tests au sein de la chambre environnementale, la section suivante sera consacrée au modèle de diffusion de Mie qui sera utilisé pour comparer les données macroscopiques et les données microscopiques.

V.4 Théorie de Mie et modélisation de la diffusion des microgouttelettes

V.4.a Analyse des microgouttelettes et calculs de diffusion

La buée est un phénomène complexe à modéliser, car à cette échelle les microgouttelettes diffusent la lumière de manière anisotrope. Même en faisant l'approximation de particules sphériques, les calculs nécessitent des méthodes computationnelles complexes. En ce sens, les progrès en climatologie des dernières années ont permis d'améliorer les modèles existants pour calculer la diffusion dans les nuages ¹⁸⁴ ou à partir d'aérosols ¹⁸⁵. Ces résultats constituent un paramètre important des modèles de circulation générale du climat.

En revanche, il n'existe pas de méthode permettant le calcul de diffusion lors de la formation de la buée. En effet, plusieurs conditions complexifient les calculs :

- Les microgouttelettes responsables de la buée sont généralement des demi-sphères imparfaites.
- La densité des gouttes sur la surface peut engendrer des phénomènes de diffusion multiple.
- La buée est un système dynamique qui évolue selon les conditions atmosphériques.

Dans ce travail, nous voulions pouvoir évaluer l'efficacité des revêtements anti-buée à partir de l'observation des populations de microgouttelettes, en corrélant cette observation à la quantification de l'opacification macroscopique pour l'utilisateur. Cette approche expérimentale a tout de même fait l'objet d'une comparaison avec un modèle largement simplifié de la diffusion de Mie. Plus précisément, nous avons utilisé le logiciel MiePlot V4.6 (freeware) développé par Philippe Laven notamment à partir des algorithmes issus du livre *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* de Craig Bohren et Donald R. Huffman ¹⁸⁶. Ce logiciel nous a permis de calculer la diffusion de la lumière visible par une goutte d'eau sphérique et isolée, en faisant varier sa taille comme on peut l'observer en présence de buée, tout en intégrant la dispersion angulaire. La **Figure V.15** montre les valeurs obtenues pour ces deux paramètres (taille et dispersion angulaire).

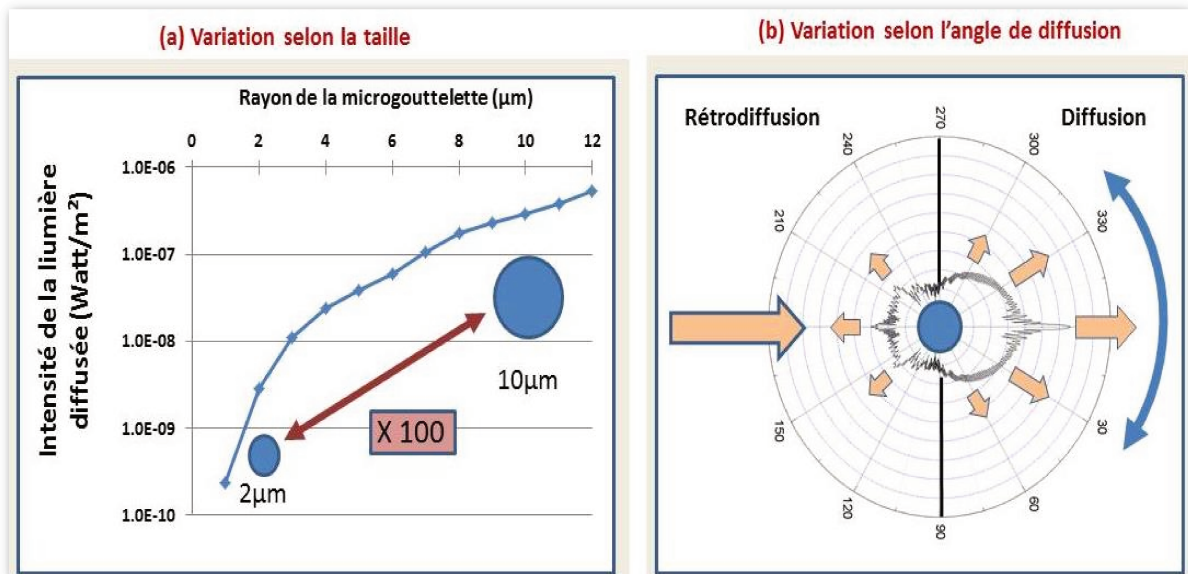


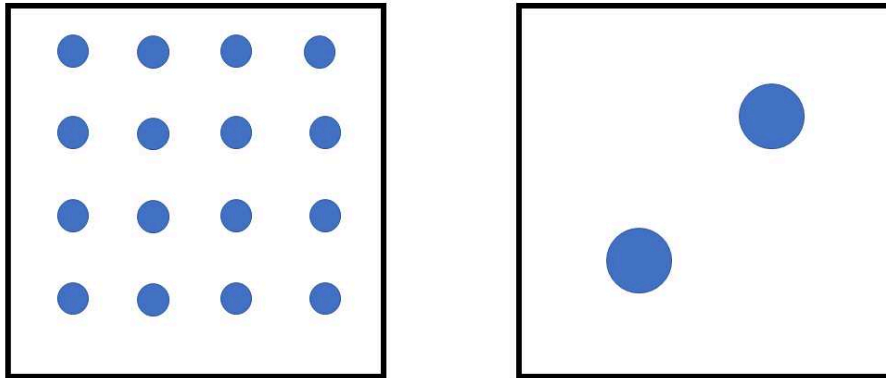
Figure V.15 : calculs de l'intensité de la lumière diffusée dans le visible par une microgouttelette en fonction (a) de la taille d'une goutte (valeurs intégrées sur 360°) et (b) de l'angle de diffusion (échelle logarithmique circulaire, pour une goutte de $1 \mu\text{m}$ de rayon). Ces graphiques ont été obtenus grâce au logiciel MiePlot V4.6 avec comme source un faisceau de lumière visible à $1 \text{ Watt}/\text{m}^2$ situé à 1m .

De manière intéressante, on peut noter le caractère exponentiel de l'intensité diffusée en fonction de la taille des microgouttelettes. Cette intensité varie également avec l'angle, mais la contribution de la diffusion sur la rétrodiffusion est plus importante de 3 à 4 ordres de grandeur, en particulier à angle nul par rapport au faisceau incident.

Toutefois, à volume d'eau équivalent, le nombre de gouttelettes de $5 \mu\text{m}$ de rayons est nettement supérieur au nombre de gouttes à $10 \mu\text{m}$ (**Figure V.16.a**). On peut donc se demander si les populations de « petites » microgouttelettes ne diffusent pas plus que les populations de « grosses » microgouttelettes, en considérant que la quantité d'eau condensée sur la surface est équivalente. Les calculs reportés sur les **Figures V.16.b** et **V.16.c** montrent que cette hypothèse est vérifiée dans le cas de demi-sphères parfaites. En fixant arbitrairement le volume d'eau à 10^6 microgouttelettes de $10 \mu\text{m}$ (population A), il faut 10^9 microgouttelettes de $1 \mu\text{m}$ (population B) pour obtenir le même volume d'eau. Dans cette configuration, la population B est environ 9 fois plus diffusante que la population A. Cet écart est au final assez faible en comparaison de la tendance logarithmique de l'intensité diffusée par rapport au rayon (cf. **Figure V.15**).

A

Volume d'eau équivalent



16 demi-sphères de 5 μm de rayon = 2 demi-sphères de 10 μm

B

Pour une goutte			A volume d'eau équivalent		
Rayon (μm)	Volume (L)	Diffusion d'une goutte (Watt/m ²)	Nombre de gouttes	Surface totale (m ²)	Diffusion totale (Watt)
10	2.1E-12	2.9E-07	1.0E+06	6.3E-04	1.8E-04
9	1.5E-12	2.3E-07	1.4E+06	7.0E-04	2.2E-04
8	1.1E-12	1.7E-07	2.0E+06	7.9E-04	2.7E-04
7	7.2E-13	1.1E-07	2.9E+06	9.0E-04	2.8E-04
6	4.5E-13	6.1E-08	4.6E+06	1.0E-03	2.9E-04
5	2.6E-13	3.9E-08	8.0E+06	1.3E-03	3.9E-04
4	1.3E-13	2.4E-08	1.6E+07	1.6E-03	6.0E-04
3	5.7E-14	1.1E-08	3.7E+07	2.1E-03	8.6E-04
2	1.7E-14	2.9E-09	1.3E+08	3.1E-03	1.1E-03
1	2.1E-15	2.5E-10	1.0E+09	6.3E-03	1.6E-03

C

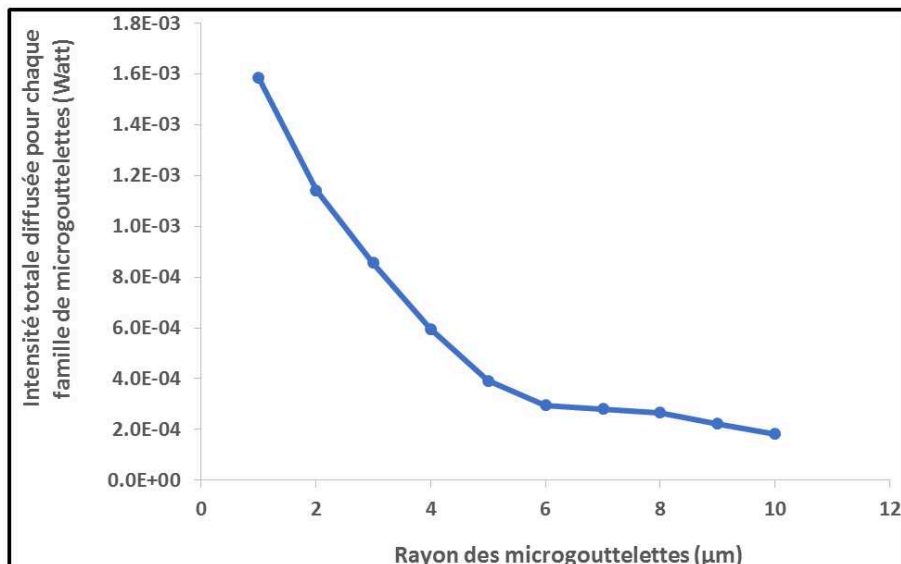


Figure V.16: étude de la diffusion de populations de microgouttelettes de différentes tailles à volume d'eau équivalent avec (a) exemple pour des microgouttelettes de 5 μm et 10 μm, (b) calculs de la diffusion totale pour chaque population et (c) courbe de diffusion totale correspondante.

En réalité, l'hypothèse d'une nucléation-croissance homogène d'eau, quelle que soit la surface, n'est pas vérifiée en conditions réelles. De ce fait, la situation idéale de la **Figure V.16.a** n'est pas représentative, car la formation de la buée est très dépendante de l'énergie de surface, en raison notamment de l'hydrophilicité/hydrophobicité et de la présence de défauts sur les surfaces. Ce sont ces deux paramètres qui conduisent à des populations de microgouttelettes hétérogènes, avec la présence de gouttes de différentes tailles, selon les conditions environnementales. L'analyse des populations de microgouttelettes doit donc pouvoir intégrer la contribution de chaque catégorie de gouttes à la diffusion totale par unité de surface.

La **Figure V.17** présente les différentes étapes de la méthode qui a été employée pour comparer le caractère diffusant de chacune des populations de microgouttelettes. Ces calculs de modélisation ont ensuite été utilisés pour comparer l'opacification observée macroscopiquement avec les populations de microgouttelettes.

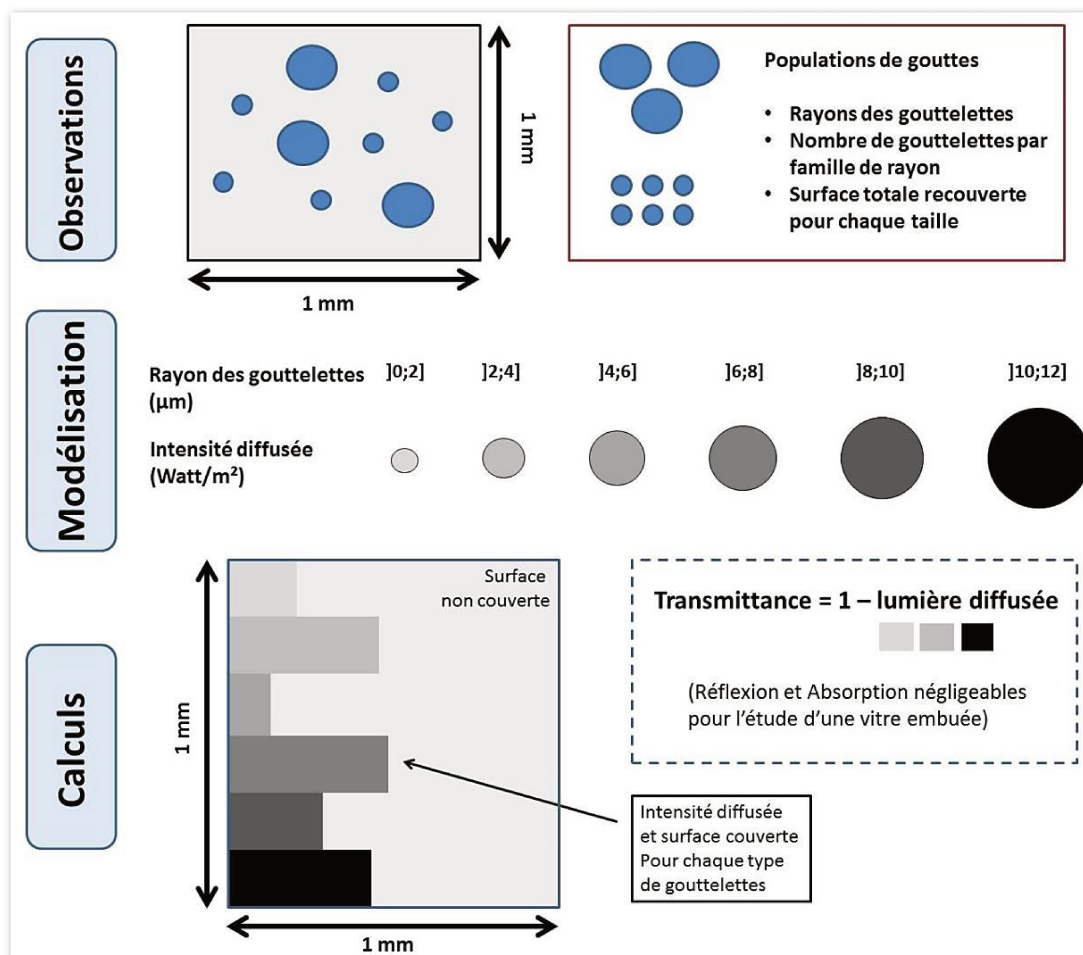


Figure V.17: Analyse des populations de microgouttelettes en trois étapes : (1) histogrammes de tailles à partir des images réalisées, (2) Modélisation de la diffusion attendue pour chaque type de gouttelettes grâce au logiciel MiePlot et (3) calculs de la perte en transmission en raison de la lumière diffusée par les microgouttelettes.

La première phase consiste à analyser les observations pour regrouper les gouttelettes en fonction de leurs rayons respectifs. Ces catégories permettent de chiffrer à la fois le nombre de gouttes par taille, mais aussi la surface recouverte par chaque type de gouttes. En parallèle, le logiciel MiePlot a été utilisé pour modéliser l'intensité diffusée en fonction du rayon de goutte et par unité de surface (Watt/m^2). Comme évoqué sur la **Figure V.15.a**, la diffusion de la lumière visible varie fortement pour des tailles comprises entre $1 \mu\text{m}$ et $10 \mu\text{m}$.

Afin d'identifier rapidement les différentes catégories de gouttes, nous les avons regroupées avec une échelle de gris associée à la perte de transmission. Ainsi les petites gouttes sont en gris clair, car elles diffusent peu, alors que les grosses gouttes sont en noir. Les valeurs obtenues à travers les observations et la modélisation sont ensuite utilisées pour calculer la perte de transmittance en considérant l'intensité diffusée par la surface recouverte par chaque type de gouttes. Le code couleur permet d'identifier rapidement, pour chaque échantillon, le type de gouttes et leur importance respective pour la perte lumineuse par diffusion.

Malgré les limitations évoquées ci-dessus pour un système complexe comme la buée, les valeurs chiffrées obtenues par cette méthode constituent un élément de discussion des résultats obtenus expérimentalement. Afin de montrer la pertinence de cette approche, un exemple d'analyse de formation de buée sera présenté à la section suivante.

V.4.b Exemple d'analyse de population de microgouttelettes

Cette méthode a pour objectif de conduire à une meilleure compréhension de la buée en associant les observations réalisées grâce à la chambre environnementale à une analyse approfondie à travers le modèle de diffusion décrit ci-dessus. En particulier, l'étude des populations de microgouttelettes révèle des comportements très différents selon le caractère hydrophile ou hydrophobe des couches minces de références présentées dans la **Section V.3.c**. Ainsi, en quantifiant le nombre de gouttelettes par mm^2 , on distingue très nettement des régimes de nucléation-croissance-coalescence différents pour une couche dense de TiO_2 superhydrophile (juste après traitement thermique et illumination UV), une couche mésoporeuse de silice méthylée et une couche de silice perfluorée. Ces résultats sont présentés sur la **Figure V.18**.

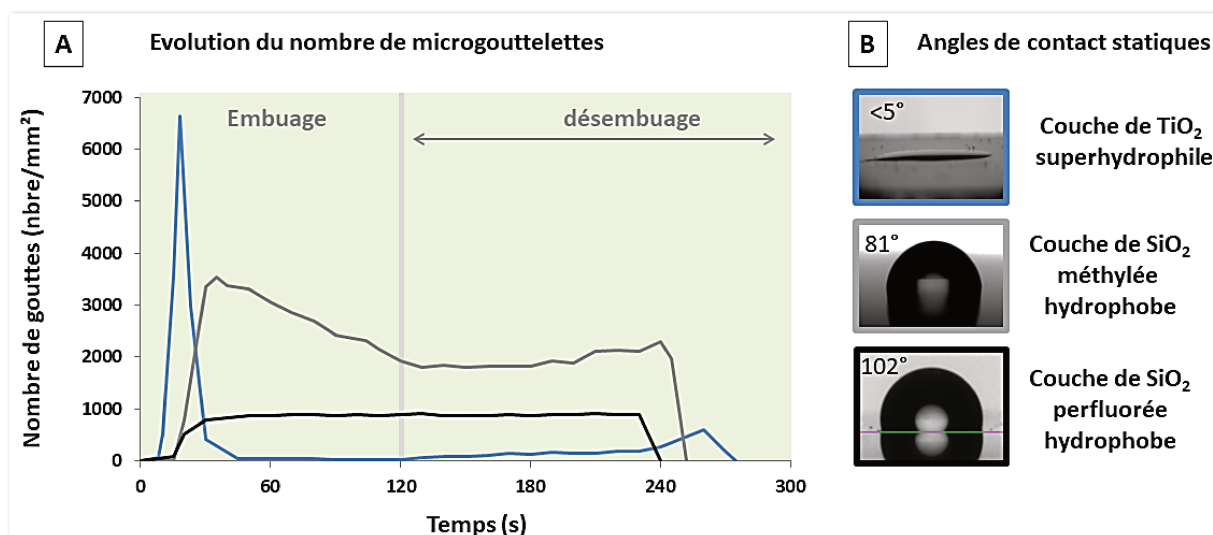


Figure V.18 : Suivi de l'évolution du nombre de microgouttelettes en fonction du temps (A) pour une couche dense de TiO₂ superhydrophile (en bleu), une couche mésoporeuse de silice méthylée (en gris) et une couche mésoporeuse de silice perfluorée (en noir) ; angles de contact statiques correspondants à chacune des couches (B).

La phase de nucléation de la couche de TiO₂ est caractérisée par une augmentation très rapide (à $t = 15$ s) du nombre de microgouttelettes (6650 nbre/mm²). Sur les surfaces hydrophobes, la nucléation est retardée à $t = 30$ s et avec des valeurs nettement inférieures, respectivement 3550 nbre/mm² (surface méthylée) et 820 nbre/mm² (surface perfluorée).

La phase de croissance-coalescence permet elle-aussi de distinguer ces trois types d'échantillon. La couche de TiO₂ entraîne une coalescence très rapide des microgouttelettes jusqu'à la formation d'un film homogène d'eau sur toute la surface. Cette coalescence est facilement observable à travers la chute du nombre de microgouttelettes. La surface méthylée présente à la fois une coalescence des gouttes et une croissance par adsorption d'eau. En revanche, aucune coalescence n'est observée pour la couche perfluorée avec une quantité stable de microgouttelettes. Dans ce dernier cas, les gouttes sont suffisamment isolées les unes des autres pour que la croissance de ces gouttes soit régulière avec une adsorption progressive des molécules d'eau.

La phase d'évaporation conduit à une disparition des microgouttelettes, de manière plus rapide pour les échantillons hydrophobes, conformément à la stratégie 2 de désembuage rapide.

Un second niveau d'analyse est ensuite nécessaire pour appliquer le modèle de diffusion de Mie. La **Figure V.19** montre un exemple d'analyse réalisé avec la couche mésoporeuse méthylée. A l'échelle macroscopique, la quantification du nombre de gouttelettes permet de distinguer des familles de gouttes en fonction de leurs rayons respectifs. Dans un deuxième temps, la surface couverte par chacune de ces familles donne accès au calcul de diffusion selon la méthode présentée dans la section précédente.

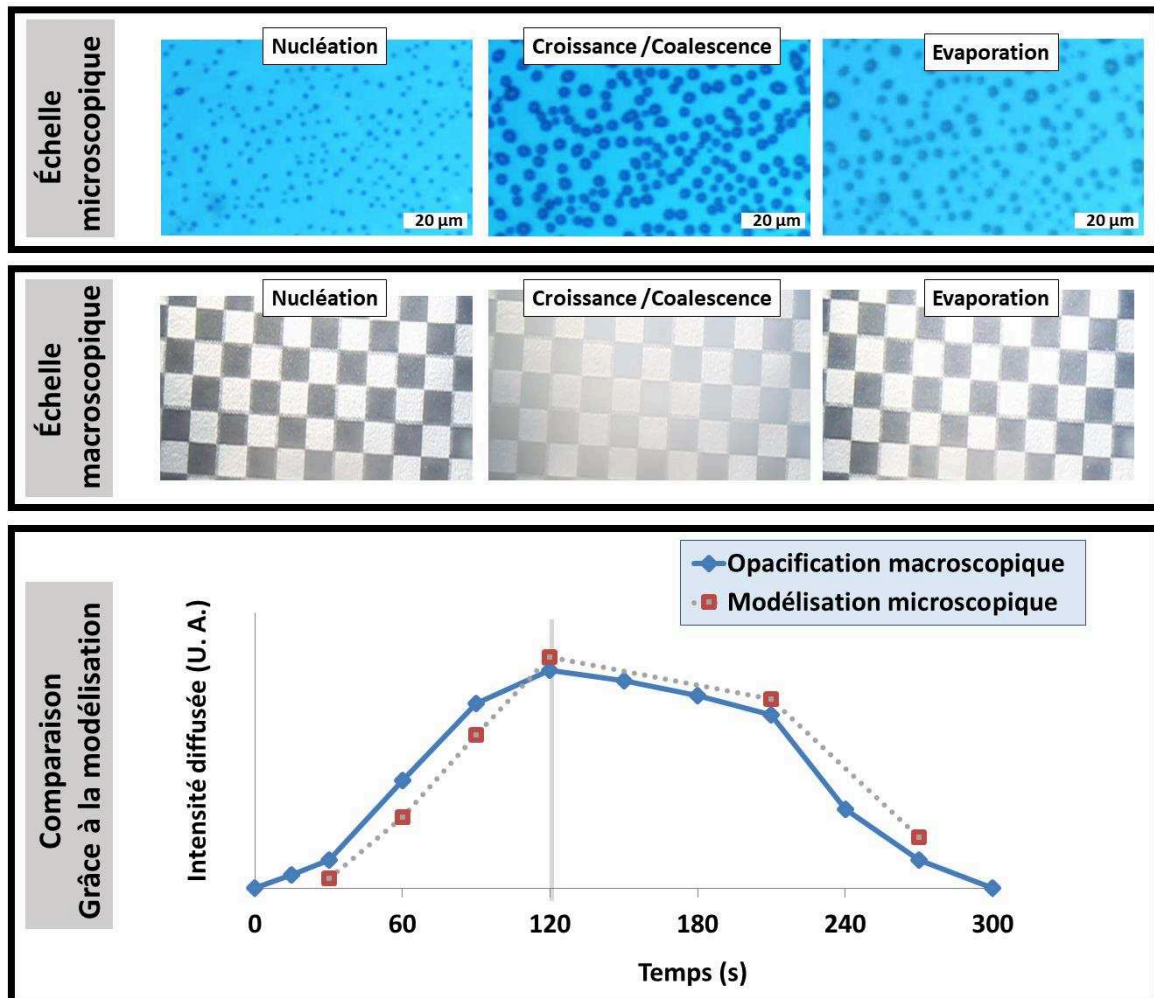


Figure V.19 : Etude de la formation de buée sur une surface de silice méthylée à l'échelle microscopique (en haut), à l'échelle macroscopique (au milieu) et comparaison des intensités diffusées grâce à la modélisation de la diffusion attendue pour les microgouttelettes observées (en bas). L'échelle d'intensité présente sur le graphe de diffusion est arbitrairement choisie.

Parallèlement, l'opacification macroscopique est quantifiée grâce au damier. L'intensité diffusée est dans ce cas calculée sur une échelle de gris qui n'est pas directement comparable aux calculs issus de l'échelle microscopique. Malgré cette différence d'échelle, les variations d'intensité suivent les mêmes tendances pour ces deux méthodes de calcul de diffusion, aussi bien pendant la formation de la buée que pendant son évaporation. En ce sens, le graphe présenté sur la **Figure V.19** montre une bonne adéquation entre la courbe d'opacification macroscopique et la modélisation des données microscopiques.

Cette adéquation permet de valider qualitativement le modèle de diffusion de Mie élaboré dans ce travail. Il est important de noter que ce modèle n'est utilisable que pour les surfaces hydrophobes où les microgouttelettes sont bien des demi-sphères. En revanche, il ne tient pas compte de l'angle de contact réel des gouttelettes à cette échelle microscopique. Malgré cette limitation, nous verrons que ce modèle permet de comparer l'effet de différentes populations de microgouttelettes par rapport aux données macroscopiques. La **Section V.5** sera consacrée à la stratégie 1 d'étalement des gouttelettes, tandis que la **Section V.6** portera sur les surfaces hydrophobes utilisées pour la stratégie 2 de désembuage rapide.

V.5. Stratégie 1 : couches anti-buée par étalement des gouttelettes

V.5.a Couche mince de dioxyde de titane dense

La méthode présentée dans les **Sections V.3** et **V.4** a été mise en œuvre pour étudier la formation de buée sur une couche mince de dioxyde de titane dense et cristallisée, à la fois à l'échelle microscopique et à l'échelle macroscopique. Une première série de vidéos a été enregistrée en plaçant l'échantillon dans la chambre environnementale, juste après le dépôt du revêtement et traitement thermique à 450°C pendant 10 min. Une seconde série de tests a ensuite été réalisée après illumination UV (conditions précisées ci-dessous). Les résultats suivants ont été obtenus à l'échelle microscopique avant et après illumination en formant la buée grâce à une rampe d'humidité relative jusqu'à $RH = 60\%$ pendant 120s puis en diminuant l'humidité relative de manière à observer. La première information qui peut être exploitée concerne le nombre de gouttelettes observées en fonction du temps (**Figure V.20**).

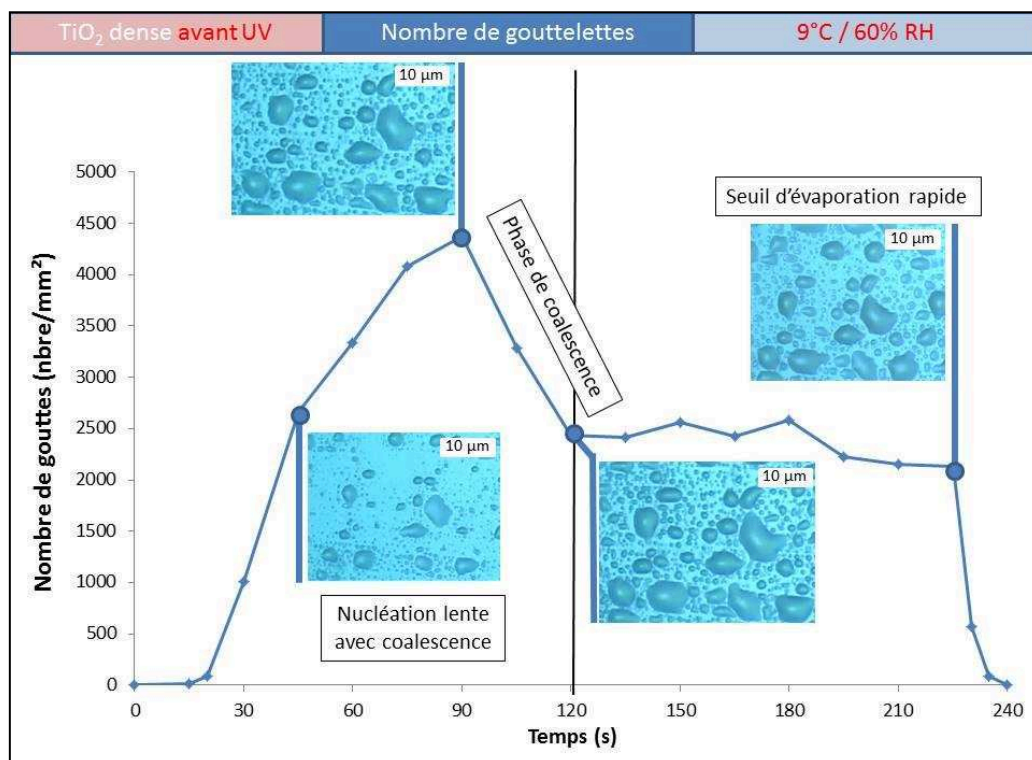


Figure V.20 : Evolution du nombre de microgouttelettes sur une surface de TiO_2 dense sans illumination.

Sur cette figure, on peut distinguer plusieurs étapes : une phase d'augmentation du nombre de gouttes comprise entre $20s \leq t \leq 90s$; une phase de diminution du nombre de gouttes entre $90s \leq t \leq 120s$; une troisième phase où le nombre de gouttes reste constant $120s \leq t \leq 230s$; une dernière phase de diminution rapide.

La première phase correspond à une phase de nucléation, mais il est important de remarquer que la population de gouttes est très hétérogène, si bien qu'il est déjà possible d'observer des gouttes qui croissent et qui coalescent.

Cette hétérogénéité de gouttes se retrouve également dans la forme des gouttes qui s'éloigne de la demi-sphère pour les plus grosses gouttes qui ont commencé à coalescer avec des gouttes adjacentes. Cette observation renforce l'idée que la surface de TiO₂ dense est suffisamment hydrophile même sans illumination pour que son énergie de surface n'impose pas de forme sphérique aux microgouttelettes présentes à sa surface. Cette hydrophilie importante explique également pourquoi un grand nombre de sites de nucléation continuent d'apparaître malgré la présence de gouttes qui recouvrent la surface.

La deuxième phase est atteinte lorsque le nombre de sites de nucléation de gouttes devient moins important que la coalescence des gouttes déjà présentes, si bien que le nombre total de gouttes diminue. Avec un taux de recouvrement élevé, les microgouttelettes vont rapidement se rencontrer pour coalescer ce qui explique la diminution du nombre de gouttes par millimètre carré de 4400 à 2500.

A $t=120s$, la rampe d'humidité relative de la chambre est progressivement descendue jusqu'à RH=0%. Le nombre de gouttes ne varie pas significativement, jusqu'au seuil d'évaporation finale qui s'effectue avec un nombre encore élevé de microgouttelettes, la plupart ont diminué de taille sans disparaître.

Ces résultats ont été obtenus après traitement thermique. Une seconde série de tests avec illumination UV a été réalisée pour observer la superhydrophilie photo-induite de la couche dense de TiO₂. Pour ces expériences, l'intensité du rayonnement UV a été augmentée à 225 mWatt/cm² (en UVA, lampe DIMAX ECE 5000), soit bien plus que l'intensité de 43 mWatt/cm² (à 365 nm, lampe à LED) choisie pour les expériences de photocatalyse. Ce choix a été fait essentiellement pour s'assurer que la surface de TiO₂ dense était effectivement activée pour des temps courts d'exposition. En effet, par rapport aux expériences de photocatalyse d'une durée de quelques heures, les tests anti-buée dans la chambre environnementale doivent être effectués rapidement pour éviter la pollution naturelle des couches de dioxyde de titane. Le suivi des angles de contact présenté dans la **Section V.3.e** avait déjà montré une évolution rapide des couches denses et des couches mésoporeuses de TiO₂. Pour éviter ce phénomène, les tests effectués avec illumination UV ont respecté le protocole suivant :

- Traitement thermique à 300°C pendant 10 min pour nettoyer les couches de titane.
- Illumination UV à 225 mWatt/cm² pendant 2 min.
- Etude au sein de la chambre environnementale directement après UV.

L'étape de traitement thermique est nécessaire, car si les échantillons ont déjà été pollués, le traitement UV à 225 mWatt/cm² pendant 2 min n'est pas effectué exactement dans les mêmes conditions selon la quantité variable de polluants à photo-dégrader. A l'inverse, un traitement thermique à 300°C pendant 10 min dégrade efficacement les polluants sans modifier les couches minces de TiO₂ qui ont déjà été calcinées à 450°C pendant 10 min après leur dépôt.

Un comportement très différent est observé si on expose à un rayonnement UV la même couche dense de dioxyde de titane (**Figure V.21**). La phase de nucléation est beaucoup plus rapide, puisqu'elle intervient entre 10s ≤ t ≤ 20s contre 20s ≤ t ≤ 90s avant illumination. Le nombre de gouttelette est lui aussi plus important avec un maximum à 6800 nbre/mm² contre 4400 nbre/mm², on peut même penser que ce chiffre est très nettement sous-évalué en raison du grand nombre de sites de nucléation inférieurs à 1 μm qui ne sont pas dénombrables par ImageJ. Une dispersion de taille est toujours présente, ce qui laisse à penser que certaines grosses gouttes ont déjà commencé une phase de croissance, mais de manière marginale, c'est pourquoi il est possible de clairement distinguer une phase de nucléation d'une phase de coalescence à partir de t=20s.

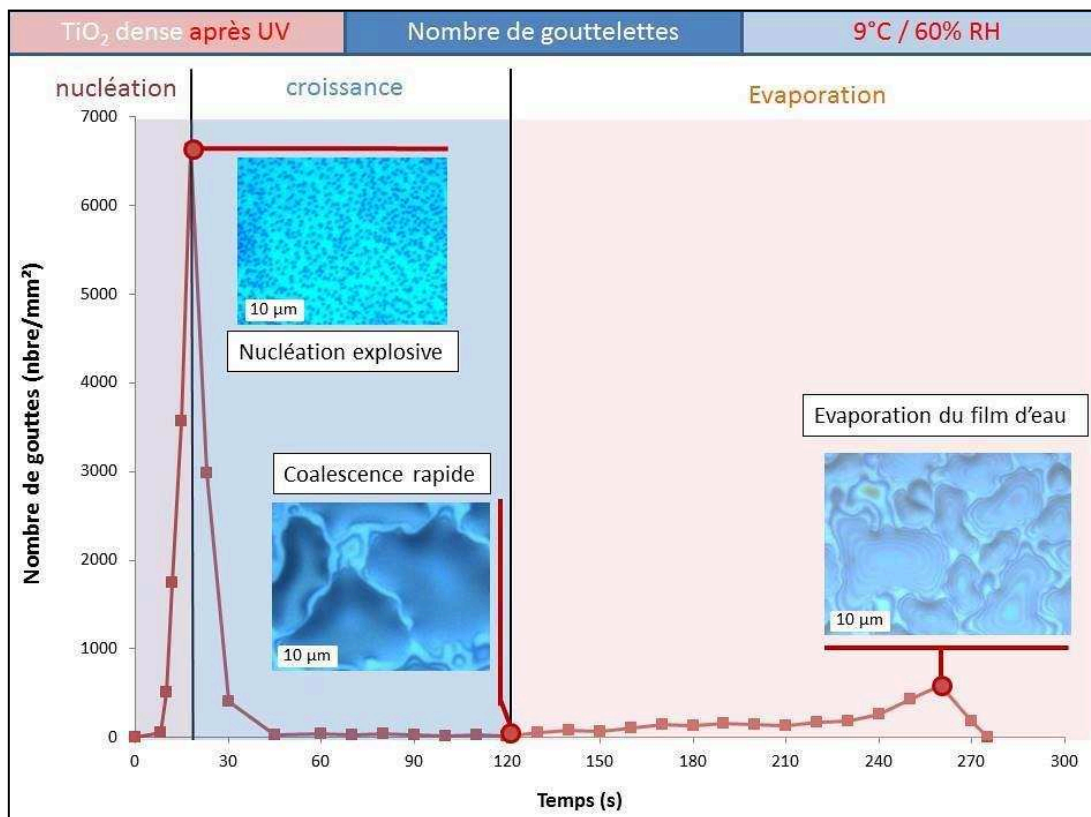


Figure V.21 : Evolution du nombre de microgouttelettes sur une surface de TiO₂ dense avec illumination.

Le nombre important de site de nucléation explique qu'à $t=20s$, 70% de la surface soit déjà couverte par des microgouttelettes. S'en suit alors une phase de croissance essentiellement marquée par une chute du nombre de gouttes. Cette chute est révélatrice d'une prépondérance de la coalescence entre microgouttelettes. Le nombre de gouttelettes passe ainsi de 6800 nbre/ mm^2 à un nombre très faible car les gouttes recouvrent toute la surface ($\sim 95\%$) et sont toutes en contact les unes des autres. Même après le début de la phase d'évaporation, ce nombre reste faible, malgré une légère augmentation lors de l'évaporation finale, lorsque les gouttes ne sont plus en contact. Cette phase d'évaporation intervient un peu plus tard que la première expérience sans illumination en raison de la quantité plus importante d'eau qui recouvrait entièrement la surface. La surface est suffisamment superhydrophile pour conduire à la formation de couches très fines d'eau dont on peut voir les franges d'interférences qui traduisent une évolution des épaisseurs de la dimension de la source d'éclairage soit quelques centaines de nanomètres seulement.

Les différences évoquées jusqu'ici entre une couche mince de TiO_2 avant et après illumination UV, se retrouvent si on considère le pourcentage de surface couverte par les microgouttelettes (**Figure V.22**).

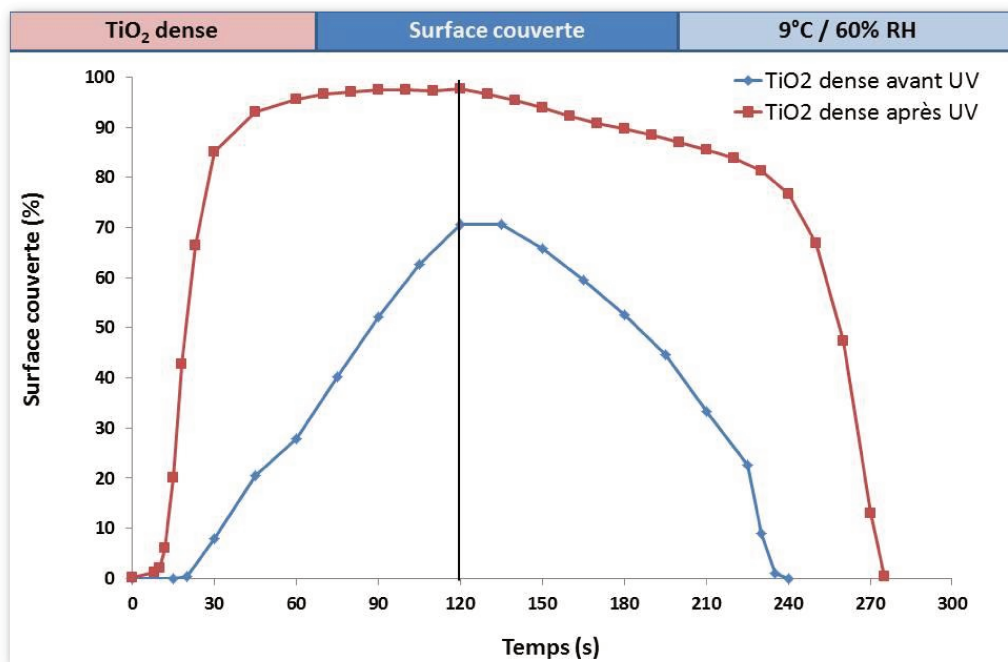


Figure V.22 : Evolution de la surface de TiO_2 couverte par des microgouttelettes avec et sans illumination UV.

L'augmentation de la surface couverte est progressive avant illumination UV, mais conduit quand même à un taux assez élevé de 70% en 120s. A l'inverse, cette augmentation est très rapide pour la surface après illumination, avec une montée de 2% à $t=10s$ à 90% dès $t=40s$. Cette différence permet de mettre en évidence le caractère

photo-induit de la superhydrophilie des couches, même si la surface de TiO_2 est déjà très hydrophile sans UV, avec une surface couverte importante (70%). La phase d'évaporation est quant à elle plus rapide pour la surface sans illumination avec une surface qui décroît rapidement dès $t=130\text{s}$, alors que la diminution de surface couverte ne s'accélère que à partir de $t=240\text{s}$ (à partir de 75% de surface couverte).

Une fois réalisée l'étude à l'échelle microscopique, nous avons enregistré l'effet macroscopique des microgouttelettes, là encore avant et après illumination UV. Cette fois-ci, les valeurs d'opacification sont directement comparées à celles obtenues pour le verre de référence, selon la méthode présentée en **Section V.3**. Grâce à cette normalisation par rapport au verre sans revêtement, il est possible d'évaluer l'efficacité relative de chacun des revêtements, avec ou sans illumination UV. La **Figure V.23** synthétise les résultats obtenus au sein d'un même graphe et montre également un exemple de photos obtenus, ainsi que les angles de contact macroscopiques correspondants.

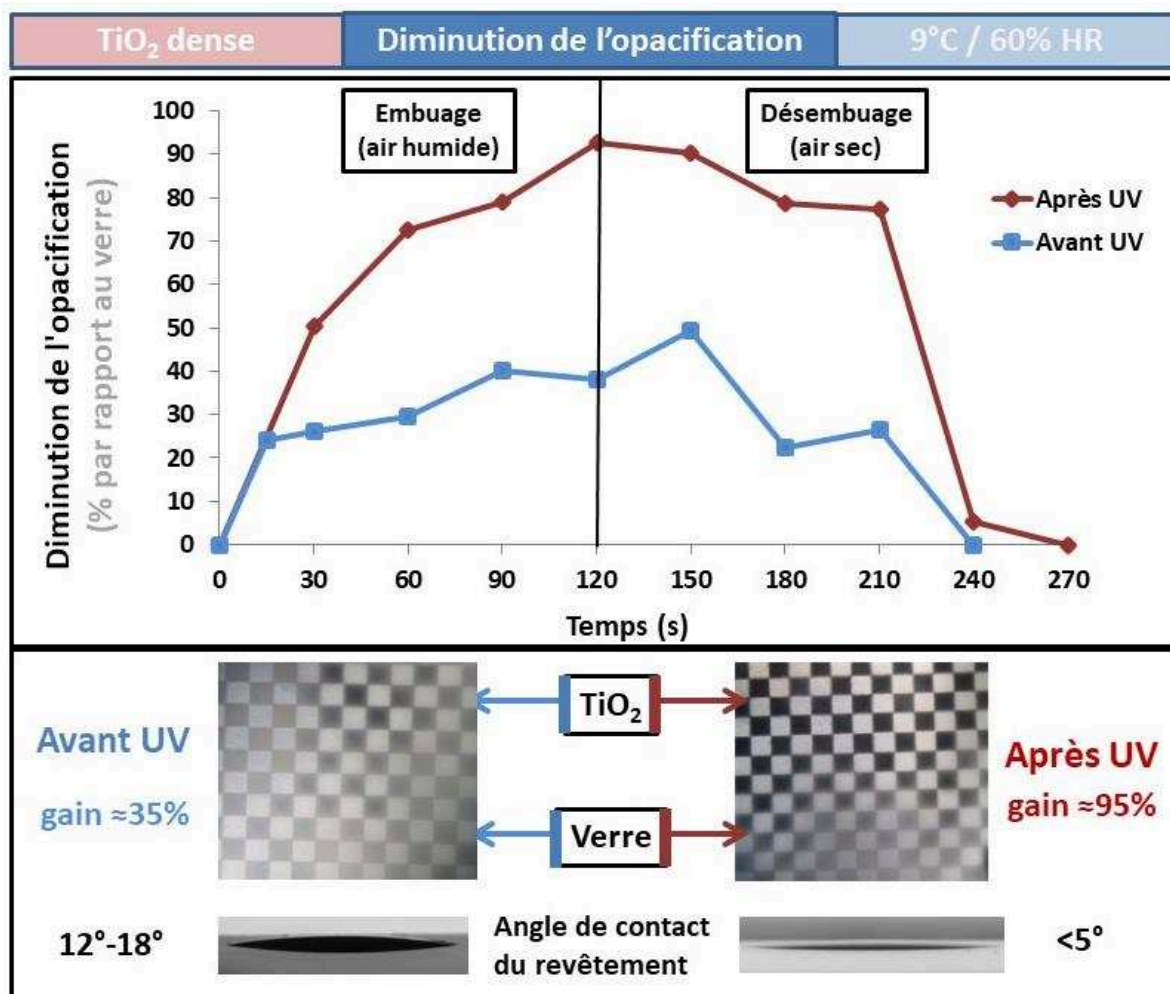


Figure V.23 : Opacification observée pour une couche dense de TiO_2 avant et après illumination UV.

Le caractère très hydrophile de la couche de dioxyde de titane même avant illumination UV est également observable en termes d'opacification avec une diminution d'opacification de l'ordre de 35% par rapport au verre seul. Mais l'effet devient nettement plus important après illumination où cette diminution atteint 95% au maximum de la buée ($t=120s$). La mesure d'angle de contact statique pour chacun de ces échantillons montre également cette différence d'hydrophilie avec un angle de contact sans UV de $12-18^\circ$ qui est inférieur à 5° après UV. Par rapport aux mesures effectuées dans la **Section V.3.e**, ces valeurs ont été obtenues non pas juste après traitement thermique, mais environ 2 heures après, suite à l'utilisation des échantillons dans la chambre environnementale. Ainsi, la couche de TiO_2 dense sans illumination UV est légèrement polluée lors de son utilisation dans la chambre. En revanche, la superhydrophilie photo-induite de TiO_2 est bien persistante tout au long des expériences menées.

Grâce aux vidéos à l'échelle microscopique, il est possible d'apporter des éléments d'analyses complémentaires en associant les deux échelles d'analyse. L'effet d'étalement des gouttes en termes d'angles de contact est corroboré par le comportement des microgouttelettes qui dans les deux cas (avec et sans UV), recouvre une partie très importante de la surface (entre 70% et 97%). Appliquée à l'effet anti-buée, la diminution d'opacification de la surface de TiO_2 est directement liée à la coalescence des microgouttelettes. Effet, le pouvoir diffusant des microgouttelettes diminue fortement lorsque celles-ci se regroupent pour former un film d'eau qui recouvre presque toute la surface de l'échantillon.

L'étude de l'évolution du rayon des gouttes n'est pas réalisable dans le cas de surfaces superhydrophiles où les microgouttelettes ne peuvent plus être considérées comme des demi-sphères bien isolées. Ces microgouttelettes forment en réalité des plaques d'eau issues de la coalescence entre microgouttelettes, plaques qui sortent de la zone où la diffusion de Mie est prépondérante. Les images enregistrées permettent en revanche de bien repérer les facteurs principaux qui favorisent l'effet anti-buée : une nucléation rapide et avec un nombre très importants de sites de nucléation ; une coalescence rapide des gouttes qui conduit à un taux de recouvrement de la surface proche de 100%.

Les performances anti-buée de la couche dense de dioxyde de titane sont maximales après activation de la surface par absorption de lumière UV. Toutefois, le caractère superhydrophile de cette couche disparaît rapidement, comme l'a montré l'étude concernant les angles de contact statiques à la **Section V.3.e**. A l'appui de ces résultats, les observations dans la chambre environnementale montrent également une évolution rapide du comportement des microgouttelettes sur cette couche. Aussi bien à l'échelle microscopique qu'à l'échelle macroscopique, les images enregistrées sont très différentes après traitement thermique, après illumination UV et un jour après cette illumination (cf. **Figure V.24**).

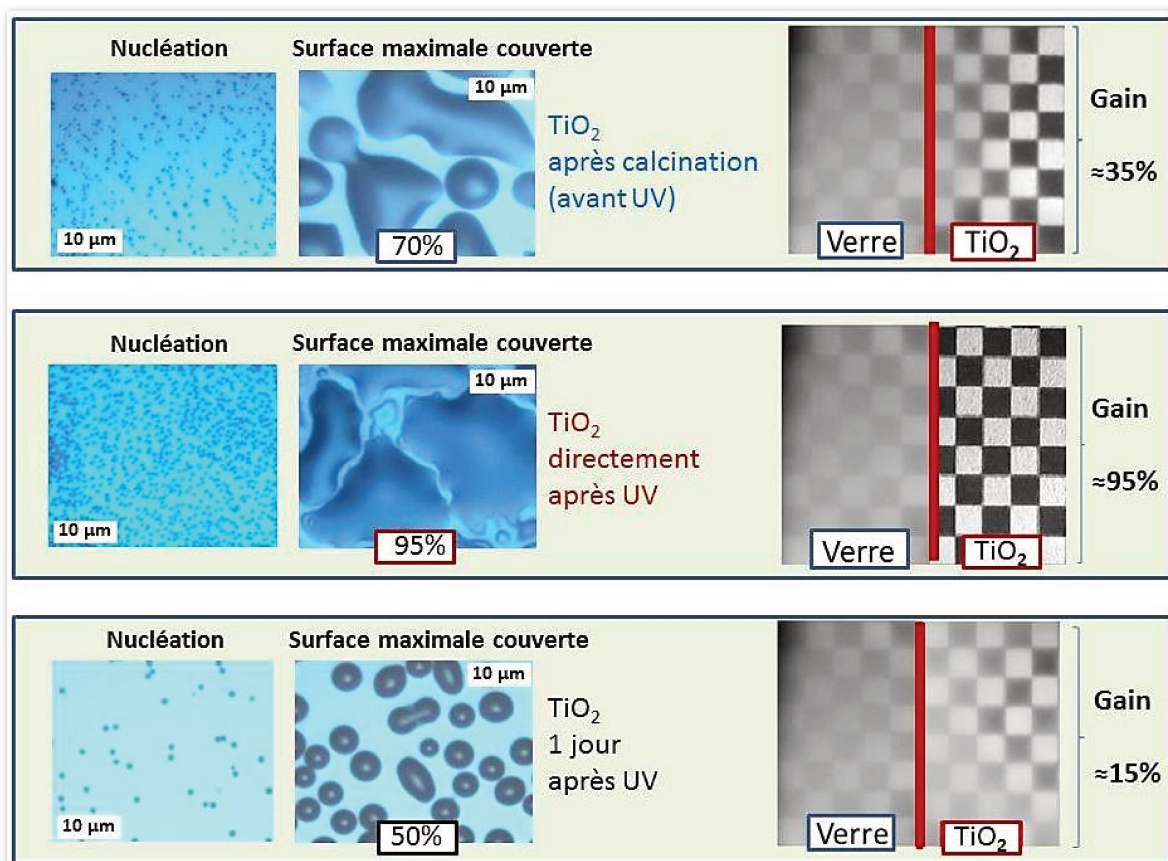


Figure V.24 : Evolution des microgouttelettes sur une surface dense de dioxyde de titane (à gauche), effet macroscopique d’opacification (à droite).

Seulement un jour après activation par UV, on constate une diminution très importante du nombre de gouttelettes lors de l’étape de nucléation. Après la phase de croissance, cet écart se traduit par une diminution de la surface maximale couverte, respectivement 95% après UV et 50% 1 jour après. Le caractère moins hydrophile de la couche 1 jour après UV est aussi à l’origine de la formation de gouttelettes sphériques de diamètres inférieurs à 10 µm, contre des plaques d’eau de quelques dizaines de micromètres juste après illumination.

Au niveau macroscopique, les performances de la couche sont elles aussi très variables : 35% avant UV, 95% après UV, mais seulement 15% un jour après l’activation UV. Ces résultats révèlent l’évolution rapide des propriétés anti-buée des couches minces de TiO₂ dense. La perte de leur efficacité en raison d’une pollution rapide limite l’intérêt d’un tel revêtement dans le contexte automobile. Toutefois, le revêtement final en tricouche sera constitué d’une couche mésoporeuse qui pourrait posséder de meilleures performances antibuée. En ce sens, le remplissage de cette couche poreuse par l’humidité ambiante devrait être favorable à l’étalement des microgouttelettes lors de la formation de la buée.

V.5.b Couche mince de dioxyde de titane mésoporeux

L'étude des échantillons de TiO_2 mésoporeux s'est révélée plus difficile à mettre en place en raison d'une pollution rapide des couches. Après traitement thermique, sans illumination UV, les tests effectués sont difficilement reproductibles, avec des angles de contact qui varient entre 20° et 35° lors de mesures de contrôle après la chambre environnementale. Les analyses tant à l'échelle microscopique que macroscopique ont montré une trop grande variabilité pour discuter des résultats obtenus. En conséquence, le plan d'expérience a été ajusté par rapport aux couches de TiO_2 dense. La **Figure V.25** présente un schéma comparatif des observations effectuées pour les couches mésoporeuses par rapport aux couches denses.

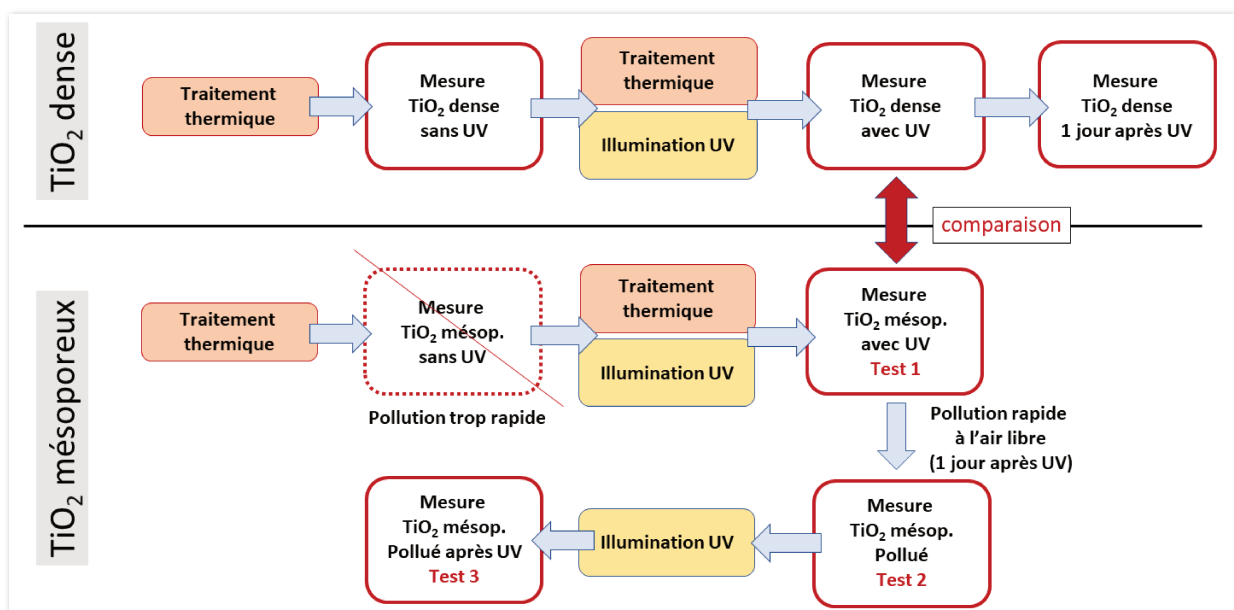


Figure V.25 : Représentation schématique des plans d'expérience pour les couches de dioxyde de titane denses (en haut) et mésoporeuses (en bas).

Une seule comparaison directe a pu être effectuée entre les échantillons denses et les échantillons mésoporeux. Après traitement thermique et après illumination UV, ces deux couches présentent une superhydrophilie photo-induite. En revanche, le remplissage de la mésoporosité est susceptible d'affecter la formation et l'évolution des microgouttelettes. Les résultats liés à cette comparaison seront discutés à partir des **Figures V.26, V.27 et V.28**.

Les résultats concernant uniquement la couche de TiO_2 mésoporeuse seront présentés dans un deuxième temps. Plus précisément, les tests 1, 2 et 3 seront comparés deux à deux. La **Figure V.29** rassemblera les valeurs obtenues pour le test 1 (après traitement thermique et UV) et pour le test 2 (après pollution). La **Figure V.30** mettra en évidence les différences entre le test 2 et le test 3 (après la 2^e série d'UV devant nettoyer l'échantillon).

La **Figure V.26** retranscrit l'évolution du nombre de microgouttelettes sur une surface de dioxyde de titane dense et une surface mésoporeuse après traitement thermique et après illumination UV. Dans les deux cas, la phase de nucléation est très rapide, puis est suivie d'une phase de coalescence qui fait chuter le nombre de gouttelettes. En agrandissant cette zone, on constate une légère avance de la couche mésoporeuse durant la phase de nucléation, avec un pic également plus important (environ 8000 nbre/mm² contre 6800 nbre/mm²). Cette augmentation est assez faible et ne suffit pas à mettre en évidence l'effet de remplissage de la mésoporosité.

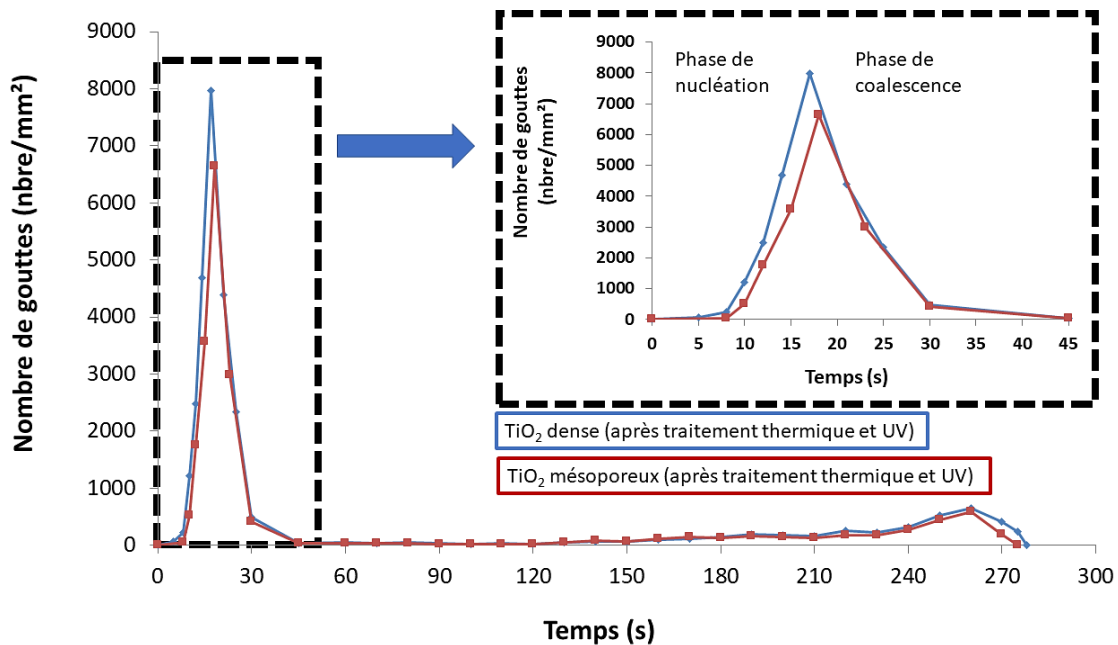


Figure V.26 : Evolution du nombre de microgouttelettes sur une surface de dioxyde de titane dense (en bleu) et mésoporeuse (en rouge) après traitement thermique et illumination UV ; l'encart est un agrandissement réalisé autour du pic de nucléation.

Une seconde série de test a été réalisée avec une humidité relative plus importante que les autres tests (80 HR% contre 60 HR%). Dans ces conditions d'humidité, les pores de la couche mésoporeuse de TiO₂ se remplissent très rapidement, conformément aux courbes EEP de cette couche (cf. III.2.c Caractérisation des couches déposées). Les images de la phase de nucléation-coalescence montrent cette fois-ci un comportement différent entre la couche dense et la couche mésoporeuse (**Figure V.27**). Pour la couche dense, on distingue des points de nucléation, notamment celui autour d'un défaut au centre. Puis en quelques secondes d'autres zones de nucléation apparaissent et recouvrent la surface après une phase de coalescence, encore partielle à t = 8 s. En revanche, la première image de la couche mésoporeuse montre que la condensation a lieu presque sur toute la surface pour former une couche très fine d'eau. Les interférences entre la lumière de l'éclairage LED et cette fine couche d'eau sont révélatrice d'une épaisseur de l'ordre de quelques microns.

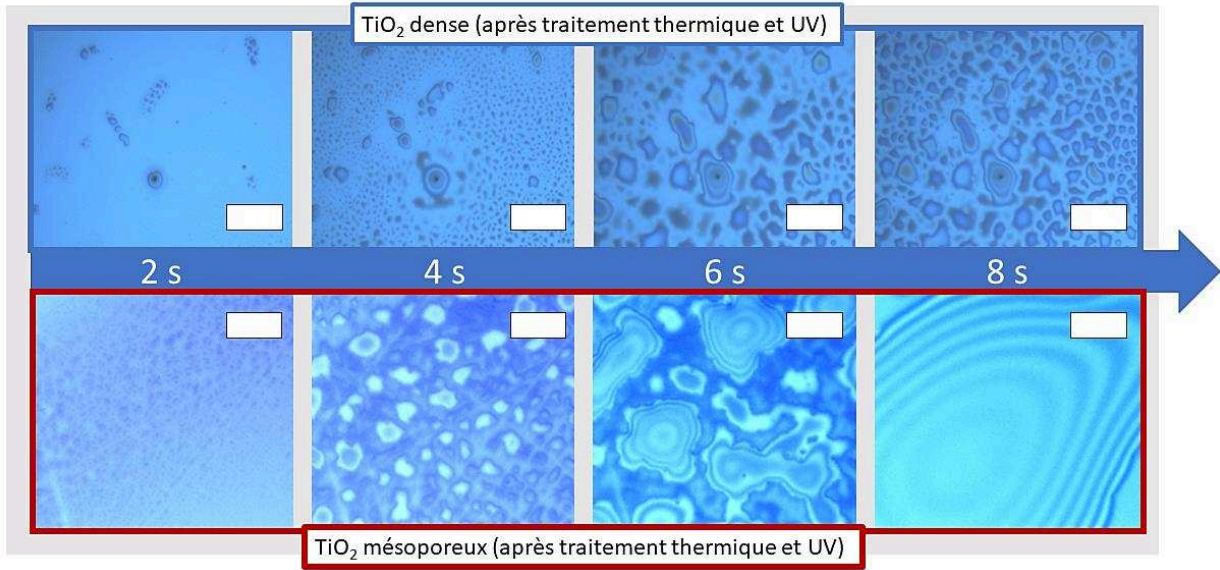


Figure V.27 : Images à l'échelle microscopique de la formation de buée sur une surface de dioxyde de titane dense (en bleu) et mésoporeuse (en rouge) après traitement thermique et illumination UV ; l'humidité relative a été augmentée à 80 % (température du substrat à 9°C et flux d'air à 1L/min) ; la barre d'échelle correspond à 20 μm .

Cette comparaison entre la couche dense et la couche mésoporeuse de TiO₂ (après traitement thermique et après illumination UV), semble confirmer l'intérêt de la mésoporosité pour augmenter l'effet anti-buée par étalement des microgouttelettes. Plus précisément, cet avantage est présent lorsque les conditions environnementales entraînent le remplissage très rapide de la mésoporosité. Ce remplissage de la porosité favorise ensuite la condensation des vapeurs d'eau sur toute la couche, puisque la surface est en fait déjà recouverte d'eau (**Figure V.28**).

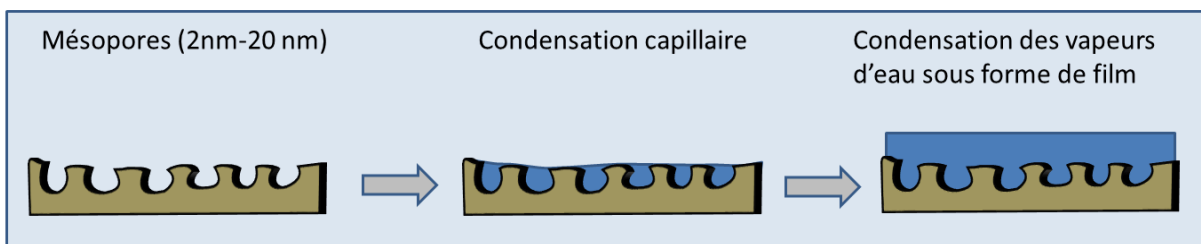
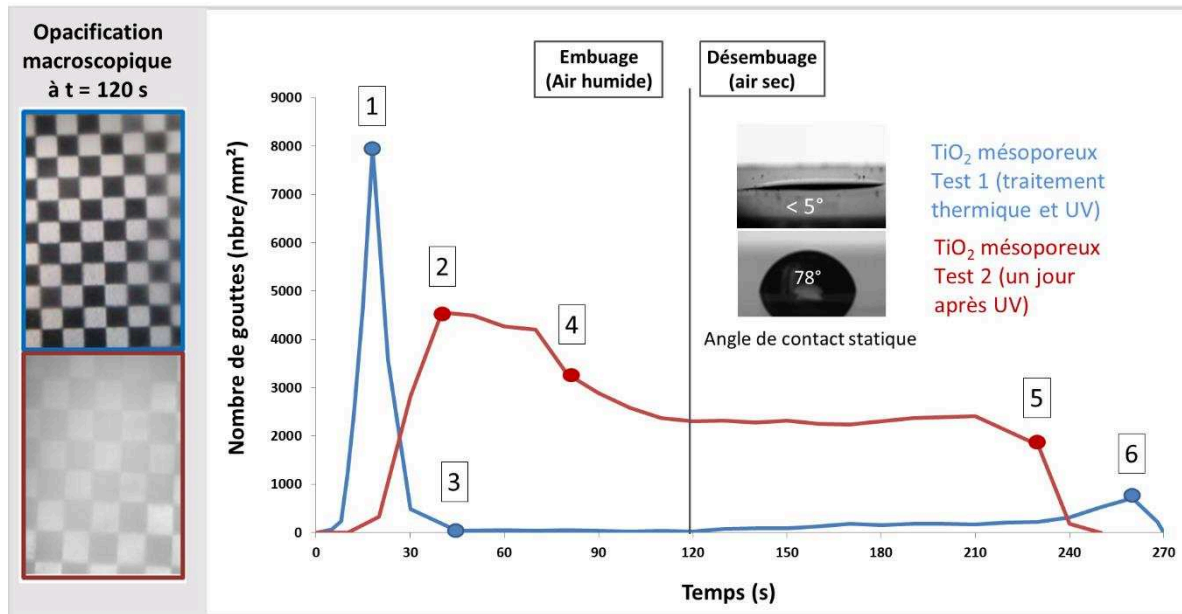


Figure V.28 : Schématisation de l'effet du remplissage de la mésoporosité sur la formation de buée.

Toutefois, la suite des observations réalisées dans la chambre environnementale montre une pollution rapide des couches qui contredit l'avantage de l'ajout de la mésoporosité. La **Figure V.29** présente une synthèse des observations sur la couche mince mésoporeuse de TiO₂ juste après traitement thermique et illumination UV (en bleu, test 1) et un jour après (en rouge, test 2).



- | | | |
|---|---|---|
| 1 | 2 | Nucléation : 8000 nbre/mm ² >> 4500 nbre/mm ² |
| 3 | 4 | Croissance-Coalescence : 95 % surface couverte >> 40 % surface couverte |
| 5 | 6 | Evaporation : fine pellicule d'eau >> petites gouttes isolées |

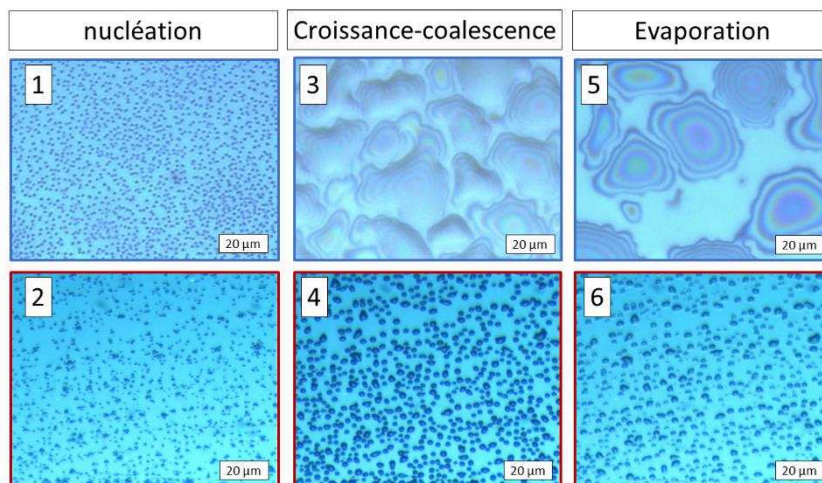


Figure V.29 : Opacification macroscopique observée pour une couche de TiO₂ mésoporeuse après le test 1 (traitement thermique et UV) et après le test 2 (1 jours après UV) ; évolution du nombre de gouttelettes par mm² avec en encart l'angle de contact statique de ces deux couches ; images à l'échelle micrométrique aux différentes étapes de l'évolution des microgouttelettes (en bas, barre d'échelle à 20 µm).

Etonnamment, les vidéos enregistrées montrent un effet opacifiant du revêtement dans ce deuxième cas par rapport au verre de référence une fois la couche polluée. Cette augmentation de l'opacification est révélatrice de la rapidité avec laquelle la couche de TiO₂ mésoporeuse se pollue par rapport à la couche dense. Les expériences réalisées au cours de ce travail montrent toutes un effet opacifiant des couches de TiO₂ mésoporeuses, dû à une pollution importante, en cohérence avec l'évolution rapide des angles de contact présentée dans la **Section V.3.e**.

Le suivi du nombre de gouttelettes permet de quantifier les différences de populations de microgouttelettes pour la couche propre (après traitement thermique et après UV, test 1) et la couche polluée (test 2), et ce à chaque étape de la formation de la buée. Durant l'étape de nucléation, le nombre de gouttelettes est presque deux fois plus élevé pour la couche propre (8000 nbre/mm² contre 4500 nbre/mm²). A l'issue de l'étape de croissance, 95% de la surface propre est couverte de plaques d'eau, alors que ce chiffre tombe à 40% une fois la surface polluée. Alors que l'évaporation de la couche propre fait apparaître des couches très fines d'eau, de nombreuses petites gouttelettes sont visibles dans le deuxième cas.

Ces résultats sont cohérents avec la mesure de l'angle contact statique après le test 1 (<5°) et après le test 2 (78°). L'accumulation de polluants entraîne l'hydrophobisation rapide des couches de TiO₂ mésoporeuses. Ce changement d'énergie de surface modifie fortement les conditions de nucléation-croissance-coalescence des microgouttelettes.

Les surfaces de TiO₂ mésoporeuses présentent des propriétés photocatalytiques entraînant la dégradation des polluants comme cela a été montré dans la **IV.4. Protection du revêtement par photocatalyse**. Toutefois, même après une exposition importante aux radiations UV (225 mWatt/cm² pendant 2 min), l'angle de contact de gouttes d'eau reste élevé sur les couches minces polluées. On peut penser que la photodégradation des polluants ne va pas jusqu'à la minéralisation complète, si bien que les sous-produits de dégradation (hydrophobes) demeurent en partie adsorbés sur les surfaces étudiées de dioxyde de titane mésoporeux.

Concernant les expériences dans la chambre environnementale, l'effet macroscopique de la pollution des couches de TiO₂ mésoporeux est clairement mis en évidence, et ce même après un deuxième traitement UV (test 3). De manière surprenante, la couche polluée soumise de nouveau aux UV s'est révélée aussi diffusante qu'une couche polluée sans UV (test 2), alors même que la diminution de l'angle de contact est significative entre ces deux échantillons, respectivement 78° et 48°. Les résultats de la **Figure V.30** montrent une opacification comprise entre 30% et 40% par rapport au verre de référence lors de la formation de la buée. Cet effet négatif est même renforcé lors du désembuage avec des écarts de 40% à 75% avec le verre seul.

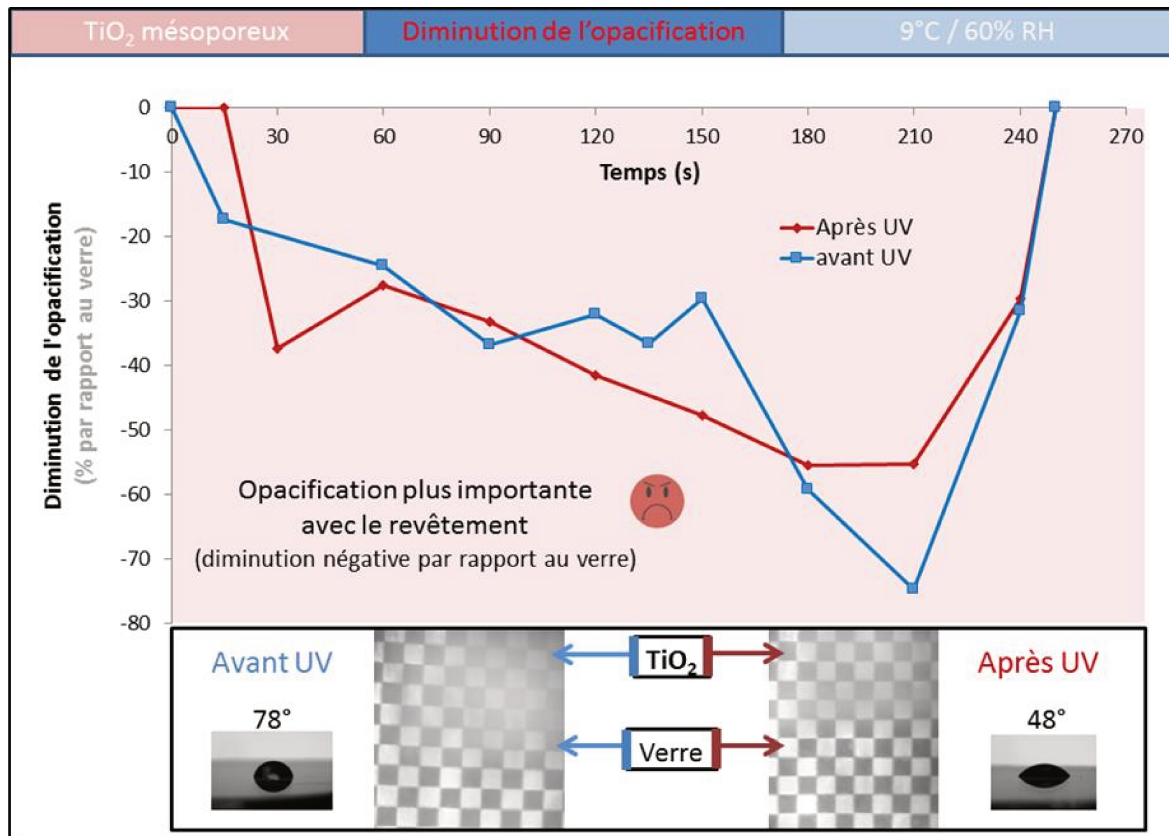


Figure V.30 : Opacification observée pour une couche mésoporeuse polluée de TiO₂ avant et après illumination UV (respectivement test 2 et test 3).

Grâce à l'enregistrement des gouttelettes à l'échelle micrométrique, ce comportement opacifiant des couches de TiO₂ mésoporeux a pu être mieux compris. Réalisées dans les mêmes conditions que les expériences macroscopiques, les différentes populations de microgouttelettes présentent des caractéristiques bien particulières. En ce sens, l'étude du rayon moyen des gouttes apporte un élément de réponse pour comprendre le caractère opacifiant de ces surfaces (test 2 et test 3). Le caractère nettement plus hydrophobe des couches de TiO₂ mésoporeuses polluées rend possible l'analyse des gouttes en les considérant comme des demi-sphères dont on peut mesurer le rayon au cours de l'expérience. La **Figure V.31** rassemble les résultats obtenus sur les distributions de rayons pour une couche polluée et une couche soumise à un traitement UV pour la nettoyer.

Avant UV, 82% des gouttes ont un rayon compris entre 2 et 4 μm . En revanche, plusieurs familles de gouttes sont représentées après illumination UV. En particulier, 57% des gouttes mesurent moins de 2 μm de rayon à $t = 120\text{s}$, ce qui signifie que leur phase de croissance a été limitée et n'a pas permis la coalescence des petites gouttes en gouttes de plus grande taille. A l'opposé, des gouttes mesurant plus de 6 μm sont visibles sur les images prises après la phase de croissance.

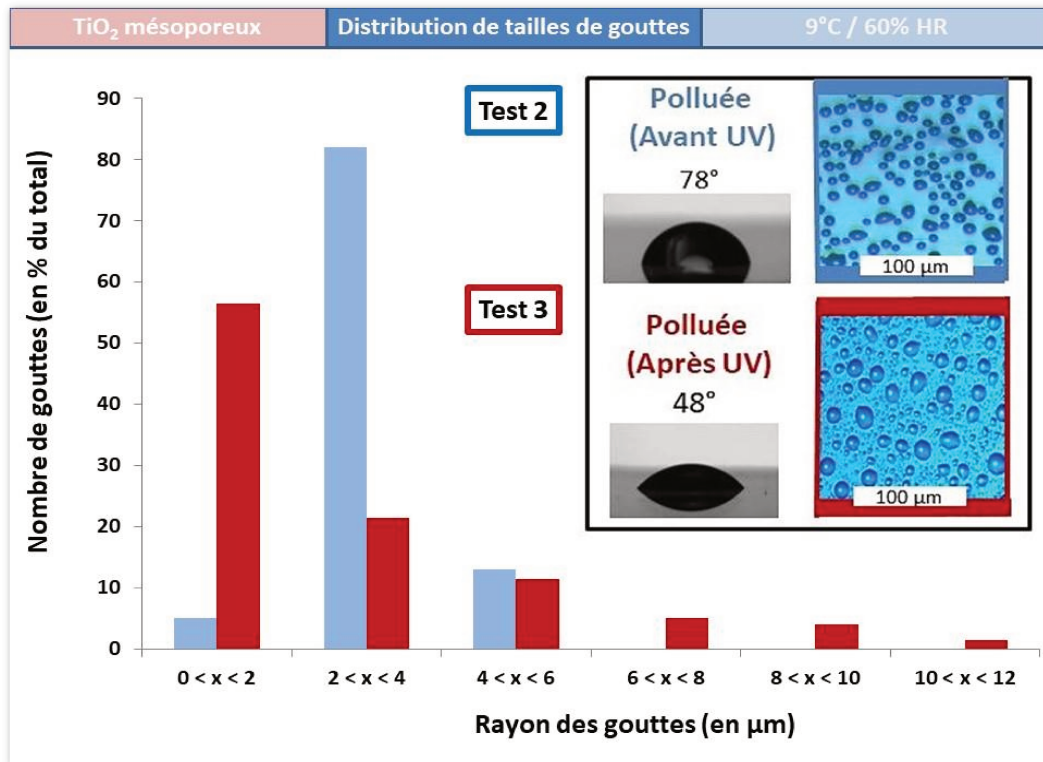


Figure V.31 : Distribution du nombre de gouttes en fonction de leurs diamètres pour une couche mince de TiO_2 mésoporeuse polluée, avant traitement UV et après. Ces données sont extraites des images réalisées à la fin de l'étape de croissance à $t = 120\text{s}$.

Nous avons ensuite cherché à discuter ces distributions de tailles de gouttes par rapport à l'effet macroscopique d'opacification dans ces deux situations. La **Section V.4** sur la théorie de Mie nous déjà as permis d'évoquer la relation exponentielle entre la taille des gouttelettes et la diffusion de la lumière (cf. **Figure V.15**). La méthode de calcul semi-expérimentale détaillée sur la **Figure V.17** n'est pas quantitative, mais elle donne des éléments de comparaison pour comprendre pourquoi une surface embuée est plus diffusante qu'une autre. Cette approche est en effet limitée par : (i) le fait que les gouttelettes soient des demi-sphères imparfaites (avec des angles de contact différents) posées sur une plaque de verre, (ii) les problèmes de diffusion multiple en raison de leur proximité les unes des autres.

Malgré cela, ces calculs permettent de proposer des hypothèses pour expliquer pourquoi la surface de TiO_2 mésoporeuse est plus opacifiante (à $t = 120\text{s}$, cf. **Figure V.30**) après UV qu'avant. En effet, la présence de gouttelettes supérieures à $6 \mu\text{m}$ augmente significativement la diffusion de la lumière (**Figure V.32**). Au final, l'intégration de la diffusion pour l'ensemble des tailles de gouttes montre bien une diffusion plus importante après UV (41,7%) qu'avant (21%). Cette conclusion est en accord avec les observations à l'échelle macroscopique. A l'échelle microscopique, nous pouvons rapprocher cette conclusion de l'hypothèse suivante : l'illumination UV

augmente le nombre de sites de nucléation, mais la dégradation des polluants n'étant pas complète, les zones hydrophobes limitent la croissance des gouttes qui coalescent. Cette situation entraîne l'apparition d'un nombre important de gouttelettes de tailles supérieures à 6 μm très diffusantes. La croissance de ces gouttes étant limitée par les domaines hydrophobes, ces grosses gouttelettes ne coalescent pas, comme cela est observable pour les surfaces denses de TiO_2 .

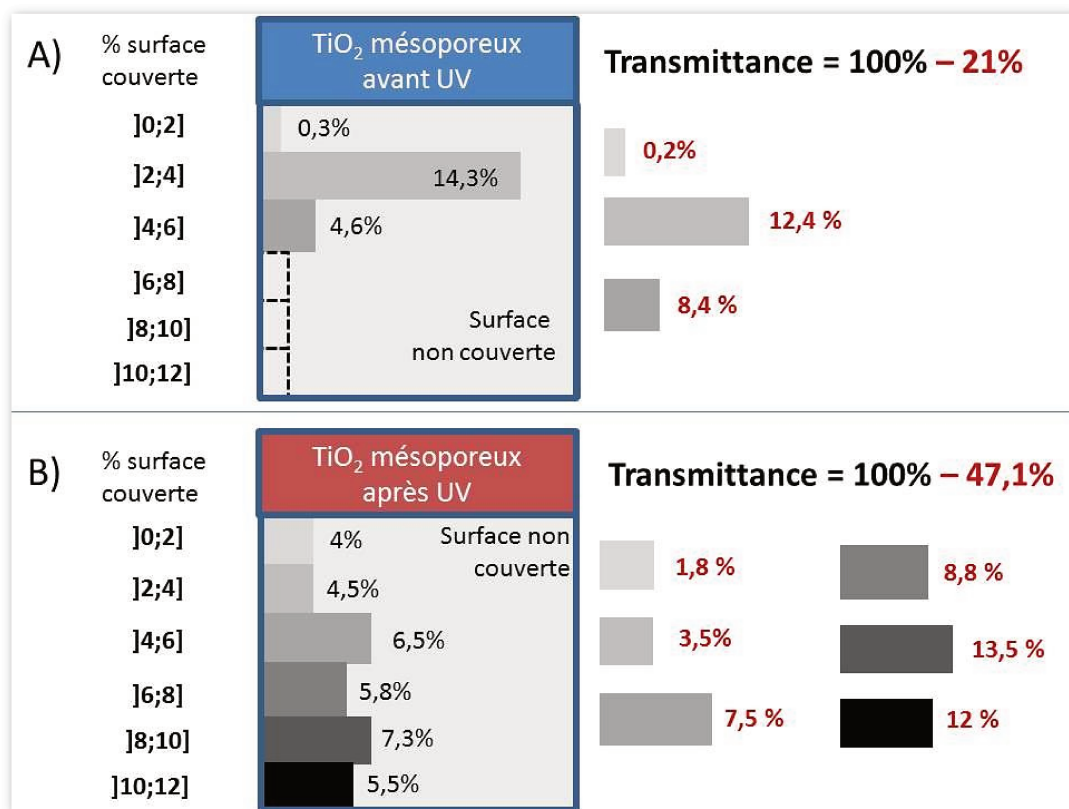


Figure V.32 : calculs de diffusion pour la surface polluée de TiO_2 avant UV (A) et après UV (B). Les valeurs de surfaces couvertes par chaque type de gouttes sont indiquées sur la gauche. La perte de transmission par diffusion est présentée à droite avec la contribution de chaque famille de gouttes.

Le temps de traitement UV avant le test 3 peut être augmenté pour dégrader totalement les polluants accumulés sur la surface. La **Figure V.33** illustre cette possibilité en retraçant l'évolution des angles de contact en augmentant la durée d'illumination UV (à 225 mWatt/cm²) entre le test 2 et le test 3. Pour revenir à un état de superhydrophilie, cette durée doit au moins être égale à 6 min. En étudiant l'échantillon à seulement 2 minutes de traitement UV (test 3), nous avons voulu mettre en évidence l'état intermédiaire entre une couche mésoporeuse de TiO_2 totalement polluée (test 2 avec $\theta = 78^\circ$) et la couche propre qui présente une superhydrophilie photo-induite après traitement thermique et illumination UV (test 1).

Or cette situation intermédiaire correspond le plus aux conditions réelles où l'intensité des radiations UV absorbées par la couche photo-active n'est pas toujours assez intense pour dégrader tous les polluants. Cette situation doit être d'autant plus courante que l'insolation sous forme d'UVA ou d'UVB est très variable selon les conditions climatiques et la situation géographique ¹⁸⁷. Ainsi le test 3 rend compte de situations réelles qui pourraient gêner le conducteur, alors que la couche de TiO₂ mésoporeuse avait pour objectif d'être anti-buée pour toutes les conditions.

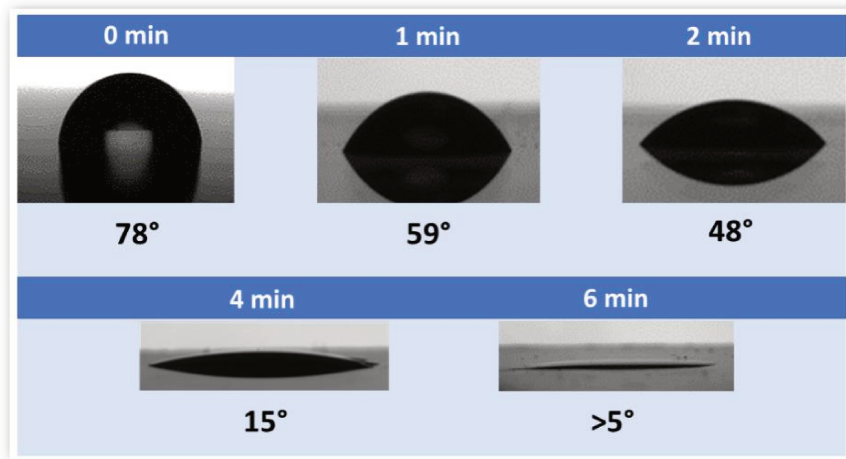


Figure V.33 : Variations de l'angle de contact statique pour différentes durées d'illumination de la couche de TiO₂ après la deuxième série d'UV entre le test 2 et le test 3.

Les deux exemples concernant la stratégie 1 d'étalement des gouttelettes montrent les limites de cette approche en vue d'une application pour pare-brise. La couche dense de TiO₂ se pollue en 1 jour avec une superhydrophilie qui est nettement diminuée. Pour la couche mésoporeuse, cette pollution est non seulement plus rapide, mais en plus elle conduit à des surfaces encore plus opacifiantes que le verre seul. L'effet photocatalytique des couches de dioxydes de titane n'est pas suffisant, même sous exposition importante d'UV pour dégrader tous les polluants. En réalité, la couche de PVB du verre feuilleté d'un pare-brise ne laisse passer que très peu d'UV, si bien que la situation défavorable de dégradation partielle des polluants risque d'être assez fréquente. Le brevet FR3020984 propose de contourner cette difficulté en incorporant une source émettrice d'UV guidée sur la surface interne du pare-brise, ce qui permettrait d'utiliser pleinement le potentiel de la couche multifonctionnelle proposée tout au long de ce travail et en particulier les propriétés anti-buée et photocatalytique.

L'intérêt des résultats présentés ci-dessus est de pouvoir mettre en avant les difficultés rencontrées pour que la stratégie 1 d'étalement des gouttelettes soit vraiment efficace. La suite de ce chapitre sera consacrée à l'étude de la stratégie 2 hydrophobe avec pour objectif de retarder la formation de buée, mais aussi de désembuer plus rapidement grâce à la ventilation.

V.6. Stratégie 2 : couches antibuée par désembuage rapide

V.6.a Couche mince mésoporeuse de silice méthylée

Deux types de revêtements hydrophobes ont été étudiés grâce à la chambre environnementale et dans les mêmes conditions que les échantillons hydrophiles. Dans cette section, nous présenterons les résultats obtenus pour les couches mésoporeuses de silice méthylée. La **Figure V.34** montre les données d'opacification pour une couche méthylée, puis pour la même couche 3 jours après. La couche juste après dépôt a un effet bénéfique, mais limité à 10% -15%, ce qui n'est pas suffisant pour apporter un confort visuel au conducteur. En revanche, la même couche après 3 jours se révèle significativement plus opacifiante que le verre de référence, avec une augmentation de 45% à 75% de la diffusion suivant le temps d'embuage. Malgré une amélioration lors du désembuage, ces valeurs, qui traduisent l'effet macroscopique, disqualifient la couche méthylée en vue de la stratégie 2. Nous avons toutefois cherché à comprendre la différence entre la couche propre (après traitement thermique) et la couche polluée (3 jours après).

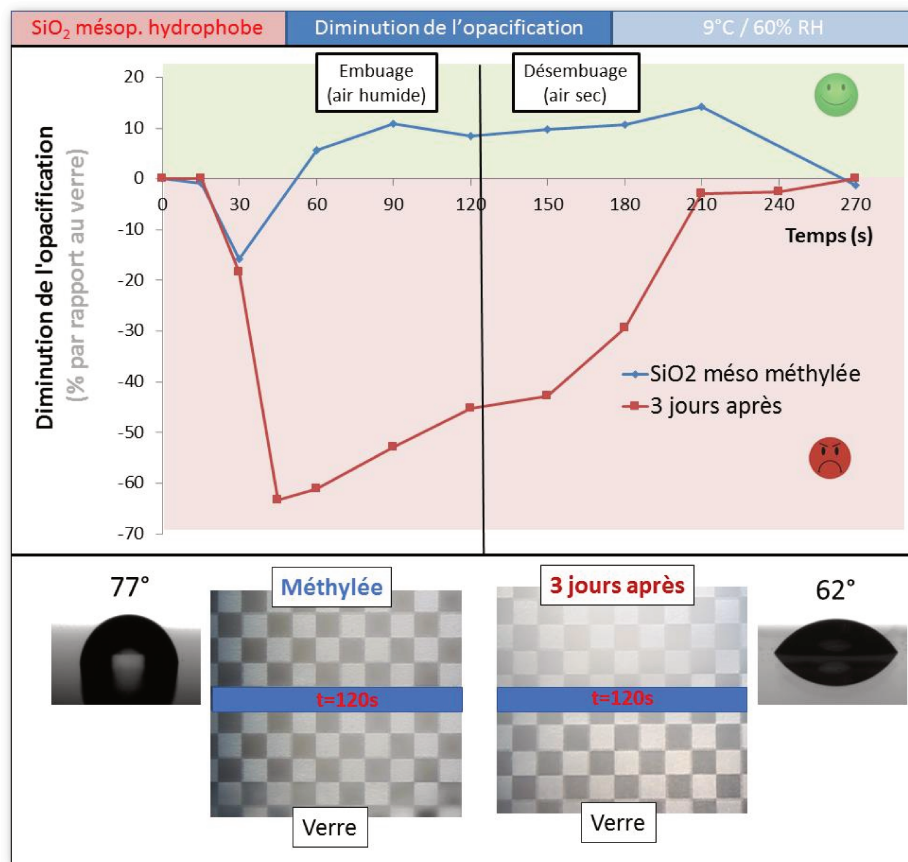


Figure V.34 : opacification observée pour des couches de SiO₂ mésoporeuses méthylées après dépôt et trois jours plus tard.

Un premier élément d'explication est apporté par la mesure des angles de contact qui montre que le vieillissement de la couche méthylée entraîne étonnamment une diminution de l'angle de contact de 77° à 62° au bout de 3 jours. Au lieu de rendre la couche plus hydrophobe, comme on peut l'observer pour TiO₂, on peut penser que les groupements méthyls de la couche considérée sont partiellement écrantés lors du vieillissement à l'air libre, ce qui permettrait d'expliquer cette diminution de son caractère hydrophobe. Toutefois, cette seule différence n'explique pas pourquoi la surface de silice mésoporeuse polluée est plus opacifiante après vieillissement. D'autant plus que la diminution de l'angle de contact irait plutôt dans le sens d'une diminution de l'opacification, car un angle de contact moins élevé traduit une sphéricité des gouttes moins élevées et par conséquent un pouvoir de diffusion moins élevé. Nous avons cherché à mieux comprendre ce phénomène à l'échelle microscopique, afin d'observer les différentes populations de microgouttelettes et pour trouver d'autres phénomènes qui puissent expliquer ce plus grand pouvoir opacifiant des couches méthylées polluées.

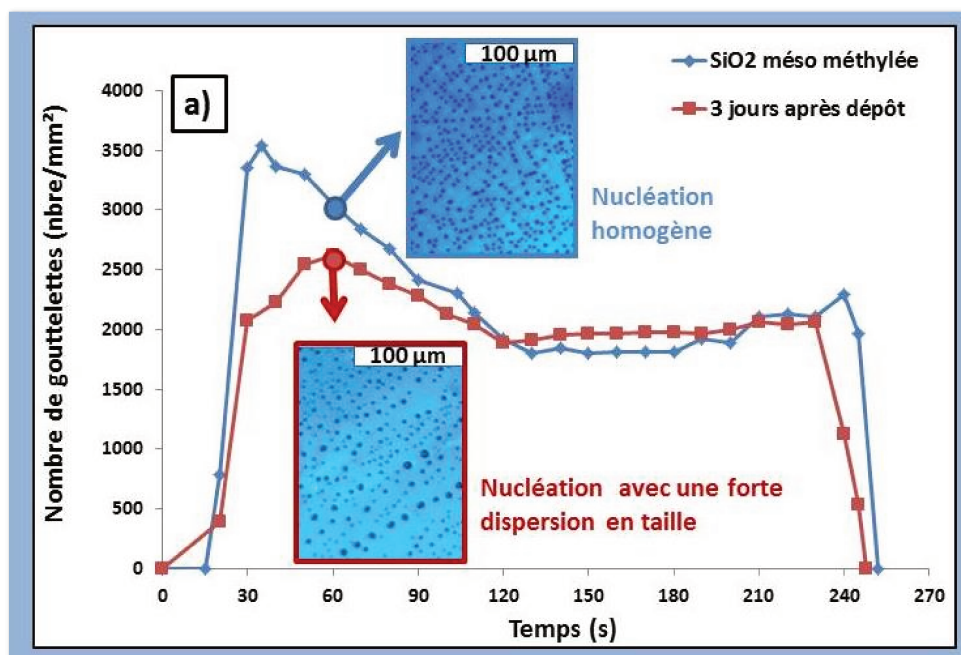


Figure V.35 : évolution du nombre de gouttelettes par mm² avec en encart les images à l'échelle microscopique. La courbe en bleu correspond à l'échantillon de la couche de silice mésoporeuse méthylée après dépôt, et la courbe rouge à l'échantillon pollué en 3 jours.

Une analyse des images à l'échelle microscopique permet de quantifier le nombre de gouttelettes pour l'échantillon propre et l'échantillon pollué. Les résultats sont reportés sur la **Figure V.35**. L'écart est assez marqué entre les deux courbes pendant l'étape de nucléation avec un nombre de gouttes de 3550 nbre/mm² pour la couche non polluée et 2550 pour la couche polluée. En revanche, cet écart n'est plus significatif pour l'étape de croissance et l'étape d'évaporation (à t > 120s). En seconde analyse, on

remarque que les distributions de taille sont très différentes avec une nucléation homogène pour la couche propre, et une nucléation bien plus dispersée pour la couche polluée. La **Figure V.36** montre les résultats de distribution de taille à $t = 60s$, soit juste après la fin de la nucléation de la couche polluée.

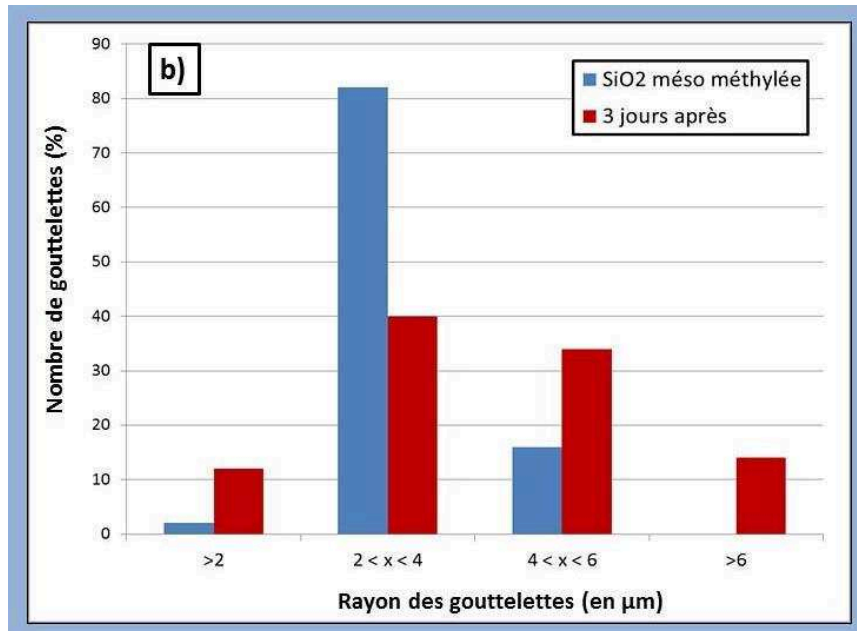


Figure V.36 : Distribution du nombre de gouttes en fonction de leurs diamètres pour une couche mince mésoporeuse de SiO₂ méthylée après dépôt (en bleu) et polluée en trois jours (en rouge). Ces données sont extraites des images réalisées à la fin de l'étape de nucléation des microgouttelettes sur la couche polluée à $t = 60s$.

Sur ce graphique, on peut voir que plus de 82% des gouttelettes mesurent entre 2 et 4 μm pour la couche de silice mésoporeuse non polluée à $t = 60s$. A l'inverse, l'échantillon pollué possède une distribution de tailles plus importante, avec la présence de 13% de gouttes de plus de 6 μm . Ces chiffres ont également été exploités à travers le modèle de diffusion décrit dans la **Section V.4** pour établir la cartographie de diffusion pour chaque famille de gouttelettes à $t = 60s$ (cf. **Figure V.37**). La présence de gouttelettes de rayons supérieurs à 6 μm explique la diffusion plus importante de la couche polluée (12,2%) par rapport à la couche propre (21,7%).

Cet écart semble faible par rapport à l'opacification macroscopique (+60% pour la couche polluée d'après la **Figure V.34**). Toutefois, il faut garder à l'esprit que la valeur d'opacification est normalisée par rapport à l'opacification de la plaque de verre de référence pour chaque expérience. Il s'agit donc d'une valeur relative, alors que le calcul de diffusion à travers l'observation microscopique résulte directement de la population de chaque échantillon. En revanche, les valeurs de pertes de transmission sont uniquement qualitatives en raison des simplifications sous-jacentes au modèle utilisé.

Malgré ces limitations, cette cartographie est cohérente avec les données macroscopiques. En effet, la population de microgouttelettes pour la couche propre et celle de la couche polluée sont suffisamment différentes pour que la différence de diffusion (calculée grâce au modèle) pour rendre compte de la différence d'opacification macroscopique.

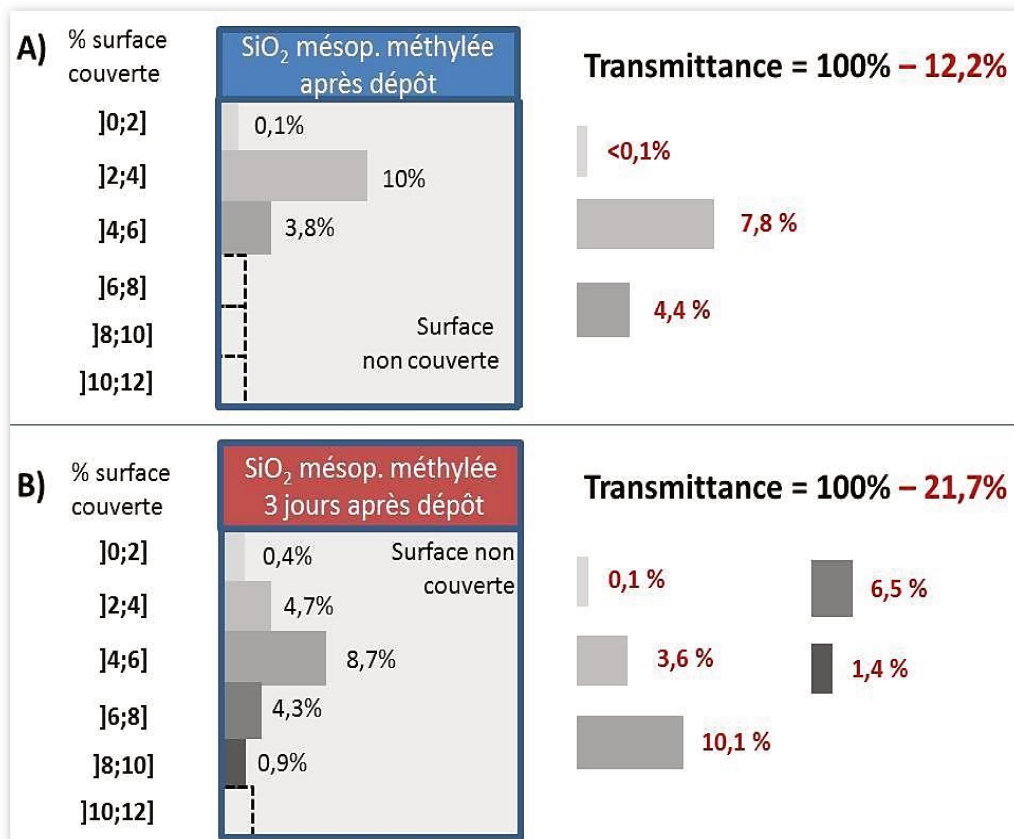


Figure V.37 : calculs de diffusion à $t = 60$ s pour une couche mince mésoporeuse de SiO_2 méthylée après dépôt (A) et 3 jours après dépôt (B). Les valeurs de surfaces couvertes par chaque type de gouttes sont indiquées sur la gauche. La perte de transmission par diffusion est présentée à droite avec la contribution de chaque famille de gouttes.

Avec cette étude, nous avons montré qu'une couche mince mésoporeuse de silice méthylée n'est pas adaptée à la stratégie antibuée hydrophobe. La section suivante permettra d'effectuer les mêmes expériences avec une couche mince mésoporeuse de silice perfluorée. Nous verrons que cette couche est plus résistante à la pollution. Cette couche sera ensuite soumise à des tests de désembuage accéléré pour valider la stratégie 2, aussi bien pour retarder la nucléation-croissance des gouttelettes que pour désembuer plus rapidement.

V.6.b Couche mince mésoporeuse de silice perfluorée

Cette couche possède un caractère plus hydrophobe que la couche méthylée avec un angle de contact statique de $99 \pm 3^\circ$. La présence de groupements fluorés la protège également de la pollution avec un angle de contact qui reste élevé ($93 \pm 2^\circ$) même 8 semaines après vieillissement (cf. **Section V.3.e**). Les observations d'opacification montrent un faible écart de 10% à 15% avec le verre nu lors des périodes de nucléation et de croissance (courbe bleue sur la **Figure V.38**). En revanche, cet écart est plus important lors de l'étape d'évaporation avec une diminution de 40% au maximum. Une évaporation plus rapide des microgouttelettes d'eau est cohérente avec la stratégie 2 hydrophobe.

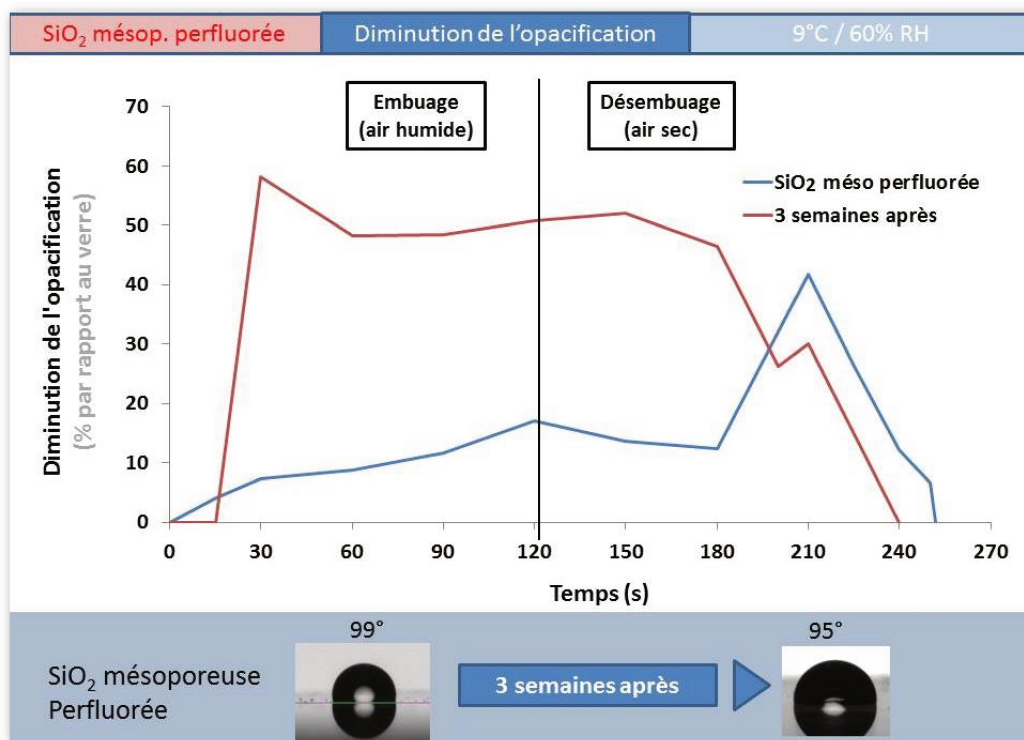


Figure V.38 : opacification observée pour des couches de SiO₂ mésoporeuses perfluorées après dépôt et trois semaines plus tard.

De manière surprenante, la diminution de l'opacification est significativement plus importante après un vieillissement de 3 semaines. L'écart entre la couche mince et le verre nu est en effet de 50% à 60%, dès l'étape de nucléation jusqu'à l'évaporation. Deux hypothèses peuvent expliquer cette amélioration des performances de la couche perfluorée. En premier lieu, on pourrait penser que le vieillissement a conduit à des modifications de la surface (hypothèse 1). Dans ce cas, les populations de microgouttelettes doivent également être différentes avant et après vieillissement. Mais il ne faut pas oublier que la mesure d'opacification utilisée dans ce travail est une mesure relative en fonction de la partie en verre non traitée. Il est possible que la

pollution du verre lui-même après 3 semaines soit à l'origine de cet écart. En particulier, il est possible que la couche perfluorée soit plus résistante à la pollution que le verre seul (hypothèse 2).

L'hypothèse 1 n'est pas validée par l'étude des populations de microgouttelettes. En effet, si on considère le nombre de gouttelettes (**Figure V.39**), le rayon moyen (en **Annexe du Chapitre 5**) et la surface couverte (en **Annexe du Chapitre 5**), aucune variation significative n'est perceptible avant et après vieillissement de 3 semaines. En particulier, le nombre de gouttelettes reste faible dans ces deux cas : 850 nbre/mm² après dépôt contre 950 nbre/mm² après vieillissement de 3 semaines. D'autre part, l'évolution des gouttelettes sur une surface perfluorée ne suit pas les mêmes tendances que les expériences avec les autres surfaces de référence. Le faible nombre de gouttelettes reste constant, car les gouttes sont trop isolées pour coalescer.

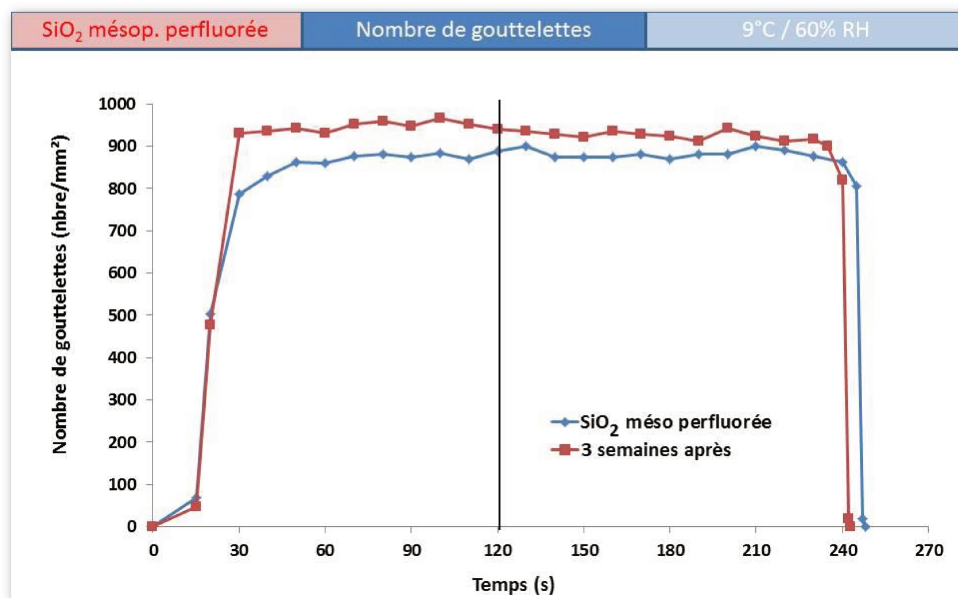


Figure V.39 : évolution du nombre de gouttelettes par mm² sur une couche mince mésoporeuse perfluorée.

Si la couche perfluorée n'a pas subi de changements significatifs, l'hypothèse 2 est la plus probable. En effet cette couche possède une capacité de résistance à la pollution grâce aux groupements perfluorés, aussi bien sous forme de molécules organiques adsorbées en surface que de poussières inorganiques (cf. **I.5. Couches minces multifonctionnelles et contraintes industrielles**). Pour être en mesure de montrer la différence d'encrassement entre le verre et la couche perfluorée, il faudrait réaliser des tests dans une atmosphère contrôlée, représentative de la pollution dans l'habitat. Cet effet de résistance à l'encrassement est néanmoins clairement visible sur les images macroscopiques obtenues dans la chambre environnementale, comme le montre la **Figure V.40**. Au bout de 3 semaines, le verre est nettement plus opacifiant qu'initialement. A l'inverse, aucune modification n'est visible pour la couche perfluorée.

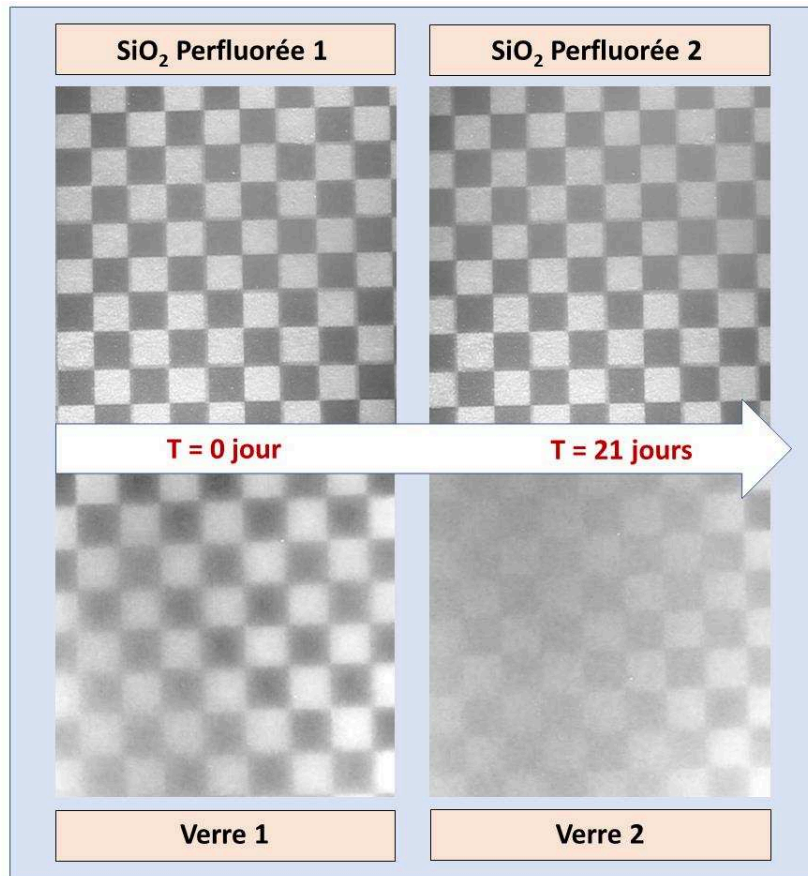


Figure V.40 : Opacification macroscopique pour une couche de silice mésoporeuse perfluorée et pour le verre de référence, à $t = 0$ jours et à $t = 21$ jours.

Dans le cadre de ce travail, nous avons essentiellement cherché à montrer la capacité de la couche perfluorée à accélérer le désembuage pour valider la stratégie 2 par voie hydrophobe. Dans cet objectif, différentes rampes d'humidité ont été testées pour comparer la formation de buée sur verre seul et sur revêtement perfluoré. La **Figure V.41** présente les tests réalisés pour des échelles de temps plus longues (phase d'embuage de 260 secondes) et pour différents taux d'humidité relative. Les deux surfaces ont été nettoyées avant les expériences pour s'affranchir des problèmes de pollution.

Le suivi de la surface totale recouverte par les microgouttelettes est représentatif du temps de désembuage. Pour correspondre à l'allumage de la ventilation, l'expérience a été réalisée avec deux flux d'air différents : 1L/min lors de la phase d'embuage et 5L/min lors de la phase de désembuage à $t = 260$ s. Quel que soit le taux d'humidité relative, le désembuage s'effectue environ deux fois plus vite sur la surface perfluorée que sur la surface de verre nu : respectivement 70s contre 150s (à HR= 60%), 85s contre 170s (à HR= 70%) et 100s contre 205s (à HR= 80%). Cette tendance est clairement visible en traçant la courbe du temps d'évaporation en fonction de l'humidité relative (cf. **Figure V.42**).

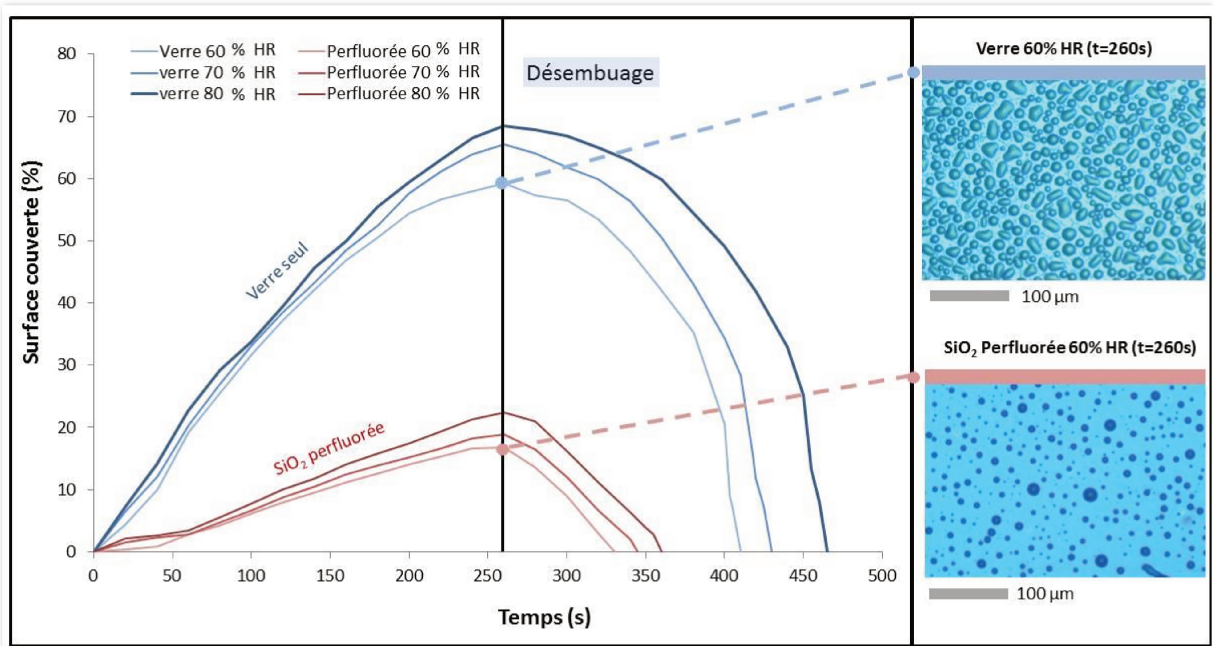


Figure V.41 : évolution de la surface totale recouverte par les microgouttelettes pour différentes rampes d'humidité relative. Les courbes bleues représentent les résultats sur le verre sans revêtement. Les courbes rouges retracent l'évolution sur la couche mince mésoporeuse de silice perfluorée.

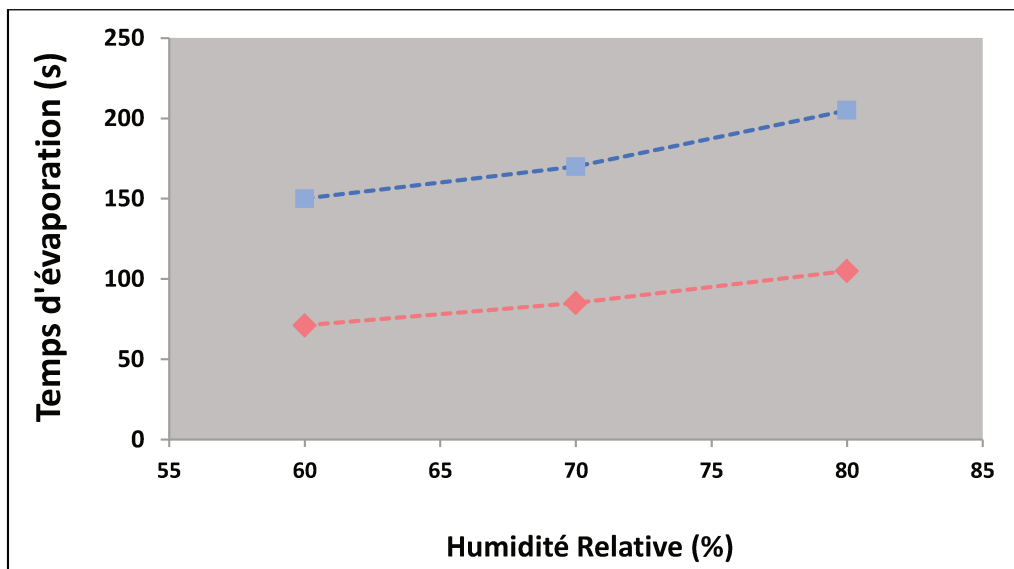


Figure V.42 : temps d'évaporation en fonction de l'humidité relative pour une couche de silice mésoporeuse perfluorée (en rose) et pour le verre de référence (en bleu).

Ces résultats sont encourageants, car ils montrent que le revêtement perfluoré permet effectivement un désembuage plus rapide. Par ailleurs, la résistance à la pollution de cette couche est adaptée à l'habitacle automobile. A l'inverse, les couches de dioxyde de titane se révèlent inefficaces assez rapidement. De manière originale par rapport à la littérature, nous avons montré que la stratégie superhydrophile n'était pas la plus appropriée, si on tient compte des conditions de pollution rapide de ces couches. Ce résultat est conforté à la fois par les analyses d'opacification au niveau macroscopique, mais aussi par l'observation des populations de microgouttelettes. Bien que qualitative, notre méthode de calculs de la diffusion de Mie permet de faire le lien entre ces deux échelles d'observation.

Par rapport aux deux architectures des revêtements en bicouche et en tricouche, la conclusion de cette étude valide la première configuration en bicouche selon la stratégie hydrophobe. La dernière étape de notre travail a consisté à valider la résistance mécanique des couches lors de tests standards pour le domaine automobile. Cette étude est présentée au **Chapitre 6**.

Chapitre 6. Contraintes industrielles et cahier des charges du véhicule

Les propriétés apportées par des couches minces sur un pare-brise doivent répondre aux spécifications véhicules : normes imposées par la législation, comme la transmission lumineuse minimale, mais aussi les normes internes du Groupe PSA. Une série de mesures a été effectuée pour vérifier le respect de ces normes. La **Figure VI.1** présente l'ensemble des tests qui ont été réalisés aussi bien pour tester la résistance mécanique du revêtement que sa qualité optique et sa résistance au vieillissement. De nouvelles observations au sein de la chambre environnementale ont également montré l'impact de la formation de rayures ou de trous sur les propriétés anti-buée des couches minces.

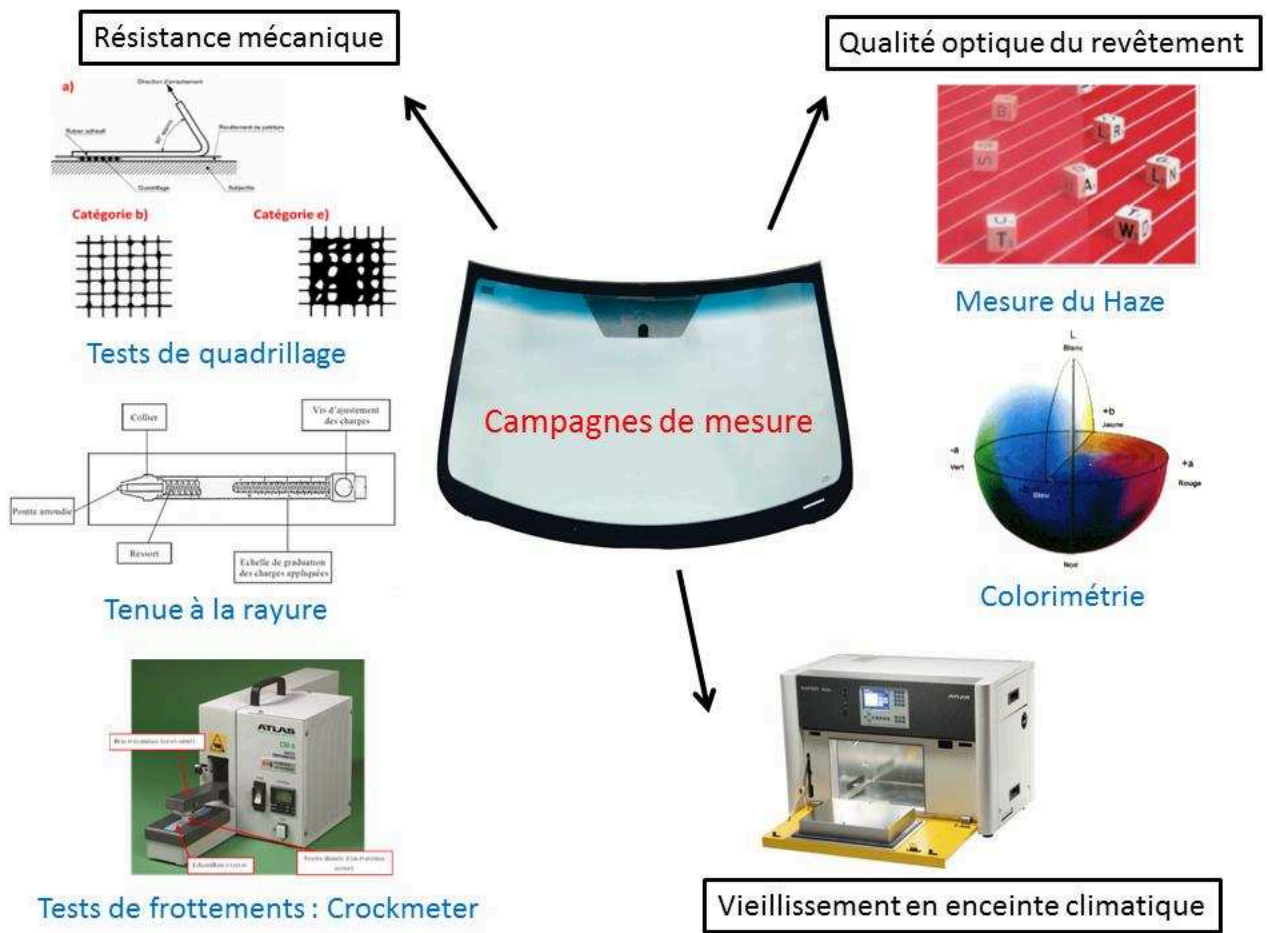


Figure VI.1 : Présentation schématique des campagnes de mesures effectuées à au centre technique de Vélizy.

Les résultats seront présentés pour chacun des tests avec les conclusions principales concernant l'architecture en bicouche et celle en tricouche. La couche bas indice étant la plus fragile, son comportement sous sollicitation mécanique doit être connu. Les résultats de la colorimétrie avant et après vieillissement permettront de compléter les données exposés à la **III.3.a Performances** antireflets des revêtements **et à la IV.1.b Variations** des propriétés antireflets et de la colorimétrie du revêtement.

VI.1. Tests de quadrillage

Cette méthode, originellement introduite pour les peintures, s'adresse à tous les revêtements dont on veut évaluer la résistance à être séparé de leur substrat après une série d'incisions. Ce test est régi par une méthode d'essai conforme aux spécifications de Groupe PSA. La procédure consiste à appliquer un instrument à lame multiple de manière à former un quadrillage. Les incisions doivent être suffisamment profondes pour atteindre le substrat. Un ruban adhésif calibré est ensuite appliqué sur le quadrillage et retiré de manière à voir si le revêtement est arraché du substrat. Une classification en différentes catégories permet ensuite d'évaluer l'importance du décollement du revêtement : la catégorie A si les bords du quadrillage sont parfaitement lisses, soit pour un revêtement qui n'a pas été arraché, la catégorie B si les bords du quadrillage sont très légèrement écaillés (catégorie B sur la **Figure VI.2**), puis C, D et E au fur et à mesure que l'arrachement est plus important (catégorie e sur la **Figure VI.2**).

Cet essai a été appliqué à trois endroits différents d'une même plaque de verre avec revêtement, en bicouche et en tricouche, et sur plusieurs échantillons. A chaque fois, aucun des bords des incisions n'étaient écaillés après l'arrachage du ruban. On peut donc en conclure que le revêtement est de catégorie A, c'est-à-dire qu'il possède une excellente adhésion sur le substrat en verre.

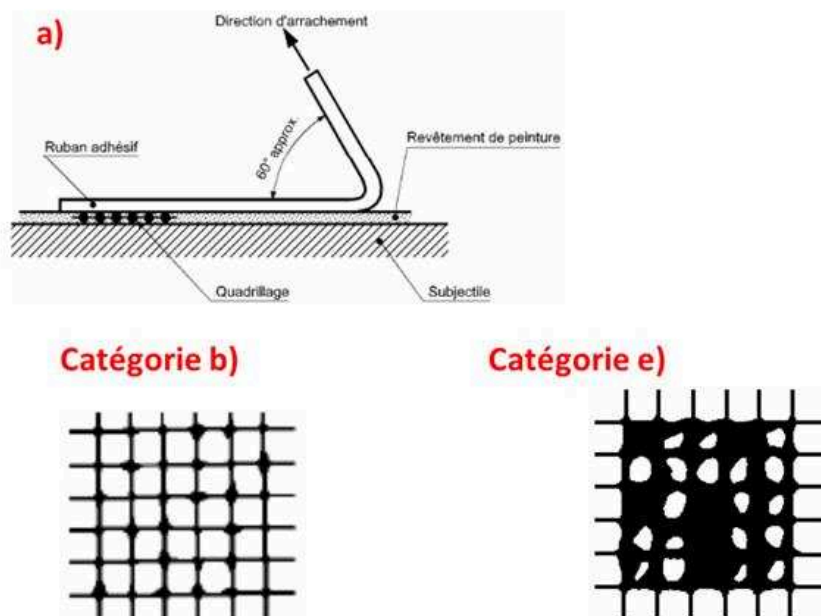


Figure VI.2 : test de quadrillage avec a) arrachage du ruban adhésif au niveau du quadrillage ; b) représentation d'un quadrillage de catégorie b) ; e) représentation d'un quadrillage de catégorie e.

VI.2 Tenue à la rayure

Le protocole de mesure de ce test consiste à appliquer sur l'échantillon une série de forces d'intensités déterminées à l'aide d'un scléromètre (**Figure VI.3**). Cet instrument fonctionne grâce à un ressort et une vis d'ajustement des charges qui sont responsables de l'intensité des forces appliquées, entre 1N et 10N. Le type de pointe du scléromètre dépend de l'échantillon étudié. Lors de la rayure, il suffit de poser le scléromètre sur la surface à rayer sans exercer de pression supplémentaire. Une fois l'échantillon rayé, une observation à l'œil nu est effectuée en transmission, c'est-à-dire ici en regardant l'échantillon en transmission (à 90°) et en réflexion (c'est-à-dire à incidence rasante).

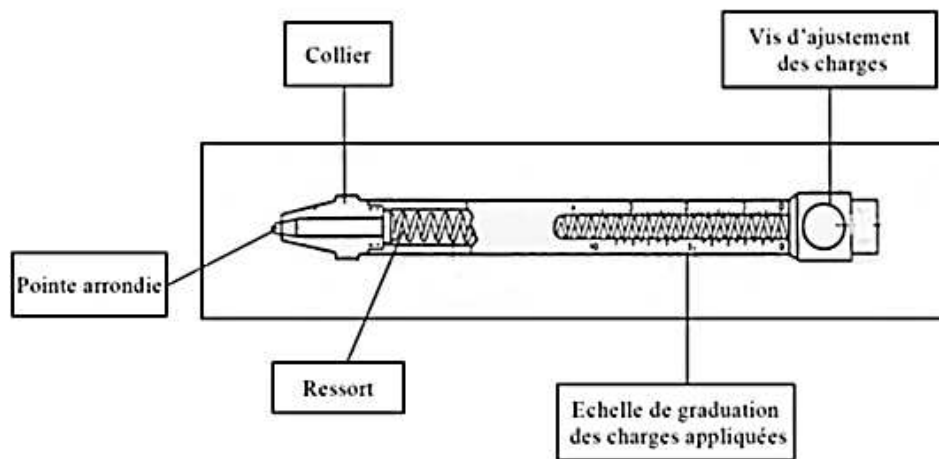


Figure VI.3 : Schéma d'un scléromètre.

Les résultats des observations durant ce test ont permis d'évaluer la résistance à la rayure de chacune des couches par rapport au substrat en verre pris comme référence avec aucune rayure visible en transmission et en réflexion avant une force de 5N. Si la couche haut indice ne présente aucune rayure même sous une force de 8N, la couche bas indice est rayée assez facilement avec des traces visibles dès 2N en réflexion et en transmission. La dernière couche photocatalytique est quant à elle suffisamment résistante jusqu'à 4N.

Si on considère l'empilement en bicouche ou en tricouche, des résultats similaires sont obtenus avec des rayures visibles dès 2N en réflexion et en transmission dans les deux cas. Cet abaissement de la tenue à la rayure est important, mais un revêtement en face interne du pare-brise n'est généralement pas soumis à des objets provoquant des rayures importantes. En revanche, les tests de frottement sont représentatifs du lavage de la vitre avec un chiffon.

VI.3 Tests de frottement au crockmeter

La résistance aux frottements a été mesurée pour chacune des couches en utilisant un crockmeter suivant la méthode d'essai D245011. Les échantillons sont maintenus sur un support permettant le passage d'un balai constitué d'une pièce de feutre sèche correspondant à un frottement de 9N. Après 5000 cycles, une observation à l'œil nu permet de visualiser les altérations subies après l'essai. Ces conditions sont censées reproduire l'ensemble des frottements que la pièce doit subir au cours de son utilisation. Les résultats ont été rassemblés sur la **Figure VI.4**.

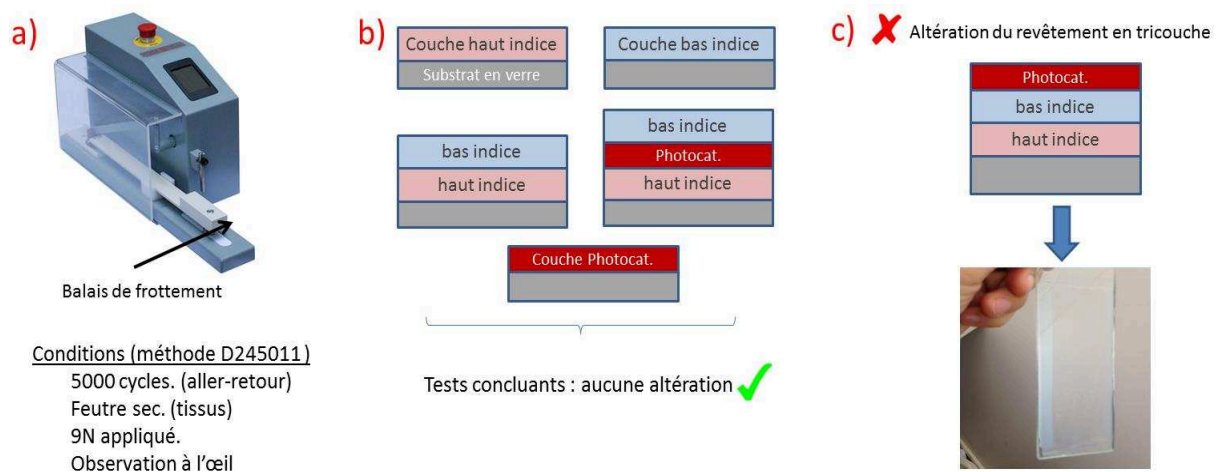


Figure VI.4 : a) Image du crockmeter et conditions d'utilisation ; b) couches ne présentant aucune altération visible (tests concluants) ; c) revêtement en tricouche présentant une altération importante là où le balai est venu frotter l'échantillon.

La résistance au frottement de chacune des couches est satisfaisante, mais une altération importante est observée pour un empilement en tricouche. Un test de comparaison a été effectué avec la couche photocatalytique non plus en surface, mais en position intermédiaire, avec cette configuration aucune altération n'est observée. Deux hypothèses peuvent être avancées pour justifier cette différence de comportement. Un problème d'adhésion entre la couche bas indice (hydrophobe) et la couche photocatalytique (superhydrophile) peut apparaître lors du dépôt de la dernière couche. Des frottements peuvent renforcer cette faiblesse et conduire à une délamination des couches.

Une autre hypothèse serait que le feutre du balai se charge en particules de TiO_2 au fur à mesure des passages qui vont augmenter fortement le pouvoir abrasif du feutre. Dans ce cas, les conditions d'abrasion seraient nettement plus importantes que le cas réel d'un chiffon frotté sur le pare-brise. La campagne de mesure ayant eu lieu avant l'optimisation du traitement thermique présenté dans la **III.2.b Etude** des traitements thermiques, de meilleurs résultats sont attendus lors d'une prochaine campagne pour la tricouche. La bicouche a quant à elle passé le test au crockmeter avec succès.

VI.4 Défauts de surfaces et formation de microgouttelettes

Les principaux défauts qui peuvent être observés sont de deux natures. Le dépôt de couche mince par voie liquide peut laisser des zones non couvertes, notamment sous forme de trous. L'usure des couches fait quant à lui apparaître des fissures qui se propagent en ligne, particulièrement visibles après les tests de frottement. Ces défauts peuvent devenir des sites de nucléation préférentiels lors des tests réalisés dans la chambre environnementale. En trop grand nombre, ils peuvent diminuer le caractère hydrophobe des couches perfluorées ou méthylées. Nous avons réalisé une série d'expériences avec une couche de silice perfluorée soumise pour mettre en évidence ce phénomène. Les images à l'échelle microscopique montrent effectivement une nucléation préférentielle dans les trous et les fissures de ce film mince (cf. **Figure VI.5**).

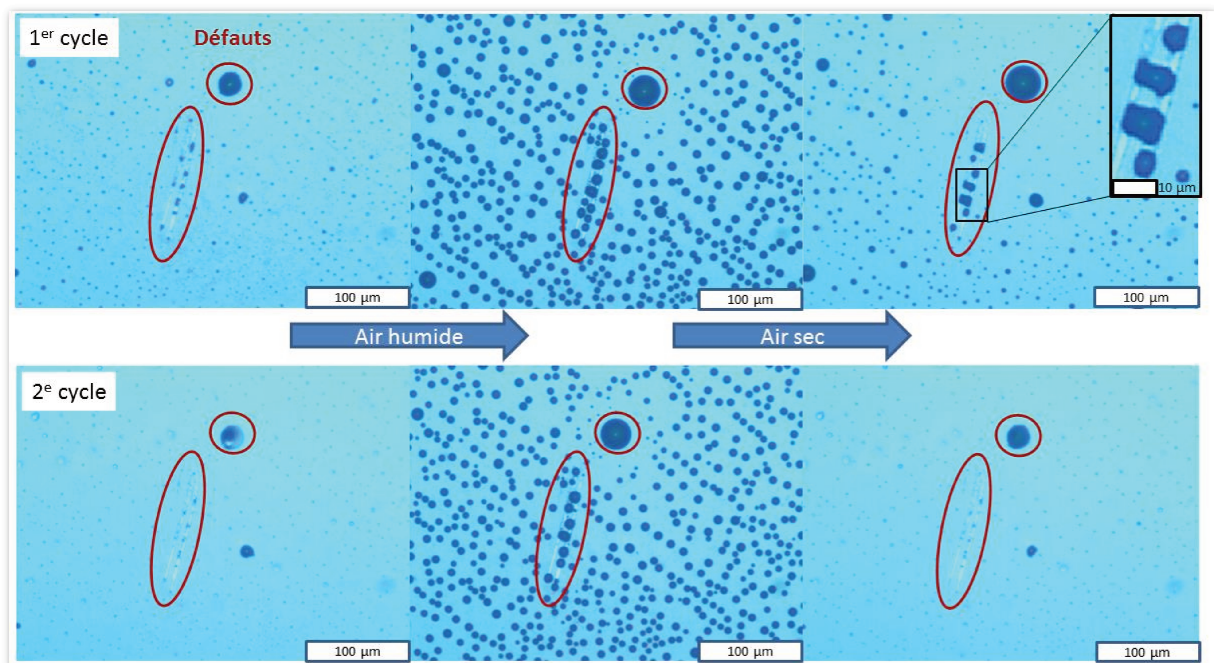


Figure VI.5 : Images de microgouttelettes formées sur une couche de silice mésoporeuse perfluorée lors de cycles d'humidité relative dans la chambre environnementale. Barre d'échelle à 100 μm .

Sur ces images, le trou conduit à la formation d'une microgouttelette avec un diamètre 4 à 5 fois plus grand que les microgouttelettes adjacentes. Que ce soit au premier cycle d'humidité ou au deuxième, ce défaut est toujours un site de nucléation préférentiel. On peut également voir que les microgouttelettes sont assez alignées, la plupart selon un axe transversal, sauf au niveau de deux fissures verticales. Le nombre de microgouttelettes dans ces deux fissures est plus élevé qu'ailleurs, aussi bien au premier cycle qu'au deuxième. D'autre part, la forme des microgouttelettes est affectée par ces deux lignes, avec des gouttes rectangulaires entre ces deux lignes. Ce phénomène a été reporté dans la littérature pour des réseaux de lignes réalisées par lithographie. Ces résultats confirment que la présence de défauts a un effet négatif sur le caractère hydrophobe de la couche mésoporeuse perfluorée.

En ce qui concerne la couche photocatalytique, des lignes ont également été observées après frottement (cf. **Figure VI.6**). L'étape de nucléation entraîne l'apparition de microgouttelettes très nombreuses, sauf localement au niveau des lignes visibles à cette échelle. En revanche, le taux de couverture de la surface est toujours supérieur à 90%, suite à la phase de croissance. De plus, les images montrent des plaques d'eau de tailles importantes (de 20 à 100 μm) de formes non sphériques et très diverses. L'effet d'étalement des gouttes par superhydrophilie photo-induite reste donc efficace, malgré ces lignes qui retreignent la croissance des gouttes.

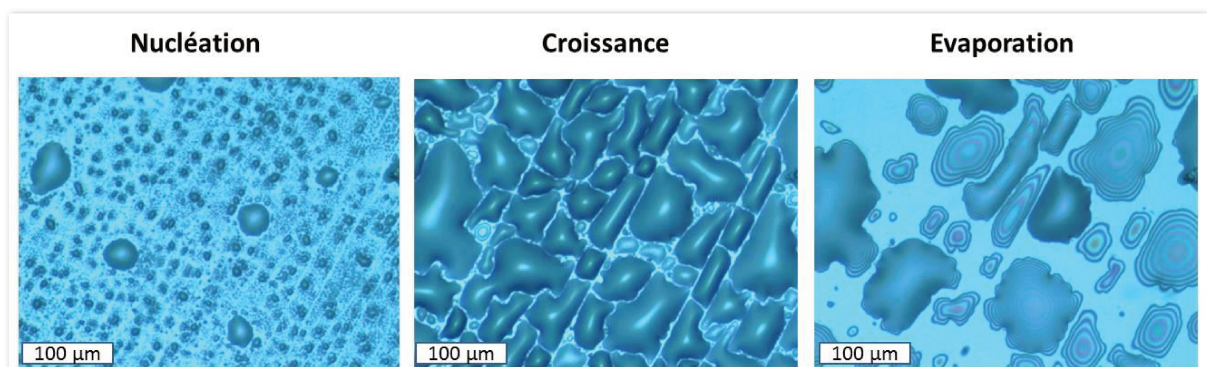


Figure VI.6 : Images de microgouttelettes formées sur une couche de dioxyde de titane dense lors des cycles d'humidité relative dans la chambre environnementale. Barre d'échelle à 100 μm .

VI.5. Vieillissement en enceinte climatique

Les échantillons ont été soumis au test de vieillissement déjà décrit dans la Section III.3.a[‡] puis de nouveau étudiés à travers des tests mécaniques et optiques. A l'issu de ces cycles de température et d'humidité, aucune différence n'a été observée pour les tests de tenue à la rayure, de quadrillage ou de crockmeter. Le vieillissement n'a donc pas d'impact sur les propriétés mécaniques du revêtement.

Les tests de colorimétrie n'ont pas mis à jour d'évolution signification des paramètres colorimétriques (**III.3.a Performances** antireflets des revêtements) avant et après vieillissement. Pour confirmer cette stabilité des propriétés optiques, des mesures de *haze* ont été effectuées. La notion de haze est généralement associée à des phénomènes atmosphériques qui modifient la clarté du ciel, que ce soient du brouillard, de la poussière ou de la neige. Par extension, ce terme désigne aussi la perte de clarté lorsqu'un rayon lumineux traverse un matériau. Lorsque l'on regarde à travers un vitrage avec un haze important, une impression de trouble perturbe la vision, entraînant une gêne notamment pour le vitrage automobile. Un appareil de la compagnie BYK Gardner, le Haze-gard plus (**Figure VI.7**), a permis de mesurer et de comparer les valeurs obtenues pour le substrat en verre et le verre fonctionnalisé par la bicouche ou la tricouche.

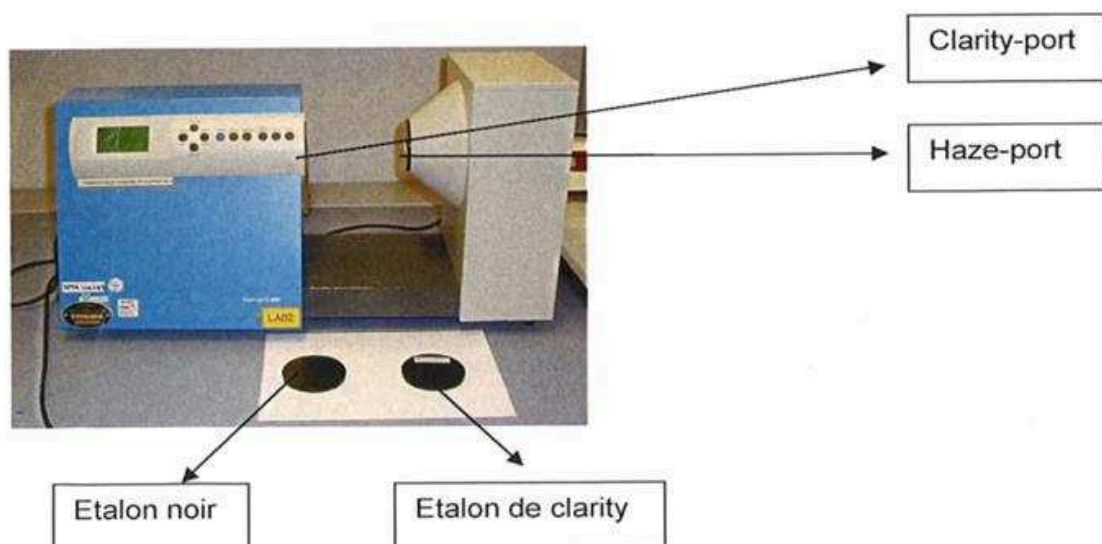


Figure VI.7 : Image du Haze-gard plus disponible au centre technique de PSA Peugeot-Citroën à vélizy.

[‡] Un cycle en trois étapes distinctes (16 heures à 40°C + humidité 95 %/3 heures à -20°C/7 heures à 100°C) répété 7 fois.

Les résultats sont donnés en pourcentage par comparaison avec un étalon noir et un étalon dit de *clarity*. Les valeurs du *haze* sont mesurées à différents endroits du même échantillon et pour plusieurs plaques à étudier, **Tableau VI.1**. Pour du verre seul, des valeurs variant entre 0,13% et 0,19% sont obtenues. Ces valeurs très faibles font que la vision du conducteur n'est pas perturbée par la présence de la plaque. Quant aux échantillons fonctionnalisés, les valeurs se situent entre 0,19% et 0,4%, la double couche et la triple couche n'ajoutent donc pas de *haze* supplémentaire par rapport au verre seul. Il n'existe pas de norme précise sur la valeur maximale tolérée pour le *haze*, sauf après vieillissement des échantillons, celle-ci ne devant alors pas dépasser 2%. Les résultats obtenus après vieillissement sont également reportés sur le **Tableau VI.1** et demeurent bien inférieurs à la valeur limite de 2%.

	Avant vieillissement		Après vieillissement	
	Haze	TL %	Haze	TL %
Référence	0,16	91,2	0,18	91,1
Couche haut indice	0,4	90,7	0,27	90,7
Bicouche	0,19	94,1	0,27	93,9
Tricouche	0,2	94,5	0,28	93,7

Tableau VI.1 : Résultats des mesures du *haze* (en %) et de la transmission lumineuse (TL en %) avant et après vieillissement.

Les mesures de transmission lumineuse avant et après vieillissement montrent un changement de 0,2 % pour la bicouche et 0,8 % pour la tricouche. Une plus grande sensibilité de la tricouche aux variations d'indice et d'épaisseur avait déjà été mise en évidence par la modélisation avec et sans pollution (cf. **IV.1. Phénomènes** d'adsorption et modification des propriétés optiques du revêtement). La bicouche possède une protection hydrophobe (méthylée pour les tests de vieillissement) qui peut également expliquer cette différence lors des cycles d'humidité. A l'inverse la tricouche est plus sensible avec une couche supérieure de TiO₂ non protégée contre l'humidité.

Ces variations de transmission montrent un effet du vieillissement sur les couches antireflets multifonctionnelles. Toutefois les tests réalisés sur des revêtements proposés par différents industriels avaient montré une perte rapide des propriétés antireflets sous vieillissement. Ainsi les couches multifonctionnelles élaborées dans ce travail demeurent compétitives.

VI.6. Tests de tache aux produits chimiques

L'objectif de ces tests est de vérifier que le revêtement est facilement nettoyable sans dégradation de l'aspect de surface. Pour cela, les échantillons sont exposés à de l'eau savonneuse ou à du liquide lave-glace, puis rincer à l'eau et à l'éthanol, avant d'être sécher à l'air comprimé. La méthode d'essai prévoit ensuite un contrôle à l'œil nu, à la fois en transmission et en réflexion, sur un fond noir. Les observations après ce cycle de tache-nettoyage consistent à noter l'apparition de taches résiduelles, de colorations particulières ou une dégradation-altération de la surface soumise au test. Une synthèse des résultats est présentée sur le **Tableau VI.2**. En comparaison des tests de pollution effectués au **Chapitre 4**, l'utilisation de produits de lavage couramment utilisés permet de vérifier que l'effet visuel du revêtement est préservé pour l'utilisateur qui nettoierait la vitre de son véhicule.

Observation à l'œil nu	Transmission		Réflexion	
	Eau + savon	Lave-glace	Eau + savon	Lave-glace
Bicouche	aucune marque	aucune marque	marque blanche très peu visible	aucune marque
Tricouche	marque visible en transmission. contour résiduel blanc des taches	aucune marque	taches blanches bien visibles	tache un peu visible

Tableau VI.2 : Résultats des tests de tache à l'eau savonneuse et au liquide lave-glace.

La bicouche (méthylée pour ces essais) valide ce test de tache aussi bien en transmission qu'en réflexion, pour l'eau savonneuse comme pour le liquide lave-glace. La tricouche est plus sensible avec la présence de marques résiduelles, plus ou moins visibles selon les configurations. Dans les deux cas, aucune altération de la surface n'est visible après séchage (craquelures, trous, délamination).

VI.7. Conclusion des campagnes de mesure :

L'ensemble des tests permet de comparer les performances des architectures en bicouche et en tricouche. Le **Tableau VI.3** synthétise les informations obtenues après les campagnes de mesure effectuées au centre technique de Vélizy-Villacoublay.

	Bicouche	Tricouche
Quadrillage	validé	validé
Rayure	à améliorer	à améliorer
Frottement	validé	gênant
Colorimétrie + vieillissement	validé	validé
Haze + vieillissement	validé	validé
Transmission + vieillissement	validé	à améliorer
Tachage + rinçage	validé	à améliorer

Tableau VI.3 : Synthèse des résultats des campagnes de mesure pour l'architecture en bicouche et l'architecture en tricouche.

Les données désignent très clairement le revêtement en bicouche comme le plus résistant aux différents tests imposés par le cahier des charges du domaine automobile. Seul le test de tenue à la rayure indique une fragilité de ce revêtement par rapport au seuil souhaitable. En revanche, les tests correspondants à l'architecture en tricouche se sont révélés moins concluants avec davantage d'exigences non satisfaites pour la tricouche par rapport à la bicouche.

Ces résultats concernant le cahier des charges industriels sont à rapprocher des différentes propriétés étudiées tout au long de ce document. L'ensemble des critères de sélection du revêtement sera discuté en **Conclusion Générale** pour établir une figure de mérite.

Conclusion générale

L'élaboration d'un revêtement antireflet multifonctionnel constituait l'objectif principal de ces travaux. Cet objectif a été réalisé grâce à une approche associant modélisation, contrôle du procédé de dépôt et observations expérimentales. Pour respecter le cahier des charges, deux architectures ont été définies, l'une en bicouche avec une couche mésoporeuse de silice hybride en surface, l'autre en tricouche avec une couche mésoporeuse de dioxyde de titane cristallisé en surface. A partir de ces deux systèmes, une étude approfondie a été menée pour évaluer les performances de la bicouche et de la tricouche, pour chacun des aspects du projet. La **Figure B** rassemble les différents critères au sein d'un diagramme de mérite sur une échelle de 0 à 5 (meilleure performance), autour des 6 critères principaux attendus.

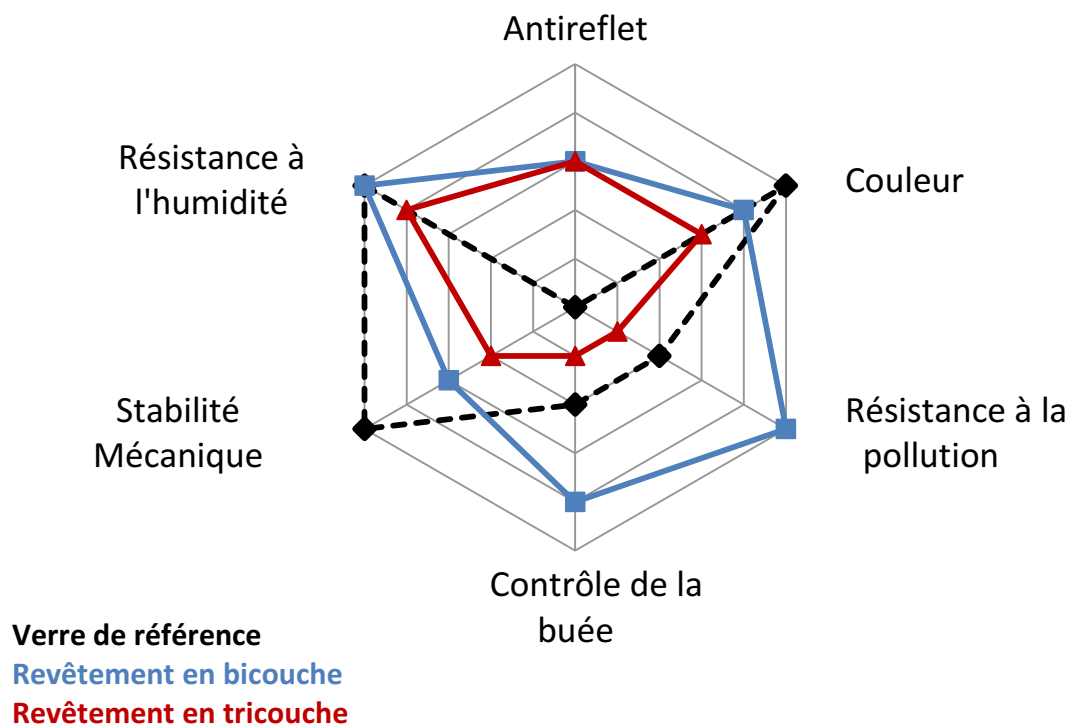


Figure B : Diagramme de mérite des revêtements élaborés au cours de cette thèse par rapport au verre de référence et en fonction des propriétés recherchées.

En ne considérant que la propriété antireflet, le **Chapitre 3** a montré que la bicouche et la tricouche présente une diminution assez proche de la réflexion. Cet avantage par rapport au verre est limité par le choix d'un dépôt uniquement en face interne du pare-brise.

Une différence plus significative est apparue concernant le contrôle de la colorimétrie. Alors que les mesures colorimétriques initiales indiquent une faible teinte pour les deux systèmes, une légère variation d'indice de réfraction entraîne un changement plus important pour le système en tricouche.

Afin de protéger la bicouche et la tricouche de ces variations d'indices de réfraction, deux stratégies ont été mises en place et décrites au **Chapitre 4**. La post-fonctionnalisation de la bicouche par des groupements perfluorés est suffisante pour empêcher la pollution de remplir la porosité de la couche mésoporeuse de silice. La protection de la tricouche par photo-dégradation des polluants sous irradiation UV a également été mise en évidence. Toutefois, le suivi des performances anti-buée de la couche supérieure de TiO₂ au **Chapitre 5** a montré que cette protection était insuffisante pour garantir un étalement des microgouttelettes et éviter la formation de buée.

Enfin, les deux revêtements ont été testés lors de campagnes de mesure effectuées au centre technique de Vélizy-Villacoublay. A l'issue des tests de résistance mécanique et de vieillissement accéléré, la bicouche s'est révélée plus résistante que le système en tricouche, selon les résultats présentés au **Chapitre 6**.

Sur l'ensemble de ces critères, l'architecture en bicouche présente les meilleures performances. Les avantages obtenus grâce à ce revêtement antireflet multifonctionnel doivent également être discutés en termes de procédé de dépôt et de coût. Le contrôle du dépôt par dip coating rend possible un dépôt rapide sur de larges surfaces par voie sol-gel. Cette question a fait l'objet des derniers travaux de cette thèse avec la construction d'un démonstrateur de 45 cm x 45 cm présentant un effet antireflet et un effet antibuée. La **Figure C** montre l'effet obtenu pour Si les performances du revêtement ont été établies, son intégration à une échelle industrielle nécessitera des étapes de maturation ultérieures.

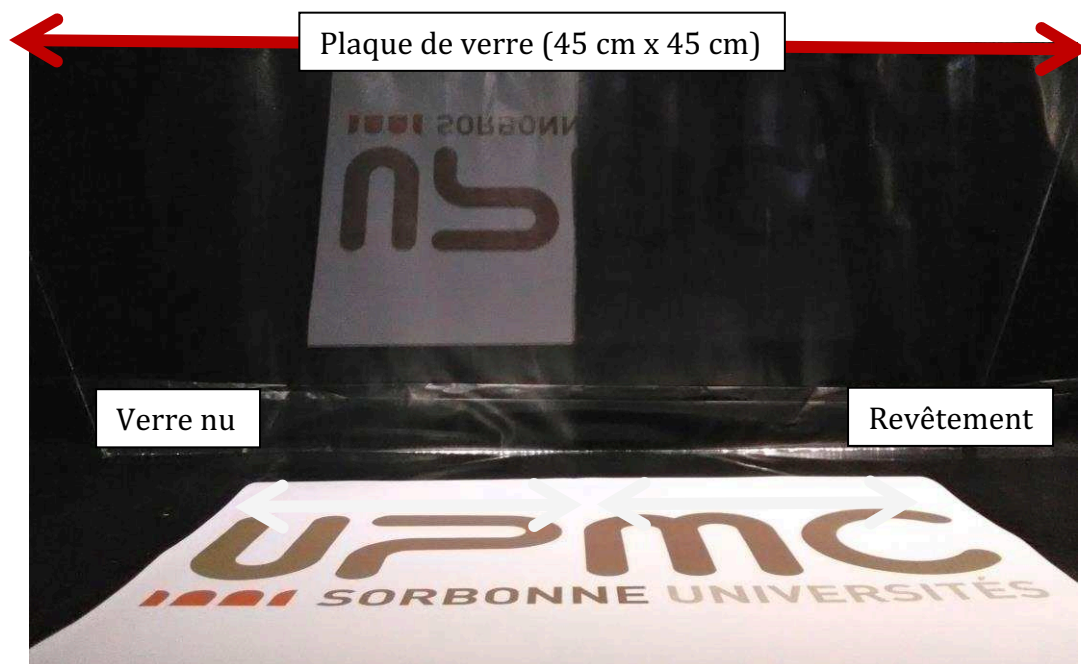


Figure C : Effet antireflet du démonstrateur sur grande surface avec à gauche la partie non recouverte et à droite la partie avec le revêtement.

Dans un deuxième temps, l'étude de la formation de la buée au cours de cette thèse a mis en lumière des phénomènes de nucléation-croissance-coalescence-évaporation peu considérés jusqu'à présent dans l'élaboration de revêtements anti-buée. Ces résultats ont été rendus possibles grâce à la construction et à l'utilisation d'une chambre environnementale adaptée à l'observation de la buée à la fois à l'échelle microscopique et à l'échelle macroscopique. Ces deux échelles ont également été comparées grâce à un travail de modélisation fondée sur la théorie de diffusion de Mie. Bien que qualitative, cette approche s'est révélée intéressante pour suivre les variations de populations de microgouttelettes et discuter des effets obtenus au niveau macroscopique.

Plusieurs perspectives de recherche sont ouvertes par ces premiers résultats, notamment afin de mieux comprendre l'importance des défauts comme sites privilégiés de nucléation. Notre étude a montré l'impact de la variation de l'énergie de surface sur la formation de la buée. Il serait intéressant de mettre ces résultats en perspective avec d'autres projets de recherche qui s'attachent à étudier la formation de microgouttelettes sur des surfaces micro- et nano-structurées.

Références bibliographiques

1. Raut, H. K., Ganesh, V. A., Nair, A. S., Ramakrishna, S. Anti-reflective coatings: A critical, in-depth review. *Energy Environ. Sci.*, **4**, 3779 (2011).
2. Stenzel, O. *The physics of thin film optical spectra: an introduction*. 2nd ed., Springer, Berlin, 275 pp (2005).
3. Dobrowolski, J. A. Optical properties of films and coatings, in *Handbook of optics*, 2nd ed, McGraw-Hill, New York (1995).
4. Naudin, G., Cerrati, D. R., Faustini, M. Sol-Gel Derived Functional Coatings for Optics. in *Sol-Gel Materials for Energy, Environment and Electronic Applications*. Springer, Berlin, 61-99 (2017).
5. Garnett, J. C. Colours in Metal Glasses and in Metallic Films. *Philos Trans R Soc Lond. Ser. A*, 385–420 (1904).
6. Garnett, J. C. Colours in Metal Glasses, in Metallic Films, and in Metallic Solutions II. *Philos Trans R Soc Lond. Ser. A*, 237–288 (1906).
7. Bruggeman, D. A. G. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen. *Ann Phys* **24**, 636–664 (1935).
8. Niklasson, G. A., Granqvist, C. G., Hunderi, O. Effective medium models for the optical properties of inhomogeneous materials. *Appl. Opt.* **20**, 26–30 (1981).
9. Fraunhofer, J. *Joseph von Fraunhofer Gesammelte Schriften*. Royal Bavarian Academy of Sciences, Munich (1888).
10. Moulton, H. R. Method of producing thin microporous silica coatings having reflection reducing characteristics and the articles so coated. US 2466119-A (1949).
11. Rayleigh, L. *Proc. Lond. Math. Soc.* **s1-11**, 51–56 (1879).
12. Dobrowolski, J. A., Poitras, D., Ma, P., Vakil, H., Acree, M. Toward perfect antireflection coatings: numerical investigation. *Appl. Opt.* **41**, 3075–3083 (2002).
13. Salih, K. Q., Ahmed, N. M. Multilayer antireflection coatings model for red emission of silicon for optoelectronic applications. *Int J Nanoelectron. Mater.* **2**, 109–118 (2009).
14. Min, W.-L., Jiang, B., Jiang, P. Bioinspired Self-Cleaning Antireflection Coatings. *Adv. Mater.* **20**, 3914–3918 (2008).

15. Ko, D.-H., Tumbleston, J. R., Hendersohn, K., Euliss, L., DeSimone, J. M., Lopez, R., Samulski, E.T. Biomimetic microlens array with antireflective ‘moth-eye’ surface. *Soft Matter* **7**, 6404 (2011).
16. Xi, J.-Q., Schubert, M. F., Kim, J. K., Schubert, E. F., Chen, M., Lin, S.Y., Liu, W., Smart, J. A. Optical thin-film materials with low refractive index for broadband elimination of Fresnel reflection. *Nat Photon* **1**, 176–179 (2007).
17. Zhao, M., Yin, G., Zhu, J. T., Zhao, L. Picosecond pulse laser microstructuring of silicon. *Chin. Phys. Lett.* **20**, 1789–1791 (2003).
18. Younkin, R., Carey, J. E., Mazur, E., Levinson, J. A., Friend, C. M. Infrared absorption by conical silicon microstructures made in a variety of background gases using femtosecond-laser pulses. *J. Appl. Phys.* **93**, 2626–2629 (2003).
19. Chen, H.-C, Lin, C.-C., Han, H.-W., Tsai, Y.-L, Kuo, H.-C., Yu, P. Enhanced efficiency for c-Si solar cell with nanopillar array via quantum dots layers. *Opt. Express* **19**, 1141–1147 (2011).
20. Youngsam Bae. Anti-reflective device having an anti-reflective surface formed of silicon spikes with nano-tips. US7964433 B2 (2011).
21. Xu, H., Lu, N., Qi, D., Hao, J., Gao, L., Zhang, B., Chi, L. Biomimetic Antireflective Si Nanopillar Arrays. *Small* **4**, 1972–1975 (2008).
22. Han, K.-S., Shin, J.-H., Yoon, W.-Y., Lee, H. Enhanced performance of solar cells with anti-reflection layer fabricated by nano-imprint lithography. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95**, 288–291 (2011).
23. Glaubitt, W., Löbmann, P. Antireflective coatings prepared by sol–gel processing: Principles and applications. *J. Eur. Ceram. Soc.* **32**, 2995–2999 (2012).
24. Pulker, H. K. Characterization of optical thin films. *Appl. Opt.* **18**, 1969–1977 (1979).
25. Grosso, D., Boissière, C., Sanchez, C. Ultralow-dielectric-constant optical thin films built from magnesium oxyfluoride vesicle-like hollow nanoparticles. *Nat. Mater.* **6**, 572–575 (2007).
26. Murata, T., Ishizawa, H., Motoyama, I., Tanaka, A. Preparation of high-performance optical coatings with fluoride nanoparticle films made from autoclaved sols. *Appl. Opt.* **45**, 1465–1468 (2006).
27. Noack, J., Scheurell, K., Memnitz, E., Garcia-Juan, P., Rau, H., Lacroix, M., Eicher, J., Lintner B., Sonheimer, B., Hofmann, T., Hegmann, J., Jan, R., Löbmann, P. MgF₂ antireflective coatings by sol–gel processing: film preparation and thermal densification. *J. Mater. Chem.* **22**, 18535 (2012).
28. Ishizawa, H., Niisaka, S., Murata, T., Tanaka, A. Preparation of MgF₂-SiO₂ thin films with a low refractive index by a solgel process. *Appl. Opt.* **47**, C200–C205 (2008).

29. Ting, C.-J., Chang, F.-Y. Fabrication of an antireflective polymer optical film with subwavelength structures using a roll-to-roll micro-replication process. *J. Micromechanics Microengineering* **18**, 075001 (2008).
30. Li, J., Zhu, J., Gao, X. Bio-Inspired High-Performance Antireflection and Antifogging Polymer Films. *Small* **10**, 2578–2582 (2014).
31. Kuo, C.-Y., Chen, Y.-Y., Lu, S.-Y. A Facile Route To Create Surface Porous Polymer Films via Phase Separation for Antireflection Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **1**, 72–75 (2009).
32. Yoldas, B, Partlow, D. Formation of Broad-Band Antireflective Coatings on Fused-Silica for High-Power Laser Applications. *Thin Solid Films* **129**, 1–14 (1985).
33. Sanchez, C., Boissiere, C., Cassaignon, S., Chaneac, C., Durupthy, O., Faustini, M., Grosso, D., Laberty, C., Nicole, L., Portehault, D., Ribot, F., Rozes, L., Sassoie, C. Molecular Engineering of Functional Inorganic and Hybrid Materials. *Chem. Mater.* **26**, 221–238 (2014).
34. Guillemot, F., Brunet-Bruneau, A., Bourgeat-Lami, E., Gacoin, T., Boilot, J.-P. Latex-Templated Silica Films: Tailoring Porosity to Get a Stable Low-Refractive Index. *Chem. Mater.* **22**, 2822–2828 (2010).
35. Gulians, V. V., Carreon, M. A., Lin, Y. S. Ordered mesoporous and macroporous inorganic films and membranes. *J. Membr. Sci.* **235**, 53–72 (2004).
36. Saxena, R., Rodriguez, O., Cho, W., Gill, W. N., Plawsky, J. L., Baklanov, M. R., Mogilnikov, K. P. Internal matrix structure of low- κ mesoporous silica and its relation to mechanical properties. *J. Non-Cryst. Solids* **349**, 189–199 (2004).
37. Wang, X., Ng, C. Y., Tam, W. Y., Chan, C. T., Sheng, P. Large-Area Two-Dimensional Mesoscale Quasi-Crystals. *Adv. Mater.* **15**, 1526–1528 (2003).
38. Nguyen, C. V., Carter, K. R., Hawker, C., Hedrick, J. L., Jaffe, R. L., Miller, R. D., Remenar, J. F., Rhee, H.-W., Rice, P. M., Toney, M. F., Trollsas, M., Yoon, D. Y. Low-Dielectric, Nanoporous Organosilicate Films Prepared via Inorganic/Organic Polymer Hybrid Templates. *Chem. Mater.* **11**, 3080–3085 (1999).
39. Kalyankar, N. D. Sol-gel based antireflective (AR) coatings with controllable pore size using organic nanocrystals and dendrimers. US9176259 B2 (2011).
40. Faustini, M., Nicole, L., Boissiere, C., Innocenzi, P., Sanchez, C., Grosso, D. Hydrophobic, Antireflective, Self-Cleaning, and Antifogging Sol–Gel Coatings: An Example of Multifunctional Nanostructured Materials for Photovoltaic Cells. *Chem. Mater.* **22**, 4406–4413 (2010).

41. Mizoshita, N., Ishii, M., Kato, N., Tanaka, H. Hierarchical Nanoporous Silica Films for Wear Resistant Antireflection Coatings. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 19424–19430 (2015).
42. Budunoglu, H., Yildirim, A., Bayindir, M. Flexible and mechanically stable antireflective coatings from nanoporous organically modified silica colloids. *J. Mater. Chem.* **22**, 9671–9677 (2012).
43. Wang, Y., He, M. Y., Chen, R. Y. Fabrication of mechanically robust antireflective films using silica nanoparticles with enhanced surface hydroxyl groups. *J Mater Chem A* **3**, 1609–1618 (2015).
44. Pénard, A.-L., Gacoin, T., Boilot, J.-P. Functionalized sol–gel coatings for optical applications. *Acc. Chem. Res.* **40**, 895–902 (2007).
45. Du, Y., Luna, L. E., Tan, W. S., Rubner, M. F., Cohen, R. E. Hollow Silica Nanoparticles in UV–Visible Antireflection Coatings for Poly(methyl methacrylate) Substrates. *ACS Nano* **4**, 4308–4316 (2010).
46. Fan, H., Hartshorn, C., Buchheit, T., Tallant, D., Assink, R., Simpson, R., Kissel, D. J., Lacks, D. J., Torquato, S., Brinker, C. J. Modulus–density scaling behaviour and framework architecture of nanoporous self-assembled silicas. *Nat. Mater.* **6**, 418–423 (2007).
47. Dourdain, S. Caractérisation structurale, poreuse et mécanique de films minces de silice mésoporeuse. Influence de la fonctionnalisation. Thèse soutenue le 2006-06-16, Université du Maine (2006).
48. Puibasset, J., Pellenq, R. J. M. Water adsorption on hydrophilic mesoporous and plane silica substrates: A grand canonical Monte Carlo simulation study. *J. Chem. Phys.* **118**, 5613–5622 (2003).
49. Li, Y., Liu, F., Sun, J. A facile layer-by-layer deposition process for the fabrication of highly transparent superhydrophobic coatings. *Chem. Commun.* **0**, 2730–2732 (2009).
50. Purcar, V., Caprarescu, S., Spataru, C. I., Ghiurea, M., Raditoiu, V., Petcu, C., Somoghi, R., Corobea, M. C., Donescu, D. Preparation of hydrophobic and antireflective hybrid films by sol-gel process using perfluoroalkylsilane and tetraethoxysilane. *Rev Roum Chim* **58**, 283–289 (2013).
51. Cao, M., Song, X., Zhai, J., Wang, J., Wang, Y. Fabrication of highly antireflective silicon surfaces with superhydrophobicity. *J. Phys. Chem. B* **110**, 13072–13075 (2006).
52. Boudot, M., Gaud, V., Louarn, M., Selmane, M., Grosso, D. Sol–Gel Based Hydrophobic Antireflective Coatings on Organic Substrates: A Detailed Investigation of Ammonia Vapor Treatment (AVT). *Chem. Mater.* **26**, 1822–1833 (2014).
53. Li, X., Shen, J. A scratch-resistant and hydrophobic broadband antireflective coating by sol-gel method. *Thin Solid Films* **519**, 6236–6240 (2011).

54. Angloher, S., Bein, T. Organic functionalisation of mesoporous silica. in *Molecular Sieves: From Basic Research to Industrial Applications, Pts a and B* (eds. Cejka, J., Zilkova, N. & Nachtigall, P.) **158**, 2017–2026, Elsevier Science Bv, Amsterdam (2005).
55. Wang, X., Shen, J. A review of contamination-resistant antireflective sol-gel coatings. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **61**, 206–212 (2012).
56. Fürstner, R., Barthlott, W., Neinhuis, C., Walzel, P. Wetting and Self-Cleaning Properties of Artificial Superhydrophobic Surfaces. *Langmuir* **21**, 956–961 (2005).
57. Roach, P., Shirtcliffe, N. J., Newton, M. I. Progress in superhydrophobic surface development. *Soft Matter* **4**, 224–240 (2008).
58. Bhushan, B., Jung, Y. C. Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction. *Prog. Mater. Sci.* **56**, 1–108 (2011).
59. Mouterde, T., Lehoucq, G., Xavier, S., Checco, A., Black, C. T., Rahman, A., Midavaine, T., Clanet, C., Quéré, D. Antifogging abilities of model nanotextures. *Nat. Mater.* **16**, 658–663 (2017).
60. Miwa, M., Nakajima, A., Fujishima, A., Hashimoto, K., Watanabe, T. Effects of the surface roughness on sliding angles of water droplets on superhydrophobic surfaces. *Langmuir* **16**, 5754–5760 (2000).
61. Li, X.-M., Reinhoudt, D., Crego-Calama, M. What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces. *Chem. Soc. Rev.* **36**, 1350 (2007).
62. Lafuma, A., Quéré, D. Superhydrophobic states. *Nat. Mater.* **2**, 457–460 (2003).
63. Gao, L. C., McCarthy, T. J. The ‘lotus effect’ explained: Two reasons why two length scales of topography are important. *Langmuir* **22**, 2966–2967 (2006).
64. Barthlott, W, Neinhuis, C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta* **202**, 1–8 (1997).
65. Manca, M., Cannavale, A., De Marco, L., Arico, A. S., Cingolani, R., Gigli, G. Durable Superhydrophobic and Antireflective Surfaces by Trimethylsilanized Silica Nanoparticles-Based Sol–Gel Processing. *Langmuir* **25**, 6357–6362 (2009).
66. Linsebigler, A., Lu, G., Yates, J. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces - Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.* **95**, 735–758 (1995).
67. Mills, A., LeHunte, S. An overview of semiconductor photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. -Chem.* **108**, 1–35 (1997).
68. Fujishima, A., Zhang, X., Tryk, D. A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surf. Sci. Rep.* **63**, 515–582 (2008).

69. Tong, H., Ouyang, S., Bi, Yingpu, Umezawa, N., Oshikiri, M., Ye, J. Nanophotocatalytic Materials: Possibilities and Challenges. *Adv. Mater.* **24**, 229–251 (2012).
70. Sakthivel, S., Neppolian, B., Shankar, M. V., Arabindoo, B., Palanichamy, M., Murugesan, V. Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **77**, 65–82 (2003).
71. Hernandez-Alonso, M. D., Fresno, F., Suarez, S., Coronado, J. M. Development of alternative photocatalysts to TiO₂: Challenges and opportunities. *Energy Environ. Sci.* **2**, 1231–1257 (2009).
72. Dagherir, R., Drogui, P., Robert, D. Modified TiO₂ For Environmental Photocatalytic Applications: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* **52**, 3581–3599 (2013).
73. Ohtani, B., Ogawa, Y., Nishimoto, S. Photocatalytic Activity of Amorphous–Anatase Mixture of Titanium(IV) Oxide Particles Suspended in Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem. B* **101**, 3746–3752 (1997).
74. Guldin, S., Kohn, P., Stefik, M., Song, J., Divitini, G., Ecarla, F., Ducati, C., Wiesner, U., Steiner, U. Self-Cleaning Antireflective Optical Coatings. *Nano Lett.* **13**, 5329–5335 (2013).
75. Allain, E., Besson, S., Durand, C., Moreau, M., Gascoin, T., Boilot, J.-P. Transparent Mesoporous Nanocomposite Films for Self-Cleaning Applications. *Adv. Funct. Mater.* **17**, 549–554 (2007).
76. Li, X., He, J. Synthesis of Raspberry-Like SiO₂-TiO₂ Nanoparticles toward Antireflective and Self-Cleaning Coatings. *Acs Appl. Mater. Interfaces* **5**, 5282–5290 (2013).
77. Angelomé, P. C., Fuertes, M. C., Soler-Illia, G. J.A.A. Multifunctional, Multilayer, Multiscale: Integrative Synthesis of Complex Macroporous and Mesoporous Thin Films with Spatial Separation of Porosity and Function. *Adv. Mater.* **18**, 2397–2402 (2006).
78. Faustini, M., Grenier, A., Naudin, G., Li, R., Grosso, D. Ultraporous nanocrystalline TiO₂-based films: synthesis, patterning and application as anti-reflective, self-cleaning, superhydrophilic coatings. *Nanoscale* **7**, 19419–19425 (2015).
79. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. in *Sol-Gel Science* (eds. Brinker, C. J., Scherer, G. W.), Academic Press, San Diego (1990).
80. Henry, M., Jolivet, J., Livage, J. Aqueous Chemistry of Metal-Cations - Hydrolysis, Condensation and Complexation. *Struct. Bond.* **77**, 153–206 (1992).
81. Fyfe, C. A., Aroca, P. P. A kinetic analysis of the initial stages of the sol-gel reactions of methyltriethoxysilane (MTES) and a mixed MTES/tetraethoxysilane system by high-resolution Si-29 NMR spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **101**, 9504–9509 (1997).

82. Jiang, H., Zheng, Z., Wang, X. Kinetic study of methyltriethoxysilane (MTES) hydrolysis by FTIR spectroscopy under different temperatures and solvents. *Vib. Spectrosc.* **46**, 1–7 (2008).
83. Stöber, W., Fink, A., Bohn, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *J. Colloid Interface Sci.* **26**, 62–69 (1968).
84. D.C. Bradley, R.C. Mehrotra, D.P. Gaur. *Metal Alkoxides*. (Academic Press, 1978).
85. Sanchez, C., Livage, J., Henry, M., Babonneau, F. Chemical modification of alkoxide precursors. *J. Non-Cryst. Solids* **100**, 65–76 (1988).
86. Antonelli, D., Ying, J. Synthesis of Hexagonally Packed Mesoporous TiO₂ by a Modified Sol-Gel Method. *Angew. Chem.-Int. Ed. Engl.* **34**, 2014–2017 (1995).
87. Putnam, R. L., Nakagawa, N., McGrath, K. M., Yao, N., Aksay, I. A., Gruner, S. M., Navrotsky, A. Titanium Dioxide–Surfactant Mesophases and Ti-TMS₁. *Chem. Mater.* **9**, 2690–2693 (1997).
88. Kriesel, J. W., Sander, M. S., Tilley, T. D. General Route to Homogeneous, Mesoporous, Multicomponent Oxides Based on the Thermolytic Transformation of Molecular Precursors in Non-polar Media. *Adv. Mater.* **13**, 331–335 (2001).
89. Kriesel, J. W., Sander, M. S., Tilley, T. D. Block Copolymer-Assisted Synthesis of Mesoporous, Multicomponent Oxides by Nonhydrolytic, Thermolytic Decomposition of Molecular Precursors in Nonpolar Media. *Chem. Mater.* **13**, 3554–3563 (2001).
90. Grosso, D., Soler-Illia, G. J. de A. A., Babonneau, F., Sanchez, C., Albouy, P.-A., Brunet-Bruneau, A., Balkenende, A. R. Highly Organized Mesoporous Titania Thin Films Showing Mono-Oriented 2D Hexagonal Channels. *Adv. Mater.* **13**, 1085–1090 (2001).
91. Alberius, P. C. A., Frindell, K. L., Hayward, R. C., Kramer, E. J., Stucky, G. D., Chmelka, B. F. General predictive syntheses of cubic, hexagonal, and lamellar silica and titania mesostructured thin films. *Chem. Mater.* **14**, 3284–3294 (2002).
92. Sanchez, C., Boissiere, C., Cassaignon, S., Chanéac, C., Durupthy, O., Faustini, M., Grosso, D., Laberty, C., Nicole, L., Portehault, D., Ribot, F., Rozes, L., Sassoey, C. Molecular Engineering of Functional Inorganic and Hybrid Materials. *Chem. Mater.* **26**, 221–238 (2014).
93. Sanchez, C., Ribot, F. Design of Hybrid Organic-Inorganic Materials Synthesized Via Sol-Gel Chemistry. *New J. Chem.* **18**, 1007–1047 (1994).
94. Beck, J. S., Vartuli, J. C., Roth, W. J.-F., Leonowicz, M. E., Kresge, C. T., Schmitt, K. D., Chu, C. T. W., Olson, D. Hm, Sheppard, E. W., McCullen S. B. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10834–10843 (1992).

95. Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C., Beck, J. S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature* **359**, 710–712 (1992).
96. Whitesides, G. M., Grzybowski, B. Self-Assembly at All Scales. *Science* **295**, 2418–2421 (2002).
97. Whitesides, G. M., Boncheva, M. Beyond molecules: Self-assembly of mesoscopic and macroscopic components. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **99**, 4769–4774 (2002).
98. Soler-Illia, G. J. de A. A., Sanchez, C., Lebeau, B., Patarin, J. Chemical Strategies To Design Textured Materials: from Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures. *Chem. Rev.* **102**, 4093–4138 (2002).
99. Israelachvili, J., Mitchell, D., Ninham, B. Theory of Self-Assembly of Hydrocarbon Amphiphiles into Micelles and Bilayers. *J. Chem. Soc.-Faraday Trans. II* **72**, 1525–1568 (1976).
100. Klotz, M., Albouy, P. A., AYral, A., Menager, C., Grosso, D., Van der Lee, A., Cabuil, V., Babonneau, F., Guizard, C. The true structure of hexagonal mesophase-templated silica films as revealed by X-ray scattering: Effects of thermal treatments and of nanoparticle seeding. *Chem. Mater.* **12**, 1721–1728 (2000).
101. Peng, T. Y., Zhao, D., Dai, K., Shi, W., Hirao, K. Synthesis of titanium dioxide nanoparticles with mesoporous anatase wall and high photocatalytic activity. *J. Phys. Chem. B* **109**, 4947–4952 (2005).
102. Wen, Z., Wang, Q., Zhang, Q., Li, J. In situ growth of mesoporous SnO₂ on multiwalled carbon nanotubes: A novel composite with porous-tube structure as anode for lithium batteries. *Adv. Funct. Mater.* **17**, 2772–2778 (2007).
103. Galarneau, A. *et al.* Microporosity and connections between pores in SBA-15 mesostructured silicas as a function of the temperature of synthesis. *New J. Chem.* **27**, 73–79 (2003).
104. Templin, M, Franck, A., DuChesne, A., Leist, H., Zhang, Y. M., Ulrich, R., Schadler, V., Wiesner, U. Organically modified aluminosilicate mesostructures from block copolymer phases. *Science* **278**, 1795–1798 (1997).
105. Zhao, D., Yang, P., Melosh, N., Feng, J., Chmelka, B. F., Stucky, Galen. Continuous Mesoporous Silica Films with Highly Ordered Large Pore Structures. *Adv. Mater.* **10**, 1380–1385 (1998).
106. Yang, P., Zhao, D., Margolese, D. I., Chmelka, B. F., Stucky, G. D. Block Copolymer Templating Syntheses of Mesoporous Metal Oxides with Large Ordering Lengths and Semicrystalline Framework. *Chem. Mater.* **11**, 2813–2826 (1999).

107. Monnier, A., Schuh, F., Huo, Q., Kumar, D., Margolese, D., Maxwell, R., Stucky, G. D., Krishnamuty, M., Petroff, P., Firouzi, A., Janicke, M. Chmelka B. F. Cooperative Formation of Inorganic-Organic Interfaces in the Synthesis. *Science* **261**, 1299–1303 (1993).
108. Huo, Q. S., Margolese, D., Ciesla, U., Demeuth, D. G., Feng, P., Gier, T. E., Sieger, P., Firouzi, A., Chmelka B. F., Schuth, F., Stucky, G. D. Organization of Organic-Molecules with Inorganic Molecular-Species into Nanocomposite Biphase Arrays. *Chem. Mater.* **6**, 1176–1191 (1994).
109. Brinker, C. J., Lu, Y., Sellinger, A., Fan, H. Evaporation-induced self-assembly: nanostructures made easy. *Adv. Mater.* **11**, 579–585 (1999).
110. Ogawa, M. Preparation of Layered Silica–Dialkyldimethylammonium Bromide Nanocomposites. *Langmuir* **13**, 1853–1855 (1997).
111. Yang, H., Kuperman, A., Coombs, N., MamicheAfara, S., Ozin, G. A. Synthesis of oriented films of mesoporous silica on mica. *Nature* **379**, 703–705 (1996).
112. Grosso, D., Cagnol, F., Soller-Illia, G. J. de A. A., Crepaldi, E. L., Amenitsch, H., Brunet-Bruneau, A., Bourgeois, A., Sanchez, C. Fundamentals of Mesostructuring Through Evaporation-Induced Self-Assembly. *Adv. Funct. Mater.* **14**, 309–322 (2004).
113. Faustini, M., Louis, B., Albouy, P. A., Kuemmel, M., Grosso, D. Preparation of Sol–Gel Films by Dip-Coating in Extreme Conditions. *J. Phys. Chem. C* **114**, 7637–7645 (2010).
114. Bindini, E., Naudin, G., Faustini, M., Grosso, D., Boissière, C. Critical Role of the Atmosphere in Dip-Coating Process. *J. Phys. Chem. C* (2017). doi:10.1021/acs.jpcc.7b02530
115. Le Berre, M., Chen, Y. & Baigl, D. From Convective Assembly to Landau-Levich Deposition of Multilayered Phospholipid Films of Controlled Thickness. *Langmuir* **25**, 2554–2557 (2009).
116. L.D. Landau, B. Levich. Dragging of a Liquid by a Moving Plate. *Acta Physicochim. URSS* **17**, 42–54 (1942).
117. Mccrackin, F., Passaglia, E., Stromberg, R., Steinberg, H. Measurement of Thickness and Refractive Index of Very Thin Films and Optical Properties of Surfaces by Ellipsometry. *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. -Phys. Chem.* **A 67**, 363–+ (1963).
118. Jellison, G., Chisholm, M., Gorbalkin, S. Optical Functions of Chemical-Vapor-Deposited Thin-Film Silicon Determined by Spectroscopic Ellipsometry. *Appl. Phys. Lett.* **62**, 3348–3350 (1993).
119. Jellison, G. E., Boatner, L. A., Budai, J. D., Jeong, B. S., Norton, D. P. Spectroscopic ellipsometry of thin film and bulk anatase (TiO₂). *J. Appl. Phys.* **93**, 9537–9541 (2003).

120. Boissiere, C., Grosso, D., Lepoutre, S., Nicole, L., Brunet-Bruneau, A., Sanchez, C.. Porosity and Mechanical Properties of Mesoporous Thin Films Assessed by Environmental Ellipsometric Porosimetry. *Langmuir* **21**, 12362–12371 (2005).
121. Faustini, M., Boissière, C., Nicole, L., Grosso, D. From Chemical Solutions to Inorganic Nanostructured Materials: A Journey into Evaporation-Driven Processes. *Chem. Mater.* **26**, 709–723 (2014).
122. Krins, N., Faustini, M., Louis, B., Grosso, D. Thick and Crack-Free Nanocrystalline Mesoporous TiO₂ Films Obtained by Capillary Coating from Aqueous Solutions. *Chem. Mater.* **22**, 6218–6220 (2010).
123. Sanchez, C., Boissière, C., Grosso, D., Laberty, C., Nicole, L. Design, Synthesis, and Properties of Inorganic and Hybrid Thin Films Having Periodically Organized Nanoporosity. *Chem. Mater.* **20**, 682–737 (2008).
124. Soler-Illia, G. J. A. A., Angelomé, 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 (2012).
125. Janke, N., Grassme, O., Weissmann, R. Alkali ion migration control from flat glass substrates. *Glass Sci. Technol.-Glastech. Berichte* **73**, 143–155 (2000).
126. Yuksel, B., Sam, E. D., Aktas, O. C., Urgan, M. & Cakir, A. F. Determination of sodium migration in sol–gel deposited titania films on soda-lime glass with r.f. glow discharge optical emission spectroscopy. *Appl. Surf. Sci.* **255**, 4001–4004 (2009).
127. Bach, H., Schroeder H. Kristallstruktur und optische Eigenschaften von dünnen organogenen Titanoxyd-Schichten auf Glasunterlagen. *Thin Solid Films* **1**, 255 (1968).
128. Gibaud, A., Grosso, D., Smarsly, B., Baptiste, A., Bardeau, J. F., Babonneau, F., Doshi, D; A., Chen, Z., Brinker, C. J., Sanchez, C. Evaporation-Controlled Self-Assembly of Silica Surfactant Mesophases. *J. Phys. Chem. B* **107**, 6114–6118 (2003).
129. Li, X. S., Fryxell, G. E., Birnbaum, J. C., Wang, C. M. Effects of template and precursor chemistry on structure and properties of mesoporous TiO₂ thin films. *Langmuir* **20**, 9095–9102 (2004).
130. Grosso, D., Soler-Illia, G. J. de A. A., Crepaldi, E. L., Cagnol, F., Sinturel, C., Bourgeois, A., Brunet-Bruneau, A., Amenitsch, H., Albouy, P. A. Highly Porous TiO₂ Anatase Optical Thin Films with Cubic Mesostructure Stabilized at 700 °C. *Chem. Mater.* **15**, 4562–4570 (2003).
131. Sakatani, Y., Grosso, D., Nicole, L., Boissiere, C., Soler-Illia, G. J. de A. A., Sanchez, C. Optimised photocatalytic activity of grid-like mesoporous TiO₂ films: effect of crystallinity, pore size distribution, and pore accessibility. *J. Mater. Chem.* **16**, 77–82 (2006).

132. Lancelle-Beltran, E., Prené, P., Boscher, C., Belleville, P., Buvat, P., Lambert, S., Guillet, F., Boissiere, C., Grosso, D., Sanchez, C. Nanostructured Hybrid Solar Cells Based on Self-Assembled Mesoporous Titania Thin Films. *Chem. Mater.* **18**, 6152–6156 (2006).
133. Violi, I. L., Dolores Perez, M., Cecilia Fuertes, M., Soler-Illia, G. J. A. A. Highly Ordered, Accessible and Nanocrystalline Mesoporous TiO₂ Thin Films on Transparent Conductive Substrates. *Acs Appl. Mater. Interfaces* **4**, 4320–4330 (2012).
134. McNaught A.D., Wilkinson, A. *IUPAC, Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the 'Gold Book')*. (Blackwell Scientific Publications, 1997).
135. Dubinin, M. M. Adsorption in micropores. *J. Colloid Interface Sci.* **23**, 487–499 (1967).
136. Li, R., Faustini, M., Boissiere, C., Grosso, D. Water Capillary Condensation Effect on the Photocatalytic Activity of Porous TiO₂ in Air. *J. Phys. Chem. C* **118**, 17710–17716 (2014).
137. Krins, N., Bass, J. D., Grosso, D., Henrist, C., Delaigle, R., Gaigneaux, E. M., Cloots, R., Vertruyen, B., Sanchez, C. NbVO₅ Mesoporous Thin Films by Evaporation Induced Micelles Packing: Pore Size Dependence of the Mechanical Stability upon Thermal Treatment and Li Insertion/Extraction. *Chem. Mater.* **23**, 4124–4131 (2011).
138. Fischereder, A., Martinez-Ricci, M. L., Wolosiuk, A., Haas, W., Hofer, F., Trimmel, G., Soler-Illia, G. J. de A. A. Mesoporous ZnS Thin Films Prepared by a Nanocasting Route. *Chem. Mater.* **24**, 1837–1845 (2012).
139. Scheurell, K., Kemnitz, E., Garcia-Juan, Placido, Eicher, J., Lintner, B., Jahn, R., Hofmann, T., Loebmann, P. Porous MgF₂ antireflective lambda/4 films prepared by sol-gel processing: comparison of synthesis approaches. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **76**, 82–89 (2015).
140. Sea, B.-K., Kusakabe, K., Morooka, S. Pore size control and gas permeation kinetics of silica membranes by pyrolysis of phenyl-substituted ethoxysilanes with cross-flow through a porous support wall. *J. Membr. Sci.* **130**, 41–52 (1997).
141. Goletto, V., Dagry, V., Babonneau, F. One-pot synthesis of a cubic silicate phase functionalized with phenyl groups. in *Organic/Inorganic Hybrid Materials II* (eds. Klein, L. C., Francis, L. F., DeGuire, M. R. & Mark, J. E.) **576**, 229–234 (Materials Research Soc, 1999).
142. Yanjun, G., Lin, M, Tao, D. Preparation of bimodal mesoporous silica molecular sieves from organotrialkoxysilane and tetraethoxysilane. *Pet. Sci.* **4**, 94–99 (2007).
143. van Bommel, M. J., Bernards, T. N. M. & Boonstra, A. H. The influence of the addition of alkyl-substituted ethoxysilane on the hydrolysis—condensation process of TEOS. *J. Non-Cryst. Solids* **128**, 231–242 (1991).

144. Orozco-Teran, R. A., Gorman, B. P., Mueller, D. W., Baklanov, M. R., Reidy, R. F. Effect of silylation on triethoxyfluorosilane xerogel films by means of atmospheric pressure drying. *Thin Solid Films* **471**, 145–153 (2005).
145. Latthe, S. S., Imai, H., Ganesan, V., Kappenstein, C., Rao, A. V. Optically transparent superhydrophobic TEOS-derived silica films by surface silylation method. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **53**, 208–215 (2010).
146. Venkateswara Rao, A., Latthe, S. S., Nadargi, D. Y., Hirashima, H. & Ganesan, V. Preparation of MTMS based transparent superhydrophobic silica films by sol–gel method. *J. Colloid Interface Sci.* **332**, 484–490 (2009).
147. Gurav, A. B., Latthe, S. S., Kappenstein, C., Mukherjee, S. K., Venkateswara-Rao, A., Vhatkar, R. S. Porous water repellent silica coatings on glass by sol-gel method. *J. Porous Mater.* **18**, 361–367 (2011).
148. Lugli, F., Fioravanti, G., Pattini, D., Pasquali, L., Montecchi, M., Gentili, D., Murgia, M., Hemmatian, Z., Cavallini, M., Zerbetto, F. And Yet it Moves! Microfluidics Without Channels and Troughs. *Adv. Funct. Mater.* **23**, 5543–5549 (2013).
149. Fadeev, A. Y., McCarthy, T. J. Trialkylsilane monolayers covalently attached to silicon surfaces: Wettability studies indicating that molecular topography contributes to contact angle hysteresis. *Langmuir* **15**, 3759–3766 (1999).
150. Sever, R. R., Alcala, R., Dumesic, J. A., Root, T. W. Vapor-phase silylation of MCM-41 and Ti-MCM-41. *Microporous Mesoporous Mater.* **66**, 53–67 (2003).
151. Daehler, A., Boskovic, S., Gee, M. L., Separovic, F., Stevens, G. W., O'Connor, A. J. Postsynthesis Vapor-Phase Functionalization of MCM-48 with Hexamethyldisilazane and 3-Aminopropyldimethylethoxysilane for Bioseparation Applications. *J. Phys. Chem. B* **109**, 16263–16271 (2005).
152. Pugh, R. J. Foaming in Chemical Surfactant Free Aqueous Dispersions of Anatase (Titanium Dioxide) Particles. *Langmuir* **23**, 7972–7980 (2007).
153. Quéré, D. Rough ideas on wetting. *Phys. Stat. Mech. Its Appl.* **313**, 32–46 (2002).
154. Quéré, D., Lafuma, A., Bico, J. Slippery and sticky microtextured solids. *Nanotechnology* **14**, 1109 (2003).
155. McHale, G., Shirtcliffe, N. J., Newton, M. I. Contact-Angle Hysteresis on Super-Hydrophobic Surfaces. *Langmuir* **20**, 10146–10149 (2004).
156. Dorrer, C., Ruehe, J. Some thoughts on superhydrophobic wetting. *Soft Matter* **5**, 51–61 (2009).
157. Dubinin, M. M. Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: Characteristics of their adsorption properties and microporous structures. *Carbon* **27**, 457–467 (1989).

158. Marcilly, C. Acido-Basic Catalysis: Application to Refining and Petrochemistry, Vol 1. in *Acido-Basic Catalysis: Application to Refining and Petrochemistry, Vol 1* 1–370, Editions Technip, Paris, 2006).
159. Corma, A., Díaz-Cabañas, M. J., Martínez-Triguero, J., Rey, F., Rius, J. A large-cavity zeolite with wide pore windows and potential as an oil refining catalyst. *Nature* **418**, 514–517 (2002).
160. Vermeiren, W., Gilson, J.-P. Impact of Zeolites on the Petroleum and Petrochemical Industry. *Top. Catal.* **52**, 1131–1161 (2009).
161. Davis, M., Lobo, R. Zeolite and Molecular-Sieve Synthesis. *Chem. Mater.* **4**, 756–768 (1992).
162. Cundy, C. S., Cox, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: History and development from the earliest days to the present time. *Chem. Rev.* **103**, 663–701 (2003).
163. Caro, J., Noack, M., Kolsch, P., Schafer, R. Zeolite membranes - state of their development and perspective. *Microporous Mesoporous Mater.* **38**, 3–24 (2000).
164. Boudot, M., Ceratti, D. R., Faustini, M., Boissière, C., Grosso, D. Alcohol-Assisted Water Condensation and Stabilization into Hydrophobic Mesoporosity. *J. Phys. Chem. C* **118**, 23907–23917 (2014).
165. Carretero-Genevri, A., Boissiere, C., Nicole, L. & Grosso, D. Distance Dependence of the Photocatalytic Efficiency of TiO₂ Revealed by in Situ Ellipsometry. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 10761–10764 (2012).
166. Beysens, D. Dew nucleation and growth. *Comptes Rendus Phys.* **7**, 1082–1100 (2006).
167. Wang, R., Hashimoto, K., Fujishima, A., Chikuni, M., Kojima, E., Kitamura, A., Shimohigoshi, M., Watanabe, T. Light-induced amphiphilic surfaces. *Nature* **388**, 431–432 (1997).
168. Chen, X., Mao, S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chem. Rev.* **107**, 2891–2959 (2007).
169. Schneider, J. *et al.* Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials. *Chem. Rev.* **114**, 9919–9986 (2014).
170. Fujishima, A., Zhang, X., Tryk, D. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surf. Sci. Rep.* **63**, 515–582 (2008).
171. Fattakhova-Rohlfing, D., Zaleska, A., Bein, T. Three-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials. *Chem. Rev.* **114**, 9487–9558 (2014).
172. Houmard, M. Natural super-hydrophilic TiO₂-SiO₂ sol-gel films intended to develop enhanced cleanability surfaces. Thèse soutenue le 13/03/2009, Institut Polytechnique de Grenoble (2009).

173. Park, K.-C., Choi, H., Chang, C.-H., Cohen, R. E., McKinley, G. H., Barbastathis, G. Nanotextured Silica Surfaces with Robust Superhydrophobicity and Omnidirectional Broadband Supertransmissivity. *Acs Nano* **6**, 3789–3799 (2012).
174. He, M., Zhang, Q., Zeng, X., Cui, D., Chen, J., Li, H., Wang, J., Song, Y. Hierarchical Porous Surface for Efficiently Controlling Microdroplets' Self-Removal. *Adv. Mater.* **25**, 2291–2295 (2013).
175. Gan, W. Y., Lam, S. W., Chiang, K., Amal, R., Zhao, H., Brungs, M. P. Novel TiO₂ thin film with non-UV activated superwetting and antifogging behaviours. *J. Mater. Chem.* **17**, 952–954 (2007).
176. Du, X., Liu, X., Chen, H., He, J. Facile Fabrication of Raspberry-like Composite Nanoparticles and Their Application as Building Blocks for Constructing Superhydrophilic Coatings. *J. Phys. Chem. C* **113**, 9063–9070 (2009).
177. Nuraje, N., Asmatulu, R., Cohen, R. E. & Rubner, M. F. Durable Antifog Films from Layer-by-Layer Molecularly Blended Hydrophilic Polysaccharides. *Langmuir* **27**, 782–791 (2011).
178. Chen, P., Hu, Y., Wei, C. Preparation of superhydrophilic mesoporous SiO₂ thin films. *Appl. Surf. Sci.* **258**, 4334–4338 (2012).
179. England, M. W., Urata, C., Dunderdale, G. J., Hozumi, A. Anti-Fogging/Self-Healing Properties of Clay-Containing Transparent Nanocomposite Thin Films. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 4318–4322 (2016).
180. Huang, D., Swanson, E., Lin, C. P., Schuman, J. S., Stinson, W. G., Chang, W., Hee, M. R., Flotte, T., Gregory, K., Puliafito, C. A., Fujimoto, J. G. Optical Coherence Tomography. *Science* **254**, 1178–1181 (1991).
181. Li, Y., Cai, W. P., Cao, B. Q., Duan, G. T., Sun, F. Q., Li, C; C., Jia, L. C. Two-dimensional hierarchical porous silica film and its tunable superhydrophobicity. *Nanotechnology* **17**, 238–243 (2006).
182. Li, X., Du, X., He, J. Self-Cleaning Antireflective Coatings Assembled from Peculiar Mesoporous Silica Nanoparticles. *Langmuir* **26**, 13528–13534 (2010).
183. Xu, L., He, J. Antifogging and Antireflection Coatings Fabricated by Integrating Solid and Mesoporous Silica Nanoparticles without Any Post-Treatments. *Acs Appl. Mater. Interfaces* **4**, 3293–3299 (2012).
184. Hu, Y., Stamnes, K. An Accurate Parameterization of the Radiative Properties of Water Clouds Suitable for Use in Climate Models. *J. Clim.* **6**, 728–742 (1993).
185. Mishchenko, M., Lacis, A., Carlson, B., Travis, L. Nonsphericity of Dust-Like Tropospheric Aerosols - Implications for Aerosol Remote-Sensing and Climate Modeling. *Geophys. Res. Lett.* **22**, 1077–1080 (1995).

186. Bohren, C. F., Huffman, D. R. Absorption and Scattering by a Sphere. in *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* 82–129 (Wiley-VCH Verlag GmbH, 1998). doi:10.1002/9783527618156.ch4

187. Leal, S. S., Tiba, C., Piacentini, R. Daily UV radiation modeling with the usage of statistical correlations and artificial neural networks. *Renew. Energy* **36**, 3337–3344 (2011).

Annexes

Annexe du Chapitre 1

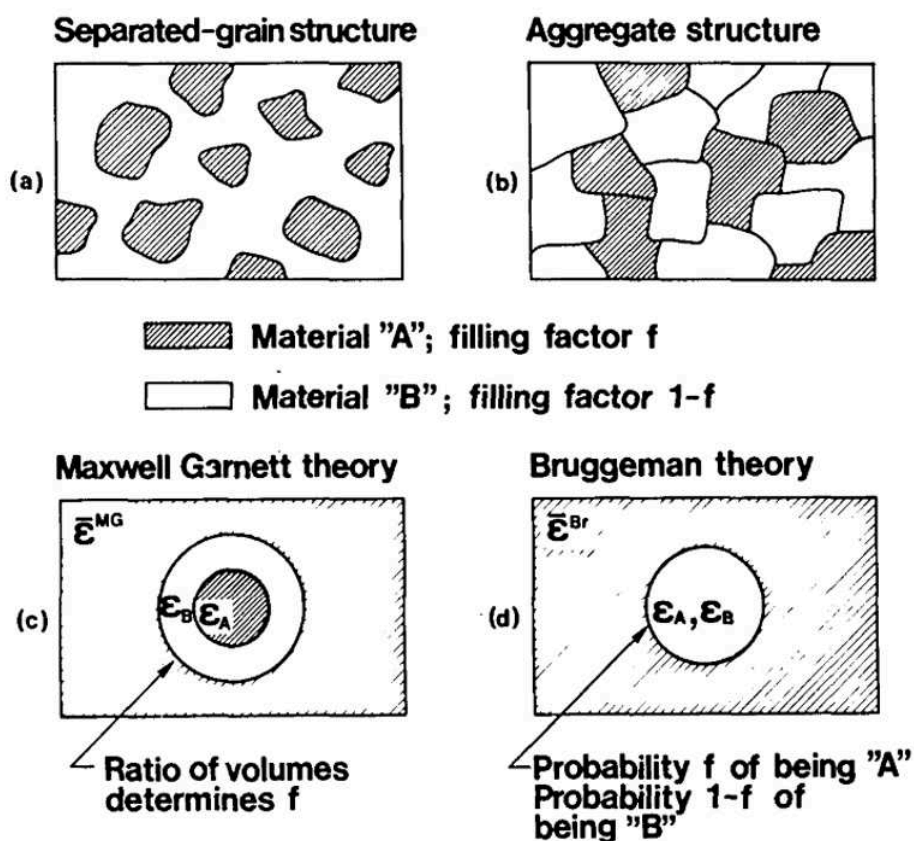


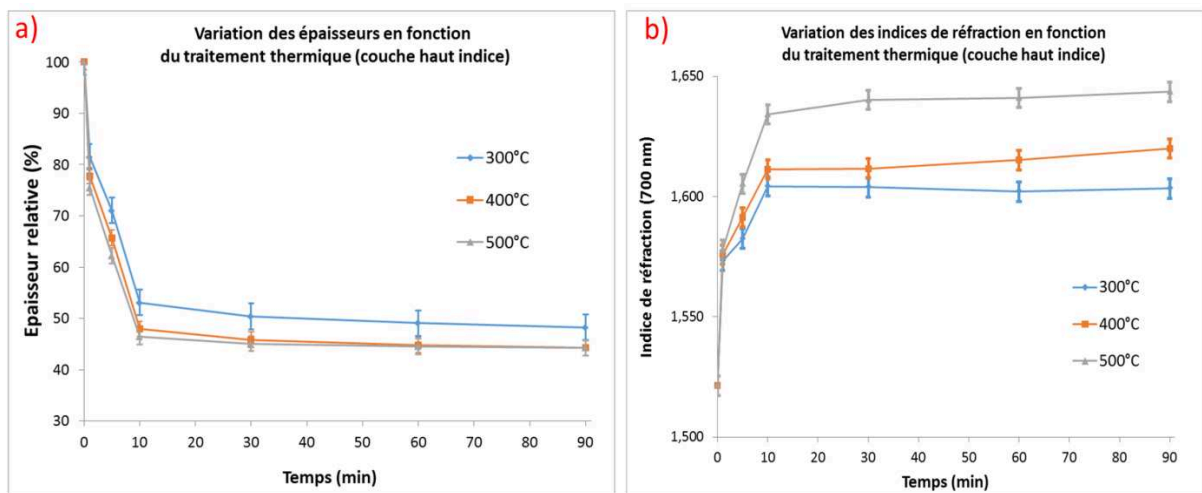
Fig. 1. (a) and (b) depict two microstructures for heterogeneous two-phase media; (c) and (d) show the corresponding random unit cells used to derive the effective dielectric permeability within the Maxwell Garnett and Bruggeman theories.

Annexe I.1 : Représentation schématique des cellules unitaires présupposées par les théories de Maxwell-Garnett et de Bruggeman ⁸.

Annexe du Chapitre 3

Etude de l'effet du traitement thermique sur le revêtement

La **Section III.2.b**, nous a permis de présenter le meilleur traitement thermique des différentes couches du revêtement en bicouche et en tricouche. Cette annexe a pour but de présenter les principaux résultats ayant amené à cette conclusion.



Annexe III.1 : Etude du traitement thermique (en temps et en température) sur la couche haut indice : a) variation des épaisseurs relatives ; b) variation des indices de réfraction. Les barres d'erreurs correspondent aux valeurs données par les écarts types correspondants aux 6 vitesses de retraits utilisées.

Concernant la couche haut indice, composée d'un mélange $\text{Si}_{0,7}\text{Ti}_{0,3}\text{O}_2$, une forte diminution des épaisseurs est observée entre 0 et 10 minutes avant d'atteindre un palier où les épaisseurs n'évoluent plus quelle que soit la température. Les écarts observés entre le traitement à 400°C et celui à 500°C sont très faibles, alors que le traitement à 300°C présente une diminution de l'épaisseur de 5 à 10% moins importante. La présence de paliers après 10 minutes de traitement est également observée pour les indices de réfraction de la couche haut indice. Toutefois, des écarts importants subsistent pour les indices même après 90 minutes.

Ces observations doivent être mises en relation avec les principaux phénomènes physico-chimiques induits par le traitement thermique de couches minces : 1) les réactions de condensation du réseau inorganique, 2) la cristallisation des composés chimiques présents, 3) la présence de microporosité causée notamment par l'évaporation du solvant ou des espèces volatiles et 4) la migration des ions sodium venant du substrat en verre.

La couche haut indice étant formée sans l'ajout d'agents porogènes, il n'y a pas lieu de considérer la calcination de ces porogènes. La littérature⁴ permet d'écarter les effets de la création de domaines cristallisés nanométriques de TiO₂ dans une couche mixte composée uniquement de 30% en rapports molaires de TiO₂ dans cette gamme de température. Cette ségrégation de phase due à la cristallisation aurait pu expliquer les écarts d'indices de réfraction, puisqu'elle aurait induit des interfaces supplémentaires, au sein de la couche mince, susceptibles d'accroître les indices pour des températures plus élevées où la cristallisation serait plus facile. Mais conformément à la littérature, aucun diffractogramme aux rayons X n'a permis de détecter de cristallisation à ces températures pour une concentration si faible en TiO₂.

L'hypothèse d'un volume microporeux différent pour chaque température de calcination a été testée grâce aux isothermes d'adsorption effectuée par EEP. La présence de microporosité de l'ordre de 8% à 300°C, 6% à 400°C et 3% à 500°C a été mise en évidence pour chacun de ces traitements thermiques. L'écart d'indice de réfraction entre les différentes températures de calcination peut ainsi être expliqué par la présence de microporosité résiduelle. Des tests à 600°C sur silicium pendant 10 minutes ont montré que cette microporosité disparaissait, toutefois cette température n'est pas compatible avec un substrat en verre dont la température de transition vitreuse induirait des déformations à 600°C.

L'hypothèse d'une migration des ions sodiums est également compatible avec cet écart d'indices de réfraction en fonction de la température de calcination, puisque cette migration augmente fortement avec la température⁵. Toutefois, il est difficile de quantifier l'incorporation d'ions sodium dans des couches minces. De la même manière, le taux de condensation par rapport aux groupements silanols qui n'auraient pas réagi n'est accessible qu'indirectement pour des couches mixtes SiO₂-TiO₂.

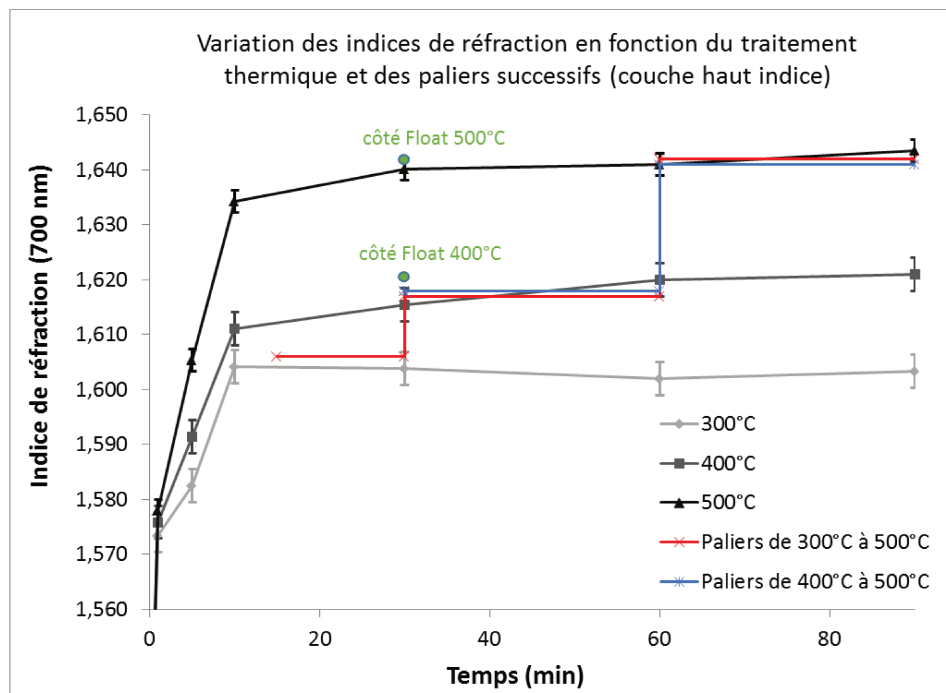
Dans le cadre de ce projet de recherche, l'information importante consiste à déterminer l'adéquation du traitement thermique avec les critères évoqués en introduction de ces essais. Or un traitement thermique de 10 minutes à des températures supérieures à 400°C semble suffisant pour obtenir des couches avec un taux de condensation élevé qui stabilise la couche pour que les épaisseurs des couches n'évoluent plus. Ces résultats sont en adéquation avec les travaux préliminaires réalisés au laboratoire qui montrent qu'un traitement thermique de 10 minutes à 450°C est

⁴ Louis, B. et al. Understanding Crystallization of Anatase into Binary SiO₂/TiO₂ Sol-Gel Optical Thin Films: An in Situ Thermal Ellipsometry Analysis. *J. Phys. Chem. C* 115, 3115–3122 (2011).

⁵ (a) Yuksel, B. et al. Determination of sodium migration in sol-gel deposited titania films on soda-lime glass with r.f. glow discharge optical emission spectroscopy. *Appl. Surf. Sci.* 255, 4001–4004 (2009); (b) Ramírez-García, R. E. et al. Engineered TiO₂ and SiO₂-TiO₂ films on silica-coated glass for increased thin film durability under abrasive conditions. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 14, 39–49 (2017).

suffisant aussi bien pour des couches minces de SiO₂ que des couches de TiO₂. Un temps plus long ou des températures plus élevées ne sont pas justifiées et entraîneraient des coûts plus élevés sur une chaîne de coating de verre automobile.

En vue d'une application industrielle sur pare-brise, il est intéressant de déterminer si le côté float, riche en étain, a un impact sur les indices de réfraction des couches minces⁶. Pour un antireflet architecturé pour le domaine visible, les concentrations plus importantes en étain du côté float ne devraient pas modifier les propriétés optiques des couches dans le visible. En effet, la face étain ne se caractérise que par une réflectivité plus importante du rayonnement UV qui n'interférera pas avec l'efficacité de l'antireflet dans le visible⁷. La migration des ions étains Sn²⁺ étant faible par rapport à celle du sodium, elle n'a pas d'effet important sur les verres à couches minces⁸. Les mesures effectuées après dépôt de la couche haut indice sur le côté float sont visibles sur la **Figure Annexe III.2**. Elles confirment que le côté float n'a pas d'impact sur l'indice de réfraction de la couche haut indice dans le visible. Sur cette même figure sont représentées les variations d'indices de réfraction pour différents paliers de températures (d'une durée toujours égale de 30 minutes), là-aussi aucun impact sur les propriétés optiques n'est décelable.



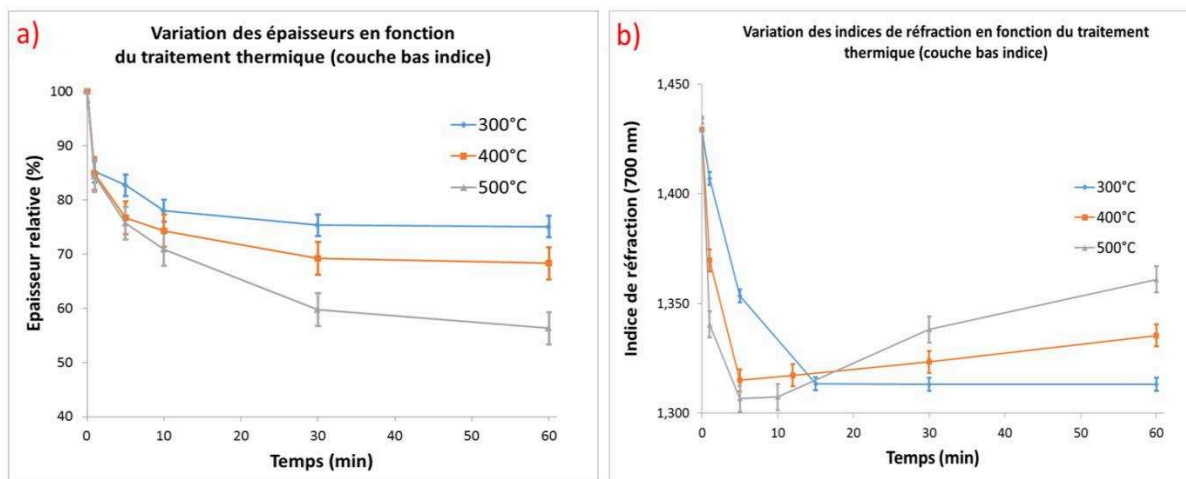
Annexe III.2 : Etude du traitement thermique (en temps et en température) sur la couche haut indice : informations complémentaires sur les paliers de température et sur le côté float.

⁶ (a) Pilkington. *Float Glass Process*. Proc. R. Soc. Lond. Ser. -Math. Phys. Sci. 314, 1, (1969); (b) Nostell, P. et al. Optical and mechanical properties of sol-gel antireflective films for solar energy applications. *Thin Solid Films* 351, 170–175 (1999).

⁷ Sieger, J. Chemical Characteristics of Float Glass Surfaces. *J. Non-Cryst. Solids* 19, 213–220 (1975).

⁸ Williams, K. F. E. et al. Tin oxidation state, depth profiles of Sn²⁺ and Sn⁴⁺ and oxygen diffusivity in float glass by Mossbauer spectroscopy. *J. Non-Cryst. Solids* 211, 164–172 (1997).

La même étude a été effectuée sur la couche bas indice (**Annexe III.3**), déposée sur la première couche, avec un comportement attendu sous haute température différent en raison de la présence d'une porosité de 30-35% après calcination complète des micelles de porogène. Les variations d'épaisseurs sont importantes entre 0 et 10 minutes de traitement, quelle que soit la température, puis un palier est atteint vers 30 minutes pour les échantillons calcinés à 300°C et 400°C. A l'inverse les échantillons soumis à une température de 500°C voient leur épaisseur diminuer continuellement même après 60 minutes de traitement thermique. Cette différence de comportement de la couche bas indice est encore plus visible sur les variations d'indices de réfraction. Il suffit de 5 minutes de calcination à 400°C ou à 500°C pour obtenir la calcination du porogène et pour atteindre le minimum en indice de réfraction. Ensuite, une densification des couches a lieu après 10 à 15 minutes de traitement, avec un indice de réfraction qui augmente à nouveau pour 400°C, plus fortement encore avec un traitement à 500°C. Cette densification permet également d'expliquer la diminution d'épaisseur observée à 400°C et à 500°C. Les couches soumises à un traitement thermique de 300°C ne présentent pas ce phénomène de densification, puisqu'après la calcination complète des micelles, aucune évolution d'indice de réfraction ou d'épaisseur n'est observée.



Annexe III.3 : Etude du traitement thermique (en temps et en température) sur la couche bas indice : a) variation des épaisseurs relatives ; b) variation des indices de réfraction. Les barres d'erreurs correspondent aux valeurs données par les écarts types correspondants aux 6 vitesses de retraits utilisées.

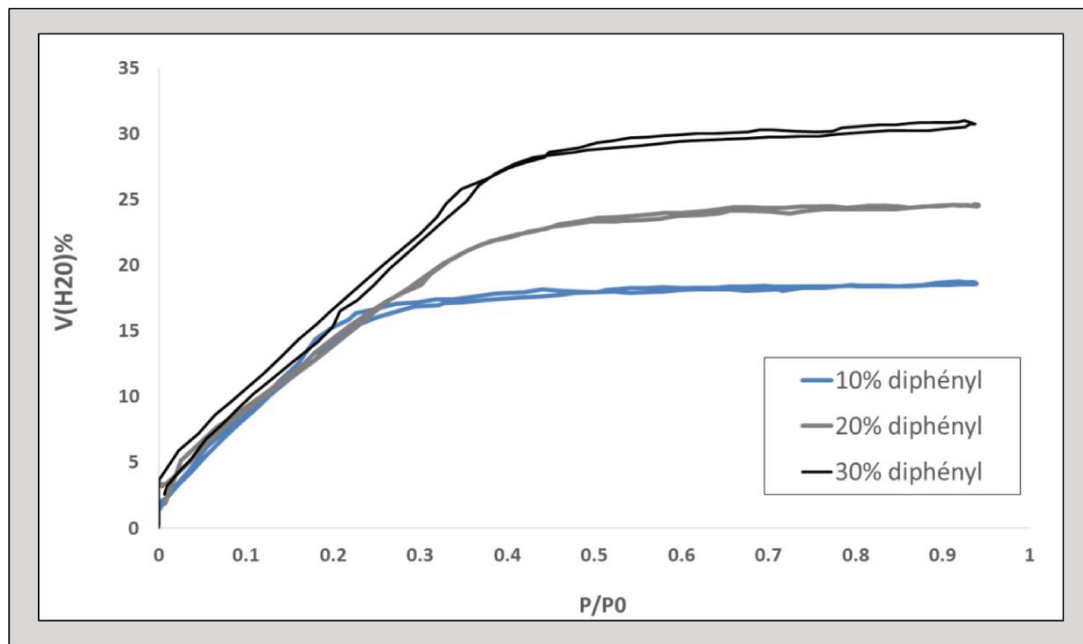
La densification de couches minces poreuses a été étudiée dans la littérature⁹ tant en termes de modification de la taille et de la forme des pores, mais aussi par rapport à la variation d'épaisseur des murs des pores. Toutefois dans le cas présent, la couche bas indice a été déposée à partir d'une solution comprenant 50% de TEOS et 50% de MTEOS, dont les groupements méthyles empêchent la formation de micelles de taille et de forme définie. Après calcination, la porosité est dite de type « wormlike », ce qui signifie qu'elle ne présente pas d'organisation spatiale bien déterminée¹⁰. Ainsi le traitement thermique appliqué à la couche mince ne doit pas excéder 10 minutes pour des températures comprises entre 400°C et 500°C, afin d'éviter la densification de la porosité. A l'inverse, des traitements à plus basse température sont envisageables sur des temps plus long.

Le dépôt de la troisième couche soulève d'autres difficultés, puisque si la deuxième couche poreuse a été calcinée à haute température, une partie de sa porosité peut être remplie par les précurseurs de dioxyde de titane. Ce remplissage a pour double conséquence d'augmenter l'indice de réfraction de la couche bas indice et de diminuer sa protection contre l'humidité en écrantant les groupements méthyles hydrophobes par des domaines hydrophiles. Si le premier effet est compensé en partant d'une couche initiale légèrement plus poreuse, le deuxième problème demeure un obstacle important pour la durabilité et les propriétés antireflets du revêtement si l'eau condense de nouveau dans les pores de la couche bas indice. Une série d'essais a ainsi été réalisée pour arriver à stabiliser la couche poreuse sans calciner les micelles de porogène, afin d'éviter tout remplissage lors de la dernière étape de dip coating. Une température de stabilisation comprise entre 110°C et 130°C pendant 10 à 20 minutes s'est montrée suffisante pour résoudre ce problème. Un changement d'indice très faible ($\Delta n < 0,006$) a été mesurée, tout en gardant les propriétés hydrophobes de la couche bas indice.

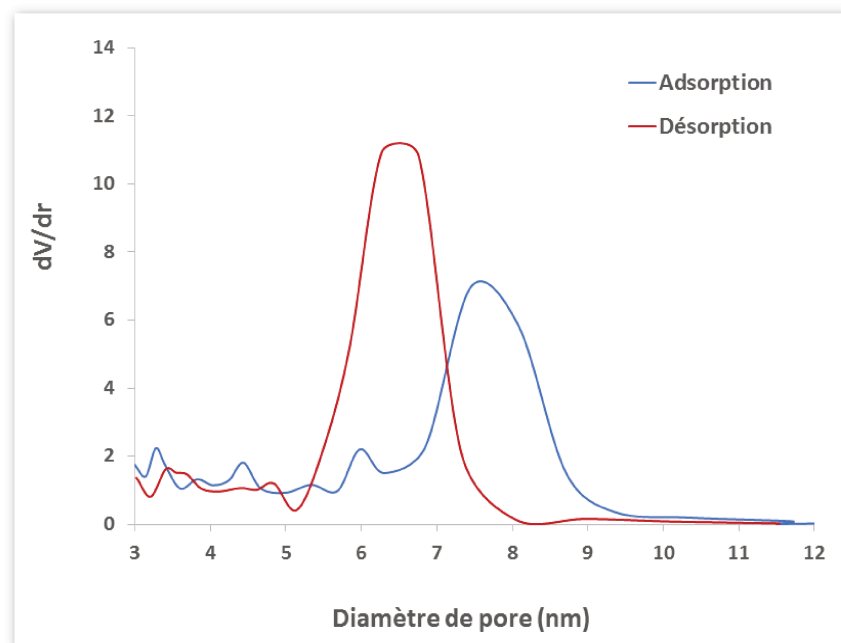
⁹ (a) Nguyen, C. V. et al. Low-Dielectric, Nanoporous Organosilicate Films Prepared via Inorganic/Organic Polymer Hybrid Templates. *Chem. Mater.* 11, 3080–3085 (1999); (b) Innocenzi, P et al. Order–Disorder Transitions and Evolution of Silica Structure in Self-Assembled Mesostructured Silica Films Studied through FTIR Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* 107, 4711–4717 (2003) ; (c) Innocenzi, P et al. Order-Disorder in Self-Assembled Mesostructured Silica Films: A Concepts Review. *Chem. Mater.* 21, 2555–2564 (2009).

¹⁰ (a) Li, X. et al. Effects of template and precursor chemistry on structure and properties of mesoporous TiO₂ thin films. *Langmuir* 20, 9095–9102 (2004); (b) Grosso, D. et al. Two-Dimensional Hexagonal Mesoporous Silica Thin Films Prepared from Block Copolymers: Detailed Characterization and Formation Mechanism. *Chem. Mater.* 13, 1848–1856 (2001).

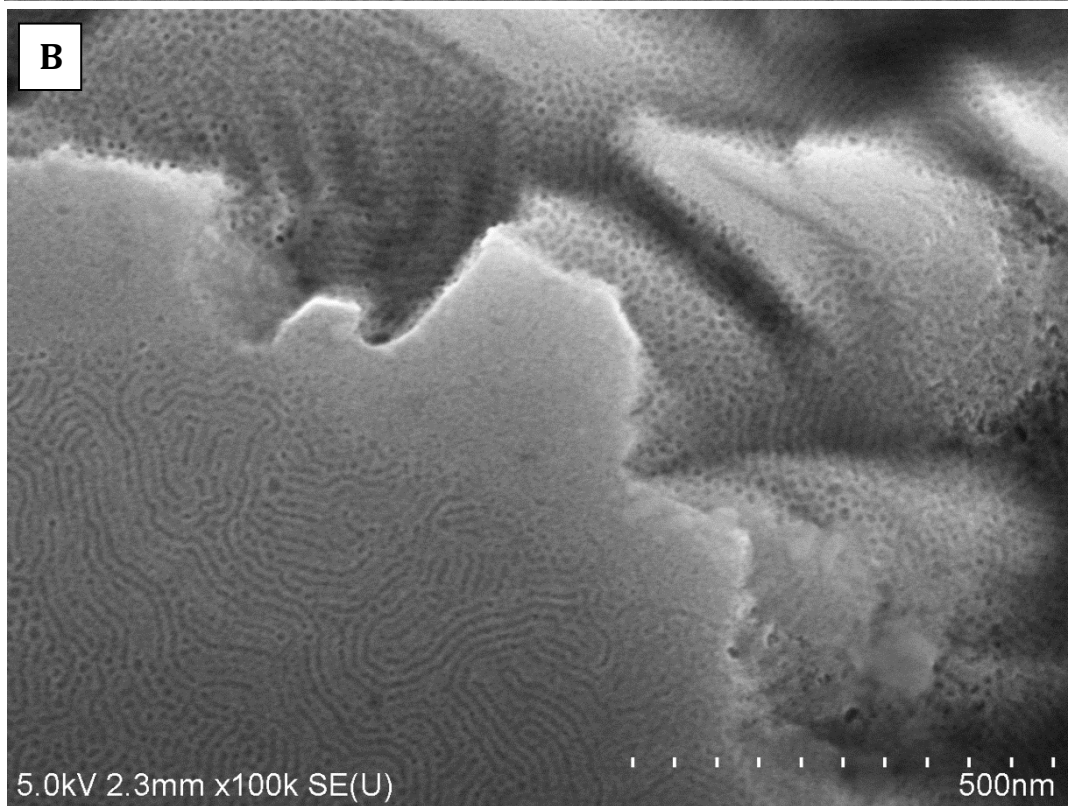
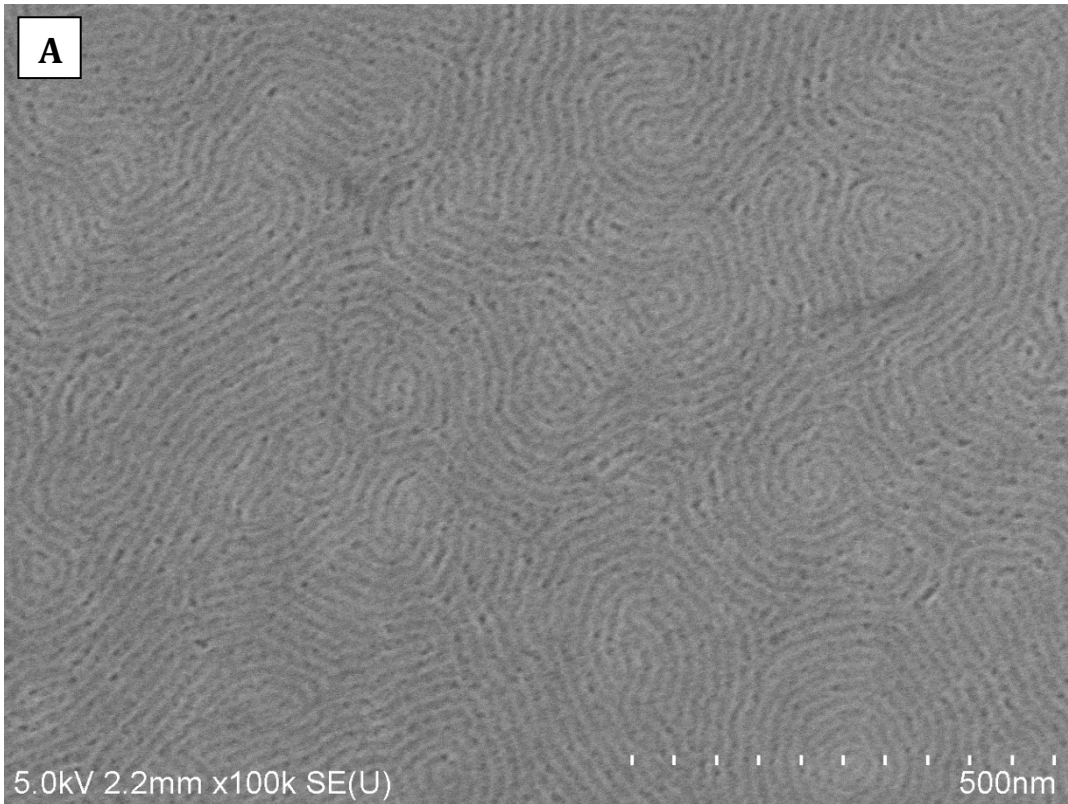
Annexe du Chapitre 4



Annexe IV.1 : Isothermes d'adsorption et de désorption obtenues par EEP d'une couche de silice à partir du taux de diphényldiéthoxysilane (DPS) par rapport au TEOS avec $x\% \text{ mol} = n_{\text{DPS}} / (n_{\text{DPS}} + n_{\text{TEOS}})$.

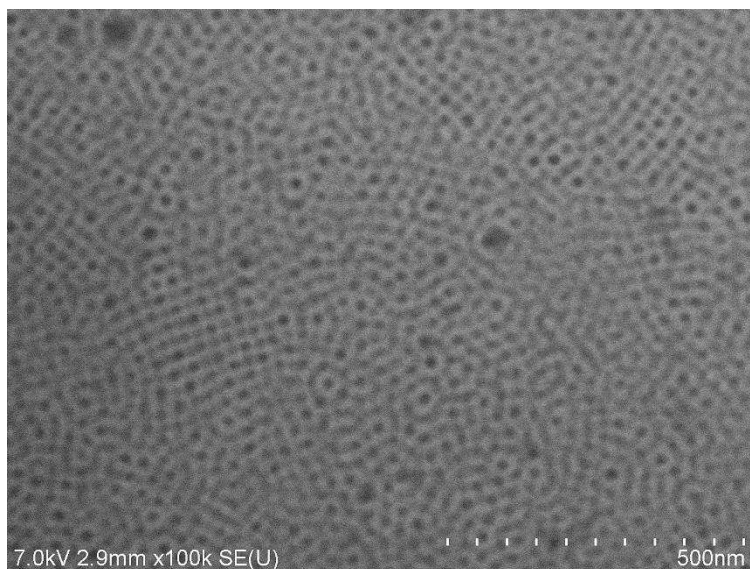


Annexe IV.2 : Distribution de taille de pores de la couche de silice de référence ($n_{700}=1,29$) majoritairement mésoporeuse.

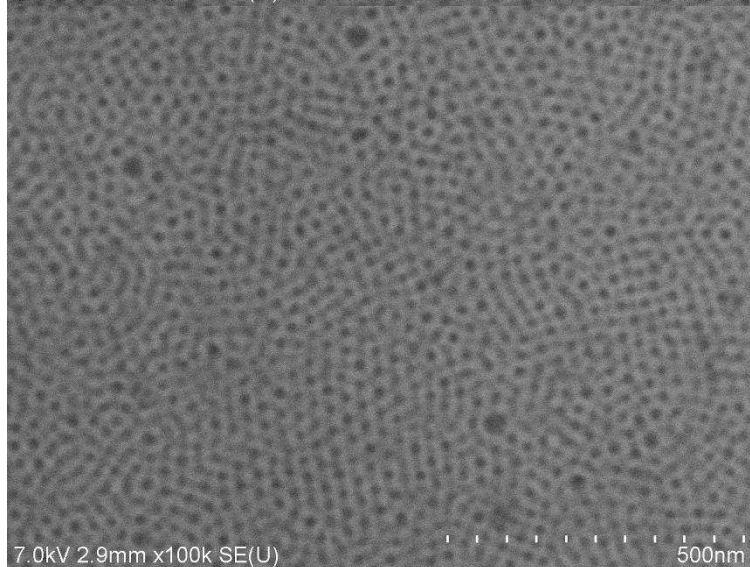


Annexe IV.3 : observations MEB d'une couche mésoporeuse de silice en surface (A), avec à la fois la porosité en surface et à l'intérieur de la couche (B).

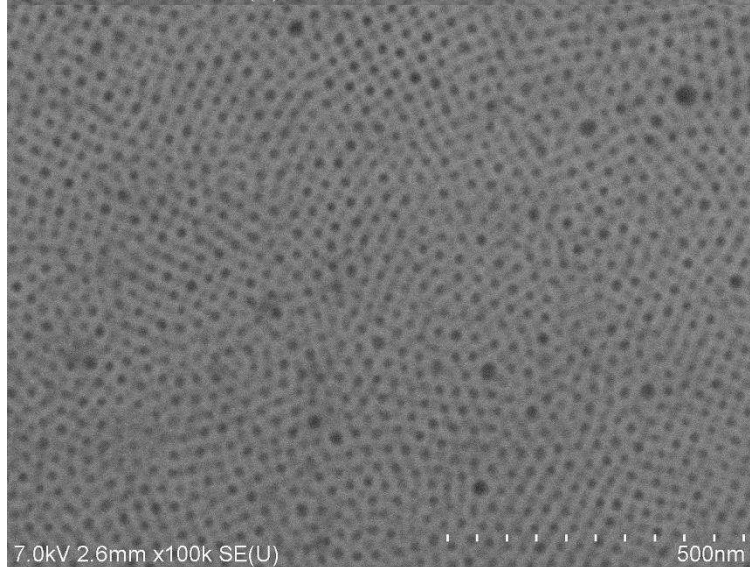
A



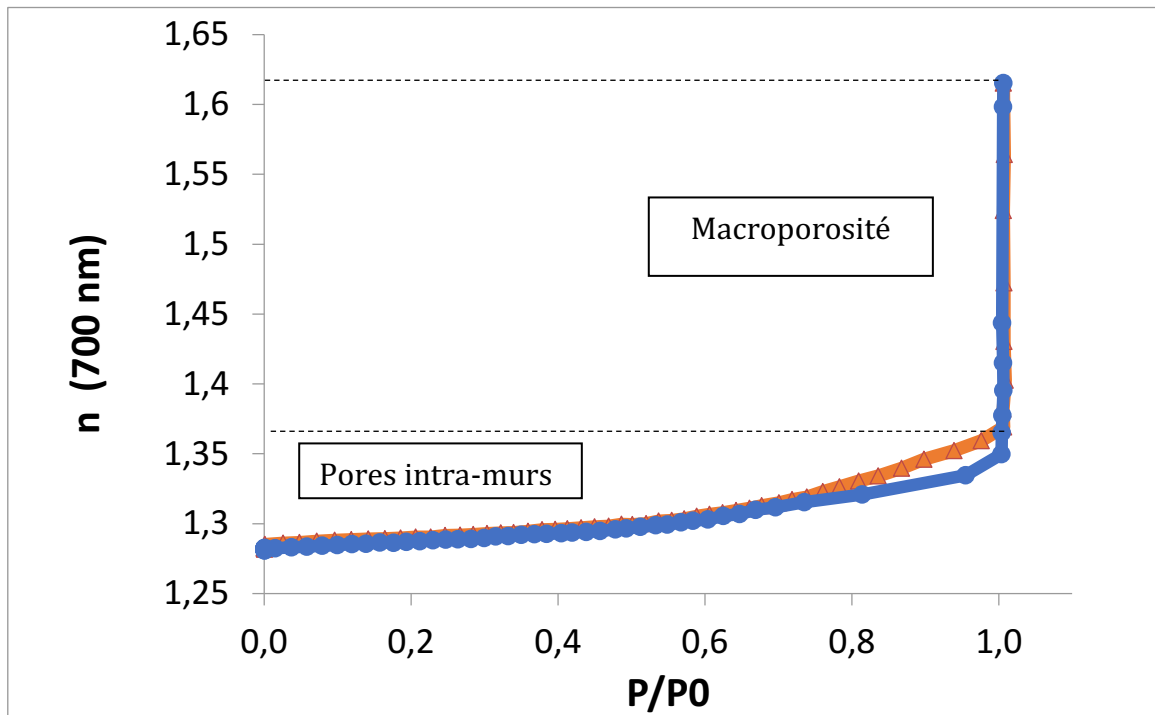
B



C

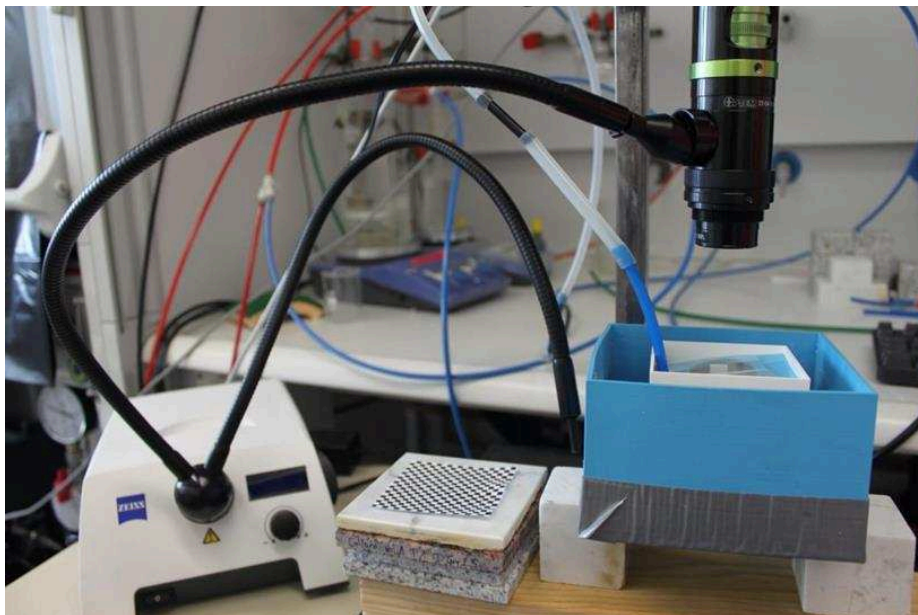


Annexe IV.4 : observations MEB d'une couche macroporeuse de silice (A), après méthylation (B) et après perfluoruration (C).

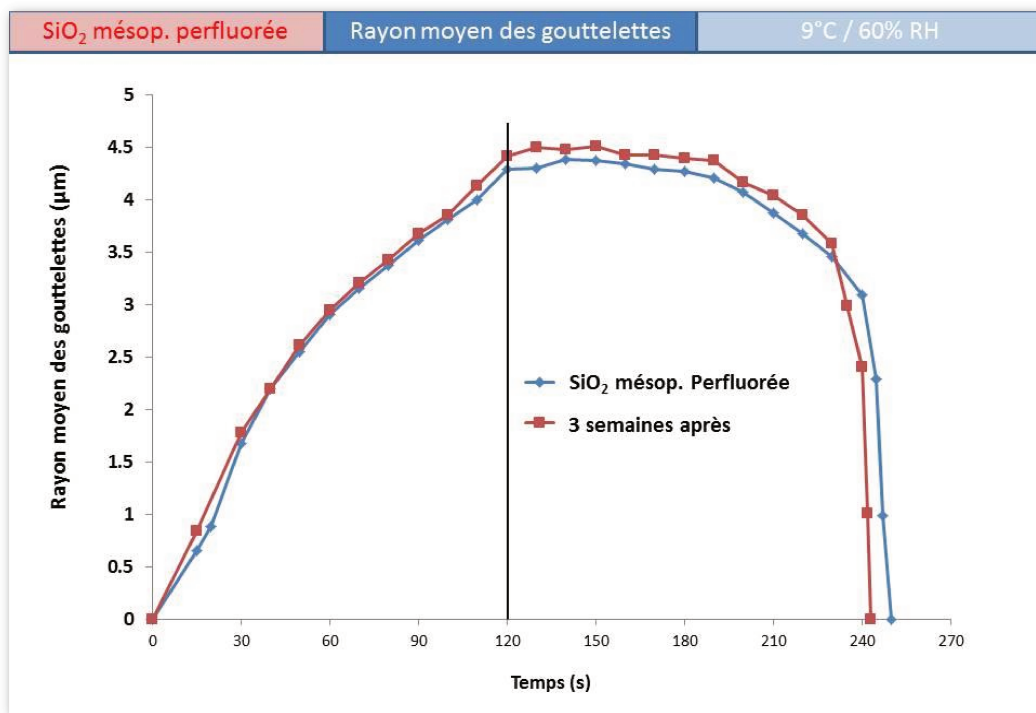


Annexe IV.5 : Isothermes d'adsorption (en bleu) et de désorption (en rouge) obtenues par EEP de la couche ultraporeuse de TiO_2 présentée dans la **Section IV.4.b**. Reproduit d'après *Faustini et al.*(2015) ⁷⁸.

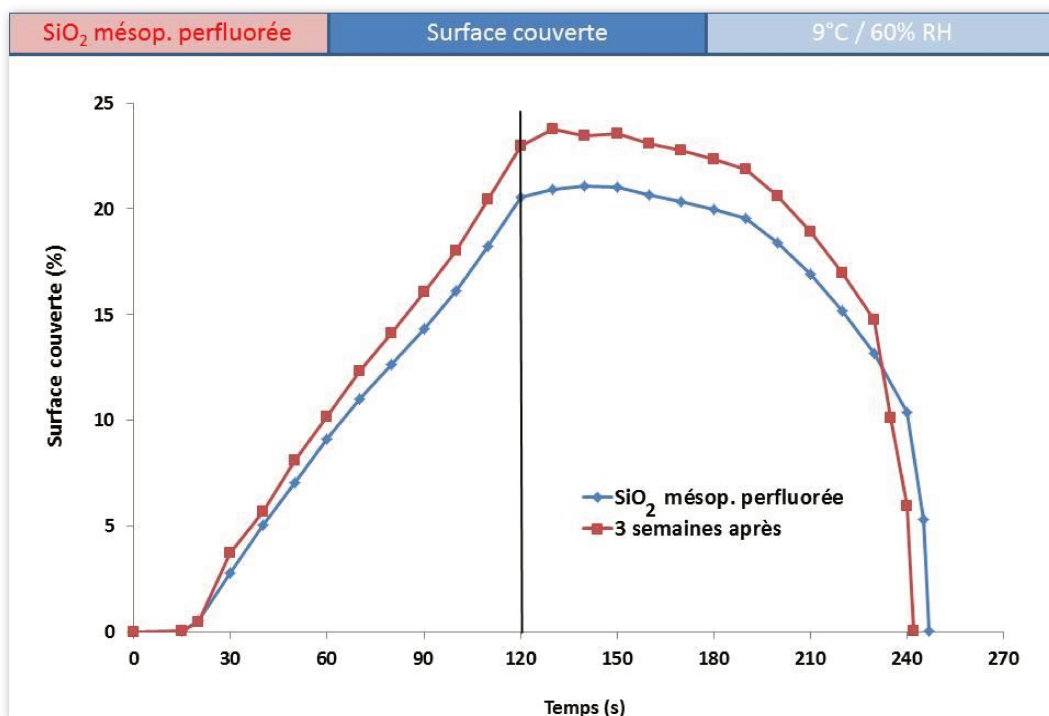
Annexe du Chapitre 5



Annexe V.1 : Photographie de la chambre environnementale.



Annexe V.2 : évolution du rayon moyen de microgouttelettes sur une couche mince mésoporeuse perfluorée après dépôt (en bleu) et trois semaines après (en rouge).



Annexe V.3 : évolution de la surface couverte par la buée pour une couche mince mésoporeuse perfluorée après dépôt (en bleu) et trois semaines après (en rouge).

Résumé :

Ces travaux ont permis l'élaboration d'un revêtement multifonctionnel adapté au vitrage automobile. Pour y parvenir, le procédé sol-gel de dépôt de couches minces a été utilisé pour apporter des propriétés antireflets, anti-buée et une résistance à la pollution. En particulier, les propriétés optiques des couches déposées ont été optimisées de manière à obtenir un effet antireflet par interférences destructives. Le choix d'une architecture en bicouche ou en tricouche nous a permis d'étudier différentes stratégies pour ajouter des propriétés additionnelles au revêtement. Une méthode originale a été développée pour observer la formation de la buée à la fois à l'échelle macroscopique et à l'échelle microscopique et sélectionner la stratégie anti-buée la plus performante. Ces observations ont été discutées à partir d'une méthode de modélisation permettant de comparer l'opacification macroscopique aux différentes populations de microgouttelettes. La durabilité des revêtements a également été testée au cours de campagnes de mesures sur le centre technique de Groupe PSA à Vélizy-Villacoublay.

Mots clés : couches minces, revêtement multifonctionnel, procédé sol-gel

Abstract :

A multifunctional coating for the automotive industry was elaborated by depositing sol-gel thin films onto glass substrates. Broadband antireflective coatings were synthesized by tuning the optical properties of each deposited layer in order to promote destructive interferences. Different strategies based on a bilayer system and a trilayer system were used to add additional functionalities to the coating. A specific approach was developed to observe fog formation both at the macroscopic scale and at the microscopic scale and therefore to choose the best antifogging coating. These observations were discussed with a modelling method which allows us to compare the macroscopic opacification and the microdroplets populations. Moreover, mechanical tests were performed at the technical center of Group PSA located in Vélizy-Villacoublay.

Keywords : thin films, multifunctional coating, sol-gel process, antireflective, antifogging