



**HAL**  
open science

# Réalisation de revêtements composites par voie liquide pour la gestion des infrarouges solaires

Moncef Lehtihet

► **To cite this version:**

Moncef Lehtihet. Réalisation de revêtements composites par voie liquide pour la gestion des infrarouges solaires. Autre. Université de Bordeaux, 2020. Français. NNT : 2020BORD0226 . tel-03116403

**HAL Id: tel-03116403**

**<https://theses.hal.science/tel-03116403>**

Submitted on 20 Jan 2021

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Thèse

pour obtenir le grade de docteur délivré par

## L'Université de Bordeaux

École doctorale des Sciences Chimiques

Spécialité : Physico-Chimie de la Matière Condensée

# Réalisation de revêtements composites par voie liquide pour la gestion des infrarouges solaires

*présentée et soutenue publiquement par*

**Moncef Lehtihet**

le 4 Décembre 2020

Directeurs de thèse : **Jacques Leng et Christophe Pradère**

## Jury

M. Philippe Barois,	Directeur de Recherche CNRS, CRPP	Examineur
Mme. Lauriane D'Alençon,	Ingénieure de recherche, SOLVAY	Examinatrice
M. Benoît Rousseau,	Directeur de Recherche CNRS, LTEN	Rapporteur
M. Cédric Boissière,	Directeur de Recherche CNRS, LCMCP	Rapporteur
M. Kevin Vynck,	Chargé de Recherche CNRS LP2N	Membre invité



# Remerciements

Ce document regroupe les principaux résultats et réflexions obtenus durant mes trois années de thèse, mais ne suffit pas à représenter la somme de toutes les expériences et rencontres que j'ai pu faire durant cette période. Trois années constituées de hauts et de bas, de réussites et d'échecs, qui ont façonné la personne écrivant ces lignes aujourd'hui. J'aimerais donc remercier toutes ces personnes qui ont contribué à ce travail.

Tout d'abord, j'aimerais remercier le jury de thèse pour leur lecture attentive de ce manuscrit et leurs remarques constructives sur son contenu. M. Cédric BOISSIÈRE et M. Benoît ROUSSEAU, rapporteurs de ce manuscrit de thèse, ont mis en lumière différentes perspectives de ce travail et ainsi apporter une vision d'ensemble intéressante. Leurs remarques m'ont permis d'observer mon propre travail sous un autre angle, et m'ont été très bénéfiques. Je remercie également les examinateurs M. Philippe BAROIS et Mme Lauriane D'ALENCON, pour leurs questions très intéressantes et leur bienveillance à mon égard. J'aimerais bien sûr remercier chaleureusement Kévin VYNCK, membre invité de ce jury de thèse. Sa rencontre a définitivement été un tournant majeur de ma carrière professionnelle. Il a gardé un regard constant sur ce travail, m'a fourni de précieux conseils et a représenté pour moi un véritable puits de savoir concernant la propagation de la lumière dans les matériaux désordonnés.

Ces trois années de thèse ont été réalisées au Laboratoire du Futur (LOF) à Pessac, unité mixte de recherche entre Solvay et le CNRS. Merci aux directeurs scientifiques M. Kazuhiko YOKOTA et M. Patrick MAESTRO du LOF pour leur disponibilité et leurs conseils quant à la suite de ma carrière. J'aimerais également remercier tout le personnel du LOF. La bonne humeur régnant dans ce laboratoire est contagieuse et on ne peut rêver meilleur endroit où passer ses trois années de thèse. Merci à tous d'avoir contribué à ce climat favorable à l'échange, scientifique ou non, qui m'a tant fait progressé. Tant de bons souvenirs dans ce laboratoire resteront à jamais gravés dans ma mémoire ! Les repas de Noël, les journées team building, les barbecues de Juillet... Tant de personnes ont défilé dans ce laboratoire, des doctorants, des stagiaires, des post-doctorants, etc. Je partage avec toutes ces personnes d'excellents souvenirs. J'aimerais remercier également Pierre GUILLOT, directeur de l'équipe UMR à laquelle j'étais rattaché. Ton encadrement, Pierre, a été un atout précieux durant ce projet de thèse. Ta proximité et l'aisance avec laquelle tu as suivi les travaux de chacun des doctorants de l'UMR (même lorsque nous étions beaucoup) sont impressionnantes. Tu as fortement contribué au climat bienveillant qui règne au sein de cette équipe et je te remercie profondément pour tout ce que tu as fait pour moi.

J'aimerais également remercier toutes les personnes ayant participé au consortium Solvay regroupant le LOF, l'I2M, le CRPP, l'ICMCB. Ce consortium m'a permis de me faire une première expérience au sein d'un projet industriel, et de multiples aspects de

ce travail de thèse découlent des réflexions réalisées au sein de ce consortium, dont les travaux aboutissent aujourd'hui à un brevet commun.

J'aimerais maintenant remercier, bien évidemment, mon directeur de thèse côté LOF Jacques LENG, à qui je dois tant de choses. Je me souviens encore de mon arrivée au LOF, tout timide et candide que j'étais. Tu m'as formé et m'a enseigné l'art de faire des sciences, de développer un raisonnement scientifique et d'adopter la démarche adéquate. Tes connaissances, à la croisée de différents domaines de la physique et de la chimie, sont vertigineuses, et j'essaierais constamment de parvenir à un tel niveau de polyvalence. Ces trois années à tes côtés m'ont fait considérablement progresser sur de nombreux domaines scientifiques, mais également sur la communication orale et écrite, la synthèse, etc. Tu m'as fourni un encadrement de très haute qualité, mais tu as également laissé de la place pour la créativité et le développement de mes idées. Tu m'as poussé à devenir une meilleure version de moi-même et je t'en suis très redevable.

Merci à la bande de copains du LOF, la team « Call LOF Duty »... Camille, Leïla, Chloé, Nicolas, Simon, Aymerick, Axel, Dharshana, Katerina, Sean mais aussi les anciens de Saint-Estèphe Julien, Alexandre, Anne, Laetitia, et j'en oublie encore beaucoup d'autres... Merci pour la bonne humeur, pour les soirées, les fous rires. Merci à toutes ces personnes d'avoir été là. Camille, nous avons démarré nos thèses avec environ un mois d'écart. On a donc vécu nos thèses à l'unisson ! Merci pour nos petits debriefs en Rayleigh et nos chamailleries, on s'aime bien dans le fond. Leïla, ma comparse d'Algérie, je t'abandonne dans le coin DZ... Tu as la charge d'être le nouveau « phare » dans la nuit de St Estèphe en Matlab... Merci p'tite Chloé, on en aura mangé des donuts ! Ton impression 3D est tellement réussite que j'ai failli manger le dernier... Bon courage avec la pâte à modeler qui devient solide quand on la secoue (ou c'est l'inverse ?). Nico l'acousticien, mon seul copain physicien dans ce monde de chimistes, merci pour nos discussions scientifiques et musicales ! Je vais souffrir avec le montage de la guitare mais je devrais m'en sortir... Simon, ou la Simonade, merci pour tout mon ami. Hâte de refaire la fête ensemble pour te voir effondré sur mon canapé... Merci pour tout Dharshana, malgré toutes tes tentatives de ruiner mes dépositions en Fresnel. Stop doubting about yourself, you got this Dharshou ! Aymerick, merci pour les soirées chez toi et les rigolades. Quand tu veux pour les boire ces coups à Toulouse ! Un grand merci aussi à Céline JANISECK, dont j'ai encadré les travaux de stage de M2. C'était un réel plaisir de travailler avec toi Céline ! Merci d'avoir fait avancer mon sujet de thèse à pas de géants, un bourrin comme moi avait besoin d'une touche plus délicate. J'espère que tu as apprécié ton stage au sein du LOF et te souhaite bonne continuation à Paris !

Cette thèse a également été réalisée à l'Institut de Mécanique et d'Ingénierie (I2M), au sein de l'équipe TREFLE. Merci à toutes les personnes de cette équipe Alain SOMMIER, Emmanuelle ABISSET et Stéphane CHEVALIER pour leur regard sur mes premiers travaux de thèse portant sur le séchage confiné. La bonne humeur régnant dans ce laboratoire est également contagieuse, et les rires y sont très fréquents. Merci Alain pour toutes tes blagues et ton aide précieuse sur le montage de thermo-spectroscopie infrarouge, aux moments où son ré-alignement optique me faisait perdre mes cheveux. Je me dois bien sûr de remercier Christophe PRADÈRE, co-encadrant de mon projet de thèse. Tu as fortement ajouté à mes connaissances en thermique et en ma maîtrise de Matlab. J'aimerais également remercier l'équipe de copains de l'I2M. Valentin, Mohamed « Momo Sapiens », Abderezak, Lucie, Sara, Ludovic. On aura bien rigolé tous ensemble, et bien mangé au

Bleu! Monce Le Mielleux vous salue. Merci à Valentin TRAMU pour le soutien que tu as été, et pour le coup de pouce que tu m'as donné dans un moment pas très simple! Tu incarnes la baltance mais je t'aime bien quand même. Merci pour tout l'ami.

Je souhaite aussi remercier l'équipe du 45 : Flo, Agathe, Julie, Étienne, Émilie, Mélanie 1 et 2, Margot, Vivien, Ghalia, Barth, Kévin, Thomas, Clémentine, Poppy, Jad, Enzo et tous les autres. Je vous aime tous très fort les copains! Merci pour les rigolades, les bouffes du dimanche, les parties endiablées de Rocket League (aerial aerial), les soirées à la casa du bonheur, les parties de Catan, les après-midi barbotage dans la piscine, les barbecues. Vous avez tous contribué à la réussite de cette thèse, et je n'aurais pu trouvé de meilleurs colocs! Un merci à LDdR, qui m'a épaulé et guidé vers le choix de cette thèse et ce départ à Bordeaux. Notre voyage à Buenos Aires a été une étape déterminante de ma vie. Merci à Pauline, pour ce grand soutien moral qu'elle a été pour moi, elle qui a partagé avec moi les joies et les peines de ce travail. Nos bons repas et les câlins de Ziggy (sale chat!) m'ont donné la motivation de finir cette thèse.

Merci à mes vieux potes, mes frères, Gabriel et Clyde. Déjà 20 ans que je vous connais bande de bourrins. On en aura fait des bêtises ensemble. Merci d'être venu à Bordeaux l'été dernier pour mon anniversaire (merci à toi aussi Lucas mon lulu), on se sera bien engueulé sur nos canoës. Où est-il passé le Moncef qui jouait aux Bionicles et qui citait God of War dans les disserts en français? " Et Renard se jeta de la plus haute montagne de toute la Grèce..."

Enfin, un grand merci à ma famille. Merci à mes deux soeurs Chérifa et Lilia. Merci à mon père et ma mère, qui ont fait tant de choses pour moi et tant sacrifié. Cette thèse, c'est aussi la leur. Merci d'avoir tout fait pour que j'aie les meilleures chances de mon côté pour en arriver là aujourd'hui. Je vous aime fort.

Merci à vous tous d'avoir apporté une pierre à cet édifice.



# Table des matières

<b>Introduction Générale</b>	<b>10</b>
<b>1 Modélisation de films fins composites</b>	<b>15</b>
1.1 Propriétés optiques d'une particule dans un milieu environnant . . . . .	18
1.1.1 Le régime de Rayleigh . . . . .	20
1.1.2 Le régime de Mie . . . . .	22
1.2 Assemblée de nanoparticules . . . . .	24
1.2.1 Modèles de mélange ou de milieux effectifs . . . . .	24
1.2.1.1 Modèle de Maxwell-Garnett . . . . .	24
1.2.1.2 Modèle de Bruggeman . . . . .	25
1.2.1.3 Modèles de Maxwell-Garnett étendus . . . . .	25
1.2.1.4 Approximation de potentiel cohérent . . . . .	26
1.2.2 Longueurs de diffusion, de transport et d'absorption . . . . .	27
1.3 Modèle de transport lumineux . . . . .	29
1.3.1 Distribution de l'intensité lumineuse selon l'épaisseur . . . . .	29
1.3.2 Modèle semi-analytique du transport lumineux dans un composite . . . . .	30
1.3.3 Code Monte-Carlo . . . . .	36
1.4 Modèle thermique du composite sur substrat . . . . .	38
1.4.1 Les transferts thermiques : de l'échelle microscopique à macroscopique . . . . .	38
1.4.1.1 À l'échelle microscopique . . . . .	38
1.4.1.2 À l'échelle macroscopique . . . . .	38
1.4.2 Formalisme des quadripôles thermiques . . . . .	42
1.4.2.1 Le cas de la monocouche thermique . . . . .	42
1.4.2.2 Le cas du bicouche thermique . . . . .	43
1.4.3 Quadripôles thermiques avancés : distribution volumique de source . . . . .	46
1.5 Modèle optothermique et influence de la diffusion sur la source de chaleur interne . . . . .	51
1.5.1 Construction d'un modèle optothermique . . . . .	51
1.5.2 Influence des longueurs optiques $l_t$ et $l_a$ sur la source interne . . . . .	52
1.5.2.1 Allongement du libre parcours moyen lumineux . . . . .	52
1.5.2.2 Augmentation de la source de chaleur interne . . . . .	55
1.6 Conclusion . . . . .	61
<b>2 Mise en forme de solutions en films fins par enduction liquide</b>	<b>63</b>
2.1 Les méthodes d'enduction liquide: état de l'art . . . . .	65
2.1.1 Dépôt par « spin-coating » . . . . .	65

2.1.2	Déposition par « dip-coating » . . . . .	67
2.1.3	Déposition par « blade-coating » . . . . .	71
2.2	Modélisation en régime évaporatif . . . . .	73
2.2.1	Un modèle général pour décrire la déposition . . . . .	73
2.2.2	Un modèle minimaliste de la déposition par blade-coating . . . . .	81
2.3	Déposition de films polymères . . . . .	84
2.3.1	Conception et développement d'un montage de blade-coating . . . . .	84
2.3.2	Déposition de films de polyvinylpyrrolidone (PVP) avec colorant bleu	86
2.3.2.1	Mesure de l'absorptivité du colorant bleu et vérification du spectre selon la phase. . . . .	86
2.3.2.2	Déposition des films fin et imagerie optique . . . . .	87
2.3.3	Épaisseur des échantillons et remise à l'échelle . . . . .	94
2.3.4	Fonction d'interpolation : développement d'un outil prédictif . . . . .	97
2.4	Conclusion . . . . .	99
<b>3</b>	<b>Films fins aux propriétés mixtes (diffusants/absorbants) : mesures ex- périmentales</b>	<b>101</b>
3.1	Conception, modélisation et réalisation de films . . . . .	105
3.1.1	Modèle optothermique : systèmes réels . . . . .	105
3.1.2	Déposition des films fins composites . . . . .	107
3.1.3	Caractérisation optothermique . . . . .	108
3.1.3.1	Microspectrophotomètre UV/Vis/PIR . . . . .	108
3.1.3.2	Enceinte de mesures thermiques . . . . .	109
3.1.3.3	Tests sur films PVP + colorant bleu . . . . .	114
3.1.3.4	Coefficient de gain calorifique solaire ou SHGC . . . . .	117
3.2	Films fins de PVP avec des inclusions d'or . . . . .	118
3.2.1	Nanoparticules d'or . . . . .	118
3.2.1.1	Histoire, intérêt, applications . . . . .	118
3.2.1.2	Le plasmon de l'or . . . . .	120
3.2.2	Assemblée de nanoparticules d'or . . . . .	121
3.2.2.1	Longueurs d'absorption et de transport sur la gamme solaire	121
3.2.2.2	Étude par le modèle optothermique : cartographie . . . . .	125
3.2.3	Préparation et déposition de films PVP + nanoparticules d'or . . . . .	129
3.2.3.1	Transfert de ligands de PVP à la surface des nanoparticules	129
3.2.3.2	Estimation de la fraction volumique en nanoparticules . . . . .	131
3.2.3.3	Déposition par blade-coating et caractérisation . . . . .	132
3.2.4	Mesures optiques et thermiques sur les films fins composites . . . . .	134
3.2.4.1	Spectres dans la gamme du visible et variations de teinte . . . . .	134
3.2.4.2	Mesures thermiques . . . . .	137
3.2.5	Conclusion sur les films fins PVP + nanoparticules d'or . . . . .	140
3.3	Films fins de PEDOT:PSS avec des inclusions de silicium . . . . .	140
3.3.1	PEDOT:PSS . . . . .	140
3.3.1.1	Histoire, intérêt, applications . . . . .	140
3.3.1.2	Propriétés optiques du PEDOT:PSS . . . . .	143
3.3.2	Silicium . . . . .	143
3.3.3	Assemblée de nanoparticules de Si dans une matrice de PEDOT:PSS	145

3.3.3.1	Longueurs d'absorption et de transport dans la gamme solaire . . . . .	145
3.3.3.2	Étude par le modèle optothermique : cartographie . . . . .	146
3.3.4	Déposition des films fins PEDOT:PSS/Si . . . . .	149
3.3.4.1	Estimation des proportions : formulation . . . . .	149
3.3.4.2	Déposition par blade-coating . . . . .	150
3.3.5	Mesures optiques et thermiques sur les films PEDOT:PSS/Si . . . . .	154
3.3.5.1	Polydispersité de l'assemblée de nanoparticules de Si . . . . .	154
3.3.5.2	Spectres des films fins PEDOT:PSS/Si dans la gamme solaire . . . . .	155
3.3.5.3	Objectifs des mesures thermiques . . . . .	157
3.3.5.4	Mesures de température, avec et sans filtre passe-haut . . . . .	158
3.3.5.5	Mesures de flux radiatifs, avec et sans filtre passe-haut . . . . .	161
3.3.5.6	Conclusion sur les films PEDOT:PSS/Si . . . . .	164
3.4	Conclusion . . . . .	165
<b>4</b>	<b>Vers un moyen de caractérisation complet d'un film en cours de déposition</b>	<b>169</b>
4.1	Séchage de gouttes confinées . . . . .	170
4.1.1	Histoire, intérêt . . . . .	170
4.1.2	Modèle hydrodynamique du séchage confiné . . . . .	173
4.1.2.1	Cas d'un solvant pur . . . . .	173
4.1.2.2	Séchage d'un mélange binaire : autocalibration . . . . .	174
4.2	Imagerie infrarouge du séchage confiné . . . . .	176
4.2.1	Réalisation de la cellule de séchage . . . . .	177
4.2.2	Présentation du montage de thermospectroscopie . . . . .	178
4.2.2.1	Principe de fonctionnement . . . . .	178
4.2.2.2	Procédure de calibration en temps d'intégration . . . . .	181
4.2.2.3	Spectre du PDMS . . . . .	182
4.2.3	Séchage confiné d'une dispersion de LUDOX . . . . .	183
4.2.3.1	Images d'absorbance et suivi de la cinétique de séchage . . . . .	183
4.2.3.2	Calibration et champs de concentration . . . . .	187
4.3	Estimation du coefficient de diffusion mutuel . . . . .	191
4.3.1	Condition limite : autocalibration . . . . .	191
4.3.2	Méthode inverse nodale de corrélations statistiques . . . . .	193
4.3.2.1	Principe de la méthode nodale . . . . .	193
4.3.2.2	Validation de la méthode sur gouttes numériques du modèle de séchage . . . . .	194
4.3.2.3	Application aux images d'absorbance . . . . .	199
4.4	Images thermiques et modèle de la goutte confinée . . . . .	204
4.4.1	Modèle thermique de la goutte confinée . . . . .	204
4.4.2	Images brutes et conversion en images de température . . . . .	209
4.5	Conclusion . . . . .	212
	<b>Conclusion Générale</b>	<b>214</b>
	<b>Annexes</b>	<b>218</b>

<b>A Séchage d'une solution PVP/Unicert-blue : mesure du spectre</b>	<b>219</b>
<b>B Influence de la cellule</b>	<b>221</b>
<b>C Technique de tomographie 3D infrarouge</b>	<b>227</b>
<b>D Films fins composites SOLVAY</b>	<b>231</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>233</b>

# Introduction Générale

Parmi les problématiques sociétales des deux dernières décennies en France, la gestion de l'énergie et de sa consommation figurent parmi les thématiques de recherche de premier plan. Le Grenelle de l'environnement était un ensemble de rencontres politiques organisées en France en septembre et décembre 2007 destinées à apporter des solutions à ces problématiques, notamment la rénovation thermique des bâtiments (convention du Grenelle de l'environnement disponible [ici](#)). Un des objectifs de cette convention était la réduction de près d'un tiers de la consommation énergétique liée aux bâtiments d'ici 2020. La gestion de l'énergie solaire illuminant les éléments structuraux de bâtiments comme les murs, les vitres ou les tuiles de toits est un enjeu important. Le spectre de la lumière provenant du Soleil et parvenant à la surface de la Terre est composé de trois régions spectrales distinctes :

- l'ultraviolet (UV), compris entre 250 nm et 400 nm de longueur d'onde,
- le visible (Vis), compris entre 400 nm et 750 nm de longueur d'onde,
- le proche infrarouge (PIR), compris entre 750 nm et 2500 nm de longueur d'onde.

Le spectre du Soleil est présenté en figure 1. La gamme du PIR représente une gamme environ 5 fois plus large spectralement que le Vis, et constitue près de 50 % de l'énergie solaire incidente. Cette gamme spectrale constitue donc une véritable manne énergétique qu'il est d'intérêt de pouvoir contrôler en vue d'applications comme la récupération solaire ou l'isolation thermique des bâtiments.

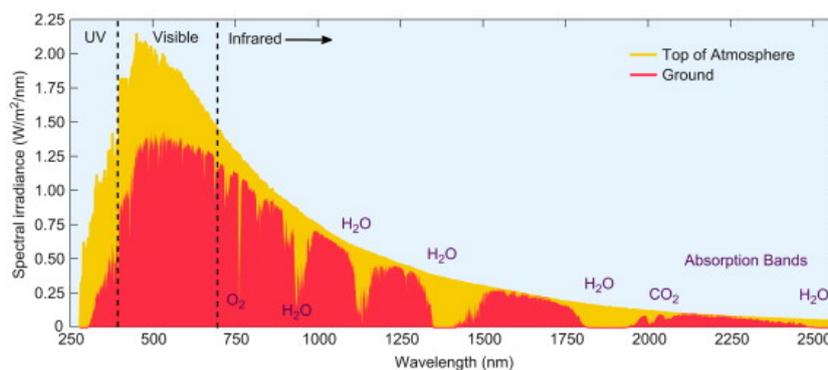


FIGURE 1 – Spectre du Soleil avant l'atmosphère terrestre (en jaune) et après (en rouge). Le rayonnement contenu dans la gamme du PIR constitue près de 50 % de l'énergie solaire totale incidente sur Terre. Figure issue de la Réf. [1].

Ainsi, un objectif à la fois fondamental et industriel est défini dans le cadre de cette thèse : la réalisation de revêtements fonctionnels pour la gestion du rayonnement infrarouge, d'où découlent des questionnements sur la nature des matériaux et le lien fon-

damental entre leurs propriétés optiques dans la gamme spectrale concernée (absorption ou diffusion de la lumière) et leurs performances thermiques. Également, le choix de méthodes de mise en forme de ces matériaux en films fins devant assurer un bon contrôle de l'épaisseur et de la qualité de surface de ces revêtements est d'intérêt, ainsi que des méthodes non-destructives pour sonder la qualité de ces matériaux. Dans le cadre de ce projet de thèse, un cahier des charges pour ces revêtements est établi :

- le revêtement doit posséder des propriétés de blocage du PIR,
- il doit être réalisé par des méthodes d'enduction liquide, choisies pour leurs faibles coûts et la possibilité d'utiliser des solvants respectueux de l'environnement.

L'idéal pour de tels revêtements serait qu'ils soient réfléchissants dans la gamme PIR, et éventuellement transparents dans le Vis si l'on souhaite une application de ces films pour les vitrages, mais en pratique de telles propriétés optiques sont difficiles à atteindre. Une alternative est explorée dans la présente étude : un blocage par absorption et/ou diffusion, au travers de l'ingénierie de nanoparticules dans une matrice hôte : un film fin *composite*.

Ce manuscrit est divisé en 4 chapitres. Dans le Chapitre 1, nous ferons une étude théorique des matériaux dits *composites* (constitués de plusieurs matériaux différents). Une présentation des différents modèles décrivant le mélange des propriétés optiques des matériaux constituant un matériau composite est réalisée, de l'échelle d'une nanoparticule isolée, puis d'une assemblée de telles nanoparticules jusqu'au système macroscopique du film fin composite sur un substrat. Un modèle dit *optothermique* est construit, associant une description de la nanoparticule par la théorie de Mie, de la propagation de la lumière dans l'assemblée de nanoparticules par un algorithme Monte Carlo et enfin de l'impact du régime de transport lumineux sur les performances thermiques par la méthode des quadripôles thermiques. L'étude d'un phénomène théorique est réalisée ici : l'amplification de l'absorption dans une assemblée d'inclusions par la diffusion multiple.

Dans le Chapitre 2, nous présenterons la mise en place d'un banc d'enduction par blade-coating pour réaliser la mise en forme de solutions aqueuses polymériques en films fins solides. Une étude de l'impact des différents paramètres d'enduction (comme la vitesse d'enduction, la température d'opération et la concentration initiale du soluté) est réalisée sur un polymère filmogène, destiné à être le matériau hôte des films fins composites réalisés dans cette étude. Une fonction d'interpolation dans l'espace des paramètres d'enduction est construite, permettant de trouver le jeu de paramètres permettant de réaliser un film à une épaisseur et topologie de surface visées.

Les modèles et concepts établis dans les chapitre 1 et 2 seront ainsi utiles pour guider la conception, réalisation et caractérisation de films fins composites présentées dans le Chapitre 3. Des films polymériques chargés en nanoparticules d'or seront réalisés pour étudier l'influence de la diffusion de la lumière par ces nanoparticules sur l'échauffement causé par une illumination solaire incidente. L'étude d'un mélange de poly(3,4-éthylènedioxythiophène):poly(styrène sulfonate) (PEDOT:PSS) et de nanoparticules de Si, choisis pour leurs propriétés d'absorption et de diffusion dans la gamme du PIR respectivement, sera ensuite réalisée pour retrouver les résultats théoriques du Chapitre 1.

Dans le Chapitre 4, la question de la réalisation d'une méthode de caractérisation non-destructive d'un matériau en cours d'enduction est étudiée. Nous étudions donc des techniques d'imagerie infrarouge associées à des méthodes inverses statistiques pour parvenir aux champs de concentrations d'un mélange binaire et des propriétés de transport locales du matériau. Cette technique sera appliquée sur un système modèle de séchage

visant à mimer mais simplifier un processus d'enduction liquide : le séchage confiné d'une dispersion aqueuse de nanoparticules de silice.



# Chapitre 1

## Modélisation de films fins composites

### Sommaire

---

<b>1.1 Propriétés optiques d'une particule dans un milieu environnant</b> . . . . .	<b>18</b>
1.1.1 Le régime de Rayleigh . . . . .	20
1.1.2 Le régime de Mie . . . . .	22
<b>1.2 Assemblée de nanoparticules</b> . . . . .	<b>24</b>
1.2.1 Modèles de mélange ou de milieux effectifs . . . . .	24
1.2.1.1 Modèle de Maxwell-Garnett . . . . .	24
1.2.1.2 Modèle de Bruggeman . . . . .	25
1.2.1.3 Modèles de Maxwell-Garnett étendus . . . . .	25
1.2.1.4 Approximation de potentiel cohérent . . . . .	26
1.2.2 Longueurs de diffusion, de transport et d'absorption . . . . .	27
<b>1.3 Modèle de transport lumineux</b> . . . . .	<b>29</b>
1.3.1 Distribution de l'intensité lumineuse selon l'épaisseur . . . . .	29
1.3.2 Modèle semi-analytique du transport lumineux dans un composite	30
1.3.3 Code Monte-Carlo . . . . .	36
<b>1.4 Modèle thermique du composite sur substrat</b> . . . . .	<b>38</b>
1.4.1 Les transferts thermiques : de l'échelle microscopique à macroscopique . . . . .	38
1.4.1.1 À l'échelle microscopique . . . . .	38
1.4.1.2 À l'échelle macroscopique . . . . .	38
1.4.2 Formalisme des quadripôles thermiques . . . . .	42
1.4.2.1 Le cas de la monocouche thermique . . . . .	42
1.4.2.2 Le cas du bicouche thermique . . . . .	43
1.4.3 Quadripôles thermiques avancés : distribution volumique de source	46
<b>1.5 Modèle optothermique et influence de la diffusion sur la source de chaleur interne</b> . . . . .	<b>51</b>
1.5.1 Construction d'un modèle optothermique . . . . .	51
1.5.2 Influence des longueurs optiques $l_t$ et $l_a$ sur la source interne . . . . .	52
1.5.2.1 Allongement du libre parcours moyen lumineux . . . . .	52
1.5.2.2 Augmentation de la source de chaleur interne . . . . .	55

---

**1.6 Conclusion . . . . . 61**

---

Ce chapitre présente une étude théorique de matériaux *composites*, c'est-à-dire constitués d'un mélange de plusieurs matériaux différents (par exemple, des inclusions d'un matériau dans une matrice constituée d'un autre matériau). Leur intérêt est de coupler les propriétés respectives des deux matériaux (propriétés optiques, thermiques, mécaniques, électriques, etc.) pour réaliser un matériau présentant des propriétés parfois améliorées ou synergétiques. Le nouveau matériau ainsi constitué, hétérogène, possède des propriétés que les composants seuls ne possèdent pas. La réalisation de matériaux en vue d'une certaine fonctionnalité est ainsi possible, ce qui explique l'utilisation croissante des matériaux composites dans différents secteurs industriels (béton armé dans le génie civil, le GLARE<sup>®</sup> [2] dans le secteur aéronautique, l'acier de Damas [3] pour la métallurgie, etc.). Néanmoins, la description fine des composites reste complexe de par la non-homogénéité du matériau. Le matériau composite possède des propriétés quantifiables par une grandeur caractéristique comme le module élastique par exemple, la conductivité thermique du composite ou la permittivité électrique du matériau, qui dépend des propriétés intrinsèques de chaque matériau le composant et leurs proportions respectives dont l'établissement, par des théories des milieux homogènes par exemple, est un enjeu fondamental et applicatif.

Nous traitons dans ce chapitre le cas de revêtements composites sous forme de films fins (d'épaisseur  $\approx 100 \mu\text{m}$ ) destinés à l'optique. En effet, un matériau transparent (par exemple un polymère) peut être doté de propriétés optiques intéressantes par l'ajout d'inclusions en son intérieur (par exemple, par l'introduction d'une porosité ou de nanoparticules). Les propriétés filmogènes de certains polymères transparents comme le polyvinyl pyrrolidone (PVP) ou polyvinyl alcool (PVA) peuvent ainsi être couplées aux propriétés optiques de l'assemblée d'inclusions, contrôlables par la densité de l'assemblée et par la taille des inclusions. L'influence des propriétés optiques sur les performances thermiques du matériau composite est également d'intérêt en vue de problématiques comme l'isolation thermique des vitrages. En particulier, l'influence de deux mécanismes d'extinction lumineuse sur la source de chaleur dans le matériau : l'absorption et la diffusion de volume. L'absorption est relativement simple car régie par la loi de Beer-Lambert, prédisant une décroissance exponentielle de l'intensité optique dans le matériau. Le second est généralement plus compliqué à prédire théoriquement est dépend d'une grandeur appelée *indice optique*. Lorsqu'une onde électromagnétique, se propageant dans un milieu d'indice de réfraction  $n_m$ , des inclusions dont l'indice optique,  $\tilde{n}_i$ , est différent de celui du milieu hôte et présentant une taille de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde incidente, la lumière est diffusée. L'indice optique peut être décomposé en une partie réelle et une partie imaginaire :

$$\tilde{n} = n + ik \tag{1.1}$$

La partie réelle,  $n$ , est appelée *indice de réfraction*. Cette grandeur est liée à la vitesse de propagation de la lumière dans la matière. La partie imaginaire  $k$ , est liée à l'absorption de la lumière par le matériau. Lorsque la taille de l'élément diffuseur est comparable à la longueur d'onde le champ électromagnétique ne peut alors pas être considéré comme uniforme à l'échelle de la particule. La particule se comporte comme un multipôle électrique et magnétique ré-émettant l'onde incidente. Une partie de l'énergie de l'onde incidente est alors répartie dans le milieu selon une loi angulaire qui lui est propre. On qualifie ce phénomène de *diffusion de volume*. Nous présenterons ici un modèle complet permettant de prédire les propriétés d'une assemblée de nanoparticules dans une matrice à plusieurs

échelles :

- l'échelle d'une nanoparticule isolée. Ici, la théorie de Mie est utilisée pour évaluer les propriétés d'absorption et de diffusion de l'inclusion au travers de deux grandeurs caractéristiques : les sections efficaces de diffusion et d'absorption,
- l'échelle de l'assemblée de nanoparticules. Tout d'abord l'indice optique de l'assemblée est évalué par un modèle de mélange adapté. La distribution de l'intensité optique dans le matériau composite ainsi que ses propriétés macroscopiques (absorbance, transmittance et réflectance) sont évaluées par un algorithme de Monte-Carlo permettant d'estimer ces quantités pour des cas où l'analyse analytique directe n'est pas possible, de façon la plus générale possible. Deux grandeurs clés sont mises en lumière ici : les longueurs de transport  $l_t$  et d'absorption  $l_a$  de l'assemblée,
- le film fin composite sur un substrat. Ici, l'impact des propriétés optiques évaluées avec l'algorithme Monte-Carlo sur l'échauffement du système film fin sur substrat est évaluée. Pour ce faire, le formalisme des quadripôles thermiques est employé pour obtenir les profils de température ainsi que la source thermique à l'intérieur du bicouche.

Ce modèle *optothermique*, construit sur trois échelles distinctes, est alors employé pour réaliser une étude paramétrique de l'influence des longueurs de transport et d'absorption sur les performances thermiques et optiques du matériau, tout en retrouvant un résultant théorique de la littérature. L'objectif est issu de mettre en lumière l'influence de la diffusion de volume, un mécanisme d'extinction *élastique* (n'échangeant pas d'énergie avec le système), sur les propriétés thermiques du matériau.

## 1.1 Propriétés optiques d'une particule dans un milieu environnant

Une nanoparticule d'indice optique  $\tilde{n}_i$  et de rayon  $r$  dans un milieu environnant d'indice de réfraction  $n_m$  peut affecter un champ électrique incident par absorption et diffusion lumineuse. Ces deux mécanismes d'atténuation de la lumière par la nanoparticule peuvent s'exprimer par les sections efficaces d'absorption et de diffusion  $\sigma_{\text{abs}}$  et  $\sigma_{\text{scat}}$ , qui sont interprétées comme les surfaces « effectives » d'interaction entre la nanoparticule et le rayonnement électromagnétique incident, comme montré en figure 1.1. Cette surface (exprimée en  $\text{m}^2$ ) s'étend en général au-delà des limites géométriques de la particule, et le ratio de la section efficace sur la section géométrique  $\pi r^2$  définit *le facteur d'efficacité*  $Q$  :

$$Q = \frac{\sigma}{\pi r^2}. \quad (1.2)$$

L'extinction totale est quant à elle exprimée par la section efficace d'extinction, s'écrivant comme la somme des sections efficaces de diffusion et d'absorption.

$$\sigma_{\text{ext}} = \sigma_{\text{abs}} + \sigma_{\text{scat}}. \quad (1.3)$$

La connaissance de ces deux grandeurs est importante pour évaluer les propriétés optiques d'une nanoparticule à une longueur d'onde donnée, et pour ce faire plusieurs modèles

existent suivant deux grandeurs importantes : l'indice relatif  $m = \frac{\tilde{n}_i}{n_m}$  et le paramètre de taille  $x = kr = \frac{2\pi n_m r}{\lambda}$ . Ces trois différents régimes peuvent être établis comme :

- Le régime de Rayleigh ( $r/\lambda < 0.1$ );
- Le régime de Mie ( $0.1 < r/\lambda < 1$ );
- Le régime géométrique ( $r/\lambda > 1$ ).

Nous nous intéressons dans cette section aux régimes de Rayleigh et de Mie, le régime géométrique étant régi par les relations de Fresnel et de Snell-Descartes [4]. La section efficace de diffusion suit une évolution très différente d'un régime à l'autre, comme montré en figure 1.2.

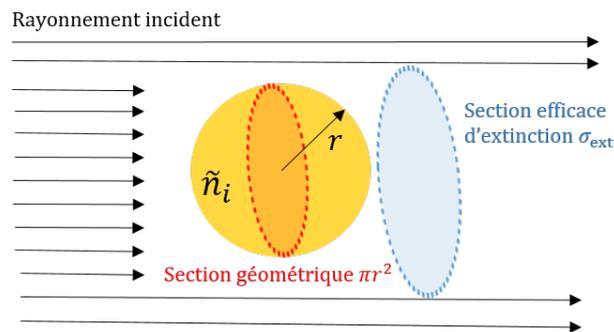


FIGURE 1.1 – Représentation schématique d'une particule illuminée par un rayonnement incident. Selon ses conditions opto-géométriques, la particule peut présenter une section efficace d'extinction significativement différente de sa section géométrique.

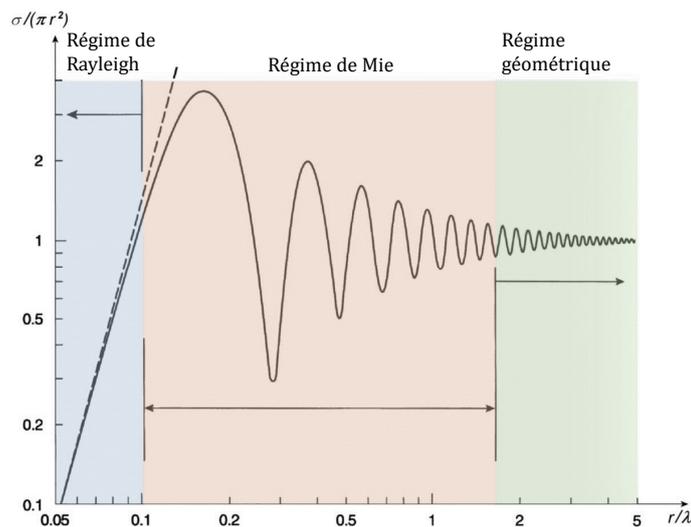


FIGURE 1.2 – Variation typique de l'efficacité (1.2) de diffusion en fonction de la taille de la particule normalisée par la longueur d'onde.

### 1.1.1 Le régime de Rayleigh

Cette théorie de la diffusion a été développée en 1881 par Lord Rayleigh dans son traité intitulé « *On the electromagnetic theory of light* » afin de décrire la diffusion de la lumière pour un gaz dilué [5,6]. Ce régime de diffusion de la lumière concerne les particules petites devant la longueur d'onde [7]. Il s'agit donc du régime où  $mx \ll 1$ . La particule se comporte dans ce régime comme un dipôle oscillant émettant des ondes secondaires de même longueur d'onde que l'onde incidente dans toutes les directions de l'espace, de façon isotrope [8]. Dans ce régime particulier, les efficacités  $Q_{\text{sca}}$  et  $Q_{\text{abs}}$  peuvent être écrites de façon analytique en fonction de la longueur d'onde incidente, du diamètre de la particule et des indices optiques des matériaux constituant la particule et la matrice environnante.

$$Q_{\text{sca}} = \frac{8}{3}x^4 \left| \frac{\tilde{n}_i^2 - n_m^2}{\tilde{n}_i^2 + 2n_m^2} \right|^2, \quad (1.4)$$

$$Q_{\text{abs}} = 4x \operatorname{Im} \left( \frac{\tilde{n}_i^2 - n_m^2}{\tilde{n}_i^2 + 2n_m^2} \right). \quad (1.5)$$

La section efficace de diffusion évolue de façon très différente selon le régime. Dans le régime de Rayleigh, la section efficace est une fonction rapidement croissante de la longueur d'onde. Une illustration courante étant la diffusion bien plus importante du bleu que du rouge dans l'atmosphère terrestre, donnant sa couleur à notre ciel [9,10] ou l'effet visuel visible sur certaines pierres opalescentes présentant une nanoporosité, comme montré en figure 1.3. Dans le cas où les indices optiques  $\tilde{n}_i$  et  $n_m$  des matériaux évoluent faiblement dans un domaine spectral considéré, on peut considérer que les efficacités de diffusion et d'absorption évoluent proportionnellement à :

$$Q_{\text{sca}} \sim \frac{r^4}{\lambda^4}; \quad (1.6)$$

$$Q_{\text{abs}} \sim \frac{r}{\lambda}. \quad (1.7)$$

La direction selon laquelle la lumière est diffusée est quant à elle dépendante d'une *fonction de phase*. Celle-ci s'écrit dans le cas d'un faisceau incident non polarisé de la façon suivante :

$$P(\theta) = \frac{3}{4} (1 + \cos^2 \theta), \quad (1.8)$$

avec  $\theta$  l'angle de diffusion du rayonnement. Ces expressions analytiques de  $Q_{\text{sca}}$  et  $Q_{\text{abs}}$  ne sont cependant plus valides lorsque que l'indice optique de l'inclusion s'approche de celui de la matrice et pour une forme de particule autre que sphérique. Il existe une approximation de ces formes analytiques appelée « approximation de Rayleigh-Ganz-Debye » [11] pour de faibles contrastes d'indice optique et des formes arbitraires.



FIGURE 1.3 – Diffusion Rayleigh dans une pierre opalescente. Illuminée dans une certaine direction, la lumière qui la traverse en ressort de couleur orangée, mais la pierre apparaît bleue sur les côtés. Photographie issue d'une banque en ligne d'images gratuites (Lien [ici](#)).

### 1.1.2 Le régime de Mie

Dans ce régime de diffusion, la description du champ EM autour de la particule est plus compliqué que dans le régime de Rayleigh. En effet, avec un diamètre de particules croissant, de nouvelles résonances multipolaires interviennent (cf. figure 1.2) et ne sont pas modélisables, même pour le cas simple d'une particule sphérique [12]. Fondée sur la théorie électromagnétique de Maxwell, la solution de Mie publiée en 1908 par Gustav Mie [13] a permis de contourner cette limite. Elle correspond à la résolution des équations de Maxwell autour d'une sphère métallique de permittivité relative  $\tilde{\varepsilon}$  et de perméabilité magnétique  $\mu$  nulle (à l'intérieur de laquelle seules des ondes évanescentes peuvent exister). Le problème est traité comme un problème de Sturm-Liouville [14] en coordonnées sphériques. Du fait de l'invariance du système par rotation selon les deux angles des coordonnées sphériques  $\theta$  et  $\varphi$ , le champ électrique diffusé autour de la particule peut être décomposé sur la base d'harmoniques sphériques [15, 16]. Les sections efficaces de diffusion et d'extinction s'expriment alors comme des séries de polynômes associés aux contributions multipolaires électriques et magnétiques de la réponse de la sphère au rayonnement incident. Dans ce formalisme, les sections efficaces de diffusion et d'extinction peuvent s'écrire de la façon suivante :

$$\sigma_{\text{sca}} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2); \quad (1.9)$$

$$\sigma_{\text{ext}} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}(a_n + b_n). \quad (1.10)$$

avec  $k$  le nombre d'onde,  $a_n$  et  $b_n$  les coefficients de Mie qui sont des fonctions du paramètre de taille  $x$  et de l'indice relatif  $m$ , et  $n$  un paramètre représentant le numéro de mode de résonance multipolaire. Il s'agit donc ici de solutions *semi-analytiques* des équations de Maxwell, car elles se présentent sous forme de séries numériques infinies. Ces solutions tendent vers une asymptote correspondant au régime de Rayleigh lorsque  $\frac{r}{\lambda} \rightarrow 0$  et sont donc un modèle plus général. Les coefficients de Mie s'expriment à l'aide de fonction de Ricatti-Bessel d'ordre  $n$  de première et de deuxième espèce  $\Psi_n(x)$  et  $\xi_n(x)$  de la façon suivante :

$$a_n = \frac{m\Psi_n(mx)\Psi'_n(x) - \Psi_n(x)\Psi'_n(mx)}{m\Psi_n(mx)\xi'_n(x) - \xi_n(x)\Psi'_n(mx)}; \quad (1.11)$$

$$b_n = \frac{\Psi_n(mx)\Psi'_n(x) - m\Psi_n(x)\Psi'_n(mx)}{\Psi_n(mx)\xi'_n(x) - m\xi_n(x)\Psi'_n(mx)}. \quad (1.12)$$

Ce calcul est valide pour tout diamètre de particules, nous choisissons donc ce modèle pour la première brique de notre modèle « optothermique ». Effectivement, nous serons amenés à traiter des cas sous illumination polychromatique (par exemple la lumière provenant du Soleil) où certaines longueurs d'onde peuvent être comparable aux dimensions typiques de nanoparticules. Également, plusieurs algorithmes numériques ont été développés pour calculer facilement les sections efficaces de diffusion et d'absorption : méthode de la matrice  $T$  [17], l'algorithme développé par Christian Maetzler [18], etc. Nous utilisons la routine de Maetzler car elle est simple d'utilisation et permet le calcul des sections

efficaces avec comme paramètres d'entrée le diamètre de la particule, les indices de réfraction de la matrice et de l'inclusion. Elle peut également réaliser une évaluation autonome du nombre de modes  $n$  nécessaires suivant le diamètre pour calculer le champ électrique diffusé, contrairement à un calcul direct des équations (1.11) et (1.12). Le temps de calcul est alors optimisé.

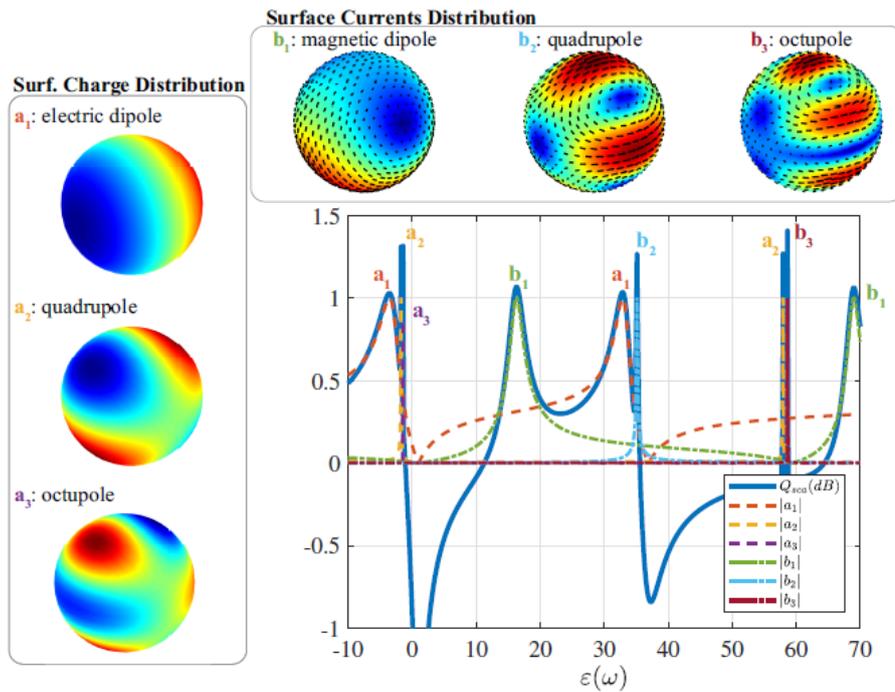


FIGURE 1.4 – Premiers ordres des coefficients de Mie  $a_n$  et  $b_n$  en fonction de la permittivité de la particule. Les distributions de charges et de courants correspondant au trois premiers modes de résonance électrique et magnétique sont représentées schématiquement. Figure issue des travaux de D. Tzarouchis *et al.* [12]

Points-clés:

- Deux mécanismes d'atténuation de la lumière par une nanoparticule sont étudiés : la diffusion et l'absorption. Ces deux mécanismes sont quantifiés par les sections efficaces de diffusion et d'absorption  $\sigma_{\text{abs}}$  et  $\sigma_{\text{scat}}$ , dépendantes de la taille et de l'indice optique de la nanoparticule;
- Le calcul de Mie permet de calculer les sections efficaces  $\sigma_{\text{abs}}$  et  $\sigma_{\text{scat}}$  comme des séries numériques infinies, pour toute taille de nanoparticule et longueur d'onde.
- Une routine numérique est utilisée pour calculer les coefficients de Mie  $a_n$  et  $b_n$  d'une nanoparticule isolée dans un milieu.

## 1.2 Assemblée de nanoparticules

### 1.2.1 Modèles de mélange ou de milieux effectifs

Nous considérons désormais des assemblées aléatoires d'inclusions sphériques mono-disperses de rayon  $r$  et d'indice optique  $\tilde{n}_i$  dans une matrice d'indice de réfraction  $n_m$ . L'assemblée d'inclusions est caractérisée par un nombre de particules par unité de volume  $\rho$  ou une fraction volumique d'inclusion  $f = \rho V_{\text{NP}}$ , avec  $V_{\text{NP}} = \frac{4}{3}\pi r^3$  le volume d'une nanoparticule. D'un point de vue théorique, le film composite peut être vu comme un milieu homogène *effectif*, avec un indice de réfraction dépendant des indices (ou permittivités) de chaque constituants et de leurs proportions. Cette permittivité peut alors être utilisée pour évaluer les propriétés optiques. Plusieurs modèles existent pour évaluer la permittivité diélectrique effective  $\varepsilon_{\text{eff}}$  du matériau composite, possédant des limites qui leur sont propres.

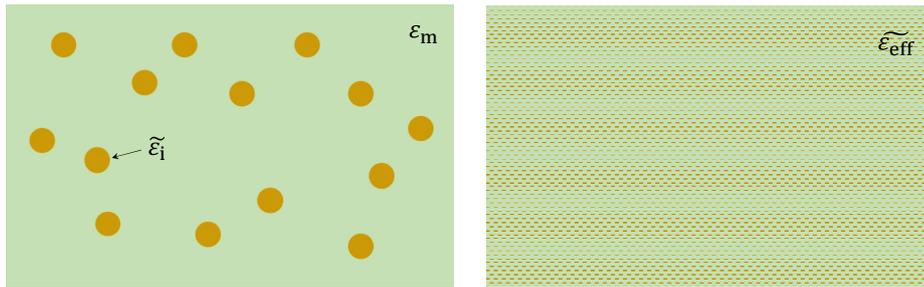


FIGURE 1.5 – Illustration représentant un matériau composite (à gauche) et l'homogénéisation des propriétés optiques réalisée par un modèle de milieu effectif.

#### 1.2.1.1 Modèle de Maxwell-Garnett

En 1904, J. C. Maxwell-Garnett propose une théorie d'homogénéisation simple pour expliquer les propriétés optiques de certains verres métalliques [19]. Cette théorie se base sur la théorie de Lorentz de la polarisation moléculaire et la validité des équations de Maxwell macroscopiques au niveau à de petites échelles au sein du composite [20]. Selon ce modèle, la permittivité effective du composite  $\varepsilon_{\text{eff}}$  peut être calculée comme :

$$\left( \frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{\text{eff}} + 2\varepsilon_m} \right) = f \left( \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_m} \right), \quad (1.13)$$

avec  $\varepsilon_i$  la permittivité des inclusions et  $\varepsilon_m$  la permittivité de la matrice. Ainsi, la permittivité effective du composite peut être calculée en résolvant une simple équation du second degré. L'indice optique effectif du composite est alors calculé comme  $n_{\text{eff}} = \sqrt{\varepsilon_{\text{eff}}}$ . Ce

modèle est également utile pour étudier des composites avec différents types d'inclusions, avec différentes permittivités optiques  $\varepsilon_n$  ( $n = 1, 2, \dots, N$ ).

$$\frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{\text{eff}} + 2\varepsilon_m} = \sum_{n=1}^N f_n \frac{\varepsilon_n - \varepsilon_m}{\varepsilon_n + 2\varepsilon_m}, \quad (1.14)$$

avec  $f_n$  la fraction volumique du n-ième composant.

Ce modèle n'est valide que pour des inclusions sphériques, sans interactions, et n'est valide que dans le régime *dilué* ( $f \ll 1$ ). Son applicabilité est également restreinte aux inclusions de taille faible devant la longueur d'onde. Ce modèle est considéré comme asymétrique car si les matériaux constituant les inclusions et la matrice sont échangés dans l'équation 1.13, la permittivité diélectrique effective n'est pas la même.

### 1.2.1.2 Modèle de Bruggeman

Ce second modèle, introduit par Von Bruggeman en 1935 [21] est un second modèle de milieu effectif plus général que le modèle de Maxwell-Garnett. La permittivité effective peut s'écrire de la façon suivante selon ce modèle:

$$f \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_{\text{eff}}}{\varepsilon_i + (d-1)\varepsilon_{\text{eff}}} + (1-f) \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_{\text{eff}}}{\varepsilon_m + (d-1)\varepsilon_{\text{eff}}} = 0, \quad (1.15)$$

avec  $d$  la dimensionalité du matériau considéré. Une généralisation de ce modèle pour des inclusions de formes ellipsoïdes est également possible [22] et la permittivité effective devient alors

$$\frac{1}{d} f \alpha + \frac{(1-f)(\varepsilon_m - \varepsilon_{\text{eff}})}{\varepsilon_m + (d-1)\varepsilon_{\text{eff}}} = 0, \quad (1.16)$$

avec

$$\alpha = \frac{1}{d} \sum_{j=1}^d \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_{\text{eff}}}{\varepsilon_{\text{eff}} + L_j (\varepsilon_i - \varepsilon_{\text{eff}})}, \quad (1.17)$$

avec  $L_j$  un facteur de forme. Ce modèle est donc plus général que le modèle de Maxwell-Garnett en plusieurs points. Il est symétrique et possède un domaine de validité en fraction volumique plus large que le modèle de Maxwell-Garnett. Les formes d'inclusions pouvant être étudiée par ce modèle reste cependant limitées aux formes sphéroïdes ou ellipsoïdes. Tout comme le modèle de Maxwell-Garnett, ce modèle est également valide pour des tailles d'inclusions petites devant la longueur d'onde incidente.

### 1.2.1.3 Modèles de Maxwell-Garnett étendus

Les modèles de Maxwell-Garnett et Bruggeman présentés dans les sections 1.2.1.1 et 1.2.1.2 sont des modèles dits *quasi-statiques* [23] car ils dérivent tous deux d'une approximation d'un champ électrique homogène. Les formules (1.13) et (1.15) ne peuvent donc pas prendre en compte des effets de taille. Les déficiences et mérites de ces deux modèles ont été l'objet de nombreuses discussions, et il apparaît que le meilleur choix de modèle dépend de la topologie du matériau hétérogène. Afin de prendre en compte des effets de taille lorsque le diamètre du rayon devient comparable à la longueur d'onde, des

extensions du modèle de Maxwell-Garnett ont été introduites. Pour notre modèle optothermique, nous penchons donc sur ces modèles qui sont les plus généraux, et sont les mieux adaptés pour traiter le cas de matériaux composites sous illumination solaire (où les diamètres des inclusions seront éventuellement proches de certaines longueurs d'onde composant le spectre de Solaire).

Une première extension du modèle Maxwell-Garnett couplée à la théorie de Mie a été proposée par Doyle *et al.* [24] en 1989 (nommée modèle de Mie-Maxwell-Garnett). Elle se base sur une expression de la polarisabilité  $\alpha$  selon la relation de Clausius-Mossotti :

$$\frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_{\text{m}}}{\varepsilon_{\text{eff}} + 2\varepsilon_{\text{m}}} = \frac{f}{r^3} \alpha. \quad (1.18)$$

La polarisabilité peut être ré-écrite suivant le coefficient de Mie électrique de premier ordre  $a_1$  présenté en section 1.1.2, équation (1.11).

$$\alpha = i \frac{3r^3}{2x^3} a_1, \quad (1.19)$$

ce qui permet d'aboutir à l'expression suivante de la permittivité effective.

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \frac{x^3 + 3if a_1}{x^3 - \frac{3}{2}if a_1}. \quad (1.20)$$

Une seconde extension a été proposée par Lakhtakia *et al.* [25] en 1993. Un formalisme intégral est utilisé pour obtenir une correction dépendante de la taille de la polarisabilité de petites sphères métalliques. La dérivation analytique est basée sur une évaluation de la fonction de Green apparaissant dans l'équation de Maxwell intégrale. La permittivité effective dépendante de la taille dans ce formalisme peut s'écrire de la façon suivante :

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \varepsilon_{\text{m}} \frac{3\varepsilon_{\text{m}}(1-z) + 2f(\varepsilon_{\text{i}} - \varepsilon_{\text{m}})}{3\varepsilon_{\text{m}}(1-z) - f(\varepsilon_{\text{i}} - \varepsilon_{\text{m}})}, \quad (1.21)$$

avec

$$z = \left( \frac{\varepsilon_{\text{i}}}{\varepsilon_{\text{m}}} - 1 \right) \left[ \frac{2}{3}(1-ix)e^{ix} - 1 \right]. \quad (1.22)$$

Nous choisissons dans le cadre de notre modèle d'utiliser le modèle de Mie-Maxwell-Garnett pour calculer la permittivité et l'indice optique effectifs dans la suite de nos travaux. La routine de Maetzler permet effectivement d'obtenir facilement les coefficients de Mie  $a_n$ .

#### 1.2.1.4 Approximation de potentiel cohérent

Enfin, un modèle effectif étendu a été introduit par C. M. Soukoulis *et al.* dans la Réf. [26] pour traiter le cas de densités d'inclusions élevées  $f > 0.5$  (appelées systèmes *fortement corrélés*). Ce modèle se nomme l'approximation de *potentiel cohérent*. Dans cette approximation, les inclusions de rayon  $R$  sont assimilées à des nanoparticules possédant une « écorce » de permittivité égale à celle de la matrice  $\varepsilon_{\text{m}}$ , dans un milieu environnant d'indice  $\varepsilon_{\text{eff}}$ . Le rayon de cette particule coeur/écorce est égal à  $R_{\text{c}} = \frac{R}{f^{1/3}}$ . Afin de déterminer  $\varepsilon_{\text{eff}}$ , le modèle repose sur l'hypothèse que l'énergie électromagnétique dans la

particule coeur/écorce (configuration 1) est égale à celle dans une particule de rayon  $R_c$  et de permittivité  $\varepsilon_{\text{eff}}$  (configuration 2). Cette égalité s'exprime de la façon suivante :

$$\int_0^{R_c} d^3r \rho_E^{(1)}(\vec{r}) = \int_0^{R_c} d^3r \rho_E^{(2)}(\vec{r}) \quad (1.23)$$

avec  $\rho_E^{(1)}(\vec{r})$  et  $\rho_E^{(2)}(\vec{r})$  ( $\text{J.m}^{-3}$ ) les densités d'énergie électromagnétique dans les deux configurations telles que :

$$\rho_E(\vec{r}) = \frac{1}{2} [\epsilon(\vec{r}) |\vec{E}(\vec{r})|^2] \quad (1.24)$$

Ainsi, la permittivité effective  $\varepsilon_{\text{eff}}$  peut être déterminée par une résolution auto-cohérente de l'équation (1.24), pour tout  $f$ .

### 1.2.2 Longueurs de diffusion, de transport et d'absorption

Comme montré en section 1.2.1, l'assemblée de nanoparticules peut être comme un matériau homogène d'indice optique  $n_{\text{eff}}$  pour évaluer ces propriétés optiques décrite à l'échelle macroscopique. Il est également nécessaire de connaître le mode de transport de la lumière dans l'assemblée de nanoparticules. Deux principaux mécanismes d'extinction de la lumière peuvent intervenir dans le matériau composite : l'absorption due à la matrice environnante ou aux inclusions elles-mêmes et la diffusion due à l'assemblée de nanoparticules. Ces deux mécanismes sont décrits conventionnellement par des longueurs représentant l'extension spatiale de leur influence sur le rayonnement incident. L'absorption est décrite par la *longueur d'absorption*  $l_a$ , dépendante de la section efficace d'absorption d'une nanoparticule individuelle et de la densité d'inclusions.

$$l_a = \frac{1}{\rho \sigma_{\text{abs}}} \quad (1.25)$$

Cette longueur d'absorption correspond à l'inverse de l'absorptivité (en  $\text{m}^{-1}$ ) du matériau composite. Elle s'interprète comme la distance au bout de laquelle l'intensité du faisceau incident est divisée par  $e$ . Pour la diffusion multiple, une quantité similaire peut être calculée à partir de la section efficace de diffusion : la *longueur de diffusion*  $l_s$ .

$$l_s = \frac{1}{\rho \sigma_{\text{sca}}} \quad (1.26)$$

Cette longueur correspond à la longueur moyenne entre deux événements de diffusion au sein de l'assemblée. Cependant, une autre longueur liée à la diffusion multiple peut être calculée, qui est plus pertinente. Il s'agit de la *longueur de transport*  $l_t$ . Elle se calcule à partir du facteur d'assymétrie  $g$ , décrivant l'orientation moyenne de l'onde diffusée selon la longueur d'onde. Il prend des valeurs comprises en  $-1$  et  $1$ ,  $-1$  correspondant à une rétro-diffusion,  $0$  une diffusion parfaitement isotrope et  $1$  une diffusion vers l'avant totale. Ce facteur s'écrit de la façon suivante :

$$g = \langle \cos(\theta) \rangle \quad (1.27)$$

avec  $\theta$  l'angle de diffusion du rayonnement. La longueur de transport s'écrit alors :

$$l_t = \frac{l_s}{1 - g}. \quad (1.28)$$

Cette longueur correspond à la distance au bout de laquelle le faisceau d'entrée, initialement selon une direction, perd complètement son orientation et devient un rayonnement isotrope diffus. La figure 1.6 représente ces longueurs schématiquement dans un matériau composite. Les longueurs optiques  $l_t$  et  $l_a$  caractérisent donc l'extinction d'un faisceau lumineux dans un matériau composite, et sont d'une importance capitale dans le présent travaux. Une difficulté intervient lorsque l'on souhaite calculer ces longueurs dans le cas d'une matrice absorbante. En effet, la théorie de Mie classique échoue à donner une expression analytique valide des sections efficaces de diffusion et d'absorption pour un indice optique de la matrice environnante complexe. Des extensions du modèle de Mie ont été proposés dans de multiples travaux pour contourner cette limite intrinsèque aux expressions analytiques présentées aux équations (1.10) et (1.9) [15, 16, 27]. Il s'agit pour la plupart d'algorithmes compliqués faisant intervenir des relations de récurrence auto-consistantes. Dans cette étude, nous intégrons l'absorption de la matrice environnante lorsque nécessaire en sommant simplement l'absorptivité naturelle de la matrice  $\mu_{\text{matrice}}$  à l'absorptivité de l'assemblée de nanoparticules dans une matrice transparente  $\mu_{\text{NPs}}$  :

$$\mu_{\text{NPs}}^* = \mu_{\text{NPs}} + \mu_{\text{matrice}}. \quad (1.29)$$

La longueur d'absorption dans ce cas se calcule alors comme:

$$l_a^* = \frac{1}{\mu_{\text{NPs}}^*}. \quad (1.30)$$

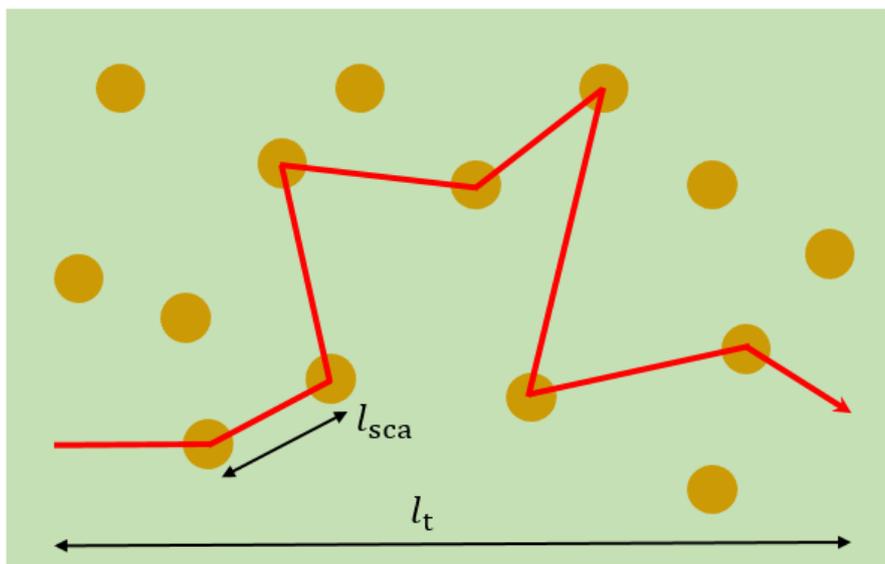


FIGURE 1.6 – Illustration d'un faisceau incident en rouge subissant plusieurs évènements de diffusion sur des inclusions d'un matériau composite.

## 1.3 Modèle de transport lumineux dans un matériau composite

### 1.3.1 Distribution de l'intensité lumineuse selon l'épaisseur

Afin de réaliser un bilan énergétique complet sur le film fin composite, il est nécessaire de connaître des grandeurs spectrales caractéristiques du matériau considéré, comme sa transmittance, son absorbance et sa réflectance à la longueur d'onde considérée. Il est également nécessaire de connaître la répartition de l'intensité du faisceau incident dans le matériau considéré. Si cette répartition est bien connue dans le cas d'un matériau purement absorbant (l'intensité suit une décroissance exponentielle selon l'épaisseur du matériau régie par la fameuse loi de Beer-Lambert), elle est autrement plus complexe dans le cas d'un matériau présentant des propriétés optiques mixtes, c'est-à-dire combinant une absorption volumique et une diffusion en son sein. Beaucoup d'études ont été réalisées sur la modélisation et la mesure de la distribution de l'intensité optique au sein d'assemblées de nanoparticules [28–33]. Les auteurs de la réf. [29] présentent une étude à la fois expérimentale et théorique sur des solutions aqueuse de nanoparticules métalliques possédant des propriétés d'absorption et de diffusion à une longueur d'onde de 808 nm. Une cuvette de quelques cm de longueur est remplie avec une solution dense de ces nanoparticules et est éclairée par le haut à l'aide d'un laser émettant à 808 nm. Des images du faisceau laser dans la solution sont récupérées à l'aide d'une caméra CCD, par une face transparente de la cuvette. Elles sont ensuite comparées à des prédictions numériques. Ces mesures sont réalisées pour une concentration croissante en nanoparticules.

La figure 1.7 montre une illustration du régime de transport lumineux au sein de la solution et les résultats obtenus. Les images expérimentales de la lumière diffusée à travers la face transparente de la cuvette montrent une intensité lumineuse diminuant avec la propagation de la lumière dans la cuvette. Pour de plus hautes concentration en nanoparticules, la lumière pénètre de moins en moins profondément jusqu'à être complètement rétro-diffusée pour la plus haute concentration. Leur observation principale est que lorsque la distance entre particules est plus petite que la longueur d'onde incidente, la nature ondulatoire de la lumière doit être considéré explicitement, et la diffusion multiple de la lumière peut entraîner des phénomènes comme la localisation faible de la lumière ou la localisation de Anderson [34–37], et ce même dans des matériaux désordonnés (où les inclusions qui le composent sont distribuées aléatoirement en son volume). La diffusion donne ainsi un profil exotique à l'intensité optique au sein du matériau composite. Les auteurs de [31] ont réalisé une mesure directe de la distribution spatiale de la lumière à l'intérieur d'une suspension aqueuse de microparticules de polystyrene, à l'aide d'une méthode opto-acoustique. Les auteurs montrent qu'il existe un pic d'intensité lumineuse situé à quelques  $\mu\text{m}$  de l'interface de la suspension, montré en figure 1.8. La position de ce pic dans la suspension est également affectée par la longueur de transport  $l_t$  de l'assemblée de nanoparticules.

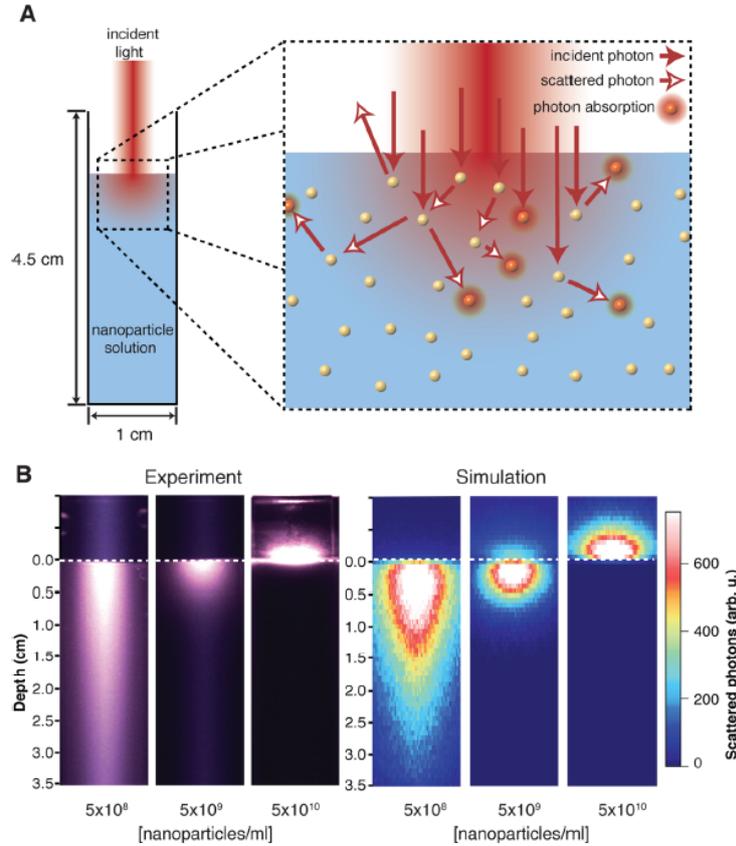


FIGURE 1.7 – En section A, illustration de la cuvette contenant la solution aqueuse de nanoparticules illuminées par un faisceau laser. Le faisceau incident subit plusieurs évènements successifs d’absorption et de diffusion par les nanoparticules. En section B, images expérimentales et simulations numériques de la distribution d’intensité lumineuse dans la cuvette. Image issue des travaux de Hogan *et. al* [29]

### 1.3.2 Modèle semi-analytique du transport lumineux dans un composite

Nous présentons ici un premier modèle du transport lumineux dans un matériau composite. On considère un matériau d’épaisseur  $L$  selon la direction  $z$  et invariant par translation dans le plan  $(x,y)$ . Le milieu est décrit par un indice optique  $n_{\text{eff}}$ , une longueur de diffusion  $l_s$ , un facteur d’asymétrie  $g$ , une longueur d’absorption  $l_a$  et une longueur de transport  $l_t$ . Les inverses de ces longueurs correspondent respectivement aux coefficients de diffusion  $\mu_s$ , d’absorption  $\mu_a$  et de transport  $\mu_t$ . Dans un tel milieu, le faisceau incident peut être divisé en deux composantes : une composante cohérente (ne dévient pas de sa direction initiale) et une composante diffuse suivant une trajectoire aléatoire au sein du matériau. Le calcul analytique de la distribution de l’intensité lumineuse totale dans le film nécessite un modèle plus compliqué que la fameuse loi de Beer-Lambert pour être déterminée. Dans la limite où  $L \gg l_t$  et  $l_a \ll l_s$ , la densité d’énergie électromagnétique  $u(r,t)$  est bien décrite par une équation de diffusion [38]:

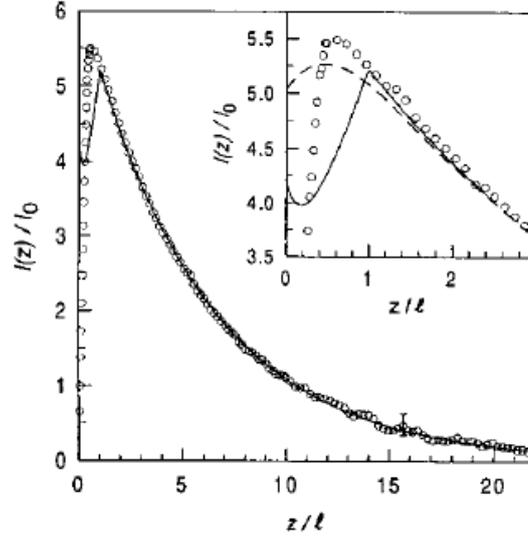


FIGURE 1.8 – Intensité optique à l’intérieur d’une suspension aqueuse de particules de polystyrène, normalisée par l’intensité incidente. La position dans la suspension (en axe des abscisses) est normalisée par la longueur de transport. L’inset montre le même résultat pour une position dans la suspensions de 0 à 3 fois la longueur de transport. Image issue des travaux de Karabutov *et. al* [31]

$$D\nabla^2 u(r, t) = \frac{\partial u(r, t)}{\partial t} - \mu_a v u(r, t), \quad (1.31)$$

où  $D = \frac{v\ell_t}{3}$  correspond au coefficient de diffusion de l’intensité lumineuse et  $v = \frac{c}{n_{\text{eff}}}$  est la vitesse de la lumière dans le matériau. Considérant les invariances énoncées plus haut, le Laplacien se réduit à :

$$\nabla^2 u(\mathbf{r}, t) = \frac{\partial^2 u(z, t)}{\partial z^2}. \quad (1.32)$$

Il est maintenant nécessaire d’imposer des conditions limites pour une résolution complète. Imposer une densité électromagnétique nulle à chaque limites physiques du matériau est incorrect car celle-ci ne devient réellement nulle qu’à une distance  $z_e = \frac{1+r_i}{1-r_i} \frac{2}{3} \ell_t$  des interfaces, avec  $r_i$  le coefficient de réflexion interne aux interfaces du matériau [38]. Les conditions limites sont donc appliquées sur un système « extrapolé » de longueur  $L_e = L + 2z_e$ , aux bornes duquel des conditions de densité d’énergie EM nulle peuvent être considérées :

$$\begin{aligned} u(z = 0, t) &= 0; \\ u(z = L_e, t) &= 0. \end{aligned} \quad (1.33)$$

Pour résoudre l’équation (1.31), on applique la méthode de séparation des variables :

$$\frac{1}{T(t)} \frac{\partial T(t)}{\partial t} = -\lambda; \quad (1.34)$$

$$\frac{1}{Z(z)} \frac{\partial^2 Z(z)}{\partial z^2} = \frac{-\kappa}{D}. \quad (1.35)$$

avec  $\lambda = \kappa + \mu_a v$ . La résolution directe amène aux solutions suivantes :

$$T(t) = T(0) \exp[-\lambda t]; \quad (1.36)$$

$$Z(z) = C_1 \cos \left[ \sqrt{\frac{\kappa}{D}} z \right] + C_2 \sin \left[ \sqrt{\frac{\kappa}{D}} z \right]. \quad (1.37)$$

Les constantes  $C_1$  et  $C_2$  sont déterminées à partir des conditions limites (1.33).

$$C_1 = 0, \quad (1.38)$$

$$C_2 \sin \left[ \sqrt{\frac{\kappa}{D}} L_e \right] = 0. \quad (1.39)$$

La première condition menant à une solution triviale et est donc écartée. La deuxième condition amène à un développement de la solution analytique en modes propres. Ainsi,

$$\sqrt{\frac{\kappa}{D}} L_e = n\pi, \quad (1.40)$$

avec  $n$  un entier. Les coefficients  $\kappa$  et  $\lambda$  prennent alors des valeurs discrètes :

$$\begin{aligned} \kappa_n &= \left( \frac{n\pi}{L_e} \right)^2 D; \\ \lambda_n &= \left( \frac{n\pi}{L_e} \right)^2 D + \mu_a v. \end{aligned} \quad (1.41)$$

On peut alors écrire la densité d'énergie comme une somme de chacun des modes :

$$u(z, t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \sin \left[ \frac{n\pi}{L_e} z \right] \exp \left[ -\frac{n^2 \pi^2}{L_e^2} D t \right] \exp [-\mu_a v t]. \quad (1.42)$$

Les coefficients  $c_n$  sont des coefficients de normalisation qui peuvent être déterminés en appliquant le théorème de Sturm-Liouville [14] en une condition initiale. On fait le choix d'imposer en condition initiale une « impulsion » optique décrite par une fonction de Dirac centrée en une profondeur  $z_0$  du matériau :

$$u(z, 0) = n_{\text{eff}}^2 \delta(z - z_0). \quad (1.43)$$

Les coefficients  $c_n$  peuvent ainsi être estimées de la façon suivante :

$$c_n = \frac{\int u(z, 0) Z_n(z) dz}{\int Z_n^2(z) dz}. \quad (1.44)$$

La solution dépendante du temps s'écrit alors comme une somme sur tous les modes propres :

$$u(z, t) = \frac{2n_{\text{eff}}^2}{L_e} \sum_{n=1}^{\infty} \sin \left[ \frac{n\pi}{L_e} z_0 \right] \sin \left[ \frac{n\pi}{L_e} z \right] \exp \left[ -\frac{n^2 \pi^2}{L_e^2} D t \right] \exp [-\mu_a v t]. \quad (1.45)$$

Nous nous intéressons ici au régime permanent. La solution dans ce régime peut s'obtenir en intégrant l'équation précédente dans le temps :

$$u(z) = \frac{2n_{\text{eff}}^2}{L_e} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin\left[\frac{n\pi}{L_e}z_0\right] \sin\left[\frac{n\pi}{L_e}z\right]}{\frac{n^2\pi^2}{L_e^2}D + \mu_a v}. \quad (1.46)$$

Cette forme de la densité d'énergie électromagnétique suppose qu'une source localisée dans le film fin composite constituée de  $n_{\text{eff}}^2$  fois plus de photons que dans le milieu extérieur existe. Le ratio entre l'intensité diffusée à l'intérieur du matériau composite et l'intensité du faisceau dans le milieu extérieur  $I_0$  peut être obtenu en multipliant l'expression (1.46) par la vitesse de la lumière dans le matériau :

$$I(z)/I_0 = \frac{2cn_{\text{eff}}}{L_e} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin\left[\frac{n\pi}{L_e}z_0\right] \sin\left[\frac{n\pi}{L_e}z\right]}{\frac{n^2\pi^2}{L_e^2}D + \mu_a v}. \quad (1.47)$$

En réalité, la lumière n'est pas émise à l'intérieur du matériau mais de l'extérieur. Cela entraîne plusieurs considérations supplémentaires :

- une partie de la lumière est réfléchiée par la première interface du film composite. Un facteur  $(1 - R)$  doit donc être pris en compte ici, avec  $R$  le coefficient de réflexion de Fresnel;
- une décroissance due à la diffusion multiple et l'absorption dans le matériau doit être prise en compte. Sans absorption, la source du rayonnement diffus est située à distance  $l_t$  de l'interface. Avec absorption, une atténuation suivant  $\exp[\mu_a z]$  supplémentaire intervient. Cette influence des deux mécanismes d'extinction se traduit par l'ajout d'un coefficient supplémentaire  $\gamma$  comme :

$$\gamma = \int_0^{\infty} \exp[-\mu_a z] \mu_t \exp[-\mu_t z] dz = \frac{1}{1 + \mu_a/\mu_t}. \quad (1.48)$$

Il est alors possible d'écrire une expression de l'intensité dans le matériau pour un matériau composite :

$$\frac{I(z)}{I_0} = \frac{(1 - R)}{1 + \mu_a/\mu_t} \frac{2cn_{\text{eff}}}{L_e} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin\left[\frac{n\pi}{L_e} \frac{1}{\mu_t}\right] \sin\left[\frac{n\pi}{L_e}z\right]}{\frac{n^2\pi^2}{L_e^2}D + \mu_a v}. \quad (1.49)$$

La réflectance et la transmittance peuvent être estimées en calculant le flux d'énergie électromagnétique en fonction de la position dans le film composite suivant la loi de Fick  $J(z) = -D\nabla u(z)$  :

$$J(z) = -\frac{2\pi D n_{\text{eff}}^2}{L_e^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n \sin\left[\frac{n\pi}{L_e}z_0\right] \cos\left[\frac{n\pi}{L_e}z\right]}{\frac{n^2\pi^2}{L_e^2}D + \mu_a v}. \quad (1.50)$$

La réflectance totale  $\bar{R}$  et transmittance totale  $\bar{T}$  du film fin composite peuvent ainsi être calculés en évaluant le flux d'énergie en chaque interface du film :

$$\bar{R} = R + (1 - R) \frac{2\pi D}{L_e^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n \sin\left[\frac{n\pi}{L_e}z_0\right] \cos\left[\frac{n\pi}{L_e}z_e\right]}{\frac{n^2\pi^2}{L_e^2}D + \mu_a v}; \quad (1.51)$$

$$\bar{T} = -(1 - R) \frac{2\pi D}{L_e^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n \sin \left[ \frac{n\pi}{L_e} z_0 \right] \cos \left[ \frac{n\pi}{L_e} (L + z_e) \right]}{\frac{n^2 \pi^2}{L_e^2} D + \mu_a v}. \quad (1.52)$$

Les figures 1.9 et 1.10 montrent ces solutions calculées pour un composite de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur constitué d'une matrice transparente et avec des inclusions d'or de diamètre 35 nm. Cette solution est montrée en figure 1.9 sur une gamme de longueur d'onde de 300 nm à 1100 nm. On peut voir que le matériau composite possède une absorption plus forte de 300 à 500 nm, avec un pic dû à la diffusion multiple. La figure 1.10 montre l'évolution du profil d'intensité optique suivant les valeurs des longueurs optiques  $l_a$  et  $l_t$ . Cette figure présente la limite de validité du modèle diffusif de la lumière, échouant à décrire de façon réaliste la distribution d'intensité pour un cas où  $l_t$  s'approche de  $l_a$ . Ces solutions analytiques permettent une visualisation du mode de transport lumineux dans le matériau suivant ces propriétés optiques, mais souffre néanmoins de limitations majeures :

- ce modèle n'est valide que pour un matériau dont la longueur d'absorption est faible devant la longueur de diffusion. Il ne permet donc pas une étude générale de l'influence des longueurs optiques sur le mode de transport lumineux dans tous le cas de figure;
- les solutions sont décrites comme une série de Fourier, ce qui nécessite d'imposer parfois de grands nombres de modes  $n$  pour évaluer une solution réaliste, sans « frises ». Cela peut engendrer des temps de calcul relativement longs;
- ce modèle repose sur l'hypothèse d'une source électromagnétique situé à une certaine profondeur du matériau, ce qui est discutable. Les profils sont alors piqués, et sont assez peu réalistes.

Ce modèle est donc utile pour la compréhension de l'influence des longueurs optiques sur la propagation de la lumière dans un matériau composite. Il ne sera cependant pas utilisé pour la construction d'un modèle optothermique car il n'est pas suffisamment général pour pouvoir être utilisé dans des études paramétriques.

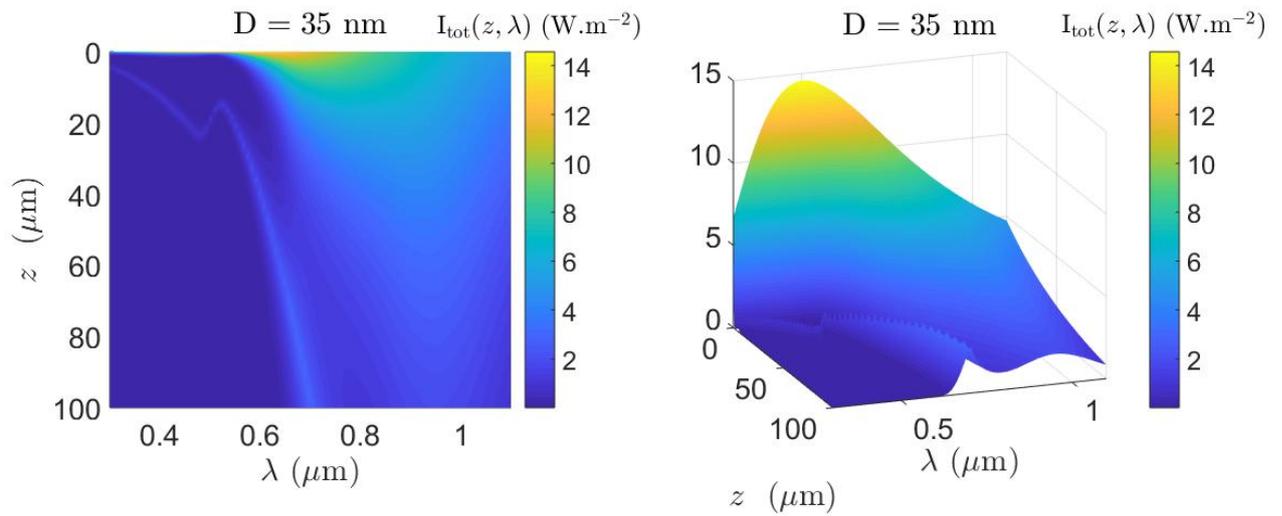


FIGURE 1.9 – Intensité optique en fonction de la position dans un matériau composite composé de nanoparticules d’or de diamètre 35 nm dans une matrice transparente, dans une gamme de longueur d’onde de 300 nm à 1100 nm. Le flux d’entrée correspond au spectre d’un corps noir avec maximum centré autour de 550 nm de longueur d’onde.

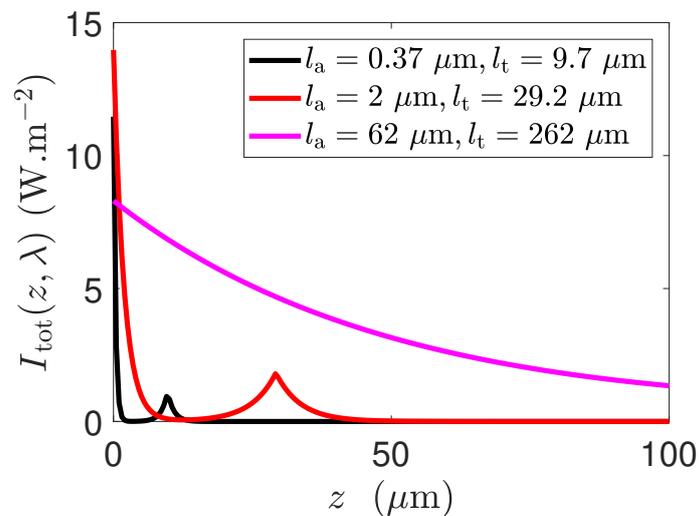


FIGURE 1.10 – Profil d’intensité dans le matériau pour différentes valeurs de longueur de transport et d’absorption.

### 1.3.3 Code Monte-Carlo

Pour avoir un moyen de déterminer de façon plus générale les profils d'intensité optique ainsi que les réflectances, transmittances et absorbance d'un matériau composite, un algorithme de Monte-Carlo a été développé par Kévin Vynck, chercheur au LP2N. Les algorithmes de Monte-Carlo sont une classe d'algorithme faisant intervenir une part d'aléatoire dans l'estimation d'une grandeur. Cet algorithme utilise des *marcheurs aléatoires* pouvant subir des évènements de diffusion et d'absorption au sein d'un matériau [39]. Plusieurs travaux de Kévin Vynck ont utilisés ce type d'algorithme pour l'évaluation d'un régime de transport lumineux dans des matériaux composites [32, 40–42]. Cette approche numérique est équivalente au modèle du transport de la lumière selon l'équation de transfert radiatif [43]. Pour un nombre suffisamment grand de trajectoires, la densité de marcheurs à une position  $z$  et un instant  $t$  est directement proportionnelle à l'intensité optique dans le matériau. Les pas successifs réalisés par chaque marcheur sont choisis à partir d'une distribution exponentielle, décrivant la loi de Beer-Lambert, et la nouvelle direction de propagation après un évènement de diffusion est choisie aléatoirement sur un angle solide de  $4\pi$ . Les paramètres d'entrée de cet algorithme sont les sections efficaces de diffusion et d'absorption  $\sigma_{\text{sca}}$  et  $\sigma_{\text{abs}}$  des inclusions, la fraction volumique  $f$ , l'indice effectif  $n_{\text{eff}}$  du matériau composite ainsi que son épaisseur  $E$  et l'indice optique du milieu environnant. Les résultats recherchés peuvent donc déterminés à partir de la distribution des marcheurs aléatoires dans le matériau  $\rho_{\text{W}}(z)$ , du nombre total de marcheurs incident  $N_{\text{W}}$ , du nombre de marcheurs sortants du film par sa première interface  $N_{\text{refl}}$ , du nombre de marcheurs sortant du film par sa deuxième interface  $N_{\text{transm}}$  et du nombre de marcheurs absorbés par le matériau  $N_{\text{abs}}$  :

$$\bar{R} = R + (1 - R) \frac{N_{\text{refl}}}{N_{\text{W}}}, \quad (1.53)$$

$$\bar{T} = (1 - R) \frac{N_{\text{transm}}}{N_{\text{W}}}, \quad (1.54)$$

$$\bar{A} = (1 - R) \frac{N_{\text{abs}}}{N_{\text{W}}}, \quad (1.55)$$

$$I(z) = (1 - R) \Delta t c \frac{\rho_{\text{W}}(z)}{\Delta z N_{\text{W}}}, \quad (1.56)$$

avec  $\Delta t$  et  $\Delta z$  les pas discrets de temps et de position choisis,  $c$  la vitesse de la lumière. Il est également possible d'estimer le libre parcours moyen  $\langle l \rangle$  des marcheurs dans le matériau. Il est donc possible de lancer des essais avec un nombre fixé de marcheur aléatoires  $N_{\text{W}}$  et l'algorithme « comptera » le nombre de marcheurs subissant un évènement particulier et ceux « couplant » avec l'extérieur du composite. Un grand nombre de marcheurs aléatoires permet une estimation plus fiable. Chaque essai par cet algorithme fournit des résultats altérés par un bruit statistique, la méthode Monte-carlo étant en effet non-déterministe. La figure 1.11 illustre un déplacement aléatoire d'un marcheur, subissant des évènements de diffusion successifs dans un matériau constitué d'inclusions.

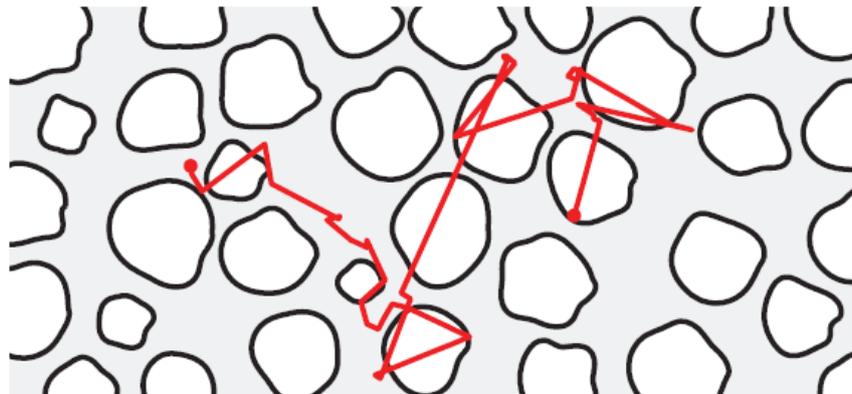


FIGURE 1.11 – Illustration du déplacement aléatoire d’un marcheur. Le marcheur change de direction aléatoirement au cours du temps, selon une probabilité dépendant de la section efficace de diffusion des inclusions. Image issue des travaux de Svensson et al. [40].

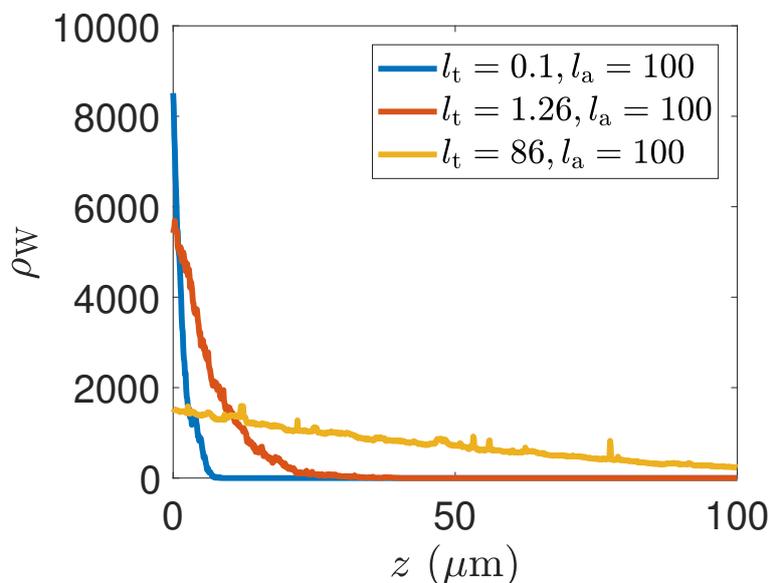


FIGURE 1.12 – Distribution de marcheurs aléatoires estimée pour 3 couples différents de longueurs optiques (en  $\mu\text{m}$  dans la légende), dans un matériau composite d’épaisseur  $100 \mu\text{m}$ .

Points-clés:

- Un matériau composite peut être assimilé à un milieu effectif homogène, permettant la détermination d’un indice optique  $n_{\text{eff}}$  propre au matériau selon un modèle de milieu effectif. Notre étude se concentre sur des matériaux composites dans le régime dilué ( $f \ll 1$ ), le modèle de Mie-Maxwell-Garnett sera alors employé;
- Un matériau composite présentant à la fois une diffusion multiple et une absorption peut engendrer des distributions de l’énergie lumineuse ne suivant plus la loi de Beer-Lambert. Le régime de propagation est décrit par deux paramètres-clés : la longueur de transport  $l_t$  et la longueur d’absorption  $l_a$ ;
- Un algorithme de Monte-Carlo permet de simuler ce profil d’intensité selon  $z$  pour tout  $l_t$  et  $l_a$ , au moyen de marcheurs aléatoires.

## 1.4 Modèle thermique du composite sur substrat

### 1.4.1 Les transferts thermiques : de l'échelle microscopique à macroscopique

#### 1.4.1.1 À l'échelle microscopique

Cette section se concentre sur l'évaluation de l'impact des mécanismes d'extinction étudiés en section 1.2 sur les performances thermiques d'un matériau composite. En effet, l'énergie absorbée par le matériau ne peut disparaître, et le matériau relaxera alors son énergie d'une quelconque façon. Dans notre cas, nous considérons une relaxation non-radiative de l'énergie absorbée : la création de phonons dans le matériau à l'échelle microscopique. Les inclusions vont alors se comporter comme des sources ponctuelles de chaleur pouvant transmettre leur chaleur par le biais de phonons à la matrice environnante [44–48]. La figure 1.13 présente le résultat d'un calcul analytique sur la base de l'équation de la chaleur au niveau d'une nanoparticule d'or. Un point crucial de cette étude repose sur le lien subtil entre la permittivité d'une inclusion et la source de chaleur locale provenant du champ électrique autour de la nanoparticule. Cette source de chaleur locale  $Q(\mathbf{r}, t)$  (avec  $\mathbf{r}$  la position par rapport au centre de la nanoparticule) peut s'écrire de la façon suivante :

$$Q(\mathbf{r}, t) = \langle \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \rangle_t = -\frac{1}{2} \operatorname{Re} \left[ i \frac{2\pi}{\lambda} \frac{\varepsilon_{or}(\mathbf{r}) - 1}{4\pi} \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}) \tilde{\mathbf{E}}^*(\mathbf{r}) \right], \quad (1.57)$$

avec  $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$  la densité de courant électrique dans la nanoparticule,  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \operatorname{Re} [\tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}) \cdot e^{-i\omega t}]$ ,  $\varepsilon_{or}(\mathbf{r})$  la permittivité diélectrique de l'or. Beaucoup d'études se sont également intéressées à l'influence de ligands autour de nanoparticules (comme illustré en figure 1.14) sur la conductivité thermique effective d'un matériau composite [49–51]. La conductivité thermique effective est également soumise à des lois de mélange similaires à celles présentées en section 1.2, avec des différences majeures comme par exemple des phénomènes de percolation pouvant intervenir lorsque la densité augmente et que les inclusions peuvent entrer en contact [52, 53].

#### 1.4.1.2 À l'échelle macroscopique

Dans la suite de cette étude, nous considérons des densités d'inclusions faibles (régime dilué). Cela nous permet de ne pas considérer des effets de percolation ou de résistance de Kapitza [54] dans l'assemblée de nanoparticules, car celles-ci ne sont pas en contact entre elles dans ce régime. On considère donc une conductivité thermique du matériau composite égale à celle de la matrice. À l'échelle macroscopique, les inclusions produisent une source thermique dans tout le volume composées des contributions de chaque nanoparticule. L'absorption du rayonnement incident a donc pour effet l'élévation de la température du matériau composite. Le composite transmettra sa chaleur par conduction thermique au substrat sur lequel il est déposé, et la température du substrat s'élèvera également en conséquence. Le système film fin composite + substrat atteindra alors un équilibre thermique du fait de pertes thermiques. Ces pertes thermiques sont de deux natures :

- des pertes convectives dues à la convection naturelle de l'air environnant. Le puissance (W) perdu par le système par convection s'écrit  $P_{cv} = h_{cv} S (T - T_\infty)$ , avec

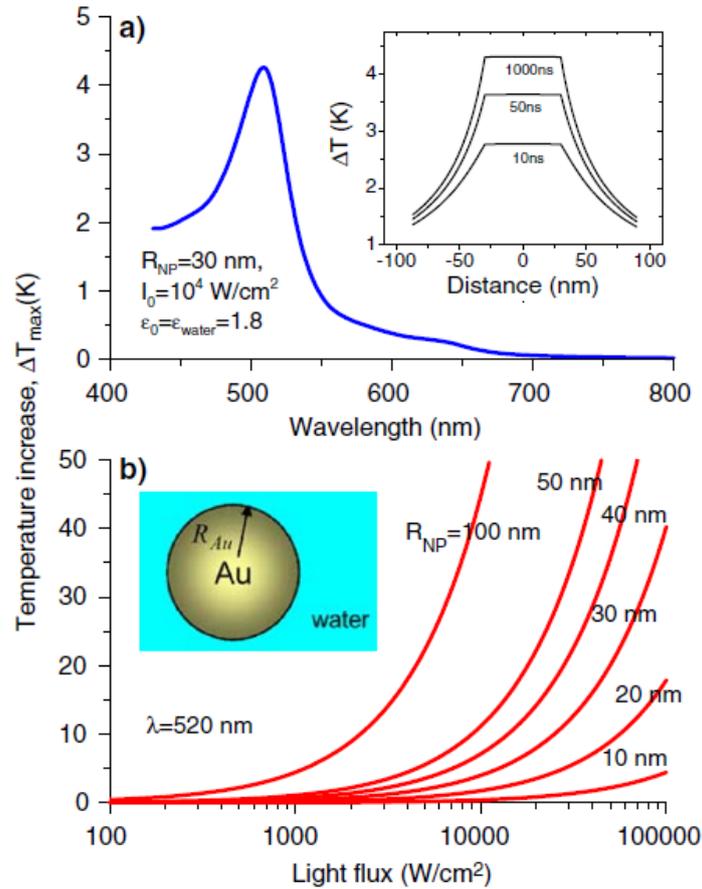


FIGURE 1.13 – a) Température calculée à la surface d’une nanoparticule d’or dans de l’eau en fonction de la longueur d’onde incidente et b) influence de l’intensité du flux incident sur l’échauffement de la nanoparticule. Figure issue des travaux de A. Govorov *et al.* [48].

$T$  la température du système,  $T_\infty$  la température de l’air environnant à l’infini,  $S$  (m<sup>2</sup>) la surface spécifique d’échange entre le système et l’air, et  $h_{cv}$  (W.m<sup>-2</sup>.K<sup>-1</sup>) le coefficient de transfert par convection de l’air. Dans le cas d’un air environnant peu turbulent, ce coefficient se trouve généralement entre 5 et 25 W.m<sup>-2</sup>.K<sup>-1</sup> pour une surface d’échange plane.

- des pertes radiatives dues à l’émissivité thermique des matériaux en jeu. La puissance émise par un système est régie par la loi de Stefan [55], s’écrivant :  $P = S\epsilon\sigma T^4$ , avec  $\sigma = 5.670373 \times 10^{-8}$  W.m<sup>-2</sup>.K<sup>-4</sup> la constante de Stefan-Boltzmann,  $\epsilon$  l’émissivité thermique totale du matériau considéré et  $S$  la surface spécifique d’échange radiative. Dans le cas de variations de température n’excédant pas 100 °C, il est possible de définir un coefficient de transfert radiatif  $h_{rad}$  établissant une relation linéaire entre la puissance émise  $P_{th}$  et la température du système :

$$P_{th} \approx 4\sigma\epsilon S T_\infty^3 (T - T_\infty) = h_{rad}(T - T_\infty). \quad (1.58)$$

Ainsi, nous souhaitons développer un modèle thermique macroscopique prenant en compte les propriétés optiques complexes du matériau composite, ainsi que des considérations de pertes thermiques en chaque surface d’un système matériau composite + substrat.

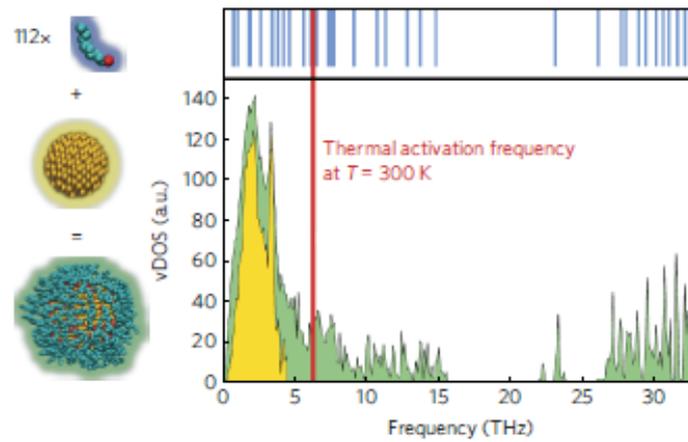


FIGURE 1.14 – Comparaison de spectres phononiques de nanoparticules d’or ( $D \approx 2.8$  nm) et ligands de dodecanethiol. Les fréquences de phonon partagées par les deux matériaux constituent des canaux préférentiels pour le transfert conductif de chaleur à la nano-échelle. Figure issue des travaux de J. A. Malen *et al.* [49]

Le matériau composite est vu comme un matériau effectif homogène du point de vue de ses propriétés thermiques. Les nanoparticules, du fait de leurs surfaces spécifiques très faible, sont considérées non-émissives thermiquement. Le film fin composite possède une émissivité considérée égale à celle de la matrice. Les considérations microscopiques présentées en section 1.4.1.1 ne sont donc prises en compte dans cette étude que dans leur impact à l’échelle macroscopique. Le système film fin composite + substrat de verre est illuminé par une radiation électromagnétique agissant *in fine* comme source de chaleur externe, et des pertes de diverses natures interviennent entraînant le système vers un équilibre thermique. La figure 1.19 illustre le film composite reposant sur un substrat et les différents transferts thermiques ayant lieu en diverses zones du système. Il est nécessaire de construire un modèle thermique permettant de prendre toutes ces influences en compte et de calculer les profils de température selon l’épaisseur du matériau en chaque instant. Une résolution analytique directe de l’équation de la chaleur serait limitée en terme de distribution de source de chaleur au sein du matériau. En effet, une source de chaleur distribuée de façon non homogène et inconnue rend un calcul analytique complexe voire impossible. Une résolution numérique par différences finies est également compliquée car le système étudié pourra parfois présenter des tailles très différentes entre l’épaisseur du film fin composite et le substrat. La grille spatiale fixée pour la méthode des différences finies peut donc se révéler être trop grande pour avoir suffisamment de points dans le film fin, ou trop petite et entraîner de très grands nombres de points dans le substrat, engendrant des temps de calcul extrêmement longs.

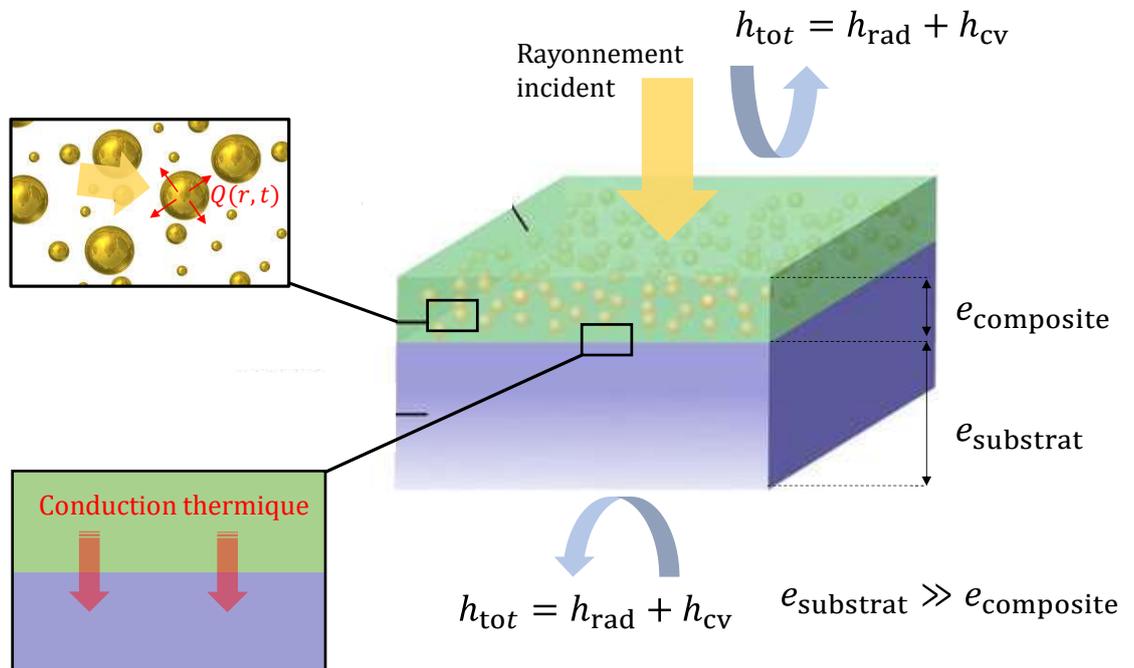


FIGURE 1.15 – Illustration du système film fin + substrat illuminé par un rayonnement incident, et les différents échanges thermiques ayant lieu entre le film et le substrat et l'air environnant.

## 1.4.2 Formalisme des quadripôles thermiques

### 1.4.2.1 Le cas de la monocouche thermique

La méthode des quadripôles thermiques est une méthode de résolution explicite et exacte de l'équation de la chaleur, empruntée aux méthodes appliquées dans le domaine de l'électricité [56]. Cette méthode a été appliquée à de nombreuses reprises pour modéliser la variation de température dans des matériaux [57–60]. Cette méthode repose sur un formalisme consistant à écrire l'équation de la chaleur dans un espace de Laplace, au moyen de transformées de Laplace. Dans cet espace, il est alors aisé de représenter le système comme une matrice  $2 \times 2$  reliant les transformées de Laplace de la température et du flux. Cette matrice est le *quadripôle* thermique représentant le système étudié. En électricité, l'étude des quadripôles passe par une mise en équation sous une forme matricielle des tensions et des intensités mesurables aux bornes du système. Dans le cas du quadripôle thermique, la température  $T$  joue le rôle de la tension et le flux  $\varphi$  celui de l'intensité. Les températures et flux de Laplace  $\Theta(x, p)$  et  $\Phi(x, p)$ ,  $p$  le paramètre de Laplace, s'écrivent :

$$\Theta(x, p) = \int_0^{\infty} T(x, t) \exp(-pt) dt; \quad (1.59)$$

$$\Phi(x, p) = \int_0^{\infty} \varphi(x, t) \exp(-pt) dt. \quad (1.60)$$

On considère le cas d'une simple couche de matériau homogène d'épaisseur  $e$ , de section  $S$ , de conductivité thermique  $k$  ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ), de densité  $\rho$  ( $\text{kg.m}^{-3}$ ) et de capacité calorifique  $C$  ( $\text{J.K}^{-1}$ ). On appelle  $a = \frac{k}{\rho C}$  ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ) la diffusivité thermique du matériau. Les deux faces de la couche sont annotées 1 et 2, et les températures et flux de Laplace en chaque face sont notés  $\Theta_1, \Theta_2$  et  $\Phi_1, \Phi_2$ . La direction orthogonale à la surface de la couche est notée  $x$ . La température initiale est supposée uniforme et égale à la température extérieure  $T_0$ . Dans ce cas simple, l'équation de la chaleur s'écrit comme :

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{1}{a} \frac{\partial T}{\partial t}, \quad \text{avec } T = T_0 \text{ pour } t = 0. \quad (1.61)$$

Le flux thermique  $\Phi$  en toute position  $x$  dans le matériau est défini par :

$$\Phi = -kS \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (1.62)$$

Il peut alors être montré que, dans un espace de Laplace, l'équation (1.61) est strictement équivalente à l'expression suivante :

$$\begin{bmatrix} \Theta_1 \\ \Phi_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A(p) & B(p) \\ C(p) & D(p) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Theta_2 \\ \Phi_2 \end{bmatrix} = M(p) \begin{bmatrix} \Theta_2 \\ \Phi_2 \end{bmatrix}. \quad (1.63)$$

Cette représentation matricielle peut être associée à une représentation en réseau d'impédances thermiques, empruntée aux représentations classiques du domaine de l'électricité.

La figure 1.17 représente le réseau thermique associé à une couche de matériau. Les coefficients  $A$ ,  $B$ ,  $C$  et  $D$  s'expriment de la façon suivante :

$$\begin{aligned} A = D &= \cosh(\beta e); & B &= \frac{1}{k\beta S} \sinh(\beta e); \\ C &= k\beta S \sinh(\beta e); & \beta &= \sqrt{p/a}. \end{aligned} \quad (1.64)$$

Les coefficients  $A$ ,  $B$ ,  $C$  et  $D$  dépendent du paramètre de Laplace  $p$ , de la géométrie et des propriétés thermophysiques du matériau constituant le système. D'un point de vue théorique, un matériau de n'importe quelle épaisseur ou section peut être comme un unique quadripôle thermique le caractérisant complètement. Pour revenir aux températures et flux dans l'espace réel, il faut alors appliquer une transformée de Laplace inverse sur  $\Theta_1, \Theta_2$  et  $\Phi_1, \Phi_2$ . Un algorithme simple appelée algorithme de Stehfest peut alors être utilisé pour calculer une valeur approximative de cette transformée inverse. Si  $F(p)$  est la transformée de Laplace connue d'une fonction quelconque  $f(t)$ , alors une valeur approximative de cette fonction à l'instant  $t$  peut être évaluée comme :

$$f(t) \cong \frac{\ln(2)}{t} \sum_{i=1}^n \nu_i F(i \ln(2)/t), \quad (1.65)$$

avec  $\nu_i$  une série de coefficients adimensionnés. Les valeurs de ces coefficients pour les 4 premiers ordres sont  $\nu_1 = \frac{1}{12}$ ,  $\nu_2 = \frac{-385}{12}$ ,  $\nu_3 = 1279$ ,  $\nu_4 = \frac{-46871}{3}$ . Cette méthode permet de retrouver l'évolution temporelle de la température pour chaque face du système ainsi que le flux. La figure 1.18 présente l'élévation de température obtenue pour une source de chaleur externe définie comme une impulsion de Dirac au temps  $t = 0$ , excitant la face avant d'une couche de matériau.

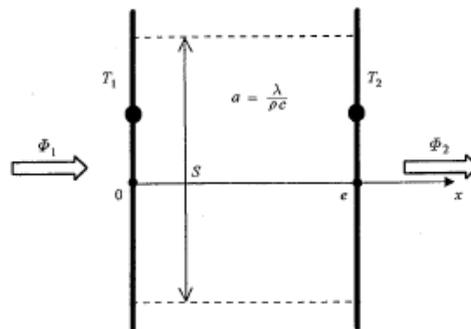


FIGURE 1.16 – Schéma des flux thermiques de part et d'autre d'une couche matérielle. Figure issue des travaux de D. Maillet *et col.* [56].

#### 1.4.2.2 Le cas du bicouche thermique

Des couches successives de matériau peuvent également être facilement étudiées par cette méthode. On considère deux couches de matériaux différents, d'épaisseur  $e_j$  ( $j = 1$  ou  $2$ ) de même section  $S$ ,  $k_j$ ,  $\rho C_j$  et  $a_j = \lambda_j/\rho C_j$  étant leurs conductivités thermiques, capacités thermiques et diffusivités thermiques respectives. On considère également des transferts par convection aux faces avant et arrière du bicouche caractérisées par deux

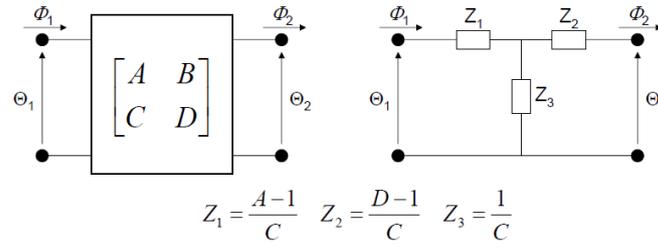


FIGURE 1.17 – Illustration des représentations matricielle et en série d'impédances thermiques de la couche. Figure issue des travaux de D. Maillet *et col.* [56].

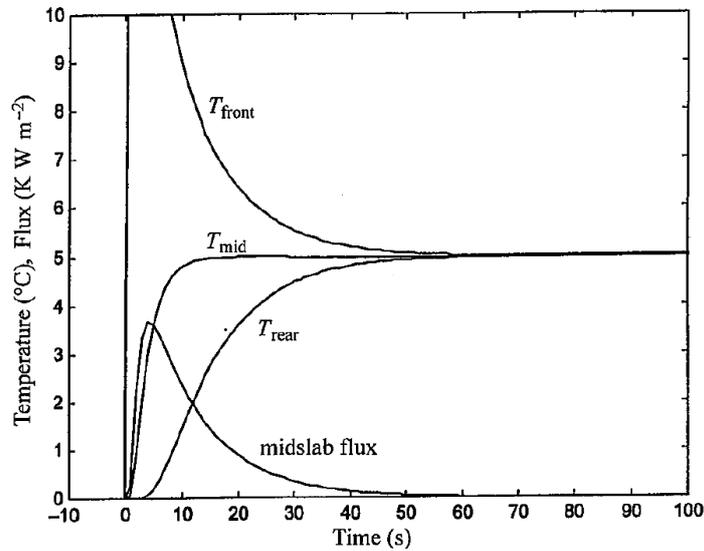


FIGURE 1.18 – Température en face avant  $T_{\text{Front}}$ , en face arrière  $T_{\text{rear}}$ , et au centre  $T_{\text{mid}}$  d'une couche d'un matériau excité. Le flux thermique évalué en un point central du matériau est également représenté. Figure issue des travaux de D. Maillet *et col.* [56].

coefficients de transferts  $h_{\text{ins}}$  et  $h_{\text{out}}$ . La figure 1.19 présente un schéma du système étudié. Les deux températures à gauche et à droite et du bicouche sont appelées  $T_{\text{ins}}$  et  $T_{\text{out}}$  (températures « intérieure » et « extérieure »). Avant  $t = 0$ , le bicouche et l'environnement extérieur sont à une température uniforme  $T_0$ . À  $t = 0$ , la température extérieure est immédiatement portée à une température  $T_H$ , et on souhaite calculer l'évolution temporelle des deux faces avant et arrière  $T_1(t)$  et  $T_2(t)$  ainsi que la température à l'interface entre les deux matériaux  $T_i(t)$ . On considère les transformées de Laplace  $\Theta$  des températures translatées  $\theta = L[T - T_0]$ . Les températures et flux de Laplace sont décrites par les relations suivantes :

$$\begin{bmatrix} \Theta_{\text{ins}} \\ \Phi_{\text{ins}} \end{bmatrix} = H_{\text{ins}} M H_{\text{out}} \begin{bmatrix} \Theta_{\text{out}} \\ \Phi_{\text{out}} \end{bmatrix}, \quad (1.66)$$

où,

$$M = M_1 M_2 = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix}. \quad (1.67)$$

Les différentes matrices peuvent être définies comme :

$$\begin{aligned} M_1 &= \begin{bmatrix} A_1 & B_1 \\ C_1 & D_1 \end{bmatrix}; & M_2 &= \begin{bmatrix} A_2 & B_2 \\ C_2 & D_2 \end{bmatrix} \\ H_{\text{ins}} &= \begin{bmatrix} 1 & 1/(h_{\text{ins}}S) \\ 0 & 1 \end{bmatrix}; & H_{\text{out}} &= \begin{bmatrix} 1 & 1/(h_{\text{out}}S) \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \end{aligned} \quad (1.68)$$

avec:

$$\left. \begin{aligned} A_j &= D_j = \cosh(e_j \sqrt{p/a_j}); & B_j &= \frac{1}{\lambda_j S \sqrt{p/a_j}} \sinh(e_j \sqrt{p/a_j}); \\ C_j &= \lambda_j S \sqrt{p/a_j} \sinh(e_j \sqrt{p/a_j}) & \text{avec } a_j &= \frac{\lambda_j}{\rho c_j} \end{aligned} \right\} \text{ pour } j = 1 \text{ ou } 2. \quad (1.69)$$

De la même façon que pour le monocouche, le bicouche peut être représenté comme une série d'impédances thermiques. Son réseau thermique correspond à deux réseaux thermiques de monocouches en série, avec des impédances qui leur sont propres. Les températures aux différentes interfaces du bicouche peuvent ainsi être retrouvées en appliquant l'algorithme de Stehfest. La figure 1.20 représente les résultats obtenus pour les deux faces du bicouche et l'interface centrale. Les pertes convectives en chaque face exposée du bicouche entraîne l'apparition d'un régime permanent où une température d'équilibre est atteinte. Un plus grand nombre de couches successives peut également être étudié en ajoutant un réseau d'impédances thermiques supplémentaire pour chaque couche constituant le multi-couches.

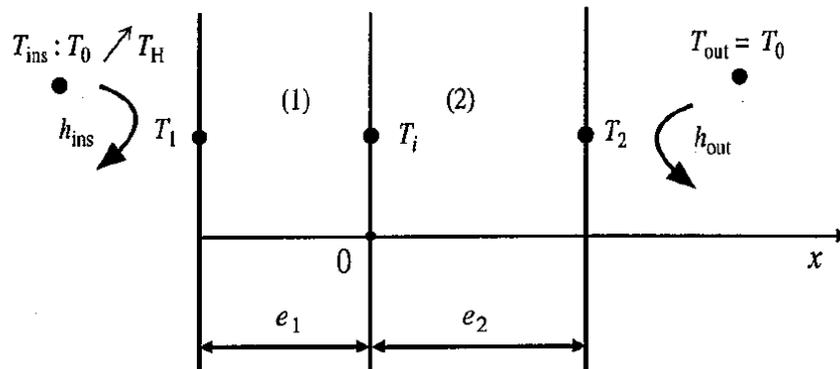


FIGURE 1.19 – Schéma du bicouche de matériau (1) et (2) soumis à une convection externe de l'air. Figure issue des travaux de D. Mailet *et col.* [56].

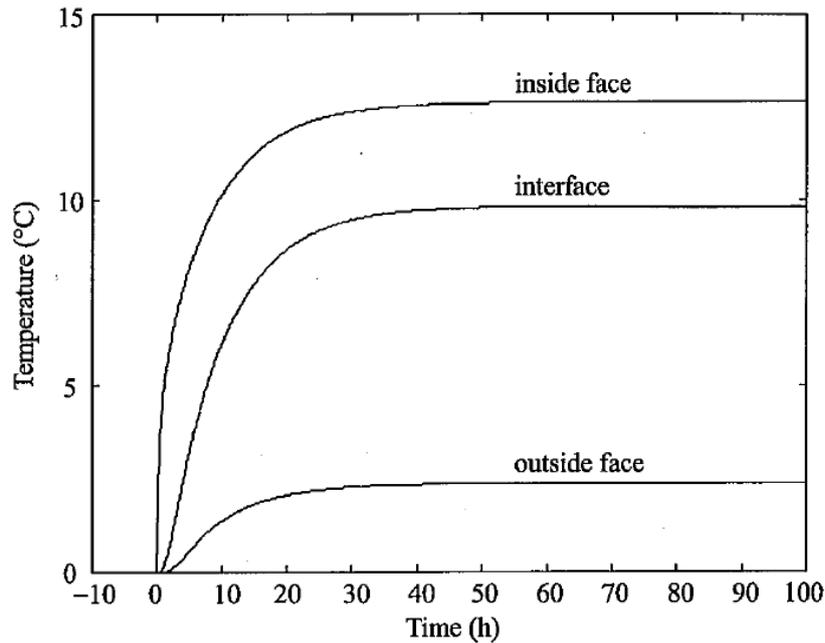


FIGURE 1.20 – Température de chaque face et de l’interface du bicouche au cours du temps. Les pertes thermiques entraînent l’apparition d’un régime permanent où la température ne varie plus. Figure issue des travaux de D. Maillet *et col.* [56].

### 1.4.3 Quadripôles thermiques avancés : distribution volumique de source

La méthode des quadripôles thermiques est un outil efficace pour évaluer l’évolution de température pour des systèmes multi-composants, de tailles variables. Elle reste cependant limitée à des sources de chaleur externes provoquant un transport de chaleur atteignant le système en cours d’étude par une face. Évaluer l’impact d’une source interne provenant de phénomènes physiques dans l’intérieur du matériau (une réaction chimique entre deux composants, un changement de phase exothermique, une absorption lumineuse volumétrique, etc.) n’est donc pas possible par la méthode des quadripôles thermiques classiques. Il se peut également que la source possède une distribution non homogène dans l’épaisseur du matériau. Une version avancée de la méthode des quadripôles thermiques a été proposée par J. Pailhes *et al.* [61] permettant de prendre en compte des sources thermiques internes dans un matériau. Dans cette version, les fonctions hyperboliques des quadripôles thermiques dans les équations (1.64) sont écrites sous forme exponentielles pour éviter les problèmes de calcul rencontrés lorsque leur argument est trop grand (le domaine de validité pour l’argument en précision double ne doit pas dépasser 700). Par exemple, si l’on considère un matériau  $a = 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $t = 1 \text{ s}$ , il apparaît alors que l’épaisseur  $e$  du matériau ne peut excéder quelques millimètres afin de pouvoir calculer  $\exp[e\sqrt{p/a}]$ . Les fonctions hyperboliques sont alors écrites de la façon suivante :

$$\begin{aligned}\cosh(\beta e) &= \exp(\beta e) \left( \frac{1 + \exp(-2\beta e)}{2} \right); \\ \sinh(\beta e) &= \exp(\beta e) \left( \frac{1 - \exp(-2\beta e)}{2} \right).\end{aligned}\tag{1.70}$$

Ces expressions permettent ainsi de contourner cette limitation inhérente à la formulation mathématique précédente. Afin de pouvoir considérer une source thermique interne dans un matériau, les auteurs de la Réf. [61] ont montré qu'il était possible d'ajouter une source de « courant thermique »  $Y$  dans la représentation en série d'impédances au niveau du « noeud » entre les impédances thermiques. Cette source s'écrit alors :

$$Y = \int_0^e G(z, p) \cosh(\beta z) dz,\tag{1.71}$$

avec  $G(z, p)$  la source thermique dans l'espace de Laplace. La figure 1.21 représente le nouveau réseau d'impédance thermique avec la source thermique. En notant  $\Theta_0, \Phi_0, \Theta_e, \Phi_e$  les températures et flux de Laplace aux bornes d'un quadripôle, la représentation matricielle est alors :

$$\begin{bmatrix} \Theta_0 \\ \Phi_0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Theta_e \\ \Phi_e \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \left(\frac{A-1}{C}\right)Y \\ Y \end{bmatrix}.\tag{1.72}$$

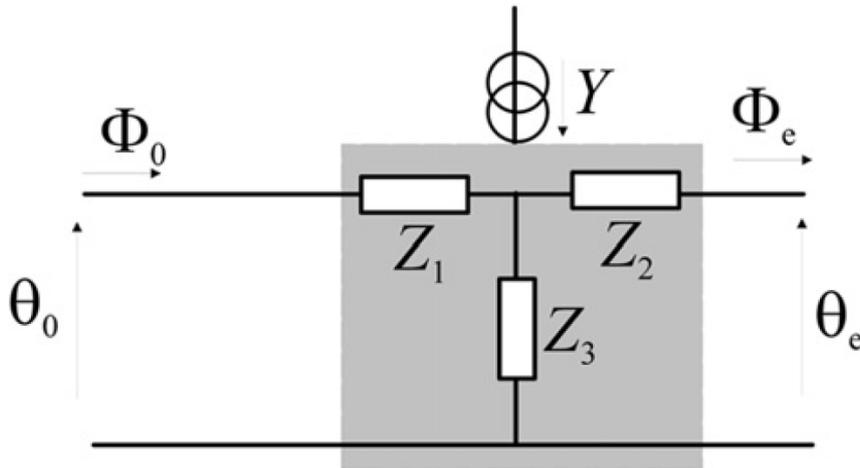


FIGURE 1.21 – Réseau d'impédances associé à une couche de matériau avec une source de chaleur interne. Figure issue des travaux de J. Pailhes *et col.* [61].

Enfin, pour pouvoir traiter un matériau possédant en son sein une source de chaleur non uniforme  $G(z, p)$ , il est possible d'échantillonner le matériau en  $N$  sous-couches afin de reconstruire la source thermique de manière discrète, la source dans chaque sous-couche étant uniforme. L'échauffement local dans chaque sous-couche entraînera ainsi une élévation de température, prenant en compte l'influence des sous-couches voisines. De manière similaire, la représentation en série d'impédances correspond au réseau associé à

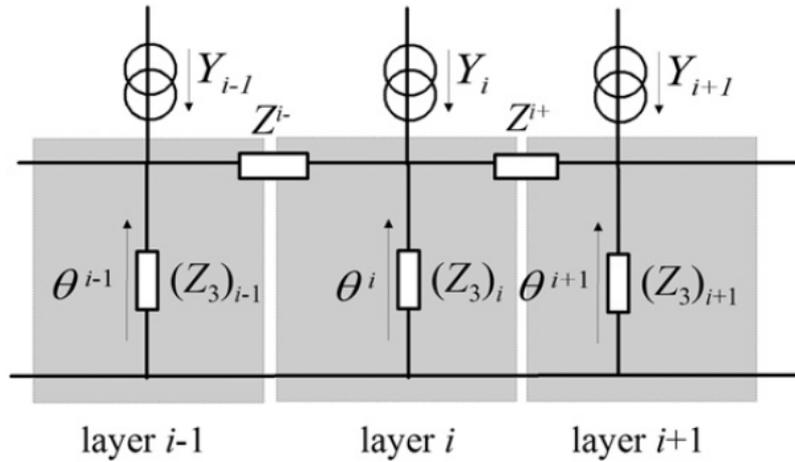


FIGURE 1.22 – Réseau d'impédances en séries, représentant chacune une sous-couche du matériau possédant une source de chaleur interne non-uniforme. Figure issue des travaux de J. Pailhes *et col.* [61]

une couche avec l'implément d'une source de courant au niveau du noeud, comme illustré dans la figure 1.22.

Cette méthode se révèle efficace pour calculer l'évolution temporelle d'un matériau en chaque point au sein de son épaisseur. Plusieurs types d'excitations thermiques peuvent être considérées, avec différentes dépendances temporelles. Nous traitons ici une couche de 4 cm de polymère de conductivité thermique  $k = 0.1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , avec une convection de l'air aux deux extrémités identique  $h_{av} = h_{ar} = 5 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ . La figure 1.23 illustre le matériau échantillonné en 10 sous-couches de mêmes propriétés thermophysiques, le dégradé de couleur indiquant la position dans la couche de polymère. La source de chaleur interne est différente selon le cas étudié.

- cas 1 : une source thermique homogène dans l'épaisseur du matériau, correspondant à un échelon (une source qu'on « allume » à  $t = 0$ ).
- cas 2 : une source thermique non-homogène dans l'épaisseur du matériau, avec la même évolution temporelle;
- cas 3 : une source correspondant à une impulsion thermique (Dirac) initiée à  $t = 0$ , au niveau de la première face du matériau.

Les évolutions temporelles des températures de chaque sous-couches (10 au total) pour ces 3 cas sont montrées en figure 1.24, 1.25, 1.26. On peut voir que la méthode des quadripôles thermique adaptée aux source internes offre une grande amplitude de modélisation thermique d'un matériau. Plusieurs types d'excitations thermique peuvent être considérées, avec des dépendances spatiale et temporelle variable. Cela offre une plus grande souplesse pour modéliser différents phénomènes physiques à l'origine d'une source interne de chaleur.

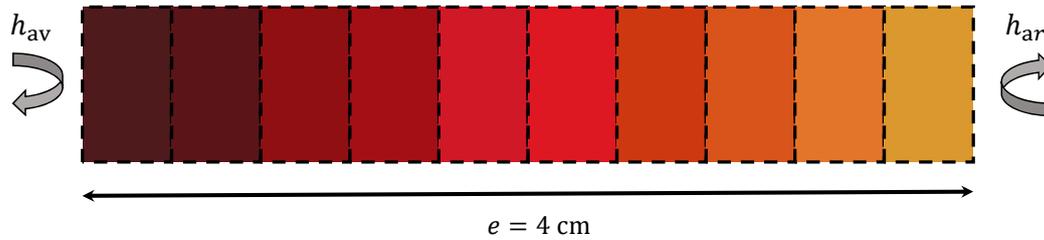


FIGURE 1.23 – Schéma de la couche de 4 cm de matériau considérée, divisée en 10 sous-couches. Les faces avant et arrière sont soumises à une convection naturelle de l'air. Le code couleur représente la position dans la couche.

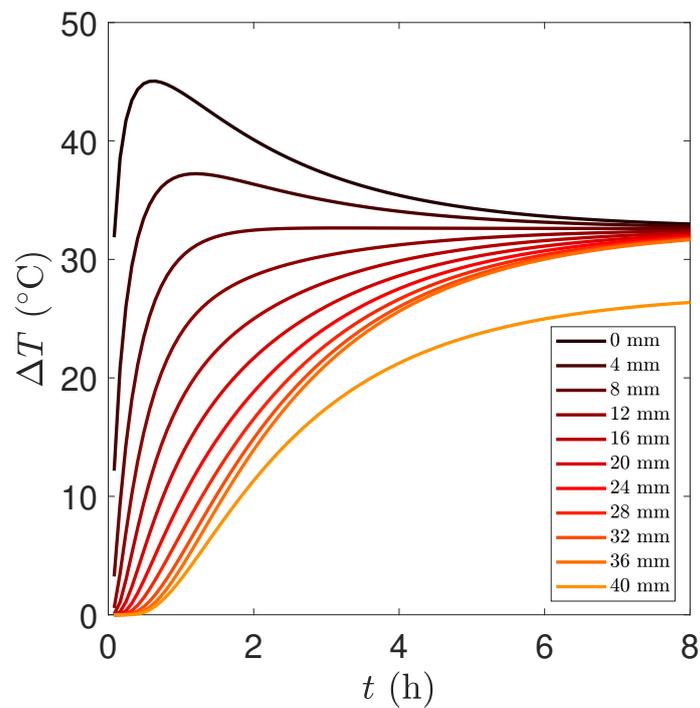


FIGURE 1.24 – Résultat obtenu dans le cas 1. Le code couleur suit celui de la figure 1.23.

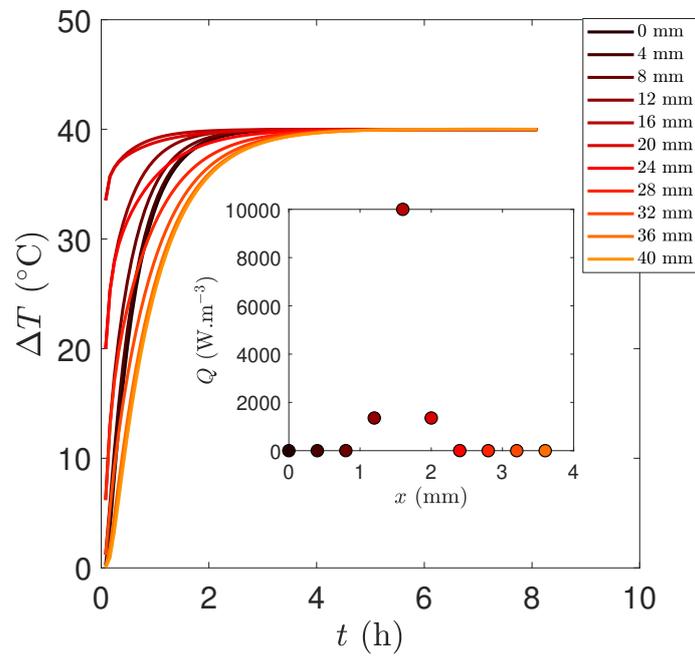


FIGURE 1.25 – Résultat obtenu dans le cas d’une source non homogène (voir insert). Cette distribution non-homogène de la source thermique

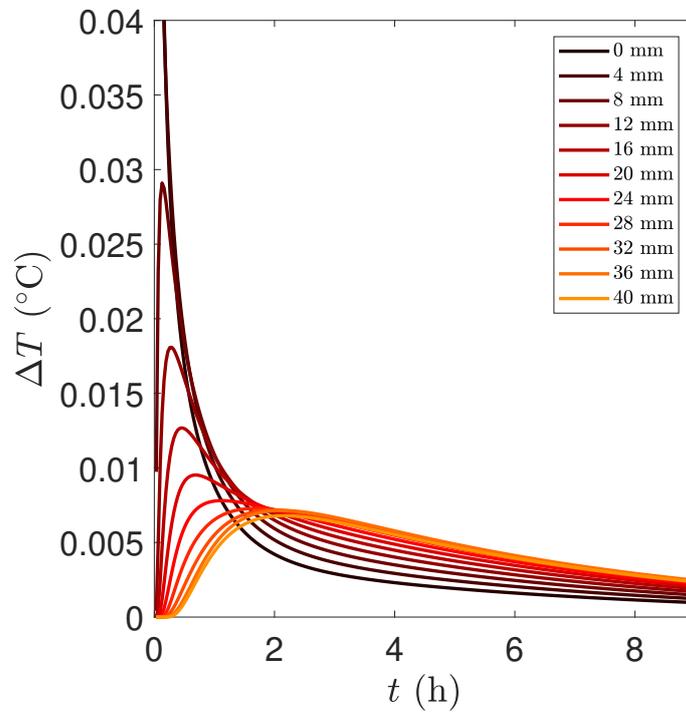


FIGURE 1.26 – Résultat obtenu dans le cas 3.

## Points-clés:

- L'énergie absorbée par le matériau composite est convertie en chaleur. Une source thermique de distribution non homogène peut ainsi être créée au sein du matériau composite aux propriétés de diffusion et absorption;
- Le formalisme des quadripôles thermiques est employé pour pouvoir calculer l'élévation de température dans le cas d'une source thermique interne non homogène. Cette méthode permet de s'affranchir des difficultés liées à une résolution analytique directe ou résolution numérique.

## 1.5 Modèle optothermique et influence de la diffusion sur la source de chaleur interne

### 1.5.1 Construction d'un modèle optothermique

Dans la section 1.1, les interactions entre une nanoparticule dans un milieu environnant et un rayonnement incident ont été présentées et modélisées dans le cadre de la théorie de Mie. L'échelle spatiale associée à cette partie est de l'ordre de quelques dizaines de nm. Dans la section 1.2, les propriétés optiques collectives d'une assemblée de nanoparticules ont été approfondies et une évaluation statistique est apportée par un algorithme de Monte Carlo pour étudier le mode de transport lumineux dans des matériaux composites présentant à la fois une diffusion et une absorption en leur sein. L'échelle spatiale associée à cette partie est de l'ordre de quelques dizaines de  $\mu\text{m}$ . Enfin, la section 1.4 présente une méthode explicite de modélisation d'un matériau composé d'un nombre variable de couches, dans une représentation en quadripôles thermiques. Cette méthode peut être améliorée pour pouvoir traiter des sources de chaleur internes dans le matériau considéré. L'échelle spatiale associée à cette partie est de l'ordre de quelques mm. L'objectif de l'étude de ces trois parties est la construction d'un modèle optothermique constitué des théories, méthodes et formalismes développées dans ces parties. La théorie de Mie, l'algorithme de Monte Carlo et la méthode des quadripôles thermiques peuvent être réunis pour construire un modèle optothermique complet décrivant le système sur les trois échelles spatiales évoquées. Ces trois parties peuvent s'emboîter l'une dans l'autre, chacune prenant le résultat de l'autre en entrée. Le premier étage est la théorie de Mie, où les données constitutives comme le diamètre et l'indice optique d'une nanoparticule sont données en entrée. Les résultats obtenus sont les sections efficaces de diffusion et d'absorption, qui sont à leurs tours données en entrée de l'algorithme de Monte Carlo avec la fraction volumique en inclusions dans le système. On obtient alors la distribution d'intensité optique dans le film qui peut être utilisée pour calculer une distribution de source de chaleur dans un matériau composite, dont les propriétés thermophysiques sont considérées homogènes à cette échelle spatiale. Le lien reliant l'intensité optique (en  $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ ) et la source de chaleur interne (en  $\text{W}\cdot\text{m}^{-3}$ ) peut se dériver en considérant que toute l'énergie perdue par le faisceau par absorption dans le matériau (en dehors de l'énergie perdue par réflexion) est convertie en chaleur dans le matériau composite. La relation suivante peut donc être écrite, pour un faisceau monochromatique :

$$Q(z, \lambda) = \mu_a(\lambda) I_{\text{opt}}(z, \lambda) = \frac{I_{\text{opt}}(z, \lambda)}{l_a(\lambda)}. \quad (1.73)$$

Pour un faisceau polychromatique, la source thermique  $\bar{Q}(z)$  engendrée par l'absorption du faisceau est la somme de la contribution de chacune des longueurs d'onde le constituant :

$$\bar{Q}(z) = \sum_{\lambda} Q(z, \lambda) \quad (1.74)$$

La méthode des quadripôles thermiques nous permet alors de considérer un système film fin composite + substrat comme un système unifié composé de couches successives de propriétés thermophysiques différentes. Les sous-couches correspondant au film fin auront une source interne  $\bar{Q}_f(z)$ , et les sous-couches correspondant au substrat une source  $\bar{Q}_s(z)$  d'une autre origine (par exemple, une absorption du substrat à certaines longueurs d'onde du faisceau incident parvenant à traverser le film fin composite). Les échanges par conduction entre le film et le substrat et les échanges par convection/rayonnement thermique sont pris en compte.

L'intérêt d'un tel modèle est de pouvoir étudier l'impact de phénomènes microscopiques sur des grandeurs macroscopiques liées au système étudié. Dans la présente étude, nous souhaitons mettre en lumière l'influence de la diffusion sur l'élévation de température d'un film composite reposant sur un substrat. En effet, la diffusion de la lumière par une assemblée de nanoparticules est un mécanisme d'extinction de la lumière élastique, qui ne fournit par d'énergie au matériau. La diffusion n'aura donc pas d'effet *direct* sur l'échauffement au sein du matériau composite. Cependant, elle peut avoir un impact sur la distribution d'intensité optique qui, elle, influence directement la source interne de chaleur. Il est donc intéressant d'explorer l'influence de paramètres optique clés, les longueurs de transport  $l_t$  et d'absorption  $l_a$  sur l'échauffement d'un système film fin composite + substrat.

## 1.5.2 Influence des longueurs optiques $l_t$ et $l_a$ sur la source interne

### 1.5.2.1 Allongement du libre parcours moyen lumineux

Les travaux de R. Mupparapu *et col.* [32] portent sur une exploration théorique de l'influence des longueurs optiques  $l_t$  et  $l_a$  sur le transport lumineux. Les auteurs démontrent la possibilité d'engendrer des chemins optiques allongés en introduisant une diffusion contrôlée dans un matériau. Une étude paramétrique est réalisée sur la base d'essais de Monte Carlo successifs pour évaluer le libre parcours moyen  $\langle l \rangle$  en fonction du ratio de l'épaisseur du matériau  $L$  et de la longueur de transport  $l_t$  (égale ici à la longueur de diffusion  $l_s$  car la diffusion multiple dans le matériau est considérée isotrope, d'où  $g = 0$ ). Les auteurs ont ainsi mis en lumière l'augmentation du chemin optique  $\frac{\langle l \rangle}{L}$  avec l'augmentation de l'« épaisseur optique »  $\frac{L}{l_s}$ , comme représenté en figure 1.27. Il est ainsi possible d'allonger le chemin optique de la lumière jusqu'à 5 fois l'épaisseur physique du matériau, dû au temps de résidence augmenté par la diffusion multiple. La lumière ne traverse plus le matériau en ligne droite mais suit un chemin « sinueux » au sein du matériau, comme illustré en figure 1.28. Suite à cette première observation, les auteurs de la réf. [32] se sont intéressés à l'impact de cette allongement optique sur l'absorption d'un matériau. Les simulations Monte Carlo ont donc été répétées pour un intervalle des longueurs optiques  $l_t$  et  $l_a$  allant de  $0.0001 \times L$  et  $100 \times L$ , et l'absorption du matériau est évaluée à chaque

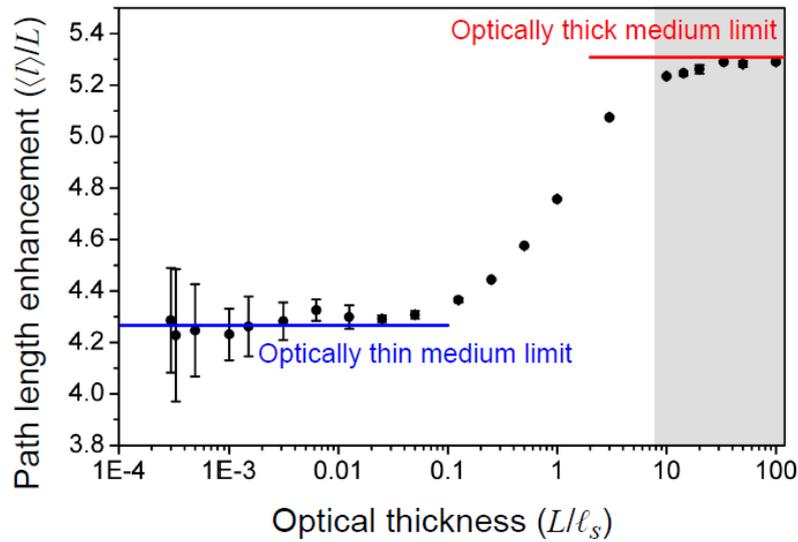


FIGURE 1.27 – Allongement du chemin optique évalué par simulation Monte Carlo en fonction de l'épaisseur optique du matériau. Figure issue des travaux de R. Mupparapu *et col.* [32].

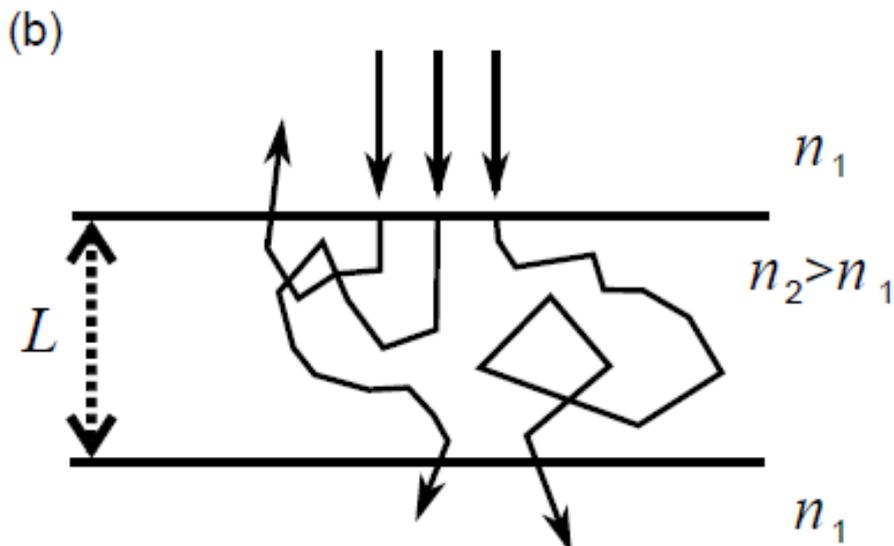


FIGURE 1.28 – Illustration de la trajectoire des faisceaux lumineux dans un matériau présentant une diffusion multiple interne. Figure issue des travaux de R. Mupparapu *et col.* [32].

essai en fonction de la trajectoire moyenne totale des marcheurs aléatoires. Les auteurs démontrent une augmentation de l'absorption due à l'allongement de la trajectoire des marcheurs aléatoire, évaluée comme :

$$\Gamma = \frac{1 - \int P(l) \exp(-l/\ell_a) dl}{[1 - \exp(-L/\ell_a)] / [1 - r_0 \exp(-L/\ell_a)]} \quad (1.75)$$

Leur étude met en lumière l'existence de 3 régimes distincts de transport lumineux dans le matériau, impactant de façon différente l'absorption du faisceau :

- $\frac{L}{\ell_s} \ll 1$ , où  $\Gamma$  reste proche de 1. Cela est dû au fait que les trajectoires lumineuses allongées par la diffusion multiple sont plus rares dans ce régime;
- $1 < \frac{L}{\ell_s} < 10$ , où  $\Gamma$  atteint un maximum. Dans ce régime optimal, la diffusion multiple est suffisamment forte pour réduire la quantité de lumière traversant le matériau sans être diffusée, mais suffisamment faible pour permettre à la lumière de pénétrer dans le matériau à une profondeur suffisante comparée à  $L$ ;
- $\frac{L}{\ell_s} \gg 10$ , où  $\Gamma$  augmente faiblement car la plupart des trajectoires optiques sont faibles devant  $L$ . Quand à la fois diffusion et absorption sont élevés dans le matériau, l'intensité optique peut être confinée aux premiers  $\mu\text{m}$  du matériau, augmentant ainsi la probabilité d'une réflexion.  $\Gamma$  peut ainsi être diminué dans ce régime extrême, comme illustré en figure 1.29.

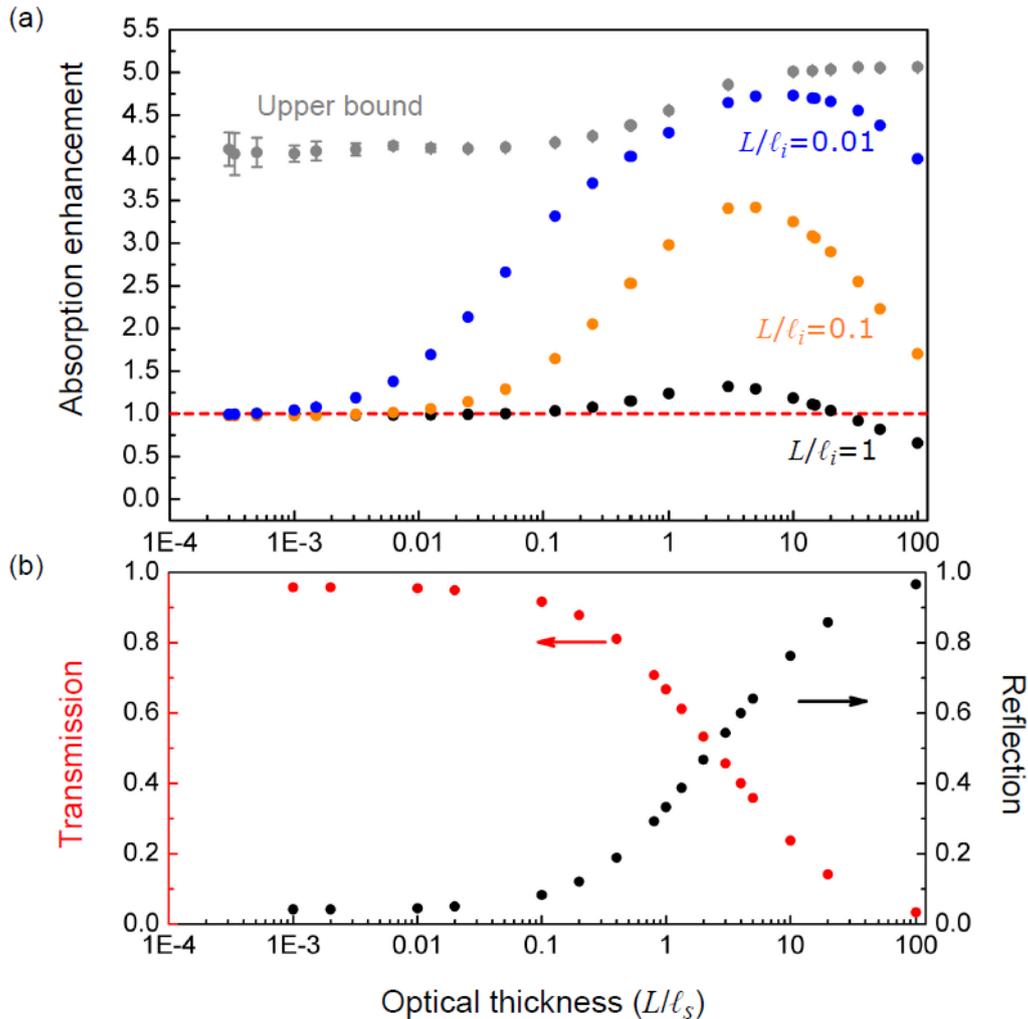


FIGURE 1.29 – a)  $\Gamma$  en fonction de l'épaisseur optique du matériau, pour plusieurs valeurs de la longueur d'absorption (dénotée  $\ell_i$  sur cette figure). b) Transmittance et réflectance en fonction de l'épaisseur optique. Figure issue des travaux de R. Mupparapu *et col.* [32].

Un régime de transport lumineux optimal a ainsi été observé par les auteurs pour lequel une absorption augmentée par la diffusion existe. Ce régime est un compromis entre le degré de diffusion et d'absorption dans le matériau, pour lequel le faisceau réalise une trajectoire allongée à l'intérieur du matériau mais où il peut tout de même explorer le matériau dans toute sa profondeur. Ce régime peut être identifié par le fait qu'il s'agit de la valeur de  $\frac{L}{l_s}$  où la transmittance et la réflectance du matériau sont égales ( $R = T = 0.5$ ). Nous souhaitons utiliser le modèle optothermique construit dans la section 1.5.1 pour faire un pas supplémentaire, et étudier l'impact d'une telle augmentation apparente de l'absorption d'un matériau sur son échauffement interne.

### 1.5.2.2 Augmentation de la source de chaleur interne

Le modèle optothermique est employé pour réaliser une étude paramétrique sur le ratio de l'épaisseur physique d'un matériau composite  $E$  sur les longueurs optiques  $l_t$  et  $l_a$ , sur des intervalles  $10^{-5} < \frac{E}{l_a} < 10^3$  et  $10^{-3} < \frac{E}{l_t} < 10^3$ . La simulation Monte Carlo est utilisée pour estimer la distribution d'intensité optique, les absorbances, transmittances et réflectances en fonction des longueurs optiques. La méthode des quadripôles thermiques est ensuite employée sur la base de ces résultats afin d'évaluer l'élévation de température en toute position. Le système considéré est un film fin composite d'épaisseur  $E = 100 \mu\text{m}$  et on lui prête une conductivité thermique typique d'un matériau polymérique, soit  $k = 0.1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Ce film fin repose sur un substrat de 1 mm d'épaisseur, avec la conductivité thermique typique d'un verre, soit  $k = 1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Le substrat possède une absorption nulle au rayonnement incident. L'intensité du rayonnement incident est fixée à  $I_0 = 1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ , dont une fraction sera absorbée par le film fin composite selon le couple de paramètres  $(l_t, l_a)$ . On considère aussi une convection naturelle de l'air environnant à la première face du film fin composite et à la face arrière du substrat, avec des coefficients de transfert convectifs  $h_{\text{av}} = h_{\text{ar}} = 5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Le système étudié est schématisé dans la figure 1.30.

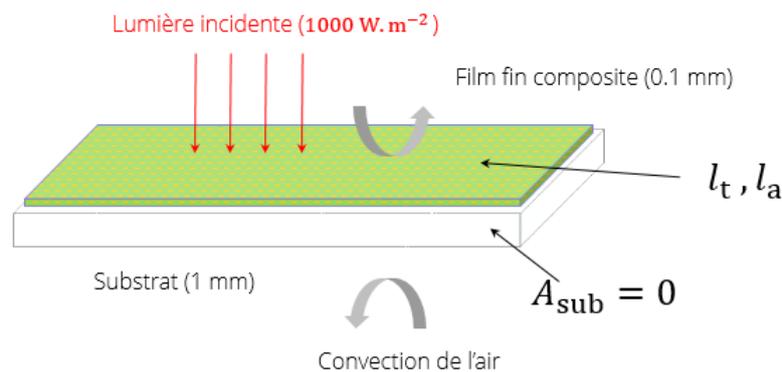


FIGURE 1.30 – Schéma du système dont une étude paramétrique sur les paramètres  $(l_t, l_a)$  du film fin composite est réalisée à l'aide du modèle optothermique.

La figure 1.31 présente la répartition des marcheurs aléatoires selon l'épaisseur du film fin composite pour quatre cas valeur du couple  $(l_t, l_a)$ , et la figure 1.32 présente une cartographie du facteur  $\sqrt{l_t l_a}$ , représentant la longueur totale d'extinction du faisceau. Le

nombre de marcheurs aléatoires initial est de 30000. Les points où le facteur  $\sqrt{l_t l_a}$  est petit devant  $E$  correspondent à des modes de transport lumineux dans le film où la diffusion est dominante.

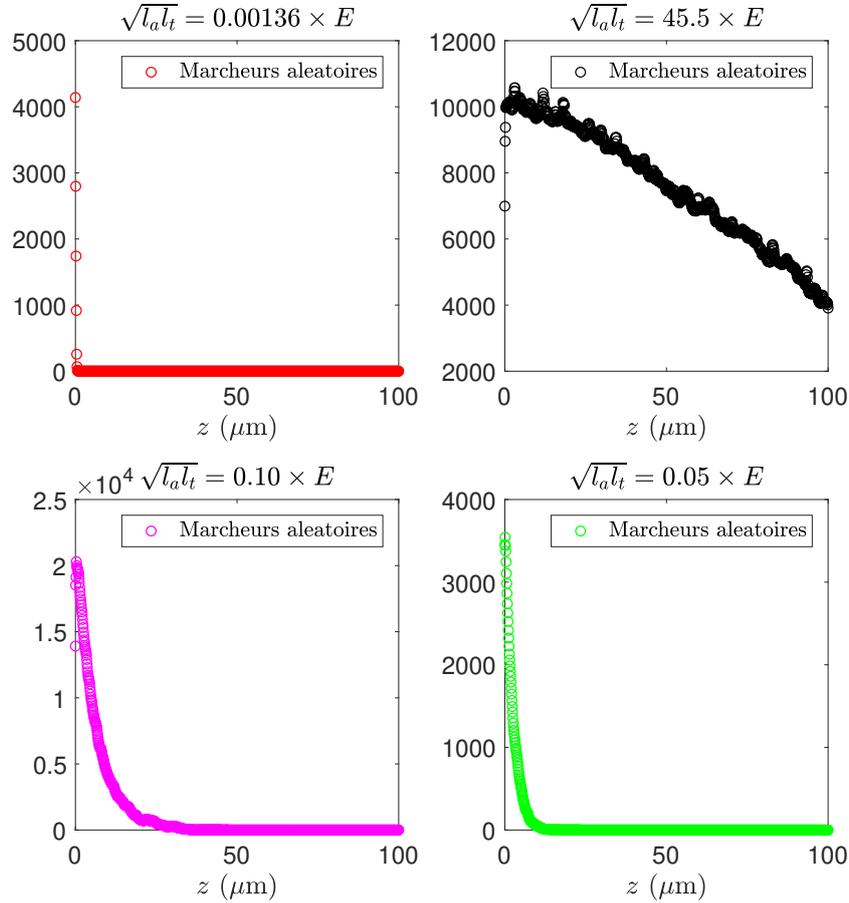


FIGURE 1.31 – Distribution de marcheurs aléatoires dans le film pour 4 valeurs du couple  $(l_t, l_a)$  : (rouge)  $l_t = 0.13 \mu\text{m}$ ,  $l_a = 0.15 \mu\text{m}$ , (noir)  $l_t = 0.9 \text{ mm}$ ,  $l_a = 5 \text{ mm}$ , (magenta)  $l_t = 3 \mu\text{m}$ ,  $l_a = 8.5 \mu\text{m}$ , (vert)  $l_t = 0.8 \mu\text{m}$ ,  $l_a = 126 \mu\text{m}$

On peut ainsi observer la capacité de l'algorithme Monte Carlo à traiter diverses propriétés d'absorption et de diffusion dans le film de façon générale, là où les modèles analytiques développés en 1.3.2 sont limités. Les figures 1.33 et 1.34 présentent l'absorbance  $A$ , la transmittance  $T$ , la réflectance  $R$  ainsi que l'allongement du chemin optique PLE (Path Length Enhancement en anglais, voir figure 1.27) obtenus par l'algorithme Monte-Carlo et projetés dans l'espace des longueurs optiques  $\frac{E}{l_t}$   $\frac{E}{l_a}$ . On peut voir que ces 3 premières quantités sont égales à 1 dans des régions distinctes, différenciant ainsi les films fins transparents, réfléchissants et absorbants. Les zones de transition entre ces 3 domaines correspondent aux points où  $\frac{E}{l_t} \approx 1$  et  $\frac{E}{l_a} \approx 1$ . La région où un PLE > 1 existe débute à autour de  $\frac{E}{l_t} = 1$  et s'arrête à  $\frac{E}{l_a} = 1$ . On retrouve ici la notion de compromis existant entre la diffusion et l'absorption sur la longueur des trajectoires de marcheurs. Ce coefficient PLE augmente de façon continue avec la diffusion mais des trajectoires trop longues, confinées aux premiers μm du film, augmentent la probabilité que le marcheur quitte le système par la première interface, augmentant ainsi la réflectance du film.

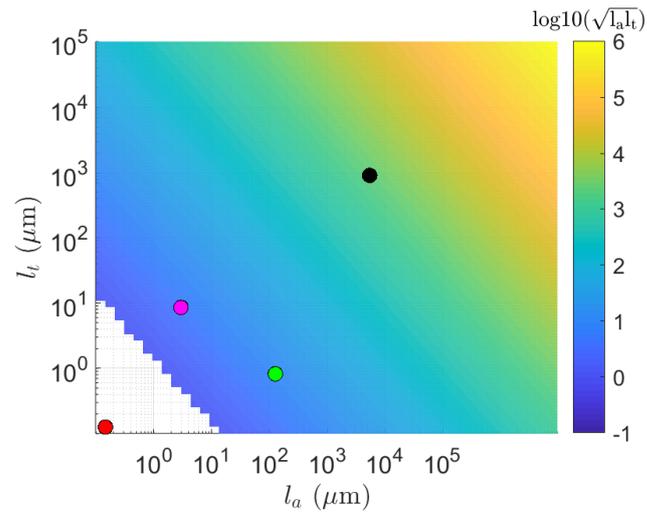


FIGURE 1.32 – Facteur  $\sqrt{l_t l_a}$  en fonction des longueurs optiques. Les points de couleur correspondent aux distributions présentées en figure 1.31.

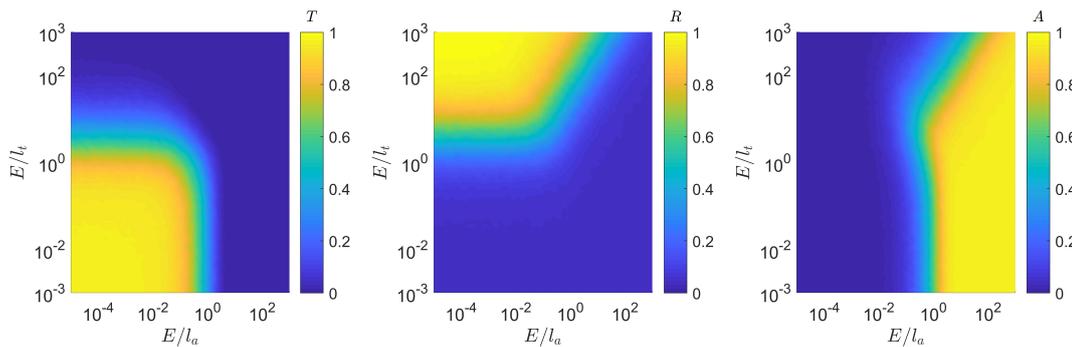


FIGURE 1.33 – Transmittance, réflectance et absorbance dans l'espace des longueurs optiques.

Ces résultats optiques sont alors donnés en entrée de la partie quadripôles thermiques du modèle optothermique. Étant donné le coefficient de diffusion  $D \sim 10 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  de la lumière nettement supérieur à celui de la chaleur dans le matériau composite  $a \sim 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , nous pouvons considérer que la source thermique interne est instantanément créée à  $t = 0$ . On ne s'intéresse qu'à la source thermiquement établie. Tout d'abord, la source thermique interne dans le film composite est évaluée. Pour distinguer une influence de la diffusion sur la source thermique, celle-ci est représentée sur l'espace des longueurs optiques, en variant la position dans la profondeur du système  $z$ . La figure 1.35 présente la source de chaleur interne  $Q$  en  $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$  dans l'espace des longueurs optiques pour trois positions différentes dans le film composite :  $z = 3 \text{ } \mu\text{m}$ ,  $z = 50 \text{ } \mu\text{m}$ ,  $z = 100 \text{ } \mu\text{m}$ . On peut observer un maximum de  $Q$  lorsque  $\frac{E}{l_t} \approx 1$ . Ce résultat met en lumière la possibilité de localiser une source de chaleur en une position du film au travers des longueurs optiques  $l_t$  et  $l_a$ . L'ordre de grandeur de cette source sera cependant plus élevé aux premiers  $\mu\text{m}$  du film, car une absorption intervient également de façon concomitante. On peut également observer qu'augmenter le ratio  $\frac{E}{l_a}$  entraîne une diminution de cette source thermique jusqu'à des valeurs proches de zéro, ce qui est en bon accord avec le résultat de la Réf [32],

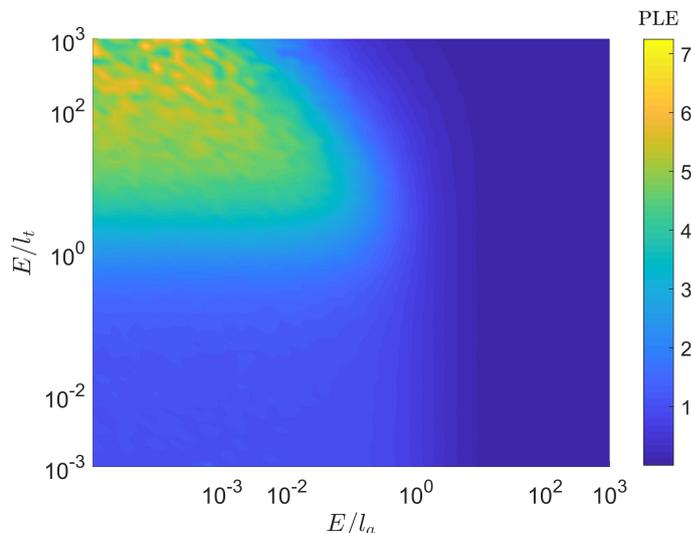


FIGURE 1.34 – Allongement du chemin optique dans l’espace des longueurs optiques

illustré en figure 1.29. Pour visualiser l’influence de la diffusion sur la source de chaleur, puis sur la température finale dans le régime permanent, deux quantités  $\Pi_Q(l_t, l_a)$  et  $\Pi_T(l_t, l_a)$ , correspondant au ratio entre la source thermique et la même source thermique au même  $l_a$  et sans diffusion ( $l_t \rightarrow +\infty$ ), et idem pour la température:

$$\Pi_Q(l_t, l_a) = \frac{Q(l_t, l_a)}{Q(l_t \rightarrow +\infty, l_a)} \quad (1.76)$$

$$\Pi_T(l_t, l_a) = \frac{\Delta T(l_t, l_a)}{\Delta T(l_t \rightarrow +\infty, l_a)} \quad (1.77)$$

Ces deux coefficients sont montrés en figure 1.36 et 1.37, pour une position dans le film  $z = 3 \mu\text{m}$ . Les cartographies de ces coefficients sur l’espace des longueurs optiques sont similaires à celle obtenue pour le PLE, en figure 1.34. Ce résultat confirme l’impact de la trajectoire de la lumière dans le film sur la génération de chaleur en son sein. On observe des amplifications pouvant atteindre jusqu’à 8 fois la source thermique sans diffusion, jusqu’à 5 fois l’élévation de température. On peut observer que cette amplification finit par disparaître lorsque  $\frac{E}{l_a}$  devient supérieur à 1. Cependant, les valeurs de  $\frac{E}{l_a}$  comprises entre 1 et 10 correspondent un maximum de source interne de chaleur. Il faut donc discerner ici l’amplification de la source de chaleur due à la diffusion (qui elle est maximum pour des valeurs de  $\frac{E}{l_a}$  comprises entre 0.1 et 1) à ce maximum de source thermique. Cette exploration théorique de l’impact des longueurs optiques sur l’échauffement dans le film permet de mettre en lumière la possibilité de piéger l’énergie électromagnétique incidente en une profondeur du film fin par l’ajout de diffusion en son sein. Cette énergie est alors convertie en chaleur selon le degré d’absorption de film fin composite. Du fait de la trajectoire complexe de la lumière au sein de l’assemblée d’inclusions, la matériau composite chauffe comme s’il était plus épais que son épaisseur réelle. La chauffe obtenue pour un matériau composite d’épaisseur physique  $E$  et de longueurs optiques  $l_t$  et  $l_a$  sera celle obtenue par un matériau composite *fictif* d’épaisseur  $\text{PLE} \times E$  de même longueur d’absorption  $l_a$ .

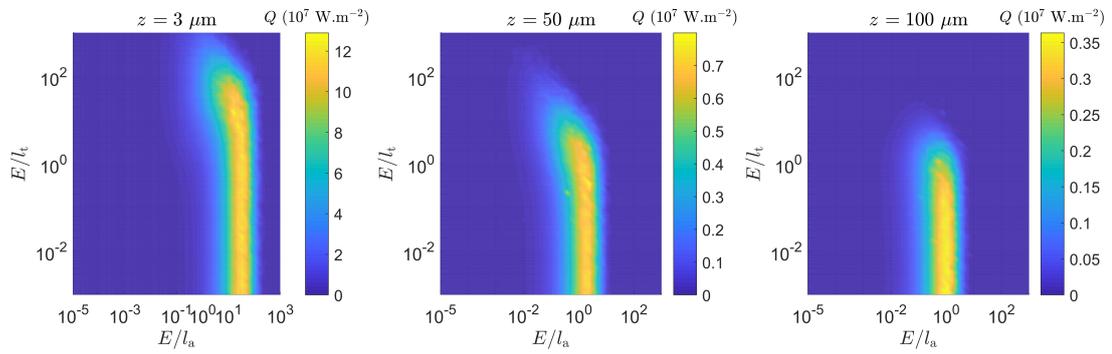


FIGURE 1.35 – Source de chaleur interne évaluée en trois positions  $z$  (3, 50 et 100  $\mu\text{m}$ ) à l'intérieur du film composite

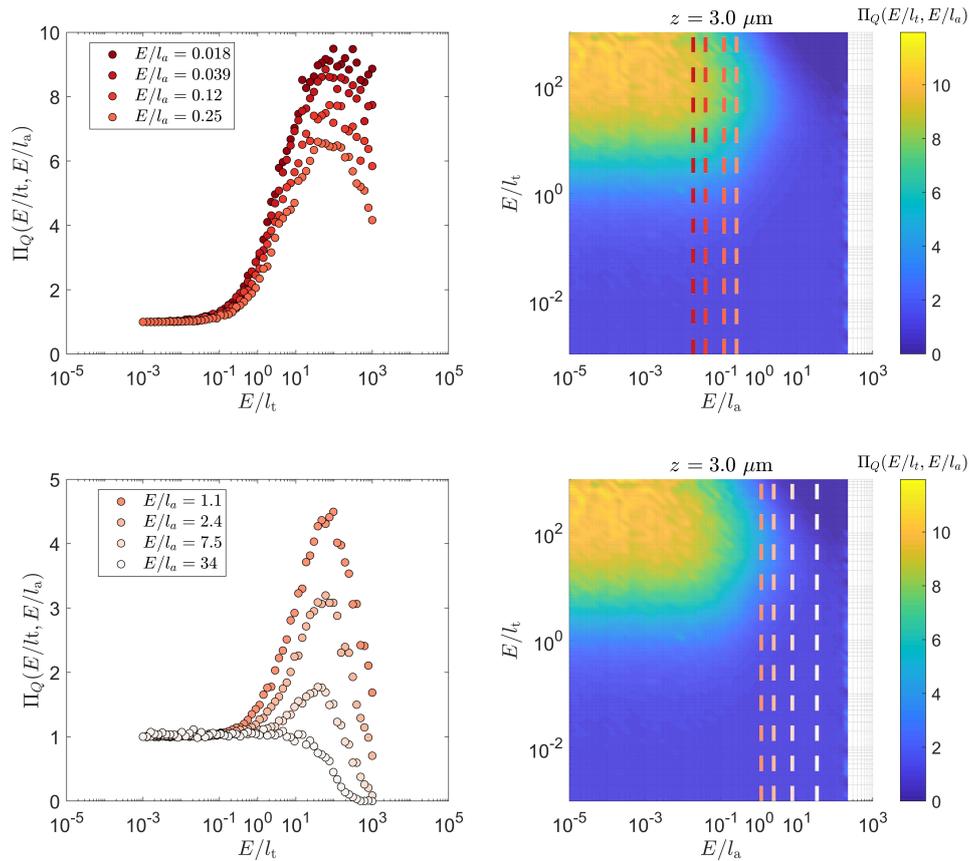


FIGURE 1.36 – Cartographie du coefficient  $\Pi_Q(l_t, l_a)$  sur l'espace des longueurs optiques. Cette grandeur est également montrée en fonction de  $\frac{E}{l_t}$  pour plusieurs valeurs de  $\frac{E}{l_a}$ .

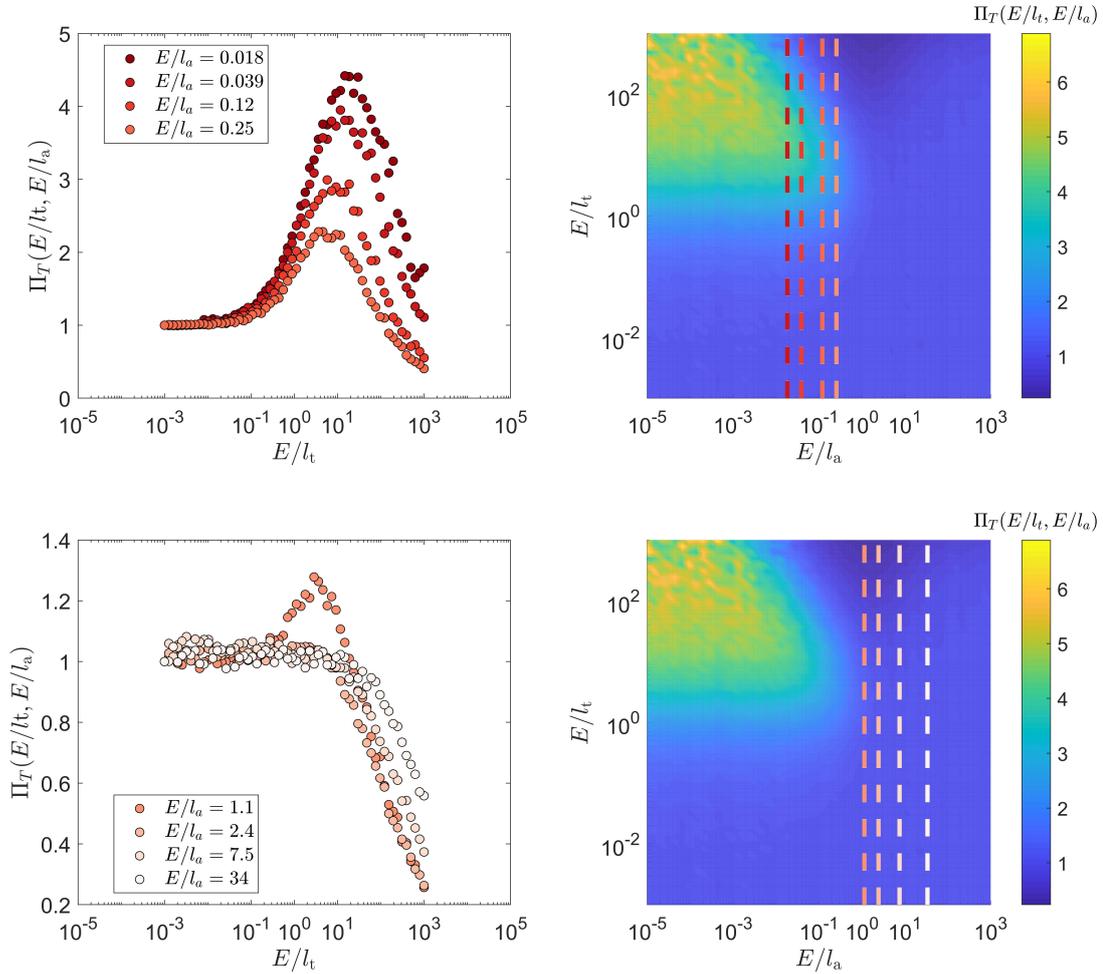


FIGURE 1.37 – Cartographie du coefficient  $\Pi_T(l_t, l_a)$  sur l'espace des longueurs optiques. Cette grandeur est également montrée en fonction de  $\frac{E}{l_t}$  pour plusieurs valeurs de  $\frac{E}{l_a}$ .

Points-clés:

- La théorie de Mie, l'algorithme Monte-Carlo et la méthode des quadripôles thermiques peuvent être associés pour construire un modèle optothermique décrivant complètement le système film fin composite + substrat de l'échelle nanométrique à millimétrique;
- Suivant les longueurs optiques  $l_t$  et  $l_a$ , un régime de propagation lumineuse où le libre parcours moyen de la lumière dans le matériau est considérablement allongé peut être atteint. Ce mode de propagation peut entraîner une augmentation de l'absorption d'un matériau composite;
- Le modèle optothermique construit dans ce chapitre est utilisé pour cartographier les performances thermique d'un système film fin composite + substrat sur l'espace des longueurs optiques. Une amplification de la source thermique interne dans le film fin peut être engendrée par ce régime de propagation de la lumière particulier.
- Ce phénomène peut être une stratégie intéressante pour bloquer efficacement un rayonnement incident à l'aide d'un revêtement de faible épaisseur.

## 1.6 Conclusion

Ce chapitre présente une étude théorique complète sur des matériaux composites, constitués d'une matrice environnante et d'inclusions (nanoparticules, porosité, etc.). Les matériaux constituant les inclusions possèdent des propriétés optiques différentes de celles de la matrice, ce qui entraîne l'apparition de deux mécanismes d'extinction d'un faisceau incident par une inclusion : l'absorption et la diffusion. Ces deux mécanismes sont quantifiés par deux grandeurs : les sections efficaces de diffusion et d'absorption. Une recherche bibliographique complète est fournie sur ces deux mécanismes et les moyens de les modéliser. La théorie de Mie est choisie car il s'agit du modèle décrivant le plus généralement possible la diffusion lumineuse par une nanoparticule, quelle que soit la longueur d'onde incidente et le diamètre de la nanoparticule. Les propriétés optiques collectives d'une assemblée de nanoparticules sont ensuite approfondies par une étude bibliographique ainsi qu'un calcul analytique. On démontre ici les limites d'un calcul direct de l'intensité optique dans un matériau présentant une diffusion et une absorption en son sein. Un algorithme Monte Carlo est alors introduit, permettant de réaliser des simulations du transport lumineux dans le matériau composite de façon plus générale. Deux grandeurs clés sont ici mises en avant : la longueur de transport  $l_t$  et d'absorption  $l_a$ . Enfin, une méthode de résolution de l'équation de la chaleur transitoire est présentée, traitant une fine couche d'un matériau sur un substrat comme un réseau d'impédances thermiques. Cette méthode permet le calcul des profils de températures dans des cas non homogènes en source interne de chaleur.

Ces trois outils (la théorie de Mie, l'algorithme Monte Carlo et la méthode des quadripôles thermiques) décrivent le système film fin composite + substrat en trois échelles différentes. Un modèle optothermique complet est alors construit en 3 étages, composés de ces outils. Ce modèle optothermique complet est utilisé pour réaliser une exploration théorique de l'impact des longueurs optiques de transport  $l_t$  et d'absorption  $l_a$  sur la source thermique interne dans le film fin composite. Il démontre l'existence d'un régime de transport lumineux permettant un confinement de l'énergie électromagnétique incidente, ce qui est un résultat également observé dans les travaux de Mupparapu *et col.* [32]. Ce chapitre présente un pas supplémentaire, qui est l'étude de l'amplification de la source interne de chaleur causée par ce confinement lumineux. Ce phénomène de confinement de l'énergie par l'introduction de diffusion peut être une stratégie intéressante pour, par exemple, assister la réalisation de matériaux fins pouvant absorber presque parfaitement une certaine longueur d'onde de choix. Cela aurait un intérêt à la fois dans des problématiques de récupération d'énergie lumineuse autant que dans des problématiques d'isolation thermique efficace. L'avantage de l'étude paramétrique sur les longueurs optiques du matériau composite, quels que soient les matériaux qui le composent, peut être représenté sur un espace des longueurs optiques. Le modèle optothermique présenté dans ce chapitre est cependant assez complexe, et il sera nécessaire de le confronter à des résultats expérimentaux fiables, réalisés sur des matériaux composites calibrés et bien connus de la littérature. Il sera ainsi un outil efficace pour prédire et assister la réalisation de matériaux avec des propriétés optiques ciblées.



## Chapitre 2

# Mise en forme de solutions en films fins par enduction liquide

### Sommaire

---

<b>2.1 Les méthodes d'enduction liquide: état de l'art</b> . . . . .	<b>65</b>
2.1.1 Déposition par « spin-coating » . . . . .	65
2.1.2 Déposition par « dip-coating » . . . . .	67
2.1.3 Déposition par « blade-coating » . . . . .	71
<b>2.2 Modélisation en régime évaporatif</b> . . . . .	<b>73</b>
2.2.1 Un modèle général pour décrire la déposition . . . . .	73
2.2.2 Un modèle minimaliste de la déposition par blade-coating . . . . .	81
<b>2.3 Déposition de films polymères</b> . . . . .	<b>84</b>
2.3.1 Conception et développement d'un montage de blade-coating . . . . .	84
2.3.2 Déposition de films de polyvinylpyrrolidone (PVP) avec colorant bleu . . . . .	86
2.3.2.1 Mesure de l'absorptivité du colorant bleu et vérification du spectre selon la phase. . . . .	86
2.3.2.2 Déposition des films fin et imagerie optique . . . . .	87
2.3.3 Épaisseur des échantillons et remise à l'échelle . . . . .	94
2.3.4 Fonction d'interpolation : développement d'un outil prédictif . . . . .	97
<b>2.4 Conclusion</b> . . . . .	<b>99</b>

---

Ce deuxième chapitre porte sur la compréhension et la conception d'une méthode de réalisation de matériaux composites sous forme de films fins, déposés sur des substrats de verre. En effet, un élément important du cahier des charges établi dans le cadre de ce sujet de thèse est d'utiliser des méthodes de réalisation peu onéreuses, respectueuses de l'environnement et transposables à l'échelle industrielle pour réaliser les revêtements optiques visés. Parmi les méthodes de réalisation de matériaux sous forme de films fins, on peut citer la pulvérisation cathodique, comme la déposition en phase vapeur [62], qui est une méthode fonctionnant sous vide. Une différence de potentiel est établie entre un matériau à déposer et un substrat cible, induisant la création d'un plasma, comme celui présenté en figure 2.1. Le matériau est alors déposé par le flux d'ions sur le substrat, de façon très contrôlée et à haut taux de déposition. Les surfaces déposées présentent une très faible rugosité, mais il s'agit d'une méthode très onéreuse et compliquée à mettre en place.

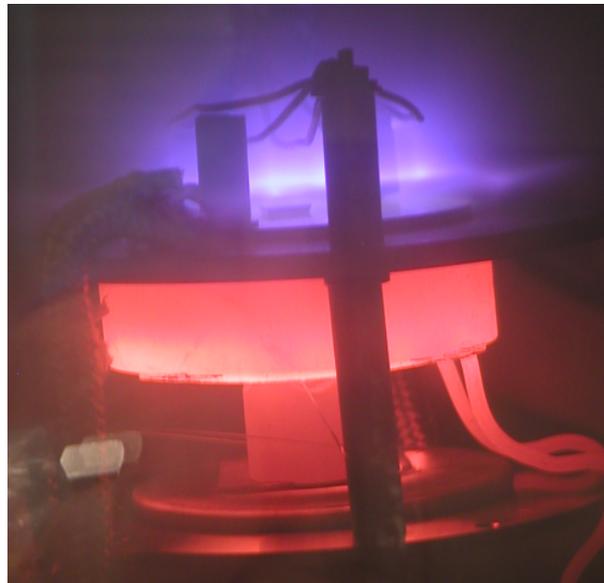


FIGURE 2.1 – Intérieur d'une cuve de pulvérisation cathodique. Un plasma (en haut, en violet) dépose un matériau sur un substrat chauffé à haute température. Image appartenant au domaine public (Lien [ici](#)).

Une solution alternative est l'utilisation de méthodes d'enduction liquide, partant initialement d'une solution ou dispersion dans un solvant [63]. Ces méthodes utilisent un processus de séchage du solvant contrôlé pour déposer le soluté sous forme solide. Elles sont généralement peu coûteuses et permettent de réaliser des films solides avec des épaisseurs allant typiquement de quelques nm à quelques  $\mu\text{m}$ . Ce chapitre présente donc les différentes méthodes d'enduction liquide existantes ainsi que les différentes étapes de la réalisation d'un film fin communes à toutes ces techniques. Un modèle compréhensif général prenant en compte les effets hydrodynamiques et de diffusion en phase gaz couplés est présenté, ainsi qu'un modèle plus simple permettant d'ajouter à la compréhension des mécanismes physiques intervenant lors du séchage d'une dispersion ou d'une solution. L'évaporation du solvant est le phénomène principal responsable de la composition et de l'épaisseur du film durant le processus mais il peut déclencher, ou être accompagné par d'autres phénomènes comme le transport hydrodynamique, les effets de capillarité, le

démouillage et beaucoup d'autres types d'instabilités.

Ce chapitre présente la conception et l'étude d'un banc d'enduction, dit de « blade-coating », et une exploration expérimentale de l'influence des paramètres d'enduction (la vitesse d'enduction, la température d'opération et la concentration initiale en soluté) sur l'épaisseur du film solide finale est réalisée. La déposition de films de polyvinylpyrrolidone (PVP) colorés par un colorant bleu est réalisée pour fournir une base de données d'épaisseur en fonction des paramètres d'enduction. Une fonction d'interpolation empirique sur l'espace de ces trois paramètres d'enduction est alors construite pour pouvoir cibler une épaisseur et une topologie de surface (homogène, oscillations, etc.) des films fins avec précision. Cette étude nous permet ainsi de construire un outil utile pour guider la déposition de matériaux composites, avec des propriétés optiques ciblées par la modèle optothermique présenté au chapitre précédent. Se basant sur les cartographies dans l'espace des longueurs optiques présentées dans le chapitre précédent, il est alors possible de réaliser des films fins composites constitués d'une matrice de PVP et d'inclusions, judicieusement choisies pour posséder des propriétés optiques d'intérêt.

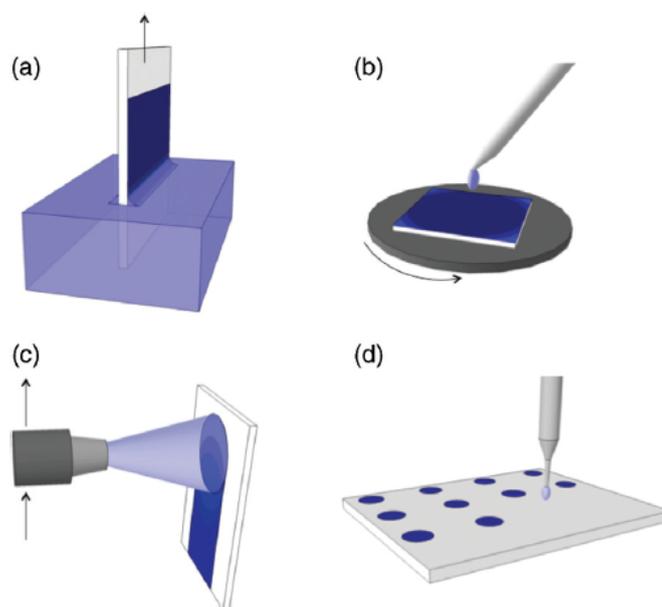


FIGURE 2.2 – Schémas illustrant plusieurs techniques d'enduction liquide: a) dip-coating, b) spin-coating, c) spray-coating et d) inkjet-coating. Image issue des travaux de D. Grosso *et col.* [63].

## 2.1 Les méthodes d'enduction liquide: état de l'art

### 2.1.1 Déposition par « spin-coating »

La méthode d'enduction par « spin-coating » est la méthode de déposition de matériaux sous forme de films fins la plus répandue, et son développement est allée de pair avec l'industrie électronique durant les dernières décennies. En effet, elle est utilisée tout particulièrement pour la déposition à épaisseur contrôlée de résines lithographiques sur

des substrats de silicium dans le cadre de la fabrication de dispositifs microélectroniques. Les exemples d'utilisation de cette méthode les plus pertinents sont la déposition par spin-coating de solutions ou dispersions pour la préparation de multicouches diélectriques destinés à la microélectronique [64] ou la production d'empilements de couches à bas et haut indice de réfraction sur de larges substrats de silice amorphe pour la réalisation de lasers à haute puissance [65]. Le spin-coating consiste à maintenir un substrat plat sur une platine de rotation. La solution est ensuite déposée sur le substrat et la rotation a lieu au sein d'une cuve fermée. Il est nécessaire de déposer une quantité suffisante de solutions soit déposée pour que le substrat soit entièrement mouillé à un certain point du processus. La rotation est maintenue jusqu'à la stabilisation d'une épaisseur de matériau homogène sur le substrat, comme illustré en figure 2.3.

La prédiction de l'épaisseur du matériau selon les paramètres d'enduction dans le cas du spin-coating a été étudiée par Emslie *et al.* [66], où les auteurs ont décrit l'évolution hydrodynamique d'un fluide Newtonien et non-volatile déposé sur un disque en rotation. En équilibrant les forces centrifuges créant le flux de liquide et les forces visqueuses responsables de la « résistance » du fluide à l'étalement, on obtient la relation :

$$\eta \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} = -\rho r \omega^2. \quad (2.1)$$

Les conditions limites de vitesse nulle en bord de substrat et de contrainte visqueuse nulle à la surface libre du fluide de viscosité  $\eta$  (Pa.s) permettent d'aboutir à l'équation suivante :

$$\frac{\partial h}{\partial t} = - \left( \frac{\rho \omega^2}{3\eta} \right) \frac{1}{r} \frac{\partial (r^2 h^3)}{\partial r}, \quad (2.2)$$

avec  $v$  la vitesse radiale ( $\text{m.s}^{-1}$ ),  $\omega$  la vitesse de rotation du substrat en  $\text{s}^{-1}$ ,  $h$  l'épaisseur physique du fluide et  $\rho$  la densité du fluide en  $\text{kg.m}^{-3}$ . Une solution décrivant l'évolution temporelle de l'épaisseur du substrat est donnée par la relation suivante :

$$h(t) = h_0 \left( 1 + 4 \left( \frac{\rho \omega^2}{3\eta} \right) h_0^2 t \right)^{-1/2}. \quad (2.3)$$

Ce modèle permet une estimation qualitative de l'épaisseur du film à un instant donné, mais ne prend pas en compte l'évaporation du solvant pouvant avoir lieu après ou durant l'étape de spin-coating ni le caractère non-Newtonien de la solution.

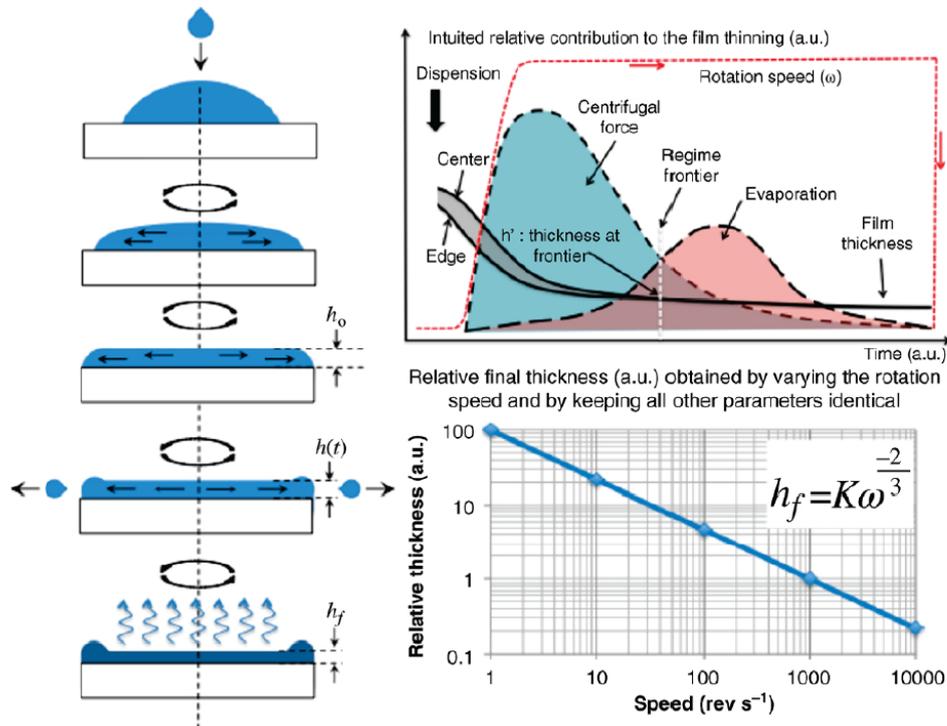


FIGURE 2.3 – Illustration représentant les différentes étapes d’une déposition par spin-coating, ainsi que la contribution de tous les mécanismes en jeu dans l’épaisseur finale du dépôt au cours du temps. Image issue des travaux de D. Grosso *et col.* [63].

Cette méthode est fortement répandue dans l’industrie électronique pour sa capacité à produire des films fins à épaisseur contrôlée avec une bonne reproductibilité, et à un très grand débit (une déposition dure en moyenne environ 1 min). Elle nécessite une grande quantité de solution initiale comparée à la quantité de matériau déposée sur le substrat à la fin du processus. En général, 90 % de solution est perdue par expulsion hors du substrat et seulement 10 % de la solution est effectivement déposée.

### 2.1.2 Déposition par « dip-coating »

Le déposition par « dip-coating » est une des méthodes les plus simples pour déposer un films fins sur un substrat. Le principe est simplement de « plonger » (« dip » en anglais) le substrat dans la solution ou dispersion. Cette technique est conceptuellement et techniquement simple à mettre en place, ce qui explique que beaucoup de laboratoires sont équipés de banc d’enduction par dip-coating avec un contrôle relatif sur les conditions d’enduction. Cependant, la compréhension des multiples mécanismes en jeu lors de ce processus est loin d’être triviale. Pratiquement, un moteur tenant le substrat en position verticale est utilisé pour le « tirer » à vitesse uniforme hors d’un bain de solution ou dispersion, comme illustré en figure 2.4. La vitesse de retrait du substrat (ou vitesse d’enduction), notée  $u$ , a donc un impact majeur sur l’épaisseur de film humide sur le substrat solide, ou au travers du nombre capillaire :

$$C_a = \frac{\eta u}{\gamma} \quad (2.4)$$

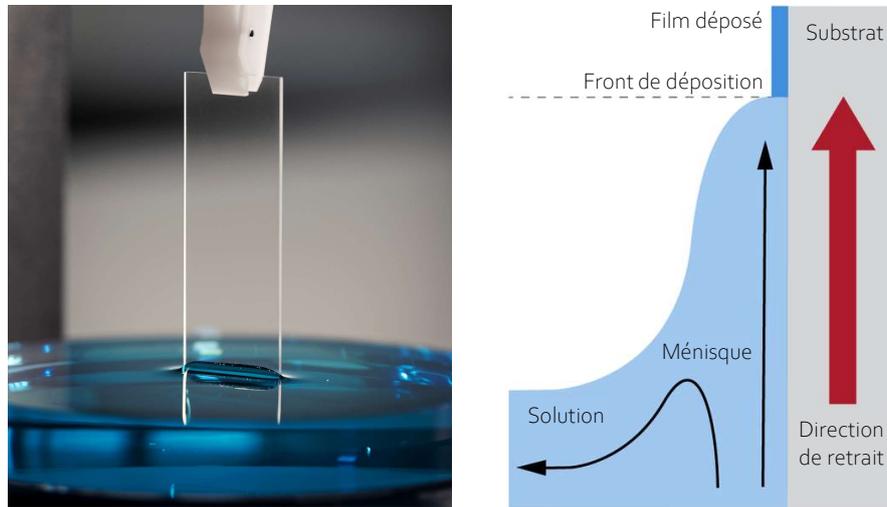


FIGURE 2.4 – (Gauche) Photographie d’un substrat de verre en cours de retrait d’une solution. Droits de la photographie : Erik Sundstrom. (Droite) Schéma représentant le front de ménisque entre le liquide et le substrat lors d’une procédure de dip-coating.

avec  $\eta$  la viscosité (Pa.s) du fluide et  $\gamma$  la tension de surface entre l’air et le fluide ( $\text{N.m}^{-1}$ ). Ce nombre compare l’impact des effets de viscosité par rapport aux effets de surfaces. Nous considérons ici un fluide Newtonien non-volatil déposé à la surface d’un substrat solide. Une dérivation théorique de l’épaisseur de film dans le régime stationnaire a été proposé par Landau et Levich [67], par l’étude des flux hydrodynamiques dans le ménisque du fluide. Le régime de Landau-Levich, décrivant l’enduction à de faibles vitesses de retrait  $u$ , correspond à un régime où les effets inertiels et gravitationnels peuvent être négligés [68–71]. Au sein du ménisque du fluide, la contrainte visqueuse est équilibrée avec la pression capillaire du fluide :

$$\frac{\eta u}{h^2} \sim \frac{\gamma h}{\ell^3}, \quad (2.5)$$

avec  $h$  l’épaisseur de fluide déposé et  $\ell$  la longueur du ménisque. Dans le cas d’un substrat plan immergé dans un fluide,  $\ell$  peut s’exprimer comme :

$$\ell \sim \sqrt{h_0 \ell_c}, \quad (2.6)$$

avec  $\ell_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$  la longueur capillaire. On peut ainsi parvenir à un ordre de grandeur de l’épaisseur de film déposée  $h_{LL}$  en fonction du nombre capillaire :

$$h_{LL} \sim \ell_c \text{Ca}^{2/3} \quad (2.7)$$

Une étude numérique par fit de la courbure du ménisque *statique* (proche du bain de solution) et *dynamique* (précédant le film déposé et siège des contraintes visqueuses et capillaires, cf figure 2.5) permet d'évaluer la valeur du préfacteur manquant dans l'équation 2.1.2 dans le cas d'un solide plan comme :

$$h_{LL} = 0.94 \ell_c Ca^{2/3}. \quad (2.8)$$

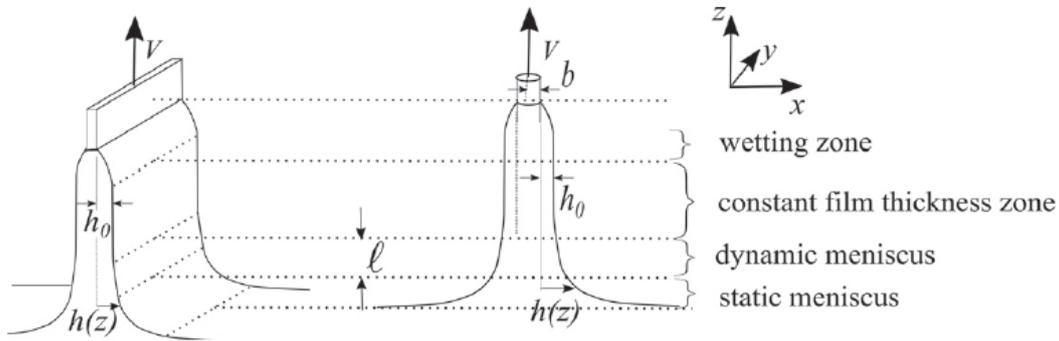


FIGURE 2.5 – Schéma d'une plaque immergée dans un fluide (gauche) et d'un cylindre immergé dans un fluide (droite). Le ménisque formé sur l'objet par capillarité est composé de 4 zones distinctes dans le problème de Landau-Levich

Jusqu'à maintenant, la gravité était négligée, ce qui est valide seulement si  $\rho g \ll \gamma \frac{h}{\ell^3}$ . Cette condition avec l'expression de la longueur du ménisque exprimée dans l'équation 2.1.2, impose une limite de validité au modèle de Landau-Levich telle que  $Ca < 10^{-3}$ . Au-delà de cette valeur, des effets gravitationnels s'observent, décrit par un régime dit *de Derjaguin* [72]. En régime stationnaire, l'équilibre entre les contraintes visqueuses et les effets gravitationnels s'exprime comme :

$$\frac{\eta u}{h} \sim \rho g h. \quad (2.9)$$

Cette relation peut être ré-écrite à l'aide des définitions du nombre capillaire et de la longueur capillaire et permet d'aboutir à l'épaisseur de film dans le régime de Derjaguin  $h_D$  :

$$h_D \sim \ell_c Ca^{1/2}. \quad (2.10)$$

Un régime inertiel peut également intervenir suivant la valeur d'un nombre, le nombre de Weber  $We$ . Le nombre de Weber, comparant l'inertie du fluide à la capillarité, s'exprime comme :

$$We = \frac{\rho u^2 \ell_c}{\gamma} = Re Ca. \quad (2.11)$$

Une haute valeur de ce nombre indique des effets inertiels importants dans le fluide, contribuant à une épaisseur de fluide déposée plus élevée. Le régime inertiel à haut  $Ca$  a été exploré dans plusieurs travaux au moyen de résolutions numériques [73, 74]. Les auteurs de la Réf. [75] prédisent une saturation de l'épaisseur de fluide pour de hauts  $Ca$ .

La déposition de solutions contenant des particules, polymères ou surfactants introduit des effets additionnels dans la description hydrodynamique de la déposition. Dans le cas d'un liquide pur, la condition limite au niveau de l'interface liquide/air est une condition de contrainte nulle  $\eta \frac{\partial u_z}{\partial x} \Big|_{x=h(z)} = 0$ , avec  $u_z$  le champ de vitesse vertical,  $x$  la direction transverse au substrat et  $h(z)$  le profil de l'interface air/liquide. Avec l'ajout de molécules en surface, une contrainte additionnelle apparaît due à la rhéologie de surface modifiée, affectant la condition limite. En effet, l'ajout de molécules dans le fluide peuvent modifier la tension de surface ainsi que la viscosité du mélange. Également, les dépositions réalisées en pratique concerneront des solutions avec un solvant volatil comme de l'eau, susceptible de s'évaporer durant la déposition. L'évaporation du solvant peut aussi affecter l'épaisseur finale de dépôt sur le substrat. Plusieurs auteurs ont étudié la déposition de mélanges binaires avec un solvant volatil : une solution de phospholipides sur des substrats horizontaux a été étudiée par D. Baigl *et al.* [76] et un mélange réalisé par un procédé sol-gel déposé sur des substrats verticaux par Faustini *et al.* [77]. Dans ces études, les auteurs présentent l'évolution de l'épaisseur de matériaux déposés par dip-coating avec un large intervalle de vitesses d'enduction (de 0.01 à 20 mm.s<sup>-1</sup>) et mettent tous deux en lumière la variation monotone de l'épaisseur (figure 2.6). Deux régimes de vitesse d'enduction distincts se distinguent ainsi : un premier régime où  $h \propto u^{-1}$  pour les vitesses faibles ( $u < 0.1$  mm.s<sup>-1</sup>) et un second régime où  $h \propto u^{\frac{2}{3}}$  pour les vitesses élevées ( $u > 1$  mm.s<sup>-1</sup>). Le régime existant aux faibles vitesses d'enduction est appelé régime « évaporatif ». Il existe un régime intermédiaire où les effets de capillarité et inertiels sont comparables, et que la vitesse d'enduction est comparable au taux d'évaporation du solvant. Expérimentalement, ce régime intermédiaire est celui qui fournit les plus faibles épaisseurs de dépôt mais est compliqué à modéliser du fait de la contribution complexe de plusieurs mécanismes hydrodynamiques. Le substrat peut également avoir une influence sur l'épaisseur du dépôt à sa surface. Dans le cas de films de faibles épaisseurs, les interactions de Van der Waals entre la vapeur de solvant et le substrat solide deviennent non négligeables. Ces interactions peuvent être décrites par une pression additionnelle dans le film fin, appelée *pression de disjonction* [78], notée  $\pi(h)$  et pouvant être écrite comme :

$$\pi(h) = -\frac{A}{6\pi h^3}, \quad (2.12)$$

dans le cas d'un liquide sur un solide avec  $A$  la constante d'Hamacker liée à l'interaction entre la vapeur et le solide séparée par le liquide.

Ainsi, l'enduction par dip-coating est une méthode efficace pour produire des films fins à partir de diverses solutions et dispersions, avec une homogénéité de surface suffisante pour des applications optiques. Cette méthode permet une vaste amplitude d'épaisseur de dépôts allant typiquement de quelques nm à plusieurs dizaines de  $\mu\text{m}$ , modulable principalement par la vitesse d'enduction du substrat. Il est également possible de réaliser par cette méthode des matériaux à gradients d'épaisseur selon une direction en imposant une vitesse non constante, ce qui peut être utile pour fabriquer des interféromètres multispectraux destinés aux monochromateurs optiques [79]. Le principal défaut de cette méthode d'enduction est que la solution dans laquelle le substrat est immergé sera déposée sur les deux faces du substrat, ce qui n'est pas toujours désirable lors de la réalisation de revêtements destinés à l'optique. Il est également nécessaire d'utiliser de grandes quantités de solution pour en faire un bain dans lequel le substrat est plongé.

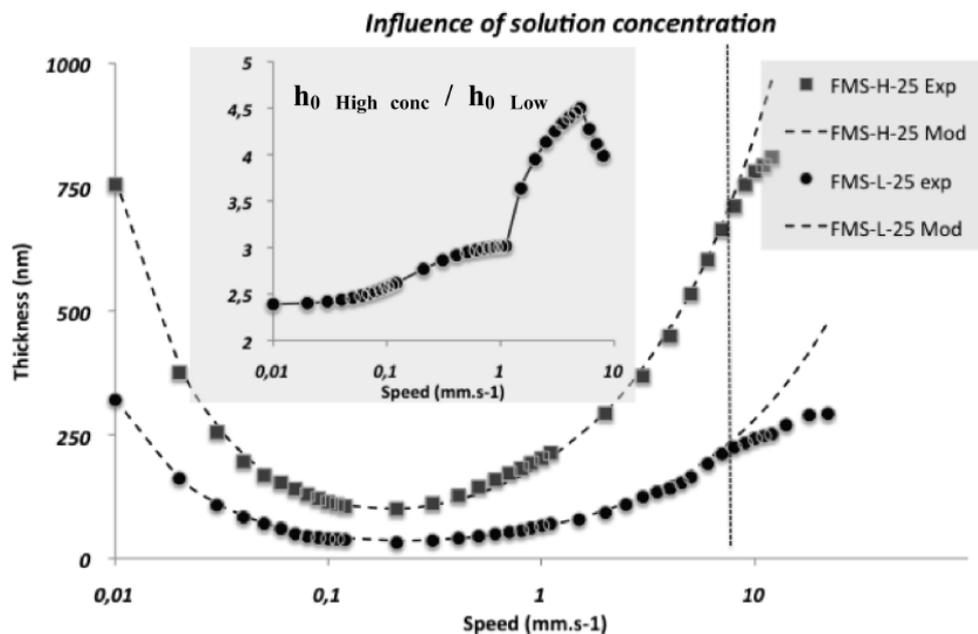


FIGURE 2.6 – Évolution de l'épaisseur de dépôt en fonction de la vitesse d'enduction, pour deux concentrations initiales en solution. Figure issue des travaux de Faustini *et al.* [77].

### 2.1.3 Dépôt par « blade-coating »

La méthode d'enduction par « blade-coating » est une méthode similaire au dip-coating avec des différences en terme de configuration. Deux lames sont placées en regard l'une de l'autre avec un certain angle d'incidence  $\alpha$ , et une distance fixée  $h_0$ . La solution ou dispersion est placée entre ces deux lames et forme ainsi un réservoir liquide. À l'aide d'une platine de translation, le substrat inférieur est déplacé à une vitesse uniforme  $u$ . Le liquide est alors déformé par le mouvement imposé et un ménisque étiré se forme entre les deux lames. La figure 2.7 présente un schéma de cette méthode d'enduction liquide dans le cas d'une solution aqueuse polymérique. Ce ménisque sera alors le siège des divers mécanismes physiques identiques à ceux intervenant lors d'une déposition par dip-coating. En terme de modélisation de l'épaisseur du dépôt solide en fonction de la vitesse d'enduction et des paramètres intrinsèques au liquide, le blade-coating et le dip-coating sont similaires. Par cette méthode, on retrouve aussi les deux régimes de déposition présentés en section 2.1.2 : le régime évaporatif et le régime de Landau-Levich. La configuration en blade-coating n'est cependant pas sensible aux effets gravitaires du fait de l'horizontalité du substrat inférieur. Une différence majeure réside dans le fait qu'il est possible de ne recouvrir qu'une seule face du substrat d'un film fin avec la méthode de blade-coating, là où le même résultat par dip-coating nécessiterait le traitement de la face où l'on ne souhaite pas de dépôt avec un agent hydrophobe. Également, de faibles volumes de solutions sont nécessaires pour la méthode de blade-coating, là où il est nécessaire de posséder un bain de solution pour la méthode de dip-coating. Elle constitue ainsi une méthode facile à mettre en place et peu onéreuse, permettant également l'utilisation de solvants aqueux respectueux de l'environnement. Ces avantages orientent ainsi notre choix d'utilisation de cette méthode pour la suite de cette étude. Également, le régime évaporatif est le plus

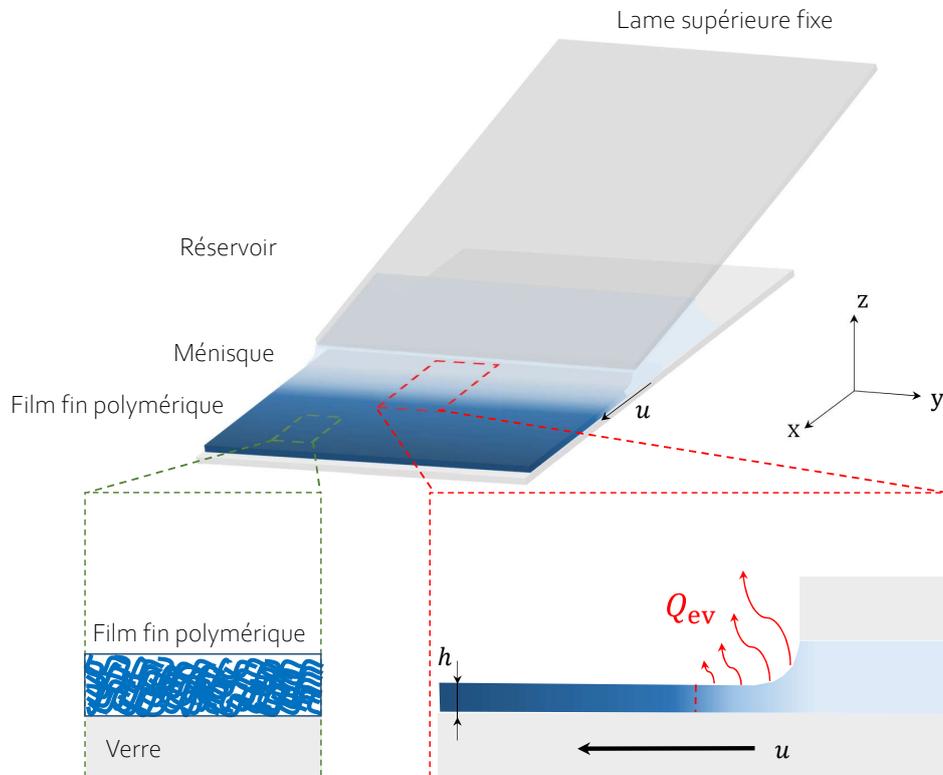


FIGURE 2.7 – Schéma d'un processus d'enduction par blade-coating. L'encadré rouge présente une illustration de la zone où l'évaporation du solvant intervient. Le flux évaporatif par unité de largeur  $Q_{ev}$  devient nul au niveau du film fin solide (l'activité chimique du mélange polymère/eau devient égale à zéro). L'encadré vert présente une illustration à l'échelle nanométrique du film fin solide, composé d'un enchevêtrement de chaînes de polymères formant un matériau solide.

adapté à l'application visée pour les films fins produits dans le cadre de ce projet de thèse, car il s'agit du régime où l'uniformité de surface des films produits est la meilleure. En effet, dans le cas du régime de Landau-Levich, bien qu'il permet des dépositions plus rapides et d'épaisseurs prévisibles par un modèle simple, des flux massiques au sein du dépôt humide ont lieu après le passage du ménisque, induisant une surface généralement non homogène.

## 2.2 Modélisation en régime évaporatif : prédiction de l'épaisseur du dépôt

### 2.2.1 Un modèle général pour décrire la déposition

Un modèle général a été proposé dans plusieurs travaux de F. Doumenc *et al.* [80–82] pour prédire la composition et l'épaisseur de film durant une déposition en régime évaporatif. Dans ce régime de déposition, l'évaporation du solvant a lieu au niveau du ménisque même, et un fort couplage a ainsi lieu entre les phases liquides et gaz du système. Les auteurs fournissent une description macroscopique du ménisque s'étendant entre les deux lames prenant en compte le comportement hydrodynamique de la solution, les variations des propriétés physiques de la solution et le couplage de la solution avec la phase gaz située au dessus du ménisque. On considère le séchage d'une solution binaire composée d'un solvant volatil et d'un soluté non-volatil sur un substrat mobile. La température est supposée constante durant le séchage. Le séchage a lieu à l'air libre sous pression atmosphérique et un équilibre thermodynamique entre les phases liquide et gaz est supposé établi à la surface libre du fluide. Dans la phase liquide, le champ de vitesse est supposé quasi-parallèle au substrat (hypothèse de lubrification) et égal à la vitesse de translation  $u$  du substrat à l'interface substrat inférieur/liquide. La concentration de la phase liquide est supposé uniforme sur toute l'épaisseur du film. La gravité et les effets Marangoni sont dans un premier temps ignorés dans ce modèle. Dans le cadre de l'hypothèse de lubrification et supposant un fluide Newtonien, le flux volumique de liquide par unité de longueur transverse  $Q(x, t)$  peut s'écrire :

$$Q(x, t) = \frac{h^3}{3\eta} \frac{\partial}{\partial x} \left( \sigma \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \right) + Vh, \quad (2.13)$$

avec  $h$  l'épaisseur du liquide,  $\eta$  la viscosité dynamique,  $\sigma$  la tension de surface de fluide. La conservation de la masse totale du mélange et celle du soluté non-volatile amène aux deux équations suivantes :

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\partial Q}{\partial x} = -\nu_{ev}(x, t), \quad (2.14)$$

$$\frac{\partial(\phi h)}{\partial t} + \frac{\partial(\phi Q)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left( h D_{mut} \frac{\partial \phi}{\partial x} \right), \quad (2.15)$$

où  $\nu_{ev}$  est le taux d'évaporation local,  $\phi$  est la fraction volumique et  $D_{mut}$  est le coefficient de diffusion mutuel du mélange binaire. L'évaporation du solvant a lieu sur une distance fixée  $L_{ev}$  appelée « longueur d'évaporation », et des conditions limites sont fixées aux bornes du domaine défini par cette longueur. En  $x = 0$ , la fraction volumique du mélange est à sa valeur initiale  $\phi_0$ , l'épaisseur du film est  $h_0$  et la courbure du ménisque est  $C_0$ . L'hypothèse de lubrification n'est valide que pour une pente de la surface libre du fluide inférieure à 1 [81], ce qui est vérifié pour une distance entre les lames  $h_0$  faible. En considérant une courbure du ménisque établie par capillarité, on peut alors écrire :  $C_0 = 2/h_0$ . Les conditions s'écrivent donc de la façon suivante :

$$\text{en } x = 0 : h = h_0, \quad \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} = C_0, \quad \phi = \phi_0, \quad (2.16)$$

$$\text{en } x = L_{\text{ev}} : \frac{\partial h}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} = 0, \quad \frac{\partial \phi}{\partial x} = 0. \quad (2.17)$$

Le taux d'évaporation local intervenant dans l'équation (2.2.1) doit également être déterminé pour pouvoir résoudre complètement le problème. Pour ce faire, un problème de diffusion bi-dimensionnel dans la phase gaz est considéré sur un domaine de largeur  $L_{\text{ev}}$  et de hauteur  $H$ , comme illustré en figure 2.8. Dans le cas d'une surface libre en contact avec l'air libre, sans convection forcée, cette hauteur  $H$  correspond à la couche limite d'air qui est généralement choisie comme ayant une épaisseur d'environ 1 mm [83]. L'épaisseur  $H$  de la couche limite d'air est supposée grande devant l'épaisseur de film liquide, impliquant que les variations de l'épaisseur du film humide pouvant intervenir sont négligées ici. L'équation de diffusion en phase gaz s'écrit alors :

$$\frac{\partial c_g}{\partial t} = D_g \left( \frac{\partial^2 c_g}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_g}{\partial z^2} \right) \text{ pour } 0 < x < L_{\text{ev}} \text{ et } 0 < z < H, \quad (2.18)$$

avec  $c_g$  la concentration massique en vapeur de solvant ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) et  $D_g$  le coefficient de diffusion de la vapeur de solvant dans l'air ( $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ). En  $z = H$ , les conditions limites imposées sont les suivantes :

$$\frac{\partial c_g}{\partial x} = 0 \text{ pour } (x = 0 \text{ ou } x = W) \text{ and } 0 < z < H, \quad (2.19)$$

$$c_g = c_\infty \text{ pour } 0 \leq x \leq W \text{ et } z = H. \quad (2.20)$$

Les conditions limites (4.36) et (4.38) correspondent respectivement à une concentration en vapeur d'eau égale à la concentration d'eau dans l'air  $c_\infty$  à une humidité relative RH et à une diffusion massique de la vapeur d'eau dans le sens d'induction  $x$  négligeable devant celle selon  $z$ . Les dernières conditions limites concernent le couplage entre les phases liquides et gaz, décrit par la conservation du flux massique d'eau à la surface libre ainsi que par l'équilibre thermodynamique à l'interface :

$$\rho \nu_{\text{ev}} = -D_g \frac{\partial c_g}{\partial z} \text{ pour } 0 \leq x \leq L_{\text{ev}} \text{ et } z = 0, \quad (2.21)$$

$$c_g = a(\phi, T) P_{\text{sat}}(T) \frac{M_s}{RT} \text{ pour } 0 \leq x \leq L_{\text{ev}} \text{ et } z = 0, \quad (2.22)$$

avec  $\rho$  la densité du solvant liquide,  $M_s$  la masse molaire du solvant,  $R = 8.3145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  la constante des gaz parfaits,  $T$  la température (K),  $P_{\text{sat}}(T)$  la pression de vapeur saturante et  $a(\phi, T)$  l'activité chimique du mélange liquide à l'interface liquide/gaz. Sous l'hypothèse que la vapeur de solvant se comporte comme un gaz parfait, son activité chimique correspond au ratio entre la pression de vapeur partielle et la pression de vapeur saturante du solvant pur [81]. D'après la théorie de Flory-Huggins [84], l'activité chimique d'une solution polymérique peut être exprimée de la façon suivante :

$$a(\phi) = (1 - \phi) \exp(\phi + \chi\phi^2), \quad (2.23)$$

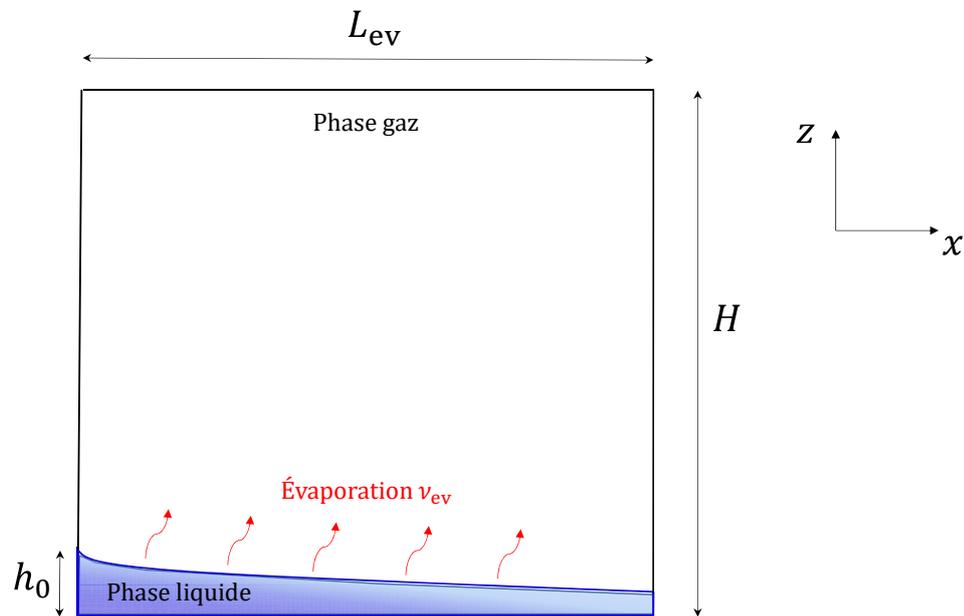


FIGURE 2.8 – Illustration du domaine physique, correspondant au ménisque de la solution, sur lequel un modèle couplant les phases liquides et gaz est établi.

avec  $\chi$  un coefficient adimensionné appelé le paramètre d'interaction du mélange polymère/solvant. Les auteurs de la Réf. [81] résolvent numériquement ce modèle couplé par méthode des différences finies en temps et en espace. À chaque pas de temps, les équations sont résolues de façon itératives dans la phase liquide et gaz jusqu'à ce qu'une convergence de la solution soit atteinte. Une étude paramétrique basée sur ce modèle [81] a permis de mettre en lumière le gradient de concentration et le pic de flux évaporatif intervenant au niveau du front de déposition du ménisque. Les résultats obtenus par ce modèle sont présentés en figure 2.9. Ce pic d'évaporation au niveau du front correspond à un effet de pointe responsable de l'effet « tâche de café » décrit par Deegan *et al.* [85]. Une dépendance de l'épaisseur de film avec la vitesse d'enduction inversement proportionnelle est retrouvée, confirmant le rôle important de l'évaporation du solvant dans ce régime dit « évaporatif ».

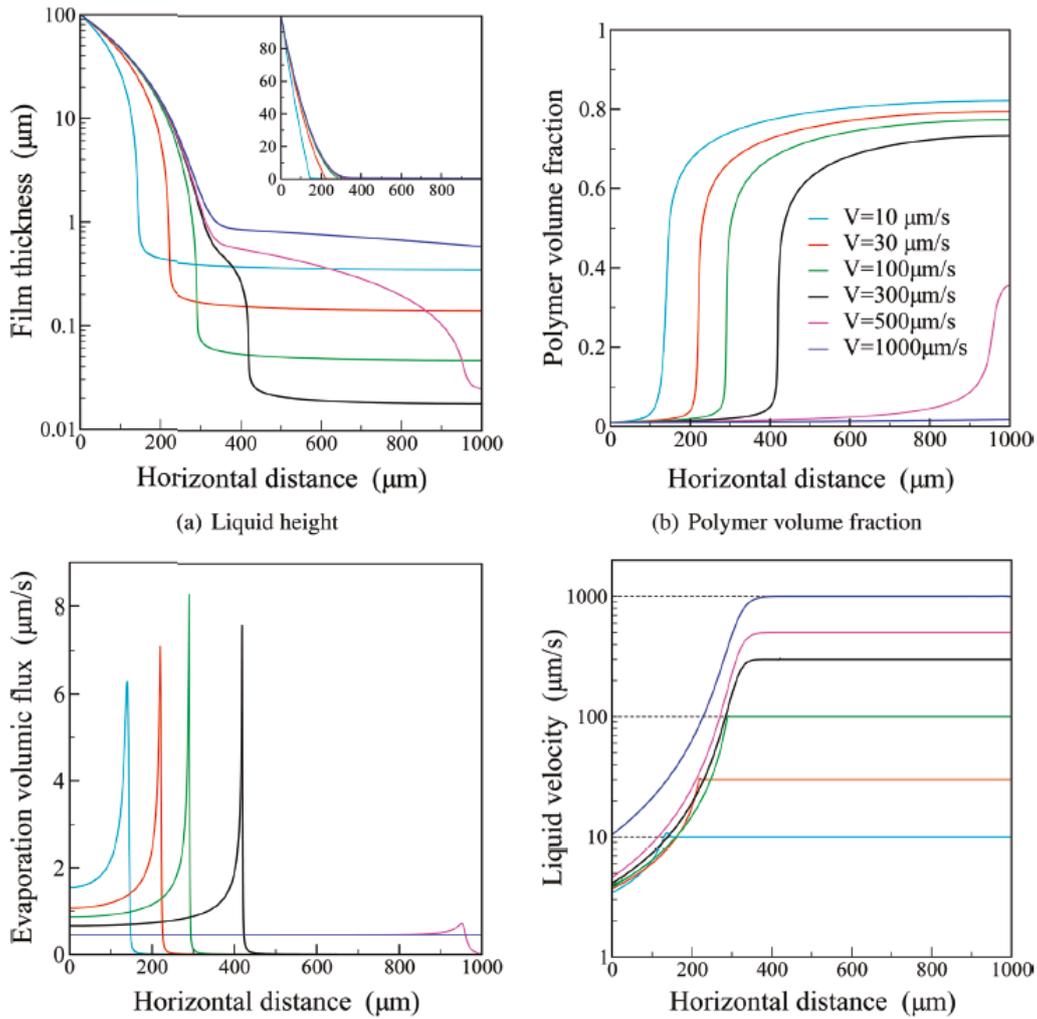


FIGURE 2.9 – Épaisseur de film, concentration en soluté, flux évaporatif volumique et vitesse du fluide pour un mélange polyisobutylène/toluène avec  $\phi = 0.45 + 0.30\phi$ , pour plusieurs vitesses d'enduction. Figure issue des travaux de Doumenc *et al.* [81].

Par la suite, diverses améliorations ont été apportées à ce modèle couplé pour décrire d'autres mécanismes pouvant intervenir [80, 82, 86, 87]. Un premier mécanisme pouvant être introduit dans ce modèle est une pression de Laplace intervenant au niveau du ménisque, induisant une courbure plus importante de celui-ci. Un second mécanisme est l'effet Marangoni [88], correspondant à un transport massique au sein du fluide causé par un gradient de tension de surface  $\gamma(\phi)$  ( $\text{J.m}^{-2}$ ). Ces mécanismes physiques rendent invalide l'hypothèse de faibles variations de l'épaisseur du film humide durant la déposition. La pression de Laplace et les effets Marangoni peuvent être intégrés à l'expression du flux volumique de liquide de la façon suivante :

$$Q(x, t) = uh(t) - \frac{h^3}{3\eta(\phi)} \frac{\partial P}{\partial x} + \frac{h^2}{2\eta(\phi)} \frac{d\gamma}{d\phi} \frac{\partial \phi}{\partial x}, \quad (2.24)$$

et le différentiel de pression à travers la surface libre du fluide s'écrit :

$$P - P_{\text{atm}} = -\gamma(\phi) \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} - \frac{A}{6\pi h^3}, \quad (2.25)$$

avec  $A$  la constante de Hamaker. Ces deux mécanismes interviennent aussi dans le modèle correspondant à la phase gaz. La concentration en vapeur de solvant  $c_g$  est définie par l'équilibre thermodynamique s'établissant entre la phase liquide et la phase gaz. Ainsi, la condition limite (4.38) devient :

$$c_g = a(\phi, T) P_{\text{sat}}(T) \frac{M_s}{RT} \exp \left[ -\frac{\bar{v}_s}{RT} \left( \gamma \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \frac{A}{6\pi h^3} \right) \right] \quad (2.26)$$

pour  $0 \leq x \leq W$  et  $z = 0$ ,

avec  $\bar{v}_s$  le volume molaire solvant ( $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$ ).

Les auteurs de la Réf. [87] ont ainsi résolu un modèle couplé prenant en compte les effets Marangoni et la pression capillaire, par les mêmes méthodes de résolution numériques auto-cohérentes que celles utilisées en Réf. [81]. La figure 2.10 illustre les deux phases considérées dans ce modèle, et l'influence des effets Marangoni et capillaires sur la courbure du ménisque. Une étude paramétrique sur le flux évaporatif est présentée dans la Réf. [87], et les auteurs démontrent ainsi l'introduction d'une tension de surface  $\gamma$  et d'une viscosité dynamique  $\eta$  dépendantes de la fraction volumique en soluté  $\phi$  peuvent entraîner des variations oscillantes de la courbure et de la longueur du ménisque durant la déposition. Cela a pour effet l'apparition d'oscillations de l'épaisseur de dépôt final, avec une période spatiale. La figure 2.11 présente l'épaisseur prédite par le modèle pour plusieurs valeurs du flux évaporatif. Certains régimes d'évaporation peuvent engendrer ces profils oscillants de film déposé. Ce flux évaporatif est un paramètre pouvant être fixé en pratique par un flux laminaire d'air dirigé sur le ménisque ou par une température du substrat inférieure supérieure à l'air environnant. Ces profils oscillants de l'épaisseur des films est un phénomène de nature rhéologique qui ne doit pas être confondu avec le phénomène de « stick-slip » [89], très souvent observé lors d'enductions liquides, qui correspond à une accroche successive du ménisque au substrat.

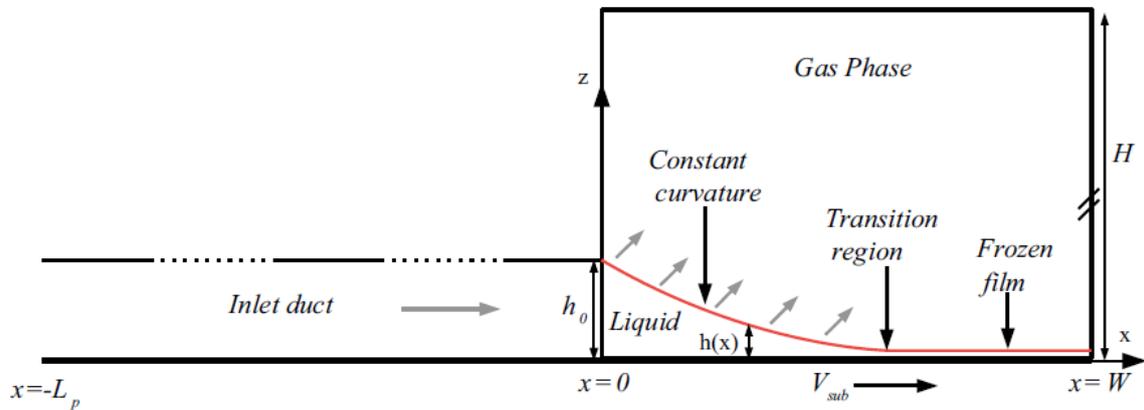


FIGURE 2.10 – Schéma du système considéré dans le modèle avec intégration des effets Marangoni et capillaires. Figure issue des travaux de Dey *et col.* [87]

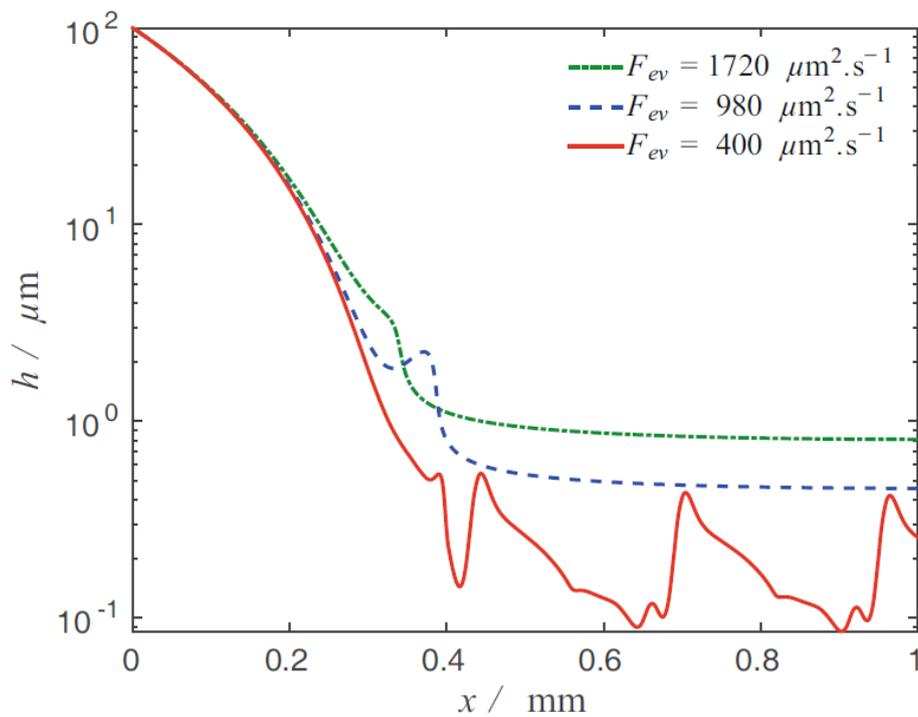


FIGURE 2.11 – Épaisseur prédite par le modèle pour une solution polyisobutylène/toluène soumise à différents taux d'évaporation. Figure issue des travaux de Dey *et col.* [87]

Les auteurs de la Réf. [86] ont également étudié des phénomènes similaires par l'utilisation de méthodes numériques auto-consistantes, avec une résolution cette fois transitoire, mettant en lumière l'élongation périodique du ménisque. Ils présentent également des résultats expérimentaux d'enduction par dip-coating d'une solution polymérique, où le ménisque est observé à l'aide d'un microscope optique durant une déposition. La figure 2.12 présente le ménisque de la solution polymérique à deux instants  $t$  (image de gauche) et  $t + 4$  s (image de droite). On peut ainsi voir une élongation de ce ménisque durant ce laps de temps qui est l'origine des dépôts patternés visibles en dessous du ménisque sur ces images. La figure 2.13 présente les résultats d'une simulation COMSOL pour la même solution, mettant en évidence l'oscillation de la ligne de contact et l'impact de ce mouvement sur la composition du dépôt.

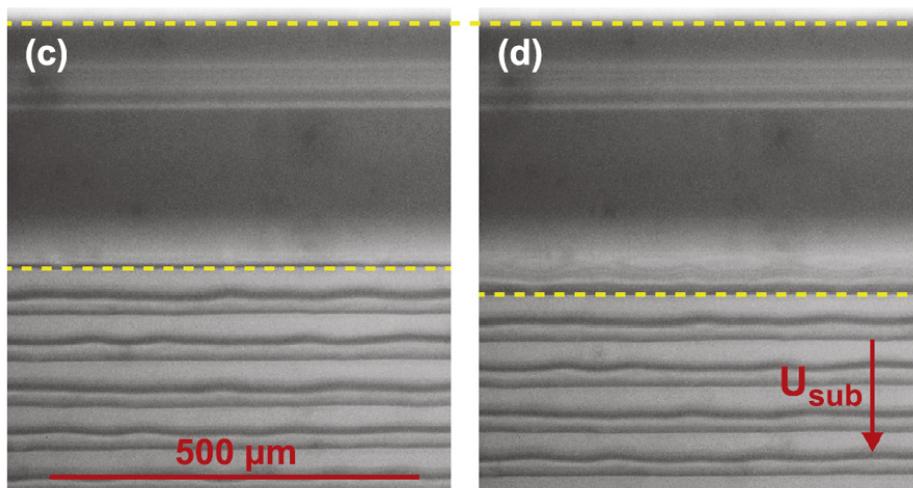


FIGURE 2.12 – Images prises au microscope du ménisque (encadré par les lignes pointillées jaunes) d'une solution polymérique en cours de déposition, celle de droite étant prise 4 secondes après celle de gauche. Figure issue des travaux de Wedershoven *et al.* [86]

Ces modèles permettent ainsi une compréhension de tous les mécanismes physiques pouvant influencer l'épaisseur finale ainsi de la topologie de surface du film déposé. Les paramètres d'enduction tels que la vitesse d'enduction ou le flux évaporatif jouent un rôle crucial, mais également des propriétés intrinsèques à la solution déposée comme l'évolution de la tension de surface ou la viscosité dynamique avec la concentration locale. Effectivement, des épaisseurs non homogènes peuvent être induites par le comportement rhéologique de la solution. En vue de l'application finale des films optiques que l'on souhaite réaliser par les méthodes d'enduction liquides, ces phénomènes d'oscillations de l'épaisseur ne sont pas désirables dans notre cas.

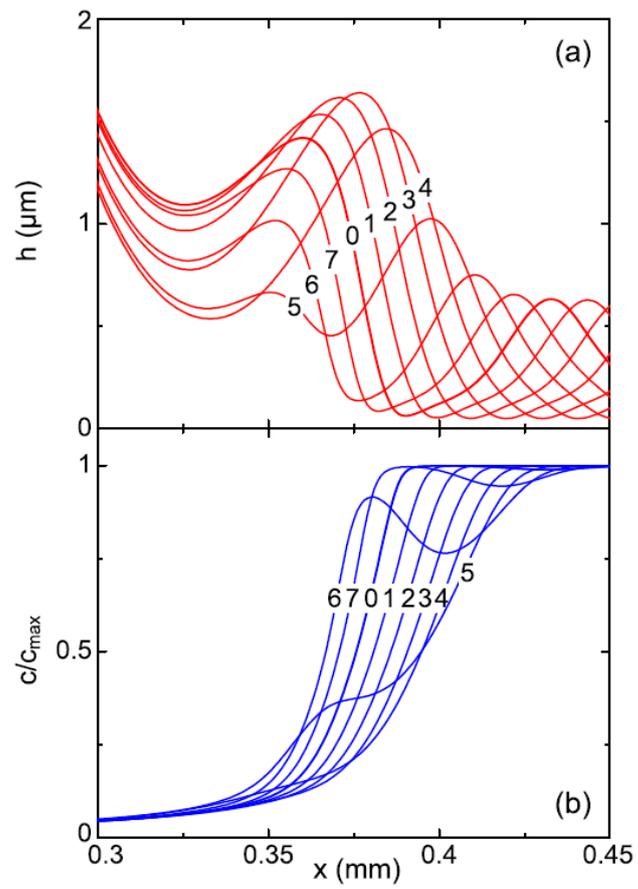


FIGURE 2.13 – Profils de l'épaisseur du film humide (en rouge) et de la concentration en polymère (en bleu) au cours du temps. Figure issue des travaux de Wedershoven *et al.* [86]

### 2.2.2 Un modèle minimaliste de la déposition par blade-coating

Les modèles numériques présentés dans la section 2.2.1 sont des modèles généraux, permettant de prédire l'épaisseur et la topologie de surface du dépôt final avec précision. Ce sont cependant des modèles compliqués à mettre en place, nécessitant des connaissances au préalable des propriétés rhéologiques et de tension de surface du mélange étudié, et des méthodes de résolution numériques auto-consistantes ou sous des logiciels de modélisation. Un modèle simpliste de la déposition en régime évaporatif permettant une expression analytique de l'épaisseur du dépôt serait alors d'intérêt pour être comparée à des résultats expérimentaux. Une approche simple basée sur un bilan de masse au niveau du ménisque de la solution entre deux lames a été proposée dans les travaux de Nagayama *et al.* [90]. La figure 2.14 représente les différents flux massiques de solvant (eau) et de soluté. Le carré rouge pointillé représente le domaine sur lequel un bilan de masse est réalisé. La conservation de la masse de solvant est établie entre le flux massique de solvant liquide  $J_{\text{eau}}$  ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) entrant dans le carré rouge et le flux évaporatif  $Q_{\text{ev}}$  ( $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ) sortant du carré rouge.

$$h_f J_{\text{eau}} = Q_{\text{ev}}, \quad (2.27)$$

avec  $h_f$  l'épaisseur du film humide. Également, un lien direct peut être établi entre les flux massiques en soluté non volatil  $J_{\text{soluté}}$  ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) et en solvant  $J_{\text{eau}}$  ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) au sein du fluide. Ces deux flux peuvent s'écrire en fonction des vitesses moyennes macroscopiques des molécules de solvant  $v_e$  et de soluté  $v_s$ .

$$\begin{aligned} J_{\text{eau}} &= n_e V_e v_e, \\ J_{\text{soluté}} &= n_s V_s v_s, \end{aligned} \quad (2.28)$$

avec  $n_e$  et  $n_s$  les nombres de molécules par unité de volume de solvant et de soluté respectivement,  $V_e$  et  $V_s$  le volume occupé par une molécule de solvant et une molécule de soluté. Un lien de proportionnalité entre les vitesses macroscopiques peut être établie, selon un coefficient directeur  $\beta$  prenant en compte les phénomènes d'adsorption, d'interactions entre molécules :  $v_s = \beta v_e$  [90]. Dans la suite de cette étude, nous considérons que les interactions entre molécules de soluté et de solvant sont négligeables, donc :  $v_s \approx v_e$ .

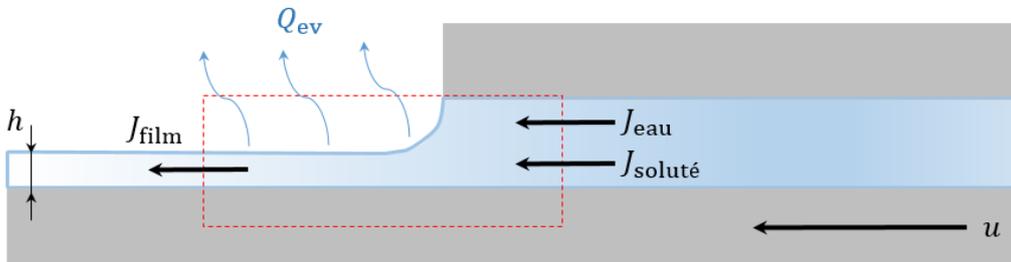


FIGURE 2.14 – Schéma d'une solution binaire placée entre deux lames. Le carré rouge pointillé représente le domaine sur lequel un bilan de masse en solvant et soluté est réalisé.

Également, en remarquant que  $\varphi_0 = n_s V_s$  et  $1 - \varphi_0 = n_e V_e$ , il est alors possible de parvenir à une relation entre les flux massiques en soluté et en solvant :

$$J_{\text{soluté}} = \frac{\varphi_0}{1 - \varphi_0} J_{\text{eau}}. \quad (2.29)$$

Enfin, un bilan de masse peut être réalisé entre le film humide et le film sec « figé » sur le substrat, en  $x = L_{\text{ev}}$ . Le film figé d'épaisseur  $h$  possède une vitesse égale à celle de la lame inférieure  $u$ . Le bilan de masse en soluté est alors :

$$u h = h_f J_{\text{soluté}}. \quad (2.30)$$

Ainsi, en utilisant les relations (2.29) et (2.27), un lien explicite entre l'épaisseur du dépôt sec  $h$  et la vitesse d'induction  $u$  peut être établi :

$$h = \frac{\varphi_0}{1 - \varphi_0} \frac{Q_{\text{ev}}}{u}. \quad (2.31)$$

La dépendance  $h \propto u^{-1}$  correspondant au régime évaporatif de déposition est alors retrouvée de façon explicite par un bilan de masse simple. L'influence de la concentration initiale en soluté dans le réservoir de solution est également mise en lumière, et peut être considérée comme proportionnelle pour de faibles fractions volumiques en soluté. Le flux évaporatif  $Q_{\text{ev}}$  joue également un rôle crucial, et peut être fixé expérimentalement en imposant une température à la lame inférieure chauffant le fluide. Il convient ainsi de dériver une expression analytique du flux évaporatif  $Q_{\text{ev}}$  en fonction de la température  $T$  du fluide. Pour ce faire, le même problème de diffusion en phase gaz que celui présenté en section 2.2.1 au dessus du ménisque, avec une hauteur du domaine fixée par la couche limite d'air de hauteur  $H \approx 1$  mm. En  $z = H$ , une humidité relative RH est fixée, correspondant à une concentration en vapeur d'eau dans l'air  $c_\infty$ . La température de l'air environnant est fixée à  $T_0$ . Sur la surface libre du fluide, la concentration de vapeur d'eau est égale à :

$$c_g = a(\varphi) P_{\text{sat}}(T) \frac{M_s}{RT} = c^*(T). \quad (2.32)$$

L'influence principale de la température du fluide sur l'épaisseur finale du film réside donc dans la pression de vapeur saturante  $P_{\text{sat}}(T)$ , augmentant de façon exponentielle avec la température [91]. Une solution du problème de diffusion unidimensionnel en phase gaz peut s'écrire :

$$c_g(z) = \frac{(c_\infty - c^*(T)) z}{H} + c^*(T). \quad (2.33)$$

Le taux d'évaporation  $\nu_{\text{ev}}$  à la surface libre du film peut alors être déterminé :

$$\rho \nu_{\text{ev}} = -D_g \frac{\partial c_g}{\partial z}, \quad (2.34)$$

$$\Rightarrow \nu_{\text{ev}} = \frac{D_g M_s}{\rho H R} \left( \frac{P_{\text{sat}}(T)}{T} - \frac{P_{\text{sat}}(T_0)}{T_0} \text{RH} \right). \quad (2.35)$$

Enfin, l'évaporation du solvant est considérée homogène sur toute la longueur d'évaporation. On néglige donc les effets de pointe mis en lumière en figure 2.9. Le flux évaporation  $Q_{ev}$  peut donc être évalué de la façon suivante :

$$Q_{ev} = \int_0^{L_{ev}} \nu_{ev} dx \approx L_{ev} \nu_{ev}. \quad (2.36)$$

En injectant cette expression dans l'équation (2.31), on parvient alors à une relation de l'épaisseur finale du dépôt en fonction des trois paramètres principaux d'enduction (la vitesse d'enduction  $v$ , la fraction volumique initiale  $\varphi_0$  et la température du fluide  $T$ ), mais également en fonction des grandeurs intrinsèques du fluide considéré (densité  $\rho$ , masse molaire de solvant  $M_s$ ) et des conditions extérieures (épaisseur de couche limite  $H$ , longueur d'évaporation  $L_{ev}$ ). Cette relation est la suivante :

$$h = \frac{L_{ev} M_s}{H \rho R} \frac{\varphi_0}{1 - \varphi_0} \left( \frac{P_{sat}(T)}{T} - \frac{P_{sat}(T_0)}{T_0} \text{RH} \right) u^{-1}. \quad (2.37)$$

Il est ainsi possible de prédire l'épaisseur du dépôt final produit par la méthode de blade-coating pour plusieurs mélanges dont on connaît le coefficient d'interaction de Flory-Huggins  $\chi$ . Pour un mélange binaire aqueux avec une fraction volumique n'excédant pas 0.1, l'activité chimique du mélange peut être considérée comme proche de 1,  $a(\phi, T) \approx 1$ . Pour évaluer la pression de vapeur saturante  $P_{sat}(T)$  en fonction de la température, la formule de Rankine est utilisée (valable pour des températures comprises entre 5 °C et 140 °C). L'utilisation de cette formule revient à considérer une variation négligeable de l'enthalpie de vaporisation de l'eau sur l'intervalle de température considéré.

$$\ln P_{sat} = 13,7 - \frac{5120}{T} \quad (2.38)$$

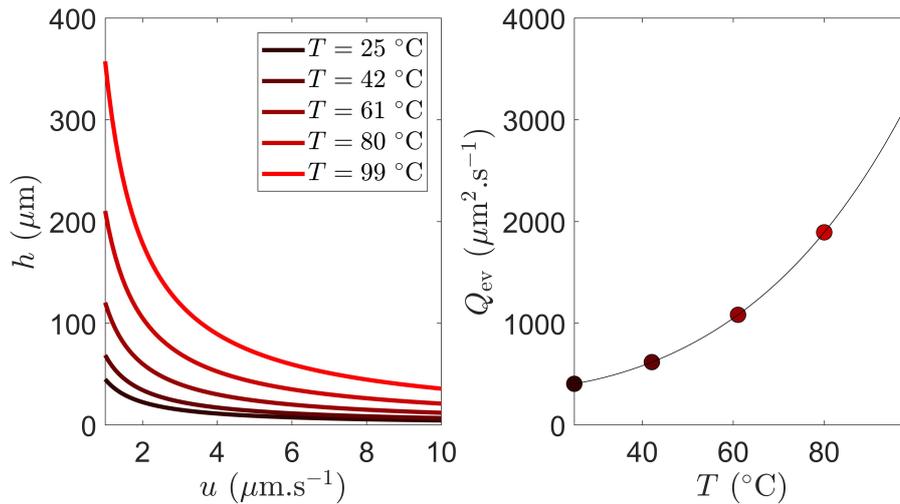


FIGURE 2.15 – (Gauche) Épaisseur du film solide en fonction de la vitesse d'enduction pour 5 températures différentes du fluide. La fraction volumique initiale est fixée à 0.1 et l'humidité relative est fixée à 45 %. (Droite) Flux évaporatif évalué pour les 5 mêmes températures à l'aide de la formule de Rankine.

Le modèle est utilisé pour prédire les épaisseurs de films déposés par blade-coating pour un mélange à fraction volumique initiale  $\phi_0 = 0.1$ , et d'activité chimique égale à 1. Les résultats sont montrés en figure 2.37. La couche limite d'air au dessus du film a une épaisseur fixée de 1 mm, distance au bout de laquelle on considère un environnement à une humidité relative  $RH = 45\%$  et une température de 25 °C. On peut observer sur la figure 2.37 l'augmentation de l'épaisseur du film avec la température, cohérent avec le flux évaporatif croissant augmentant la quantité de soluté transporté au ménisque. Ce modèle simple et analytique permet ainsi d'ajouter à la compréhension de l'impact de tous les paramètres expérimentaux de cette méthode d'enduction liquide et permettre de guider la déposition de films fins.

## 2.3 Déposition de films polymères : exploration des paramètres d'enduction

### 2.3.1 Conception et développement d'un montage de blade-coating

Un montage de blade-coating a été mis en place au sein du Laboratoire du Futur (LOF) pour réaliser des dépositions de films solides à partir de solutions ou de dispersions liquides. La figure 2.16 présente un schéma de ce montage et de chacun de ces constituants. Une platine de translation horizontale à deux axes  $x$  et  $y$  est utilisée pour réaliser le déplacement de la lame inférieure nécessaire à l'enduction liquide. Cette platine est contrôlée par une interface Matlab réalisées par nous même. Pour la déposition, les lames utilisées sont des lames de verre borosilicaté calibrées d'épaisseur 1 mm, de largeur 127 mm et de longueur 178 mm. La lame inférieure est ainsi déplacée à l'aide de la platine de translation à vitesse constante selon la direction  $x$ , et la lame supérieure est fixée. L'axe  $y$  de la platine permet d'ajuster la position de la lame inférieure pour que les deux lames soient parfaitement en regard l'une de l'autre. La lame supérieur est fixée à un « bras » de contrôle par l'utilisation de 4 aimants néodymes. La position en  $z$  et l'orientation de la lame supérieure sont contrôlées par un « bras » équipés de contrôles micrométriques manuels, permettant de changer n'importe quel angle. Cet outil permet ainsi de fixer une distance entre les lames de verre de l'ordre de quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  et d'imposer un angle d'incidence entre les lames d'une précision du degré. Enfin, il est également nécessaire de pouvoir imposer une température d'opération durant une déposition. Pour ce faire, un porte-lame métallique est usiné au Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP), avec une encoche prévue pour accueillir des caches métalliques. Le porte-lame (fait en acier) contient en son sein une résistance chauffante rectangulaire de 20 Ohms avec thermocouple intégré. Cette résistance est enfermée entre le porte-lame métallique et un bloc de résine isolante thermique permettant de bloquer le flux thermique partant vers le bas et de le diriger entièrement vers le porte-lame. Ainsi, ce porte-lame permet de chauffer la lame de verre inférieure à une température fixée de façon homogène sur toute sa surface (afin d'assurer une évaporation homogène sur toute la surface libre du fluide). Afin de contrôler précisément la température, un générateur de courant associé à un régulateur PID est utilisé pour imposer une température de consigne par l'utilisation d'une boucle de rétro-action. Le montage est placé dans une pièce climatisée et dotée de capteurs d'humidité. On considère ainsi que l'écoulement de l'air au dessus du fluide est laminaire et donc

une couche limite d'air constante de 1 mm de hauteur, à une humidité relative connue. Un point d'amélioration éventuel de ce montage serait l'utilisation d'un ventilateur laminaire permettant d'imposer un flux d'air contrôlé sur le ménisque du fluide, ou de pouvoir isoler le montage entier dans une enceinte. Nous considérons cependant que les conditions de l'environnement dans le laboratoire ont ici peu d'impact sur la déposition par ce montage.

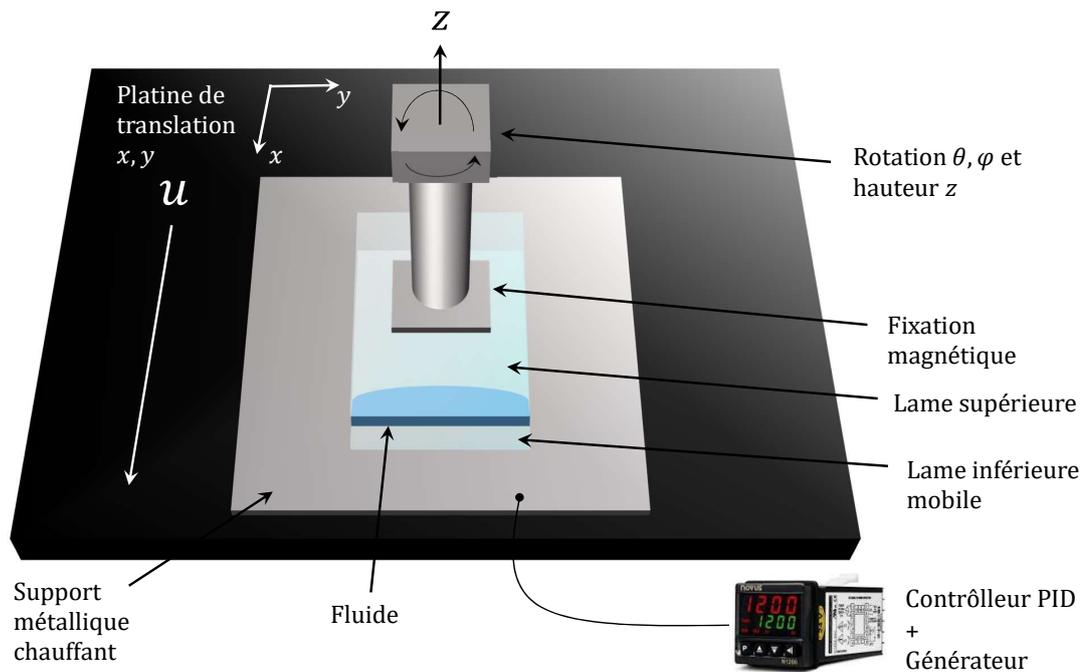


FIGURE 2.16 – Schéma du montage de blade-coating développé au LOF.

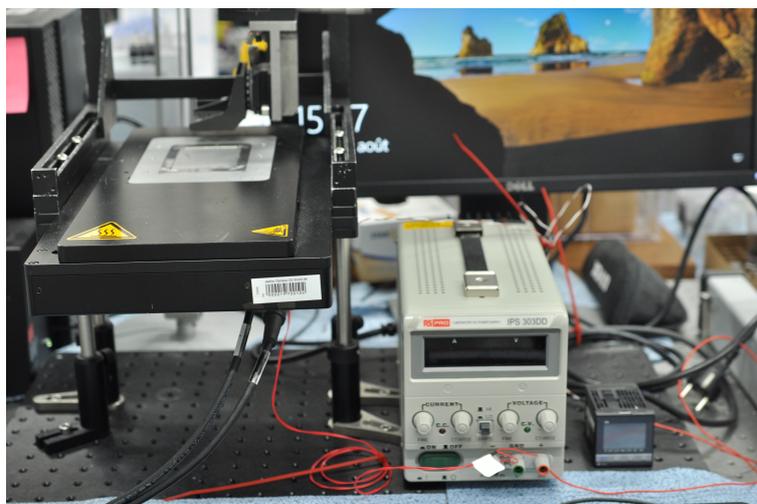


FIGURE 2.17 – Photographie de la platine de translation, du générateur et du régulateur PID.

### 2.3.2 Dépôt de films de polyvinylpyrrolidone (PVP) avec colorant bleu

Le montage présenté en section 2.3.1 est utilisé pour étudier l'impact de trois paramètres d'enduction expérimentaux sur l'épaisseur d'un film fin : la température d'opération, la vitesse d'enduction et la fraction initiale de la solution. Ainsi, la solution choisie pour réaliser cette exploration expérimentale est un mélange de polyvinylpyrrolidone (PVP) avec de l'eau, le PVP étant connu pour sa non-toxicité, son caractère fortement filmogène et son utilisation comme matériau matrice de films fins composites à applications optiques [92–94]. En effet, le PVP est transparent sur toute une gamme spectrale allant du visible au proche-infrarouge. Il possède cependant une certaine absorbance dans l'ultraviolet. Ce matériau est donc choisi pour construire une base de données de l'impact des paramètres d'enduction sur l'épaisseur des films solides déposés.

L'exploration expérimentale consiste à répéter la déposition par blade-coating de solutions de PVP à différentes concentrations, à différentes vitesses d'enduction et différentes températures d'opération. Les films produits sont ensuite caractérisés par profilométrie contact et optique afin de mesurer leurs épaisseurs. Des solutions aqueuses de PVP sont préparées à des concentrations initiales  $\phi_0 = 0.01, 0.05$  et  $0.1$ . Les vitesses d'enduction sont choisies sur un large intervalle passant typiquement du régime évaporatif au régime de Landau-Levich. Les vitesses appliquées sont  $0.5, 1, 2, 5, 10, 25, 50, 100, 1000$ , et  $5000 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Les températures choisies pour les dépositions sont les suivantes :  $30, 50, 70$  et  $90$  °C. Les dépositions de PVP sont ré-itérées pour tous ces paramètres, soit 120 fois : 120 films seront donc produits lors de cette étude. Certains peuvent être très fins ( $< 1 \mu\text{m}$ ), rendant leur caractérisation délicate. Un colorant est alors introduit pour doter les films d'une couleur bleue.

#### 2.3.2.1 Mesure de l'absorptivité du colorant bleu et vérification du spectre selon la phase.

Il est possible que certains films aient des épaisseurs inférieures à  $1 \mu\text{m}$ , qui est approximativement la résolution selon  $z$  des profilomètres optique et contact disponibles au LOF. La mesure de l'épaisseur de ces films serait donc impossible pour ces films fins. Pour contourner ce problème, nous choisissons d'ajouter des quantités variables d'un colorant non toxique bleu, l'Unicert-BLUE du fournisseur Sensient Cosmetic Technologies. Le spectre de ce colorant étant connu, une mesure du spectre d'absorption des films les plus fins permet donc de pouvoir déterminer leur épaisseur, connaissant l'absorptivité du colorant. Cette procédure constitue ainsi une méthode de caractérisation additionnelle de l'épaisseur des films fins. Pour connaître précisément le spectre du colorant bleu, un mélange de ce colorant dans de l'eau à une concentration de 1 % wt. est réalisé et injecté dans une cellule de spectroscopie d'épaisseur  $100 \mu\text{m}$ . La transmittance de la solution est présentée en figure 2.18. Ce spectre est alors utile pour déterminer les épaisseurs des films les plus fins. Cependant, la question de l'influence de la phase du milieu environnant sur le spectre des molécules de colorant se pose. Effectivement, la mesure présentée en figure 2.18 correspond à des molécules de colorant dans une matrice liquide (l'eau), tandis que dans le cas des films fins il s'agira d'une matrice solide (le PVP). Afin de vérifier que la phase du milieu environnant a peu d'impact sur le spectre du colorant, on réalise la mesure automatisée (toutes les 30 min) d'une goutte de la même solution confinée entre

deux substrats de verre circulaires, avec un espacement de  $280 \mu\text{m}$ . Les spectres mesurés varient peu en forme avec l'augmentation de la concentration en colorant, confirmant ainsi un impact de la phase du milieu peu important. Plus de détails sur cette étape de vérification sont donnés en Annexe.

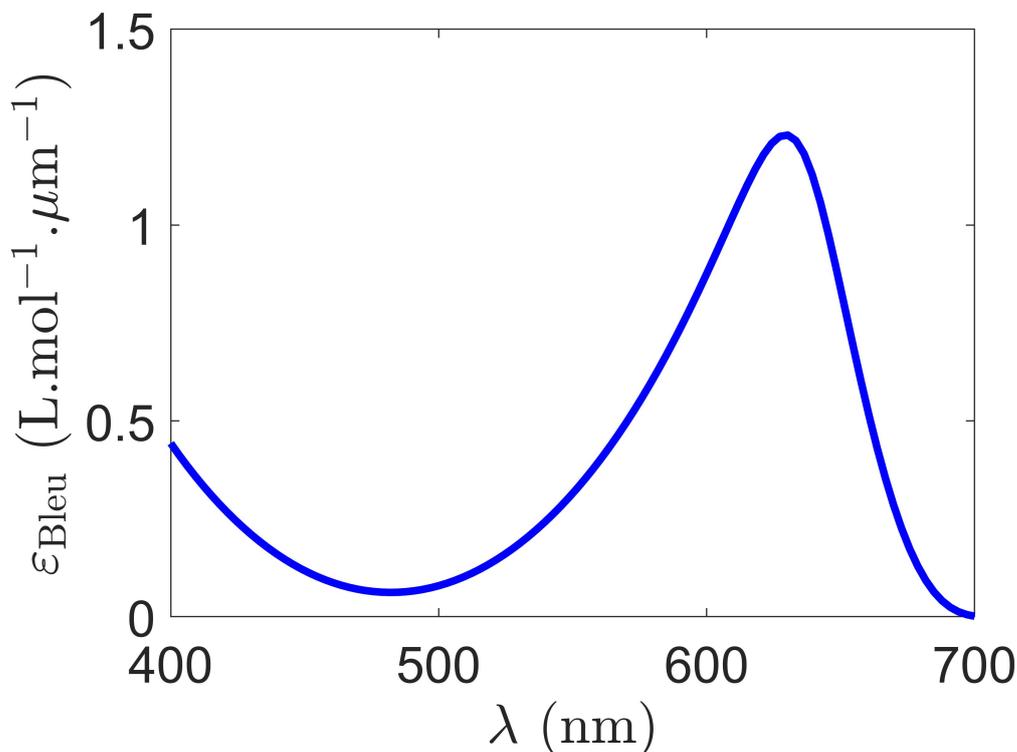


FIGURE 2.18 – Absorptivité molaire mesurée dans la gamme visible de la solution aqueuse de colorant bleu.

### 2.3.2.2 Dépôt des films fin et imagerie optique

La dépôt de films de PVP aux 3 concentrations initiales et avec ajout du colorant bleu est réalisée, en collaboration avec Céline Janiseck, stagiaire au sein du Laboratoire du Futur. Une procédure de préparation des lames de verre a d'abord lieu avant chaque dépôt. Les lames sont soigneusement lavées à l'acétone, puis à l'isopropanol et enfin séchées avec un pistolet à azote sous pression. Après cette étape de nettoyage, les lames sont traitées avec un plasma d'air pendant 2 min. L'objectif de cette étape est de rendre la surface des lames la plus hydrophile possible, afin que le liquide mouille fortement la lame de verre. Après le traitement plasma, les lames sont placées immédiatement sur le montage de blade-coating et la solution à déposer est placée entre les deux lames. Lors des dépôts, un angle entre les deux lames de  $3^\circ$  fixé est choisi et n'est pas modifié par la suite. L'impact de ce paramètre expérimental n'est pas étudié ici. Au début de chaque dépôt, une étape de pré-étalement est réalisée à une vitesse de  $1000 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  sur une distance de 1 cm, afin d'engendrer un ménisque homogène sur toute la largeur de la lame. Enfin, la dépôt à la vitesse d'enduction choisie est démarrée. Les films

obtenus selon les paramètres d'enduction diffèrent en termes d'épaisseur mais aussi de topologie de surface.

Les 120 films bleus produits lors de cette exploration expérimentale sont photographiés pour étudier leur topologie de surface. Les figures 2.20, 2.21 et 2.22 présentent les photographies de certains films possédant les topologies de surfaces obtenues par blade-coating. Les figures 2.23 et 2.24 présentent des images prises au microscope optique de deux films bleus d'intérêt. Certains films possèdent des surfaces homogènes, comme par exemple le film déposé à  $u = 5 \mu\text{m.s}^{-1}$ ,  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $\phi = 0.01$  (figure 2.20) et celui à  $u = 0.5 \mu\text{m.s}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $\phi = 0.05$  (figure 2.21). D'autres présentent des oscillations similaires à celles prédites par le modèle décrit en section 2.2.1 et observé par les auteurs de Wedershoven *et al.* [86] (figure 2.12), comme le film déposé à  $u = 25 \mu\text{m.s}^{-1}$ ,  $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $\phi = 0.01$  (figure 2.24). Certains films présentent également une « ligne centrale » contrastant avec le reste du film, où la concentration en colorant est plus importante. Le film déposé à  $u = 25 \mu\text{m.s}^{-1}$ ,  $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $\phi = 0.01$  (figure 2.20) et celui à  $u = 25 \mu\text{m.s}^{-1}$ ,  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $\phi = 0.1$  (figure 2.22) présentent cette ligne de concentration en colorant. L'origine de ce phénomène de redéposition centrale des molécules de soluté est mal connu, et nous ne trouvons pas de travaux dans la littérature scientifique évoquant des motifs similaires lors de la déposition de films polymériques. Enfin, les films déposés à haute vitesse d'enduction ( $u > 1000 \mu\text{m.s}^{-1}$ ) présentent une surface inhomogène avec des effets de bord importants, comme par exemple le film déposé à  $u = 5000 \mu\text{m.s}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $\phi = 0.05$  (figure 2.21) ou celui à  $u = 5000 \mu\text{m.s}^{-1}$ ,  $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $\phi = 0.1$  (figure 2.22). Ces topologies de surface sont classiques des films déposés dans le régime de Landau-Levich, nous confortant dans le choix initial de déposer des films fins fonctionnels dans le régime évaporatif.

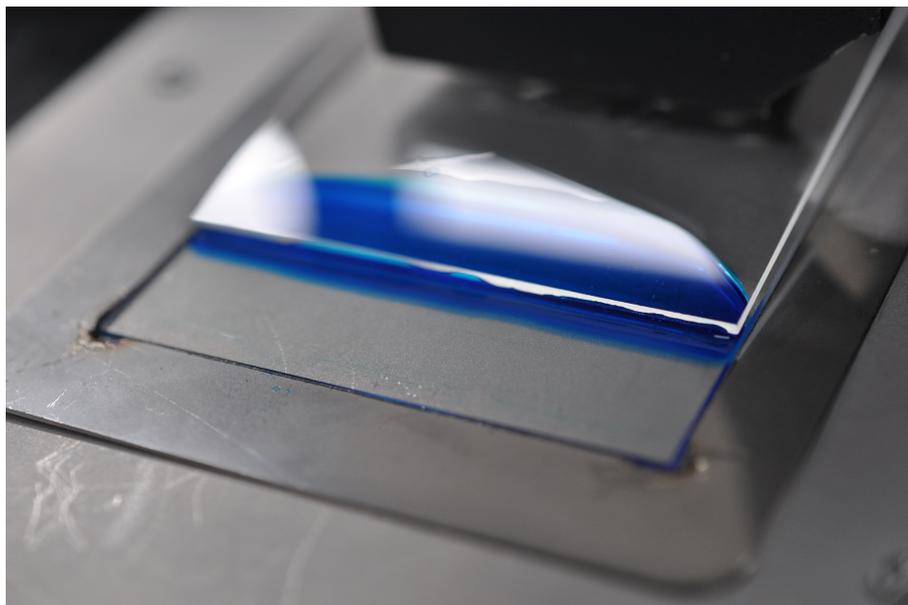


FIGURE 2.19 – Solution de PVP avec colorant bleu ( $\sim 1 \text{ mL}$ ) en cours de déposition par blade-coating.

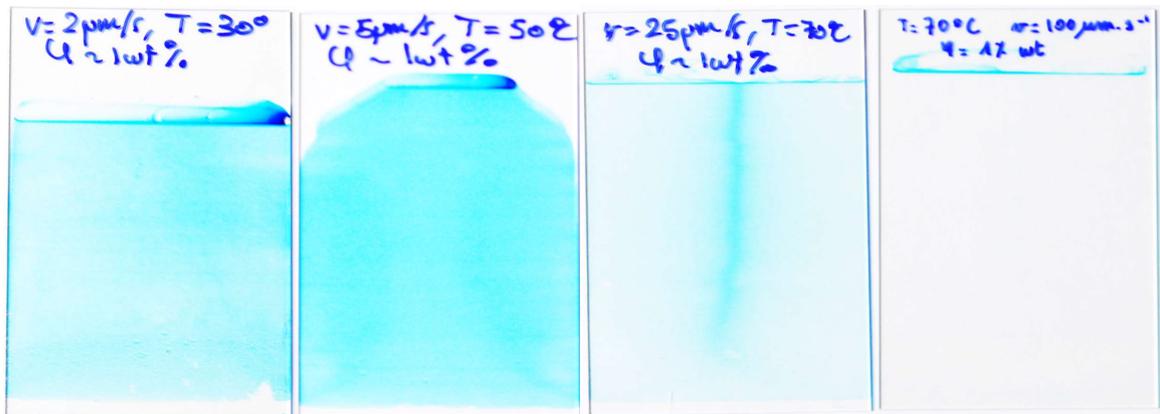


FIGURE 2.20 – Photographies de quelques films de PVP + colorant bleu à partir de la solution de PVP concentrée à 1 % wt.

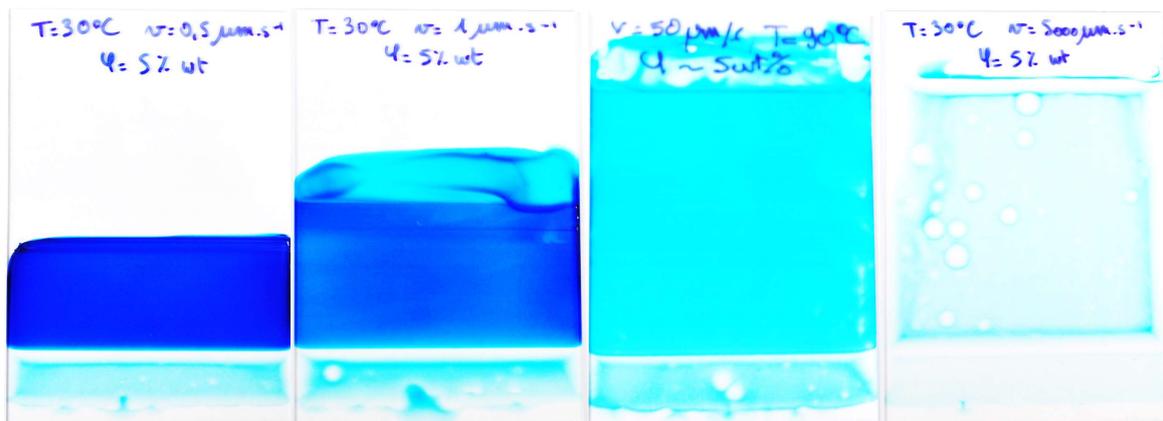


FIGURE 2.21 – Photographies de quelques films de PVP + colorant bleu à partir de la solution de PVP concentrée à 5 % wt.

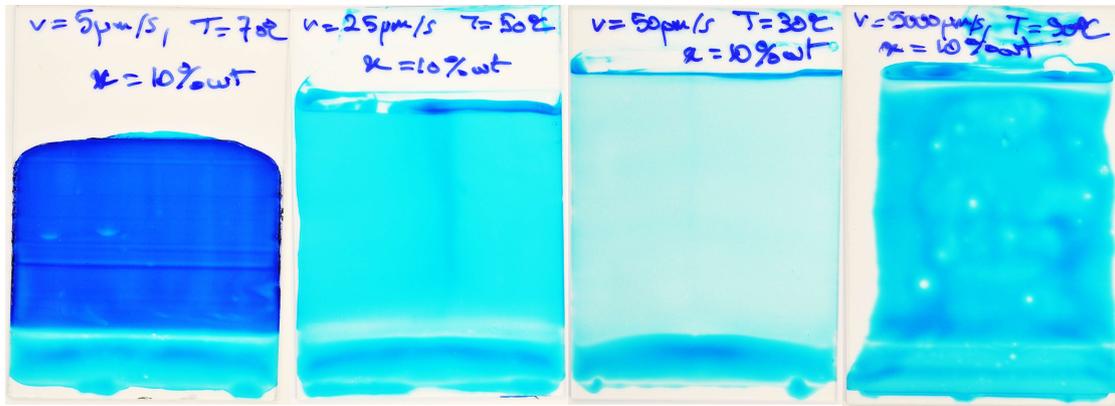


FIGURE 2.22 – Photographies de quelques films de PVP + colorant bleu à partir de la solution de PVP concentrée à 10 % wt.

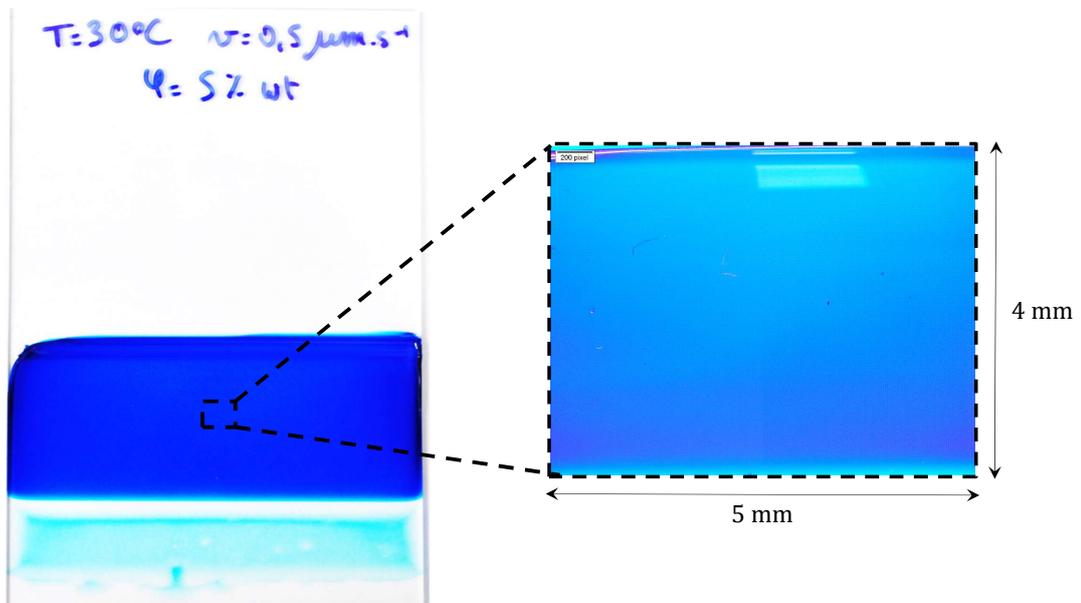


FIGURE 2.23 – Image prise au microscope de la surface d'un film homogène.

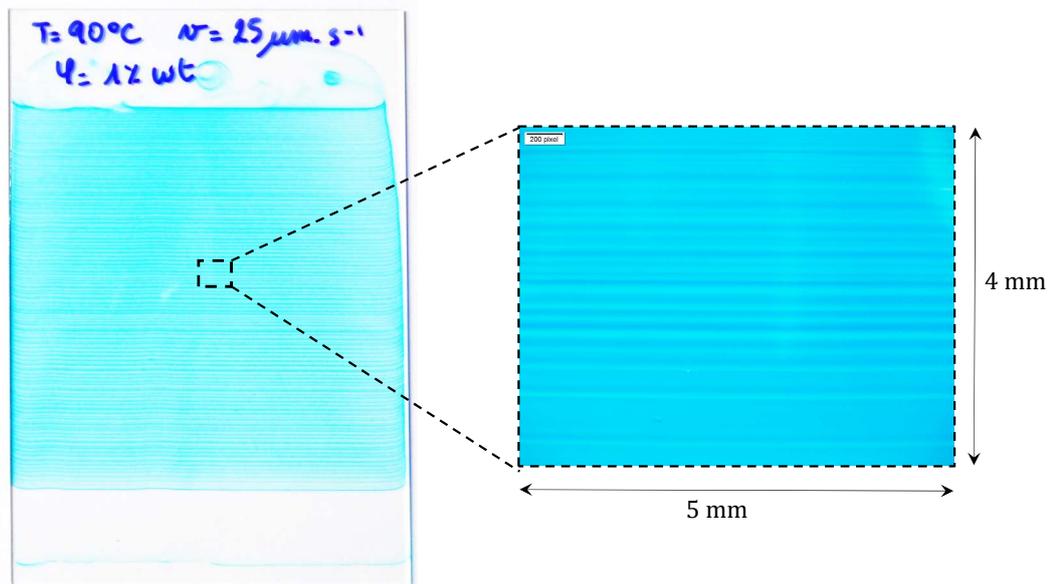


FIGURE 2.24 – Image prise au microscope de la surface d'un film présentant des oscillations.

Pour avoir des images de l'épaisseur des films à l'échelle de quelques  $\mu\text{m}$ , un microscope électronique à balayage (MEB) est utilisé pour imager la tranche des films déposés. Certains films sont coupés dans le sens de la longueur des lames de verre à l'aide d'une pointe diamant. Ces images sont présentées dans les figures 2.25 et 2.26. Les images présentées en figure 2.25 révèlent la tranche d'un film homogène avec une épaisseur apparente d'environ  $100 \mu\text{m}$ . L'estimation de l'épaisseur sur les images prises au MEB reste qualitative du fait de l'angle de l'échantillon (impossible placer la tranche parfaitement en face du faisceau d'électron du MEB). Elles permettent cependant une visualisation de la qualité des films fins produits. Les images montrées en figure 2.25 montrent la tranche du film déposé  $u = 25 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $\phi = 0.01$  (photographie en figure 2.24), ainsi que le profil d'épaisseur mesuré par profilométrie contact selon un axe parallèle au sens de déposition du film (représenté en flèche bleue pointillée). Des oscillations périodiques de l'épaisseur s'observent effectivement sur ces échantillons. Le MEB n'est cependant pas suffisamment résolu pour observer ces oscillations d'épaisseur sur l'image (qui apparaissent comme une alternance de bandes sombres et claires). Enfin ces films sont caractérisés par les trois méthodes de caractérisation citées auparavant :

- La profilométrie contact où une pointe est déplacée selon un axe défini est permet de relever les hauteurs de marche,
- La profilométrie optique utilisant un faisceau monochromatique. Des franges d'interférence peuvent être engendrées par le dispositif sur chaque surface plane rencontrée. Une hauteur de référence peut ainsi être défini, à partir de laquelle le dispositif pourra estimer les variations de hauteur,
- La mesure du spectre de film par spectroscopie visible, permettant de revenir à

l'épaisseur du film considéré.  
 Ces trois méthodes de caractérisation combinées permettent de caractériser les épaisseurs de tous les films fins produits.

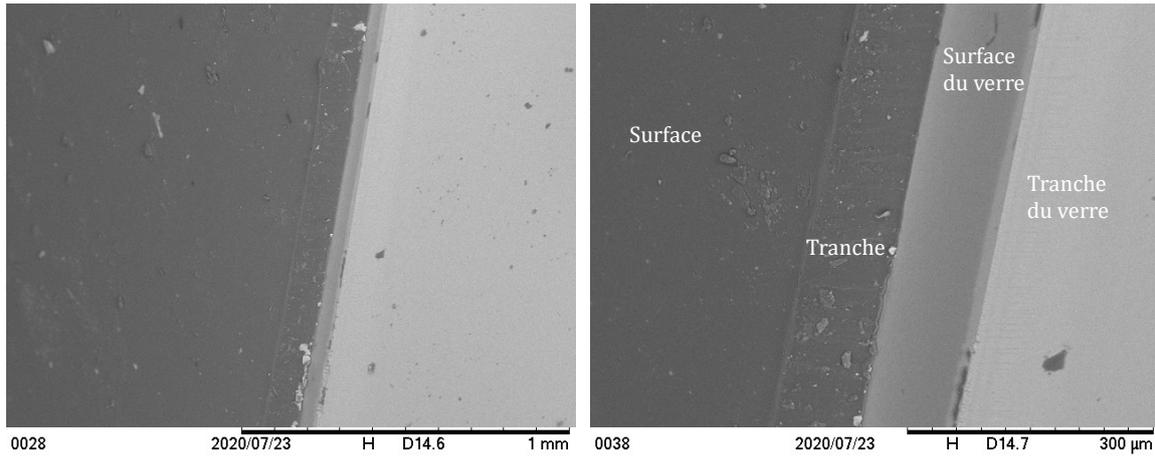


FIGURE 2.25 – Images prises au microscope électronique à balayage (MEB) de la tranche du film PVP bleu déposé à  $u = 0.5 \mu\text{m.s}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $\phi = 0.05$ .

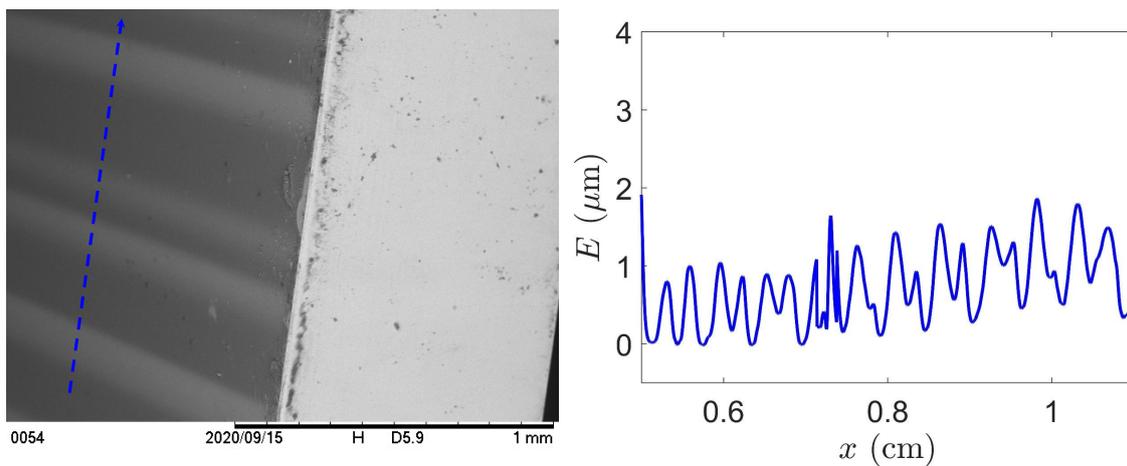


FIGURE 2.26 – Images prises au microscope électronique à balayage (MEB) de la tranche du film PVP bleu déposé à  $u = 25 \mu\text{m.s}^{-1}$ ,  $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $\phi = 0.01$ .

Le dispositif de profilométrie optique dispose d'un mode « stitching » (« coudre » en anglais), permettant d'évaluer la hauteur en différentes régions du film fin et de les assembler ensemble pour obtenir une cartographie spatiale. Ce mode d'acquisition peut cependant être très long. Une cartographie du film déposé à  $u = 2 \mu\text{m.s}^{-1}$ ,  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $\phi = 0.1$  à son extrémité a été réalisée et est présentée en figure 2.27. On peut ainsi constater un pic d'épaisseur situé à la fin du film, correspondant à un séchage inévitable du réservoir de solution placé entre les deux lames de verres. Effectivement, la solution est également en contact avec l'air à l'arrière du réservoir et le solvant peut également s'évaporer selon cette direction. L'augmentation de la concentration en soluté à la fin de déposition entraîne une augmentation brusque de l'épaisseur du dépôt, se traduisant par un pic en fin de film. Deux exemples sont présentés en figure 2.28, correspondant aux films déposés à  $u = 0.5 \mu\text{m.s}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $\phi = 0.01$  (courbe bleue) et à  $u = 0.5 \mu\text{m.s}^{-1}$ ,  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $\phi = 0.01$  (courbe rouge). Ce pic peut s'observer principalement pour les films fins déposés à des vitesses d'induction faibles. La largeur de ce pic est cependant de l'ordre de 1 mm, et n'induit donc pas de gradient d'épaisseur le long des films fins.

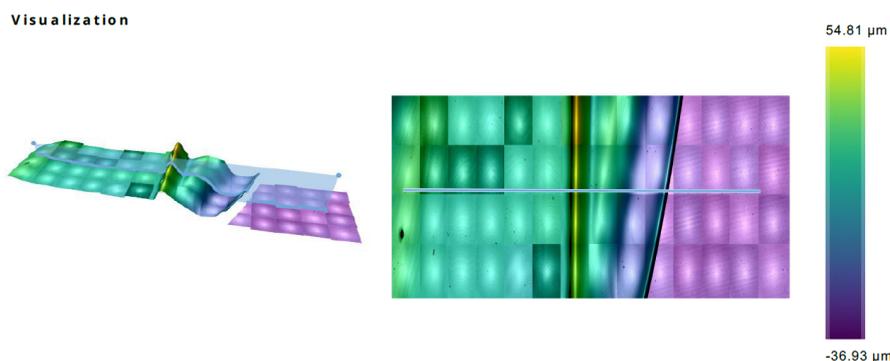


FIGURE 2.27 – Cartographie prise en mode « stitching » de l'extrémité arrière d'un film fin PVP

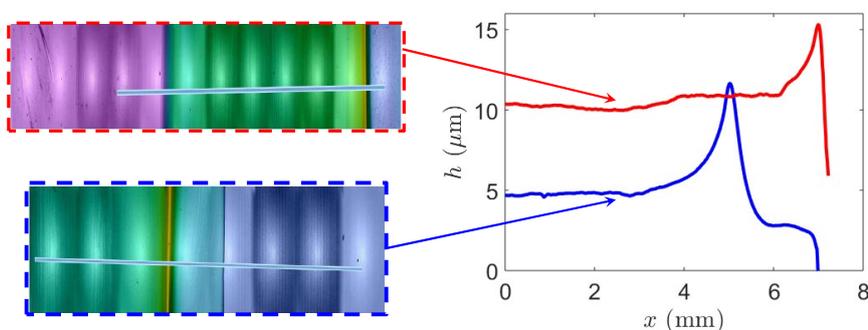


FIGURE 2.28 – Profils d'épaisseur de la fin de deux films :  $u = 0.5 \mu\text{m.s}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $\phi = 0.01$  (courbe bleue) et à  $u = 0.5 \mu\text{m.s}^{-1}$ ,  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $\phi = 0.01$  (courbe rouge).

### 2.3.3 Épaisseur des échantillons et remise à l'échelle

L'ensemble des films PVP + colorant bleu sont caractérisés par profilométrie contact (répétée plusieurs fois pour chaque échantillon en différents endroits du film) et les films d'épaisseur inférieure à  $1 \mu\text{m}$  sont traités par spectroscopie visible. La figure 2.29 montre les épaisseurs (hauteurs de marches moyennées sur chaque mesure) pour chacun des films produits par blade-coating, en fonction des paramètres d'enduction utilisés. On peut observer une augmentation de l'épaisseur du dépôt final avec la fraction volumique initiale et la température utilisée lors de l'enduction. Cette évolution est cohérente avec le modèle minimaliste de l'équation (2.37). Les films possèdent des épaisseurs comprises entre environ 20 nm pour les films les plus fins jusqu'à environ 200  $\mu\text{m}$  pour les plus épais. Les films déposés aux vitesses d'enduction  $u = 0.5, 1$  et  $2 \mu\text{m.s}^{-1}$  à  $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $\phi = 0.1$  n'ont cependant pas été conservés dans la base de données des épaisseurs de films car ces films possèdent une longueur courte et des variations d'épaisseur trop élevées. Le produit de ces dépôts ne se qualifie donc pas comme des films fins avec la qualité en terme d'épaisseur et d'uniformité de surface recherchée. La figure 2.30 présente les profils d'épaisseur mesurés pour deux films déposés à  $u = 1$  et  $2 \mu\text{m.s}^{-1}$  à  $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $\phi = 0.1$ . Ces résultats mettent ainsi en lumière une limite technique de la méthode de blade-coating conçue dans le cadre de cette étude : la surface déposée devient trop courte et la topologie de surface non homogène pour une épaisseur de film fin excédant 200  $\mu\text{m}$ . Le modèle décrit par l'équation (2.37) peut être utilisé pour réaliser une remise à l'échelle des données expérimentales acquises sur les films bleus. Une quantité, notée  $\gamma$ , est définie à partir de l'équation (2.37) comme :

$$\gamma = h \left[ \frac{L_{\text{ev}} M_s}{H \rho R} \frac{\varphi_0}{1 - \varphi_0} \left( \frac{P_{\text{sat}}(T)}{T} - \frac{P_{\text{sat}}(T_0)}{T_0} \text{RH} \right) \right]^{-1} \propto u^{-1}. \quad (2.39)$$

Cette quantité est alors évaluée pour toutes les épaisseurs mesurées des films avec les paramètres suivants :  $H = 1 \text{ mm}$ ,  $L_{\text{ev}} = 1 \text{ mm}$ ,  $\rho = 1000 \text{ kg.m}^{-3}$ ,  $T_0 = 24 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{RH} = 0.45$  (quantité mesurée avec un capteur d'humidité dans le laboratoire),  $M_s = 18 \text{ g.mol}^{-1}$ . Le paramètre d'interaction de Flory-Huggins du mélange PVP/eau est pris comme  $\chi = 0.49$  [95]. L'activité chimique  $a(\phi)$  du mélange est considéré comme environ égal à 1 pour  $\phi = 0.01, 0.05$  et  $0.1$ . L'activité chimique du mélange PVP/eau est présentée en figure 2.31. Les épaisseurs réduites  $\bar{h}$  sont alors calculées pour tous les films et comparées à la courbe  $y = 1/x$ . Le résultat est présenté en figure 2.32. On peut observer sur cette figure que les dépôts vérifiant au mieux l'équation (2.37) sont celles correspondant à  $u^{-1} = 0.1$  à  $2 \mu\text{m}^{-1}.\text{s}$ , soit  $u = 0.5$  à  $10 \mu\text{m.s}^{-1}$ . Cependant, les films déposés à  $\phi = 0.01$  dans cette gamme de vitesse d'enduction ne suivent pas le modèle (2.37), ce qui peut s'expliquer pour deux raisons :

- la difficulté de faire une mesure précise de l'épaisseur de ces films, qui sont parmi les plus fins de la base de données construites,
- la gamme de vitesses d'enduction sur laquelle le régime évaporatif existe peut dépendre de la fraction volumique initiale, comme observé dans la Réf. [87].

Pour les vitesses d'enduction  $u > 10 \mu\text{m.s}^{-1}$ , les épaisseurs réduites ne suivent plus le modèle 2.37, car le régime de déposition correspond aux régimes transitoires, puis le régime de Landau-Levich pour lesquels  $h \propto u^{-1}$ .

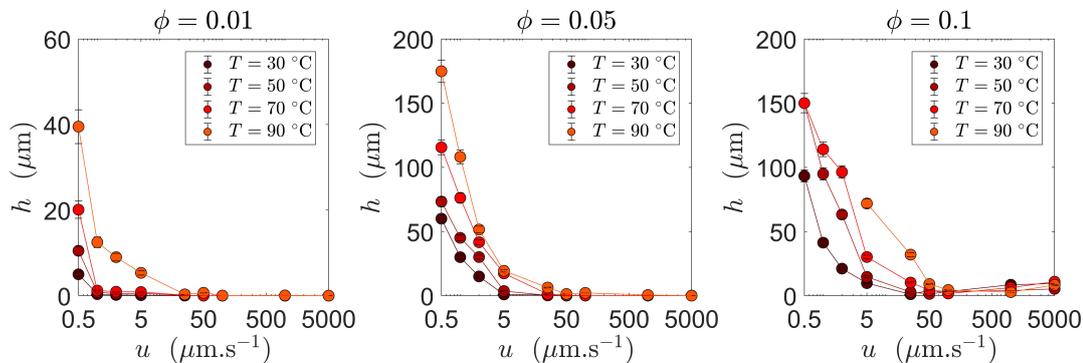


FIGURE 2.29 – Épaisseur moyenne des films PVP + colorant bleu en fonction de la vitesse d'enduction, de la température et de la fraction volumique initiale.

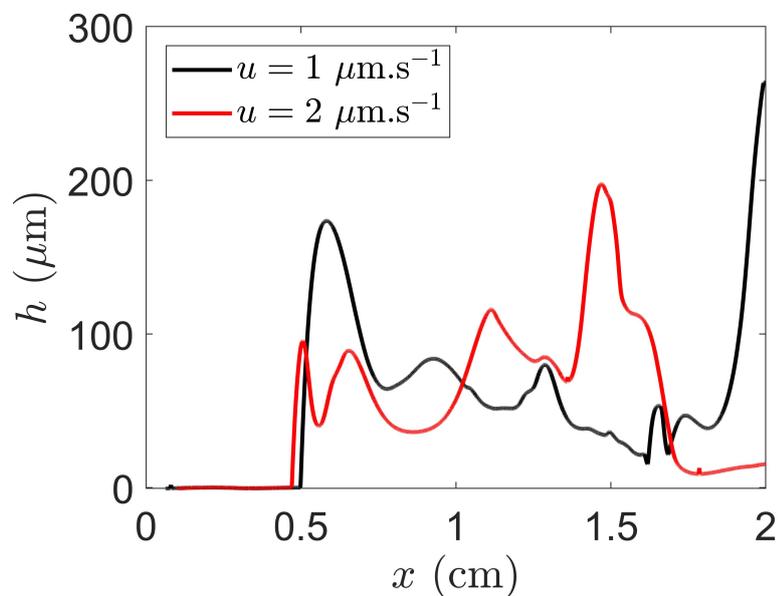


FIGURE 2.30 – Épaisseur mesurée par profilométrie contact des films déposés à  $u = 1$  et  $2\ \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  à  $T = 90\text{ °C}$  et  $\phi = 0.1$ .

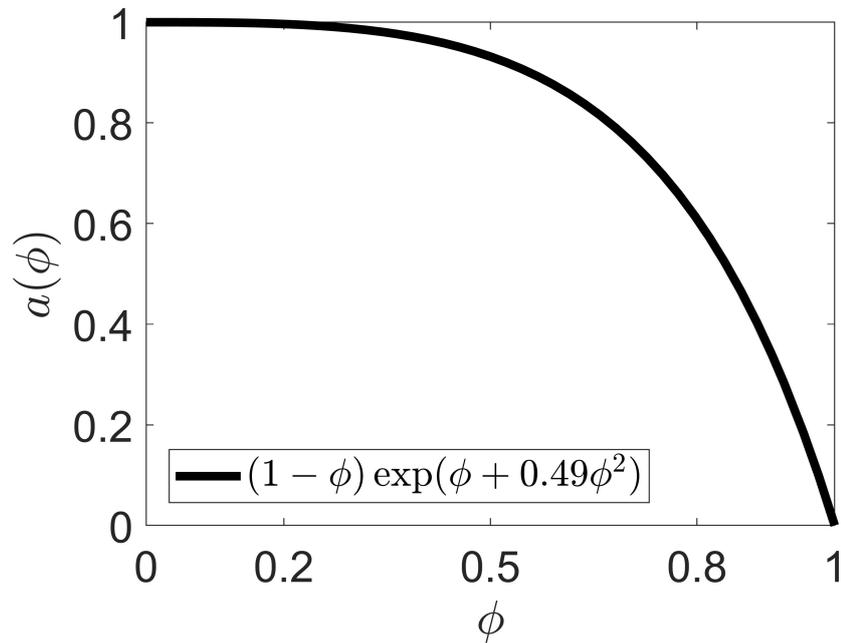


FIGURE 2.31 – Activité chimique du mélange PVP/eau en fonction de la fraction volumique en PVP, calculée selon le modèle de Flory-Huggins.

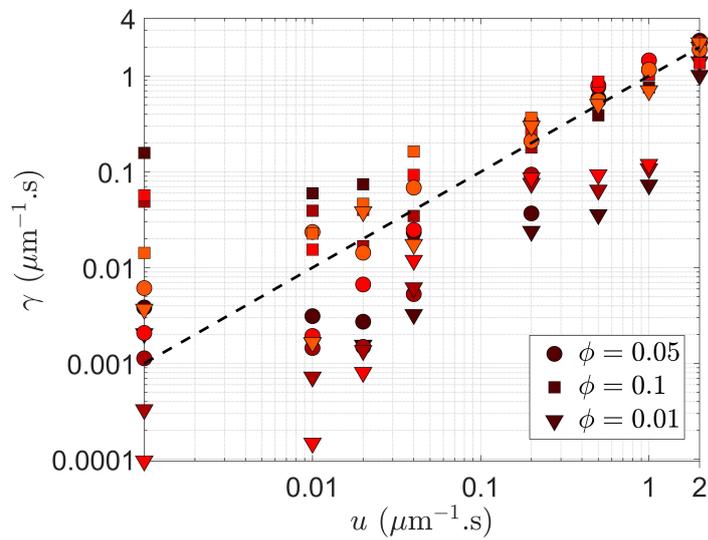


FIGURE 2.32 – Épaisseur des films déposés remise à l'échelle en fonction de l'inverse de la vitesse d'enduction. Le code couleur reprend celui choisi pour les températures d'opération en figure 2.29.

### 2.3.4 Fonction d'interpolation : développement d'un outil prédictif

Le modèle de l'épaisseur du film décrit par l'équation (2.37) permet d'ajouter à la compréhension physique des mécanismes intervenant lors d'une déposition dans le régime évaporatif, et une remise à l'échelle a permis d'évaluer leur influence sur les films déposés à l'aide du montage de blade-coating sur les films de PVP/eau. Afin de diriger la future déposition de films de PVP chargés en inclusions (en régime dilué), il est désirable de construire, à partir de la base de données issue des films bleus, une fonction empirique permettant à un utilisateur de pouvoir déterminer les paramètres d'enduction à choisir (vitesse d'enduction  $u$ , température  $T$  et fraction volumique en PVP initiale  $\phi$ ) pour réaliser un dépôt à l'épaisseur souhaitée. Cette épaisseur visée sera déterminée à partir du modèle optothermique présenté dans le chapitre 1, suivant les propriétés optiques du film fin composite visées. Le modèle optothermique associé à cet outil prédictif permettrait à l'utilisateur de réaliser des films fins composites en ciblant précisément leurs propriétés optiques (plus ou moins absorbant ou plus ou moins diffusant) ainsi qu'un gain de temps (il n'est plus nécessaire de réaliser plusieurs dépositions à différentes vitesses). Les épaisseurs mesurées des films PVP + colorant bleu sont interpolées sur l'espace des paramètres  $u$  et  $T$ , pour les trois fractions volumiques  $\phi$ . La fonction  $f_H(u, T)$  utilisée pour interpoler les données expérimentales est de la forme :

$$f_H(u, T) = a(\phi)u^{b(\phi)}[c(\phi)T^2 + d(\phi)T + e(\phi)] \quad (2.40)$$

avec  $a, b, c, d$  et  $e$  des coefficients de fits dépendants de la fraction volumique  $\phi$ .

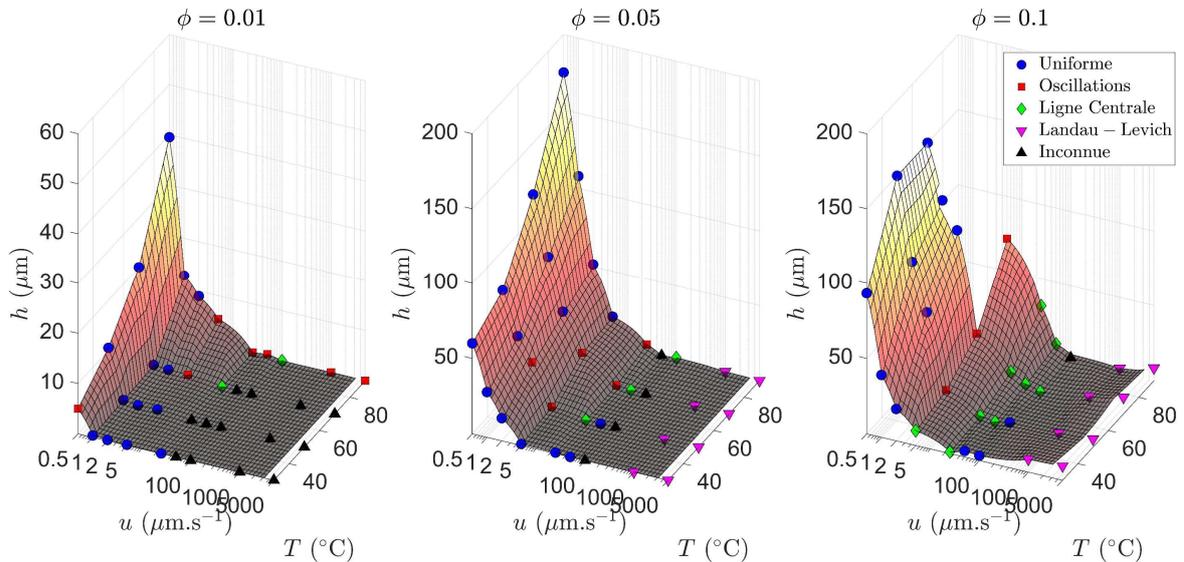


FIGURE 2.33 – Données expérimentales des films PVP + colorant bleu interpolés dans l'espace des paramètres d'enduction. Les marqueurs indiquent la topologie observée pour le film considéré.

Les coefficients correspondant aux 3 fractions volumiques de PVP utilisées sont:

- $\phi = 0.01$  :  $a = 2.027$ ,  $b = -1.66$ ,  $c = 0.001543$ ,  $d = -0.09533$ ,  $e = 2.252$ ;
- $\phi = 0.05$  :  $a = 5.63$ ,  $b = -0.8316$ ,  $c = 0.002338$ ,  $d = -0.0776$ ,  $e = 5.813$ ;
- $\phi = 0.1$  :  $a = 0.2186$ ,  $b = -0.6369$ ,  $c = 0.1156$ ,  $d = 0.1089$ ,  $e = 0.1248$ .

La figure 2.33 présente les trois interpolations réalisées sur les données expérimentales dans l'espace des paramètres d'enduction. On associe également à cette interpolation les informations sur la topologie de surface (uniforme, oscillations, ligne centrale, inhomogène due au régime de Landau-Levich ou inconnue dû à une épaisseur du film très fine) du film observée pour chaque cas. Ce résultat permet ainsi de « naviguer » dans l'espace des paramètres d'enduction et de pouvoir facilement déterminer les paramètres nécessaires une épaisseur voulue avec la bonne topologie. La figure 2.34 présente les paramètres d'enduction  $u$  et  $T$  résultant en une épaisseur de film fin égale à  $10 \mu\text{m}$ , pour les trois  $\phi$ , toutes topologies de surface confondues. L'utilisateur peut ainsi déterminer aisément les paramètres à choisir par l'interpolation et se référer aux topologies observées pour choisir le triplet  $(u, T, \phi)$  produisant l'état de surface désiré. Elle permet aussi de pouvoir choisir la vitesse d'enduction la plus élevée possible pour ne pas avoir des temps d'acquisitions trop longs, ce qui peut poser des problèmes en terme de vidage du réservoir dû au séchage par le ménisque arrière. Cette outil prédictif se révèle donc utile pour faire un choix avantageux avant de procéder à la déposition de la solution considérée. Un point d'amélioration serait d'ajouter d'autres dépositions pour d'autres valeurs de fraction volumique  $\phi$  afin de posséder une interpolation 3D complète et général (donc des coefficients  $a, b, c, d$  et  $e$  ne dépendant plus de  $\phi$ ). Cet outil est cependant suffisant dans le cadre de notre étude pour pouvoir réaliser des films à épaisseur et qualité de surface contrôlée, selon des pré-requis par le modèle optothermique décrit dans le chapitre 1. On considère alors que cette interpolation sera également valide pour des films de PVP chargés en inclusions, à faible densité d'inclusions (régime dilué).

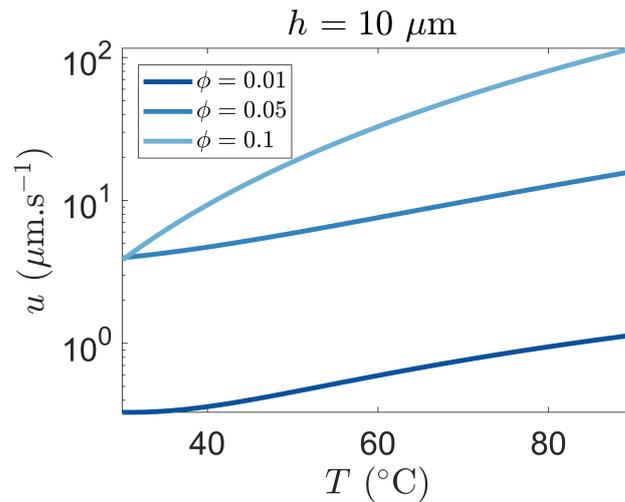


FIGURE 2.34 – Jeu de paramètres  $(u, T, \phi)$  résultant en un film fin de PVP d'épaisseur  $10 \mu\text{m}$ .

## 2.4 Conclusion

Ce chapitre présente un moyen de réalisation de films fins composite par enduction liquide, ce type de méthode étant simple à mettre en place et pour lequel une littérature exhaustive existe. Les méthodes d'enduction liquide répondent ainsi à un élément du cahier de charge établi dans le cadre de ce projet de thèse : ce sont des méthodes relativement peu onéreuses, respectueuses de l'environnement (permet l'utilisation de solutions aqueuses) et aisément industrialisables. Parmi la multitude de méthodes d'enduction liquide existantes, la déposition par blade-coating est choisie lors de cette étude pour réaliser des films fins, car elle permet la déposition sur une face seulement d'un substrat et est régie par les mêmes mécanismes hydrodynamiques que la méthode d'enduction par dip-coating, pour lesquels des modèles généraux ont été établis. La déposition par blade-coating se révèle ainsi une méthode de choix pour réaliser des films fins fonctionnels sur des substrats transparents (verre), et ainsi adaptée à la réalisation de revêtements composites pour les vitrages. De nombreux phénomènes physiques peuvent intervenir lors d'une enduction liquide, tels que des flux Marangoni et capillaires, des flux induits par un gradient de concentration ou un gradient thermique et l'évaporation du solvant, ici le moteur de la déposition [96].

Suivant la vitesse d'enduction par rapport au taux d'évaporation du solvant, différents régimes de déposition existent pour lesquels la dépendance de l'épaisseur finale du dépôt avec la vitesse d'enduction varie. Pour les faibles vitesses d'enduction, l'épaisseur du film fin  $h$  dépend de  $u$  comme  $h \sim u^{-1}$ . Ce régime particulier est un régime où la déposition est fortement couplée à la phase gaz au dessus de la surface libre de la solution. Des modèles généraux, intégrant l'influence de l'environnement autour de la solution ainsi que ses propriétés rhéologiques ont été construits mais nécessitent des résolutions numériques par des algorithmes auto-cohérents. Dans le cadre de la présente étude, un modèle minimaliste de la déposition en régime évaporatif est proposé, permettant de dériver l'influence de deux autres paramètres expérimentaux important : la température imposée au substrat inférieur et la fraction volumique initiale en soluté. Une base de donnée est construite sur 120 films fins de PVP coloré en bleu déposés à différentes valeurs de vitesse d'enduction, de température et de fraction volumique afin d'explorer leur impact sur l'épaisseur et la topologie de surface des films. Une interpolation numérique sur l'espace de ces paramètres d'enduction permet ainsi de construire un outil prédictif pour guider l'utilisateur dans la déposition de film à épaisseur souhaitée. L'objectif est d'utiliser cet outil pour déposer des films de PVP chargés en inclusions, à des épaisseurs prévues par le modèle optothermique présenté dans le chapitre 1. Ceci permet alors l'ingénierie rapide et contrôlée de films fins composites avec des propriétés optiques (absorption et/ou diffusion multiple) ciblées avant la déposition. Cette fonction d'interpolation est utilisé par la suite avec une bonne réussite pour déposer des films chargés en inclusion et se révèle utile pour explorer l'espace des longueurs optiques  $l_t$  et  $l_a$  avec des systèmes réels sur lesquels des mesures expérimentales des propriétés optiques et thermiques seront possibles, et confrontables aux résultats théoriques.



## Chapitre 3

# Films fins aux propriétés mixtes (diffusants/absorbants) : mesures expérimentales

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Conception, modélisation et réalisation de films</b>	<b>105</b>
3.1.1	Modèle optothermique : systèmes réels	105
3.1.2	Déposition des films fins composites	107
3.1.3	Caractérisation optothermique	108
3.1.3.1	Microspectrophotomètre UV/Vis/PIR	108
3.1.3.2	Enceinte de mesures thermiques	109
3.1.3.3	Tests sur films PVP + colorant bleu	114
3.1.3.4	Coefficient de gain calorifique solaire ou SHGC	117
<b>3.2</b>	<b>Films fins de PVP avec des inclusions d'or</b>	<b>118</b>
3.2.1	Nanoparticules d'or	118
3.2.1.1	Histoire, intérêt, applications	118
3.2.1.2	Le plasmon de l'or	120
3.2.2	Assemblée de nanoparticules d'or	121
3.2.2.1	Longueurs d'absorption et de transport sur la gamme solaire	121
3.2.2.2	Étude par le modèle optothermique : cartographie	125
3.2.3	Préparation et déposition de films PVP + nanoparticules d'or	129
3.2.3.1	Transfert de ligands de PVP à la surface des nanoparticules	129
3.2.3.2	Estimation de la fraction volumique en nanoparticules	131
3.2.3.3	Déposition par blade-coating et caractérisation	132
3.2.4	Mesures optiques et thermiques sur les films fins composites	134
3.2.4.1	Spectres dans la gamme du visible et variations de teinte	134
3.2.4.2	Mesures thermiques	137
3.2.5	Conclusion sur les films fins PVP + nanoparticules d'or	140
<b>3.3</b>	<b>Films fins de PEDOT:PSS avec des inclusions de silicium</b>	<b>140</b>

---

3.3.1	PEDOT:PSS . . . . .	140
3.3.1.1	Histoire, intérêt, applications . . . . .	140
3.3.1.2	Propriétés optiques du PEDOT:PSS . . . . .	143
3.3.2	Silicium . . . . .	143
3.3.3	Assemblée de nanoparticules de Si dans une matrice de PEDOT:PSS . . . . .	145
3.3.3.1	Longueurs d'absorption et de transport dans la gamme solaire . . . . .	145
3.3.3.2	Étude par le modèle optothermique : cartographie . . . . .	146
3.3.4	Déposition des films fins PEDOT:PSS/Si . . . . .	149
3.3.4.1	Estimation des proportions : formulation . . . . .	149
3.3.4.2	Déposition par blade-coating . . . . .	150
3.3.5	Mesures optiques et thermiques sur les films PEDOT:PSS/Si . . . . .	154
3.3.5.1	Polydispersité de l'assemblée de nanoparticules de Si . . . . .	154
3.3.5.2	Spectres des films fins PEDOT:PSS/Si dans la gamme solaire . . . . .	155
3.3.5.3	Objectifs des mesures thermiques . . . . .	157
3.3.5.4	Mesures de température, avec et sans filtre passe-haut . . . . .	158
3.3.5.5	Mesures de flux radiatifs, avec et sans filtre passe-haut . . . . .	161
3.3.5.6	Conclusion sur les films PEDOT:PSS/Si . . . . .	164
<b>3.4</b>	<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>165</b>

---

Dans ce chapitre de thèse, nous explorons la piste de l'utilisation de films fins composites sur des vitrages pour la gestion des infrarouges solaires. En effet, les infrarouges solaires (compris en 800 nm et 2  $\mu\text{m}$  de longueur d'onde) composent environ 50 % de l'énergie totale rayonnée par le Soleil. Ce rayonnement est susceptible d'engendrer une élévation de température importante dans les pièces possédant des vitrages. Les stratégies les plus fréquemment utilisées pour bloquer ce rayonnement sont, par exemple, l'utilisation de la rétro-diffusion de certains systèmes comme les nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  [97, 98], connues pour leurs propriétés de blocage du rayonnement du visible au proche infrarouge, correspondant à une poudre blanche comme observé sur la photographie en figure 3.1, gauche. Cette teinte les rend donc inadaptés aux vitrages car ces systèmes augmenteraient leurs opacités. Ils sont cependant utilisés pour les textiles techniques comme les rideaux occultant anti IR. Une autre solution fréquemment utilisée dans l'industrie est la pulvérisation cathodique de couches métalliques très minces ( $\sim$  quelques nm) sur la surface d'un vitrage, entraînant une réflexion spéculaire dans la gamme infrarouge tout en préservant au maximum la transparence dans le visible. Les vitrages « Low-E » [99] sont des vitrages contenant un film fin métallique en son intérieur permettant cette fonctionnalité, dont une vue en coupe est présentée en figure 3.1, droite. Il existe également des films multicouches constitués d'un fin feuillet d'aluminium entre deux couches de plastique transparent, pouvant être fixés par adhésion sur un vitrage.

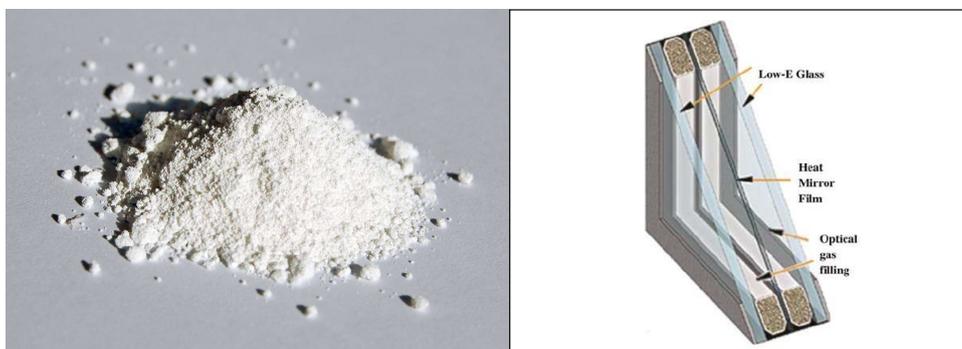


FIGURE 3.1 – (Gauche) Nanoparticules de dioxyde de titane sous forme de poudre, présentant une couleur blanche due à leur forte diffusion multiple dans la gamme du visible. (Droite) Vue de coupe d'un vitrage « Low-E ». Figure issue des travaux de B. Mempo *et. al* [100]

Nous souhaitons ainsi étudier une solution alternative pour répondre à cette problématique, qui est l'ingénierie de film plastiques très transparents et contenant des nanoparticules aux propriétés optiques d'intérêt dans la gamme spectrale visée, ici le proche infrarouge [101]. Des vitres ainsi recouvertes de tels films agiraient comme des fenêtres fonctionnelles, qui représentent un domaine de recherche industriel d'actualité [102–105]. Ces nanoparticules dispersées dans un film polymérique d'épaisseur contrôlée peuvent ainsi lui conférer leurs propriétés optiques, comme expliqué en chapitre 1. Ces films poly-

mériques chargés sont compatibles avec des méthodes d'enduction liquide, ici utilisée à des fins de démonstration, offrant un bon contrôle de l'épaisseur et de la topologie de surface des films réalisés, comme démontré en chapitre 2. Comme illustré en figure 3.2 gauche, un système idéal pour bloquer le rayonnement infrarouge solaire serait un revêtement transmettant complètement le visible et réfléchissant complètement le proche infrarouge (un filtre passe-bas avec une longueur d'onde de coupure autour de 800 nm). Cependant, les inclusions exhibant ces propriétés optiques sont compliquées (voire impossible) à réaliser (matériaux avec de telles propriétés rares ou onéreux à réaliser, géométrie complexe des inclusions, etc.). Il est ainsi plus simple d'étudier des systèmes présentant des propriétés d'absorption et/ou de diffusion dans la gamme infrarouge. Par l'utilisation de l'absorption comme mécanisme de blocage optique, un échauffement du film fin composite ainsi que du verre sur lequel il est déposé est inévitable. Le verre possédant une émissivité thermique très proche de 1, l'énergie absorbée sera ré-émise dans la gamme de l'infrarouge lointain (figure 3.2, droite). L'énergie provenant du rayonnement infrarouge solaire (800 nm à 2  $\mu\text{m}$ ) sera donc convertie en un rayonnement dans la gamme de l'infrarouge lointain (autour de 9  $\mu\text{m}$  de longueur d'onde dans le cas de parois vitrées). Il est donc d'intérêt de réaliser un bilan radiatif sur une vitre avec un film fin composite déposé sur sa face externe, soumise à un rayonnement solaire, afin de chercher un compromis entre le blocage du proche infrarouge et la ré-émission dans l'infrarouge lointain.

Les concepts et méthodes développés dans les chapitres 1 et 2 sont utilisés ensemble pour guider la conception de films fins composites aux propriétés optiques mixtes, c'est-à-dire présentant à la fois des propriétés d'absorption et de diffusion sur une gamme de longueur d'onde. Des films fins polymériques avec divers types d'inclusions sont conceptualisés et leurs performances optothermiques sont évaluées par le modèle présenté en chapitre 1. Connaissant ainsi l'épaisseur visée, ces films sont réalisés par blade-coating, utilisant comme guide d'expérimentation la fonction d'interpolation construite en chapitre 2 sur les paramètres d'enduction  $u$ ,  $T$  et  $\phi$ . Une première étude est réalisée sur des films fins composites de PVP chargés en inclusions d'or. Ces systèmes calibrés, connus pour leurs propriétés optiques dépendantes de leur diamètre, peuvent présenter une diffusion et une absorption avec une résonance autour de  $\lambda = 532$  nm. Une caractérisation thermique sous illumination solaire sera réalisée afin d'apporter une observation expérimentale du phénomène d'amplification de la source thermique interne causée par l'ajout de diffusion, présenté en chapitre 1. Les nanoparticules d'or étant des systèmes « corrélés » (c'est-à-dire que la diffusion et l'absorption augmentent de façon concomitante avec le diamètre et la densité des inclusions), un mélange d'un polymère absorbant et d'inclusions diffusantes est étudié : le mélange poly(3,4-éthylènedioxythiophène):poly(styrène sulfonate) de sodium (PEDOT:PSS) et inclusions de silicium (Si). La concentration en PEDOT:PSS impacte ainsi l'absorption, tandis que la concentration en Si impacte la diffusion dans le film, créant ainsi un système optique « décorrélié ». L'objectif est ainsi de pouvoir paver expérimentalement l'espace des longueurs optiques et d'étudier la possible application du phénomène d'amplification de l'absorbance par la diffusion à la problématique de gestion des infrarouges solaires présentée dans ce chapitre. De plus, la possibilité d'exciter ce phénomène optique de façon sélective, pour bloquer les infrarouges et laisser passer le visible, sera explorée. Plusieurs méthodes de caractérisation thermiques et optiques des films fins seront utilisées pour évaluer leurs performances, et une confrontation avec le modèle optothermique présenté en chapitre 1 sera systématiquement réalisée.

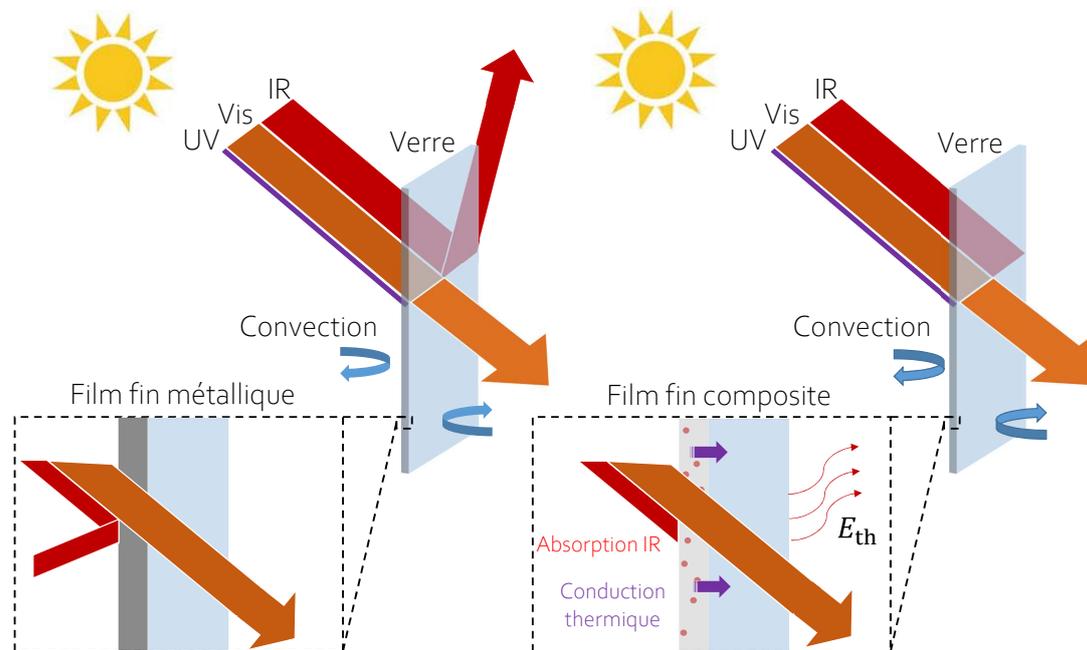


FIGURE 3.2 – (Gauche) Fenêtre en verre possédant un revêtement sous forme de fine couche métallique, permettant une réflexion sélective du proche infrarouge solaire. (Droite) Fenêtre en verre possédant un revêtement sous forme de film fin composite. Ici, le rayonnement infrarouge incident est bloqué par l'action concomitante de l'absorption et de la diffusion (potentiellement multiple). L'énergie emmagasinée dans le film entraîne un échauffement inévitable du système film fin composite + verre. Une émission thermique de la fenêtre intervient donc en conséquence dans l'infrarouge lointain

### 3.1 Conception, modélisation et réalisation de films composites : méthodes

#### 3.1.1 Modèle optothermique : systèmes réels

En utilisant la cartographie sur l'espace des longueurs optiques présentée au chapitre 1, il est possible d'y positionner des systèmes réels matrice + nanoparticules avec tous les paramètres optiques et physiques des différents composants. En effet, les longueurs optiques  $l_t$  et  $l_a$  de l'assemblée d'inclusions considérée peuvent être calculées à l'aide de la théorie de Mie. Cette représentation est utile pour pouvoir comparer en termes de propriétés optiques des films fins composites avec des diamètres, densités d'inclusions, indice optique, et épaisseur de film fin différents, en réduisant les paramètres d'étude au ratio des

longueurs optiques avec l'épaisseur :  $E/l_t$ , mesurant le degré de diffusion multiple dans le film et  $E/l_a$ , mesurant le degré d'absorption dans le film. Lors de la conception d'un film, cette cartographie est ainsi utilisée pour identifier l'assemblée d'inclusions se situant dans une région d'intérêt de l'espace des longueurs optiques. Les figures 3.3 et 3.4 présentent les longueurs optiques  $l_a$  et  $l_t$  ainsi que les facteurs d'asymétrie  $g$  calculés à l'aide de la théorie de Mie sur une gamme spectrale allant de l'UV au PIR pour trois différentes assemblées d'inclusions, avec trois matériaux différents : de l'eau, de l'or et du silicium. Ces trois assemblées sont dans une matrice environnante non absorbante d'indice de réfraction 1.42, sont composées d'inclusions de diamètre 100 nm et de densité d'inclusion égale à  $\rho = 20 \text{ part.}\mu\text{m}^{-3}$ . On peut ainsi observer que l'indice optique du matériau constituant les inclusions a un impact majeur sur la diffusion multiple et l'absorption suivant la longueur d'onde considérée, mais aussi sur l'orientation spatiale de la diffusion d'une nanoparticule. Les données tabulées des indices optiques des trois matériaux considérés ici proviennent des Réfs. [106–108]. Ces résultats peuvent alors être placés sur l'espace des longueurs optiques, comme présenté en figure 3.5.

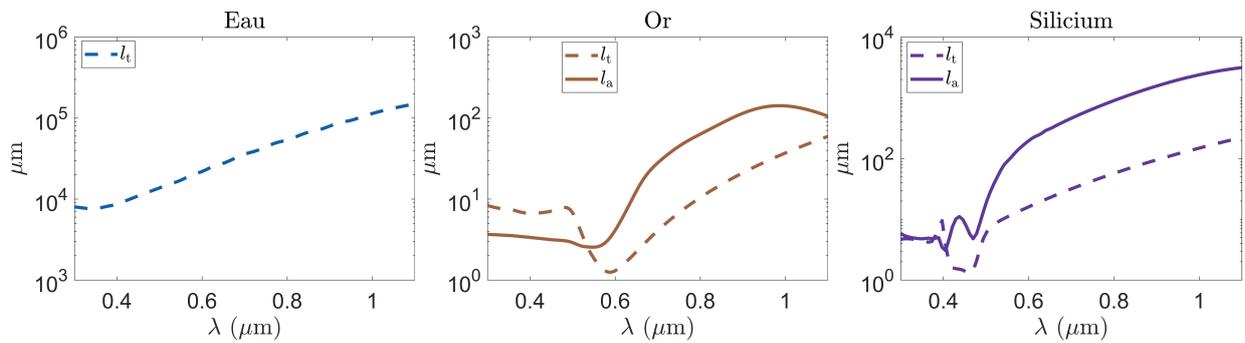


FIGURE 3.3 – Longueurs optiques en fonction de la longueur d'onde pour trois assemblées d'inclusions faites de matériaux différents : de l'eau (gauche), de l'or (centre) et du silicium (droite). Dans le cas de l'eau,  $l_a(\lambda)$  tend vers l'infini du fait de l'absorption négligeable de l'eau dans cette gamme spectrale. Pour chaque cas, le diamètre d'inclusion imposé est  $D = 100 \text{ nm}$  et la densité d'inclusion est  $\rho = 20 \text{ part.}\mu\text{m}^{-3}$ .

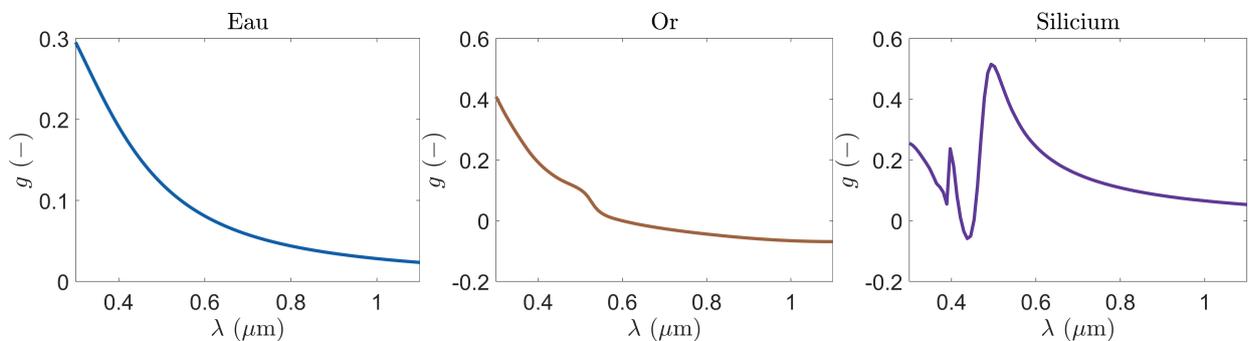


FIGURE 3.4 – Facteur d'asymétrie  $g(\lambda)$  pour les trois assemblées de nanoparticules considérées. Pour chaque cas, le diamètre d'inclusion imposé est  $D = 100 \text{ nm}$  et la densité d'inclusion est  $\rho = 20 \text{ part.}\mu\text{m}^{-3}$ .

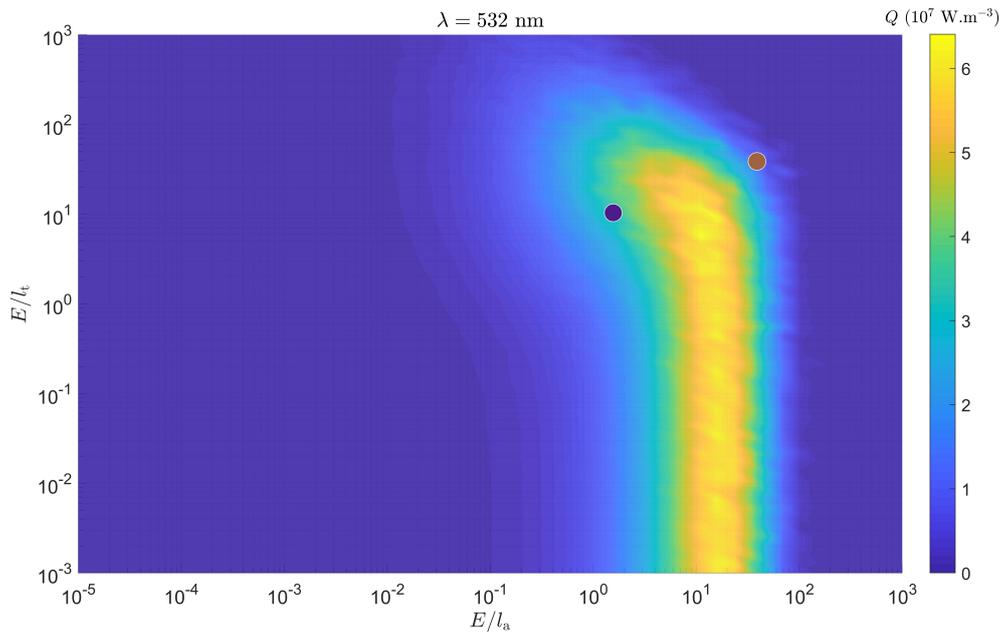


FIGURE 3.5 – Source thermique interne dans l’espace des longueurs optiques. Les points violet et doré correspondent respectivement aux assemblées d’inclusions de silicium et d’or présentées en figure 3.3. L’assemblée d’inclusions d’eau possédant une absorption nulle dans cette gamme, il n’y a pas de création de chaleur et n’est pas représentée sur cette cartographie ( $E/l_t$  et  $E/l_a$  sont très faibles). L’épaisseur de film fin imposée est  $E = 100 \mu\text{m}$  et la longueur d’onde incidente est  $\lambda = 532 \text{ nm}$ .

On peut ainsi observer sur la figure 3.5 qu’il est possible de prédire quels seront les degrés de diffusion et d’absorption d’un film fin composite constitué d’une assemblée d’inclusions de paramètres structuraux fixés (diamètre, densité et indice optique), et à une longueur d’onde fixée. Cette cartographie est calculée cette fois en prenant en compte l’absorption naturelle du verre borosilicaté composant les substrats de verre. En effet, ces substrats possèdent une absorption assez importante dans l’UV et une absorption plus faible dans le PIR. On peut ainsi trouver une épaisseur de film fin permettant de déposer un revêtement avec les propriétés ciblées sur cette cartographie (correspondant donc à un couple  $E/l_t$ ,  $E/l_a$  visé). Cette étape de modélisation optique à l’aide du modèle construit au chapitre 1 est donc la première lors de la réalisation de films fins composites. Elle permettra de prédire en amont les épaisseurs ou fraction volumique en nanoparticules nécessaires.

### 3.1.2 Dépôt des films fins composites

La deuxième étape de la conception des films fins composites consiste à réaliser leurs dépôts par blade-coating, à l’épaisseur prédite par le modèle optothermique suivant la fonctionnalité visée. Pour ce faire, la fonction d’interpolation construite sur l’espace des paramètres d’enduction  $u$ ,  $T$  et  $\phi$  est utilisée. Dans cette étude, nous considérons des assemblées possédant de faibles densités d’inclusions, signifiant que celles-ci ont un impact négligeable sur les mécanismes physiques (évaporation du solvant, flux de soluté)

en jeu lors de la déposition par blade-coating. Des considérations techniques interviennent également ici sur la réalisation des films. La plus haute vitesse d'enduction est souhaitable pour produire le film le plus rapidement possible et sur la face la plus grande possible. Une plus haute concentration en soluté (ici, le PVP) permet des vitesses d'enduction plus élevées, mais est susceptible d'engendrer des phénomènes hydrodynamiques non désirables dus à l'augmentation de la viscosité et de la tension de surface, comme les oscillations de l'épaisseur observées en chapitre 2. Un bon compromis en terme de surface déposée et de sa topologie est donc également nécessaire. En effet, les films produits seront ensuite caractérisés sous illumination incidente, et une surface présentant oscillations ou des inhomogénéités introduirait une réflexion diffuse non souhaitable. La qualité de la surface du film fin produit est donc un paramètre critique au vu de l'application optique de ces films fins. La figure 3.6 présente les paramètres d'enduction calculés par la fonction d'interpolation  $f_H(u, T, \phi)$  (cf. section 2.3.4 page 97) sur le PVP, permettant d'obtenir un film d'épaisseur  $100 \mu\text{m}$ . Par exemple, l'utilisation de la solution de PVP chargée à  $\phi = 0.1$  pour déposer un film à  $u = 10 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$  serait ici d'intérêt pour déposer la plus grande surface possible en évitant le séchage du réservoir de solution.

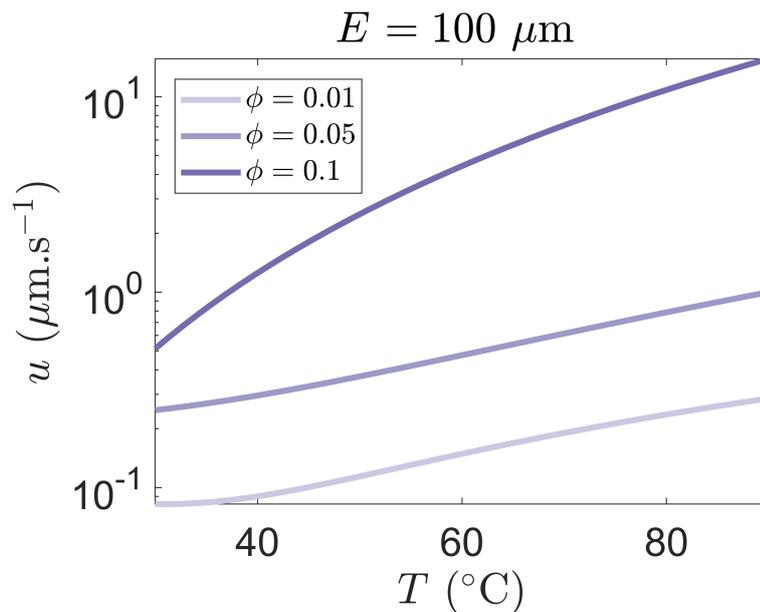


FIGURE 3.6 – Paramètres d'enduction à utiliser pour obtenir un film fin de PVP chargé en inclusions d'épaisseur  $100 \mu\text{m}$ .

### 3.1.3 Caractérisation optothermique

#### 3.1.3.1 Microspectrophotomètre UV/Vis/PIR

Les films fins produits par blade-coating sont caractérisés optiquement pour vérifier qu'ils possèdent bien les propriétés optiques prévues par le modèle optothermique. Pour ce faire, un microspectrophotomètre de la marque Jasco permettant d'obtenir les spectres de réflexion et de transmission sur une large gamme spectrale allant de l'UV au PIR de (200 nm à 2700 nm) est utilisé. Cette gamme spectrale est couverte par deux lampes

xénon et deutérium. Ce dispositif permet la mesure de spectres de film fins, ainsi qu'une acquisition du spectre en divers positions de l'échantillon à l'aide d'un mode « scan ». Une platine de translation en  $x$ ,  $y$  et  $z$  est utilisable pour sonder le spectre du film étudié en plusieurs zones de sa surface. Le détecteur de ce dispositif est composé d'un réseau de cellules de PbS refroidi par effet Peltier. Cet appareil permet la mesure de film fins solide sur substrat de verre, mais aussi de solutions/dispersions liquides dans des cellules de quartz.

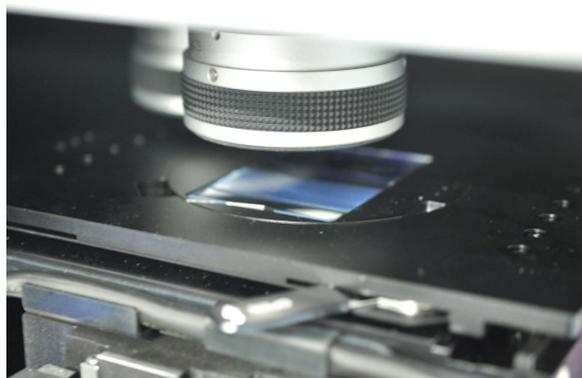


FIGURE 3.7 – Film fin produit par blade-coating en cours de mesure avec le microspectrophotomètre.

### 3.1.3.2 Enceinte de mesures thermiques

Une fois la caractérisation optique réalisée, il est nécessaire de caractériser l'évolution de la température du système film fin composite + substrat de verre illuminé par un flux solaire. Pour ce faire, une enceinte aux parois noires est réalisée, dans laquelle est placée une potence verticale avec un porte-échantillon adapté aux substrats de verres  $2 \times 3$  pouces standard (le porte-échantillon a été réalisé à l'aide d'une imprimante 3D et avec l'aide de Simon Colanges, ingénieur au LOF). Ainsi le substrat est isolé du rayonnement extérieur de la pièce (provenant des lampes par exemple) et l'air dans l'enceinte peut être considéré comme très peu turbulent, permettant des mesures thermiques précises. Pour pouvoir illuminer les films fins en cours d'étude, une lampe solaire HAL-320 de la marque Asahi Spectra est utilisée. Cette lampe émet un rayonnement possédant un spectre proche de celui émis par le Soleil. La lampe est associée à un guide d'onde et d'un jeu de lentille permettant de collimater le faisceau émis et le diriger vers la zone d'intérêt. Le rayonnement émis par la lampe correspond à la convention « Air Mass 1.5 » (AM 1.5) [109]. Cette configuration correspond à l'intensité lumineuse reçue sur Terre lorsque le rayonnement a traversé  $1.5 \times$  l'atmosphère terrestre, égale à  $1000 \text{ W.m}^{-2}$ . Le système optique accompagnant la lampe solaire est calibré de telle sorte que l'intensité optique du faisceau soit égale à  $1000 \text{ W.m}^{-2}$  à une distance  $d = 37 \text{ cm}$  de la lentille (le faisceau de la lame étant divergent). Cette distance  $d$  est appelée « distance de travail ». Un trou est

réalisé sur la paroi supérieure de l'enceinte thermique pour faire passer la lentille de la lampe afin d'illuminer l'échantillon par le haut et un étui est réalisé par impression 3D pour tenir le guide d'onde. Enfin, il peut être nécessaire de réaliser des mesures thermiques avec une illumination comprenant certaines parties du spectre solaire uniquement (par exemple, uniquement le PIR et sans le visible et l'UV). Afin de couper certaines gammes spectrales du rayonnement incident, un filtre IR basé sur un interféromètre de Fabry-Pérot est utilisé [110]. Un porte-filtre est également imprimé avec l'aide de Simon Colanges pour pouvoir les placer devant le faisceau de la lampe solaire. La figure 3.8 présente un schéma du montage thermique et fluxmétrique mis en place pour caractériser les films fins produits par blade-coating. La figure présente des photographies du montage de caractérisation thermique.

Il est alors possible de réaliser des mesures de l'élévation de température de l'échantillon sous illumination. Des thermocouples de type K (composé d'un alliage Chromel), permettant de mesurer une température par l'effet Seebeck [111], sont utilisées pour suivre la température de la face arrière du substrat de verre. En effet, la pointe du thermocouple possède un rayon de l'ordre de  $500\ \mu\text{m}$ . La taille du thermocouple impose inévitablement un rayon d'influence du thermocouple sur le système mesuré. Cela signifie donc que la mesure de la température du film fin composite par un thermocouple sera faussée du fait de l'épaisseur du film fin plus petite que le rayon du thermocouple. Elle est également complexe car le thermocouple lui-même générerait le flux solaire incident et détériorerait la surface du film fin. Seule la température du substrat, possédant une épaisseur de 1 mm dans notre cas, peut être mesurée précisément et comparée aux résultats du modèle optothermique pour la même position dans l'échantillon. Également, un autre effet pouvant fausser les mesures de température est l'effet d'« ailette thermique » [112], correspondant à une altération de la température mesurée à cause d'une convection de l'air sur le thermocouple. Pour éviter ce phénomène, le contact entre la surface du verre et le thermocouple est assuré avec une colle thermique et un morceau de scotch est appliqué sur le thermocouple pour l'isoler de l'air environnant. Le signal est alors converti par un boîtier National Instruments en température (la calibration est ainsi déjà intégrée dans l'appareil).

Il est également nécessaire de réaliser des mesures de fluxmétrie radiative sur une large gamme spectrale. En effet le flux radiatif transmis par le système film fin + substrat de verre sera compris dans la gamme du flux incident (entre 300 nm et  $2\ \mu\text{m}$  de longueur d'onde). Cependant, dû à l'élévation progressive de la température du substrat de verre selon son inertie thermique propre, une émission thermique interviendra qu'il sera d'intérêt de pouvoir également mesurer afin de pouvoir réaliser un bilan radiatif complet. L'émission thermique du verre borosilicaté est située autour de  $9\ \mu\text{m}$  de longueur d'onde, dans une gamme spectrale différente de la gamme solaire. Mesurer ces deux flux pour pouvoir les comparer est alors compliqué du fait de leur différence de gamme spectrale car en effet aucun capteur optique ne possède une sensibilité spectrale allant de l'UV au lointain IR. Pour contourner ce problème technique, un module Peltier de dimension  $6.2\ \text{cm} \times 6.2\ \text{cm}$  peint en noir est utilisé pour collecter tout le rayonnement provenant du substrat de verre. La peinture noire utilisée est une forme commerciale du Vantablack, une peinture connue comme étant le matériau le plus noir au monde avec un coefficient de réflexion inférieur à 1 % jusqu'à  $15\ \mu\text{m}$  de longueur d'onde [113]. La face illuminée du module Peltier est ainsi peinte avec cette peinture pour convertir tout le rayonnement parvenant au module

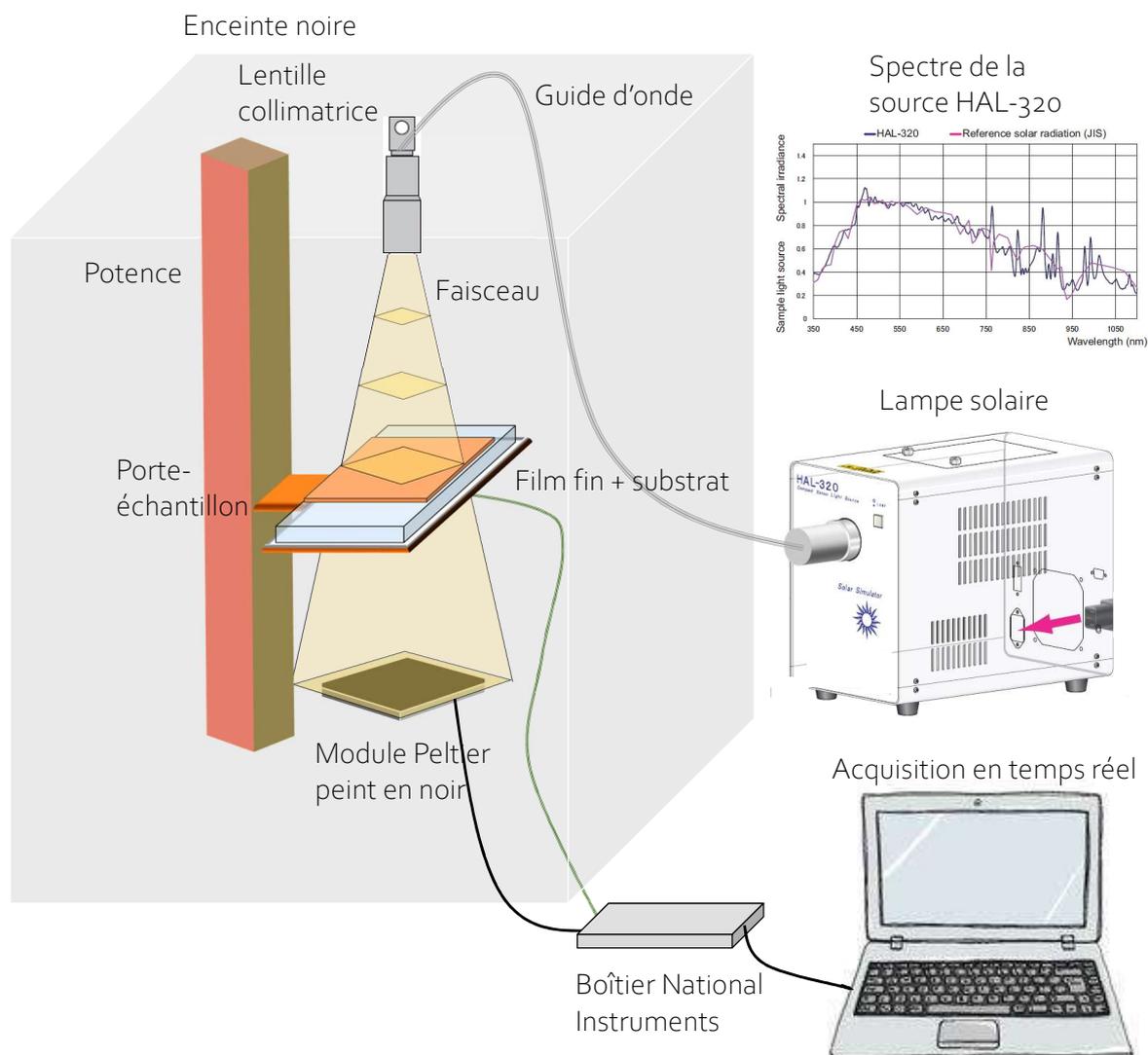


FIGURE 3.8 – Schéma du montage de caractérisation thermique de films fins sous illumination solaire développé au LOF.

Peltier en flux thermique conductif. Le module Peltier repose sur l'effet Peltier (qui est l'inverse de l'effet Seebeck) [114], induisant l'apparition d'un courant électrique entre deux bornes d'un matériau semiconducteur. La tension aux bornes du module Peltier est ainsi acquise durant les mesures thermiques en temps réel. Le module Peltier ne chauffe pas du fait qu'il repose sur une table optique en métal de grande dimension, assurant ainsi le transfert du flux thermique au travers du module. Le flux  $\Phi_S(\lambda)$  ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{nm}^{-1}$ ) provenant de la lampe solaire possède un spectre imitant celui du Soleil décrit par la loi de Planck :

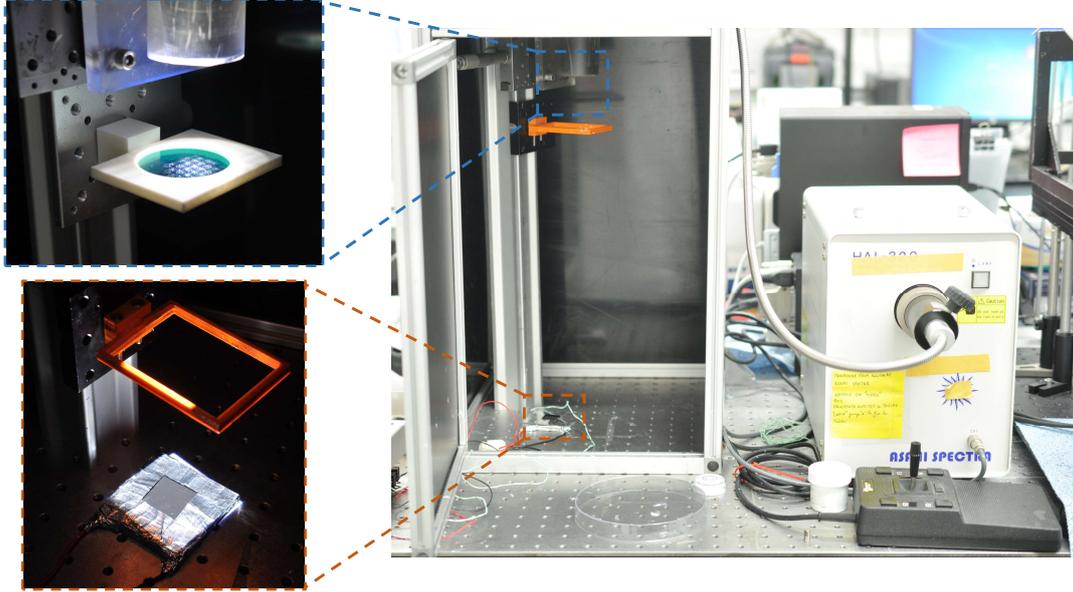


FIGURE 3.9 – Photographie de l’enceinte thermique et de la lampe solaire. La photographie encadrée en bleu montre le filtre passe-haut reposant sur le porte-filtre réalisé par impression 3D, et celle encadrée en orange montre le porte-échantillon et le module Peltier recouvert d’un cache en aluminium.

$$\Phi_S(\lambda) = \frac{A_s}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda k_B T_s}} - 1} \quad (3.1)$$

avec  $T_s = 5778$  K la température de la surface du Soleil,  $h$  est la constante de Planck,  $c$  est la vitesse de la lumière dans le vide,  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $A_s$  est une constante empirique déterminant le flux total au niveau de la mer [101]. Le flux total reçu par le module Peltier en provenance de l’échantillon de transmittance  $T(\lambda)$  est donc :

$$\langle T \rangle = \int_{300 \text{ nm}}^{2 \text{ } \mu\text{m}} \Phi_S(\lambda) T(\lambda) d\lambda + E_{\text{th}}, \quad (3.2)$$

avec  $E_{\text{th}} = \sigma \varepsilon T^4$  la puissance émise par radiation thermique par le verre d’émissivité thermique totale  $\varepsilon \approx 0.95$  [115]. La transmittance de l’échantillon  $T(\lambda)$  étudié correspond au produit des transmittances du film fin  $T_f(\lambda)$  et du substrat de verre  $T_v(\lambda)$ . Le spectre d’absorbance d’un substrat de verre d’épaisseur 1 mm est donné en figure 3.10, calculé à partir de l’indice optique issue de la Réf. [116]. On peut observer sur cette figure l’absorption forte de l’UV par le verre, entraînant une élévation de température naturelle du verre nu sous illumination solaire. Enfin, pour différencier les deux termes intervenant dans l’équation (3.3), le microspectrophotomètre UV/Vis/PIR peut être utilisé pour évaluer la puissance transmise dans la gamme solaire (300 nm à 2000 nm) uniquement.

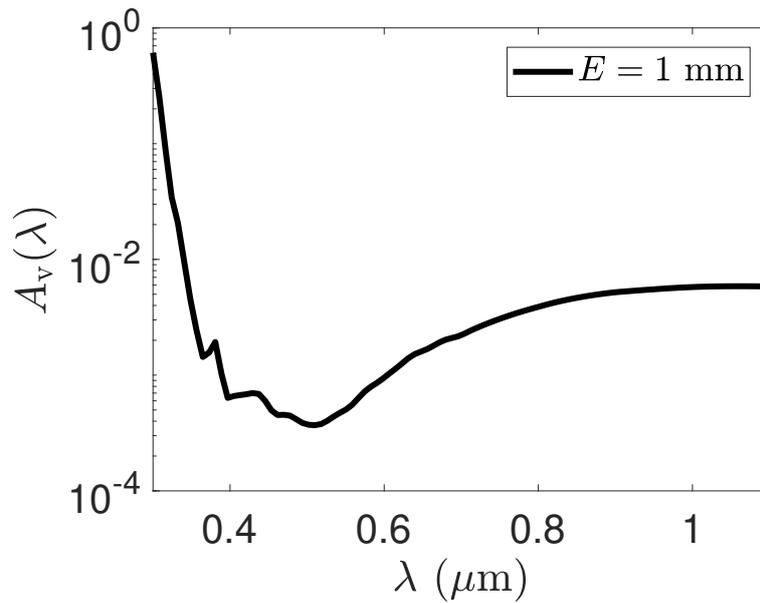


FIGURE 3.10 – Spectre d’absorbance d’un substrat de verre d’épaisseur 1 mm sur la gamme solaire.

Il est nécessaire de pouvoir convertir les mesures de tension aux bornes du module Peltier en flux thermique incident sur le module. Une calibration expérimentale est donc nécessaire, en faisant varier l’intensité optique incidente et en mesurant successivement la tension aux bornes du module Peltier  $U_{\text{peltier}}$  (V). Pour ce faire, le module Peltier est placé à  $d = 37$  cm de la lentille de la lampe, la distance à laquelle l’intensité du faisceau solaire est connue. À cette distance, la section du faisceau est un carré de côté  $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$  et est donc plus petite que la surface du Peltier  $S_p = 6.2 \text{ cm} \times 6.2 \text{ cm}$ . On fait donc varier l’intensité incidente de  $300 \text{ W.m}^{-2}$  (minimum d’intensité de la lampe) à  $1000 \text{ W.m}^{-2}$ , par pas de  $50 \text{ W.m}^{-2}$ . Les résultats de cette étape de calibration sont montrés en figure 3.11. Il est ainsi possible par cette calibration de revenir à l’intensité optique arrivant sur le module Peltier, qui sera donc la somme de l’intensité transmise par l’échantillon et de son émission propre thermique. Cependant, une difficulté technique intervient lorsque l’on étudie les films fins déposés par blade-coating. En effet, ces films fins ne recouvrent pas complètement le substrat de verre et sont généralement de plus faible taille que le faisceau solaire incident. Cela implique qu’une partie du faisceau incident peut traverser des zones de l’échantillon où il n’y a pas de film et illuminer le module Peltier, faussant ainsi la mesure du flux transmis. Pour contourner cette limite technique, des caches en aluminium de la taille du module Peltier sont réalisés. Ces caches possèdent un trou central carré de dimensions connues. Ils sont donc ainsi utilisés pour réfléchir toute la lumière incidente sur le module Peltier n’ayant pas traversé le film fin. Une distance est respectée entre le cache et la surface peinte du Peltier pour éviter un flux thermique conductif vers le cache pouvant perturber les mesures. Pour conserver des mesures de l’intensité transmise correctes, la procédure de calibration est alors répétée pour tous les caches. La calibration obtenue pour un cache présentant un trou de dimensions  $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$  est également présentée en figure 3.11. Une loi affine simple est ainsi obtenue par régression linéaire entre l’intensité optique parvenant au module Peltier et la tension électrique à ses

bornes :

$$I = C_1 U_{\text{peltier}} + C_2, \quad (3.3)$$

avec  $C_1$  et  $C_2$  des coefficients issus du fit de ces deux quantités. Ainsi, des mesures de fluxmétrie précises sont possibles sur des substrats de verre recouverts par des films fins de tailles variables.

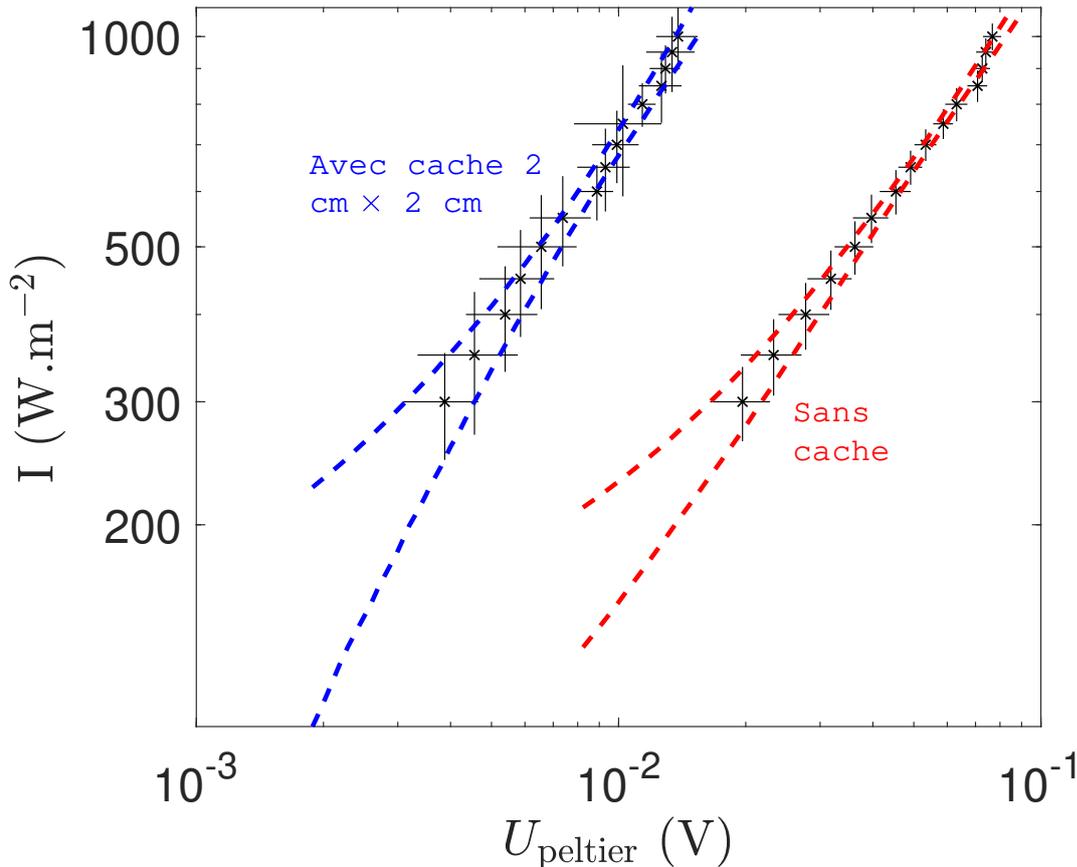


FIGURE 3.11 – Calibration entre l’intensité optique incidente sur le module Peltier et la tension mesurée à ses bornes. Les cas sans cache et avec un cache de 2 cm  $\times$  2 cm sont représentés ici. Les lignes pointillées bleues et rouges correspondent aux intervalles de confiance (95 %) associés à ces mesures.

### 3.1.3.3 Tests sur films PVP + colorant bleu

Avant de caractériser des systèmes présentant des propriétés optiques mixtes (absorption et diffusion), il est nécessaire de réaliser des vérifications de la fiabilité de notre montage de caractérisation thermique sur des films fins purement absorbant, dont le spectre dans la gamme solaire est parfaitement connu. Les films de PVP + colorant bleu réalisés dans le chapitre 2 sont alors utilisés ici pour réaliser cette étude de fiabilité. La mesure de la température sous illumination solaire, ainsi que des mesures de fluxmétrie sont réalisées sur certains de ces films offrant une topologie de surface homogène. Ces mesures

sont comparées à un modèle thermique du substrat de verre recouvert d'un film fin absorbant. Quatre films avec des surfaces homogènes sont choisis, déposés selon les paramètres d'enduction ( $u$  vitesse d'enduction,  $T$  température imposée au substrat inférieur et  $\phi$  la fraction volumique initiale en PVP) suivants :

- $u = 2 \mu\text{m.s}^{-1}$ ,  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\phi = 5 \text{ \% wt}$ . Le film a une épaisseur d'environ  $30 \mu\text{m}$ ;
- $u = 2 \mu\text{m.s}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\phi = 5 \text{ \% wt}$ . Le film a une épaisseur d'environ  $15 \mu\text{m}$ ;
- $u = 5 \mu\text{m.s}^{-1}$ ,  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\phi = 1 \text{ \% wt}$ . Le film a une épaisseur d'environ  $2 \mu\text{m}$ ;
- $u = 25 \mu\text{m.s}^{-1}$ ,  $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\phi = 5 \text{ \% wt}$ . Le film a une épaisseur d'environ  $1 \mu\text{m}$ .

Tout d'abord, un test de l'influence de la colle thermique sur les mesures au thermocouple est réalisé. Le premier film est caractérisé deux fois avec et sans colle thermique autour de la pointe du thermocouple, avec les mêmes conditions d'intensité lumineuse incidente. La figure 3.12 présente le résultat de cette étape de vérification. Sans colle, la température mesurée présente un bruit plus important que celle avec la colle thermique du fait du contact thermique entre le verre et la pointe du thermocouple imparfait. La cinétique et l'amplitude de l'échauffement ne sont cependant pas affectés par l'ajout de colle thermique. Les quatre films sont ensuite caractérisés à l'aide du même thermocouple fixé au verre avec de la colle thermique, et ces mesures sont confrontées au résultat d'un modèle thermique simple du bicouche film fin/verre, connaissant l'absorptivité du mélange PVP/colorant bleu sur la gamme solaire (mesurée en section 2.3.2.1) ainsi que les épaisseurs des films. La figure 3.13 présente la cinétique d'échauffement du substrat de verre recouvert par les films et la valeur de la température à l'équilibre thermique. L'évolution de l'élévation de température  $\Delta T$  du substrat avec l'épaisseur du film PVP/colorant bleu montre un bon accord avec les prédictions du modèle thermique, avec un coefficient de transfert par convection fixé dans le calcul à  $h_{cv} = 5 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$  (valeur typique d'un air environnant laminaire).

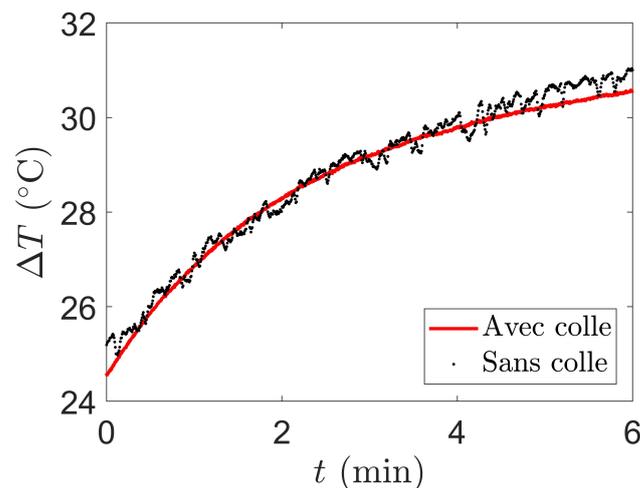


FIGURE 3.12 – Température du substrat de verre recouvert d'un film de PVP/colorant bleu. La courbe rouge représente la mesure avec colle et les points noirs représentent le cas sans colle thermique.

Des mesures de fluxmétrie sont également réalisées sur ces échantillons. La figure 3.14 présente la mesure réalisée avec le module Peltier peint en noir, avec un cache présentant un trou central de  $2.5 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm}$ . Une calibration est utilisée pour convertir les tensions

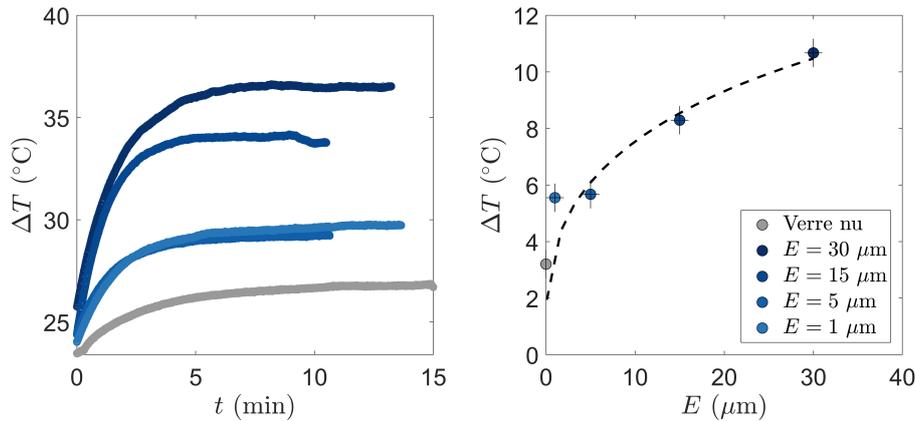


FIGURE 3.13 – (Gauche) Élévation de température au cours du temps pour les quatre films PVP/colorant bleu étudiés sous illumination solaire. (Droite) Augmentation de la température du verre (l'origine représente la température initiale) pour les quatre films fins étudiés. La ligne pointillée noire représente la prédiction du modèle thermique pour les mêmes épaisseurs de films.

mesurées en intensité transmise par le système film fin + substrat. L'intensité incidente étant transmise « instantanément » par le système, la cinétique observée dans la figure 3.14, gauche ne correspond qu'à l'inertie thermique du capteur Peltier. Les échauffements du substrat étant peu élevés pour ces échantillons, l'émission thermique du verre est considérée comme négligeable par rapport à l'intensité transmise dans la gamme solaire. Cette intensité est affectée par l'absorption du film. La figure 3.14, droite présente l'intensité totale transmise sur la gamme solaire en fonction de l'épaisseur du film fin. Le module Peltier montre ainsi une sensibilité suffisante pour évaluer des variations d'intensité sur sa surface, et la calibration expérimentale adaptée à chaque cache en aluminium permet de traiter de faibles surfaces de film tout en conservant un bruit minimal sur les mesures de flux radiatif.

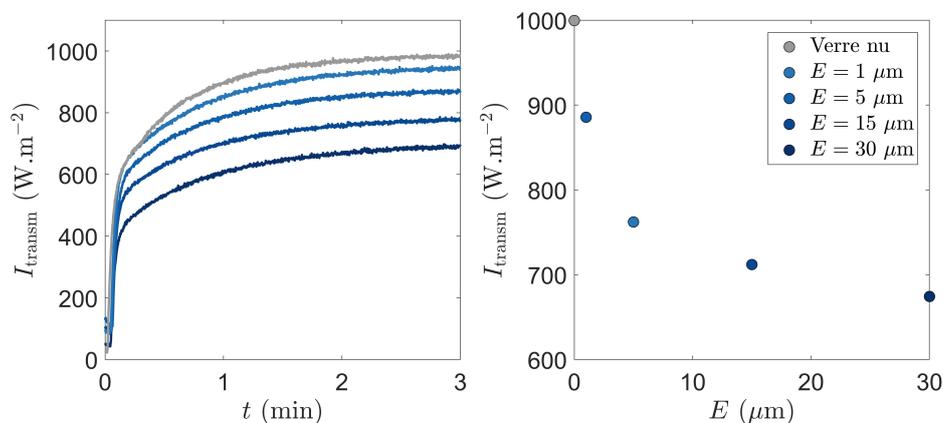


FIGURE 3.14 – (Gauche) Intensité transmise par les échantillons au cours du temps. (Droite) Intensité finale mesurée lorsque le capteur atteint l'équilibre thermique en fonction de l'épaisseur du film fin.

### 3.1.3.4 Coefficient de gain calorifique solaire ou SHGC

Le montage expérimental présenté en section 3.1.3.2 sera ainsi utilisé pour évaluer la proportion entre flux optique incident et flux « entrant » (le flux transmis). En effet, une quantité très utilisée dans l'industrie des verres destinés aux vitrages isolants peut être calculée à partir des mesures de fluxmétrie : le coefficient de gain calorifique solaire (SHGC pour Solar Heat Gain Coefficient) [117]. Cette quantité représente la proportion de l'énergie incidente parvenant effectivement à la pièce. Cette grandeur, comprise entre 0 et 1, se calcule de la façon suivante :

$$\text{SHGC} = \frac{\int_{300 \text{ nm}}^{2 \text{ } \mu\text{m}} \Phi_{\text{S}}(\lambda) T(\lambda) d\lambda}{\int_{300 \text{ nm}}^{2 \text{ } \mu\text{m}} \Phi_{\text{S}}(\lambda) d\lambda}. \quad (3.4)$$

Plus cette grandeur est proche de 0, plus le substrat recouvert du film est isolante et préserve la « pièce » du rayonnement solaire. Dans le cas d'une application pour les vitrages, une bonne transparence dans le visible est désirable, et un blocage de tout autre longueur d'onde. Le système idéal aurait ainsi les valeurs de transmission dans le visible et le PIR égales à 1 et 0 respectivement, résultant en un SHGC idéal égal à 0.427 considérant un flux solaire [101]. En considérant une élévation de température de la vitre causée par l'absorption du rayonnement par le film et/ou la vitre de verre, le SHGC généralisé prend la forme suivante :

$$\text{SHGC} = \frac{\int_{300 \text{ nm}}^{2 \text{ } \mu\text{m}} \Phi_{\text{S}}(\lambda) T(\lambda) d\lambda + E_{\text{th}}^e}{\int_{300 \text{ nm}}^{2 \text{ } \mu\text{m}} \Phi_{\text{S}}(\lambda) d\lambda}, \quad (3.5)$$

avec  $E_{\text{th}}^e$  l'émission thermique entrant dans la pièce. Il sera ainsi d'intérêt d'évaluer cette quantité pour les films fins composites réalisés au cours de cette étude, afin de quantifier leurs performances d'isolation du flux incident selon la gamme spectrale étudiée. Au vu de la faible taille des films fins composites par rapport au substrat de verre, l'émission thermique provenant du film fin sera considérée comme négligeable (le film fin n'émet pas de rayonnement thermique) [118]. L'émission thermique provient alors principalement du substrat de verre. Ce rayonnement étant un rayonnement diffus et isotrope, émis par les deux faces du substrat de verre, il est considéré que la moitié de ce rayonnement est renvoyée en arrière et traverse le film fin composite, alors que l'autre moitié entre dans la pièce. Le film fin est considéré comme transparent aux longueurs d'onde d'émission du substrat de verre (autour de 9  $\mu\text{m}$  de longueur d'onde), permettant d'éviter un effet de serre [119]. Ainsi :

$$E_{\text{th}}^e = \frac{1}{2} \sigma \varepsilon T^4. \quad (3.6)$$

Un compromis entre absorption, échauffement du système, ré-émission du rayonnement incident sera ainsi recherché, avec une éventuelle transparence au visible. Ainsi, l'intervention d'un mécanisme physique de blocage du rayonnement élastique, la diffusion, est d'intérêt dans cette étude.

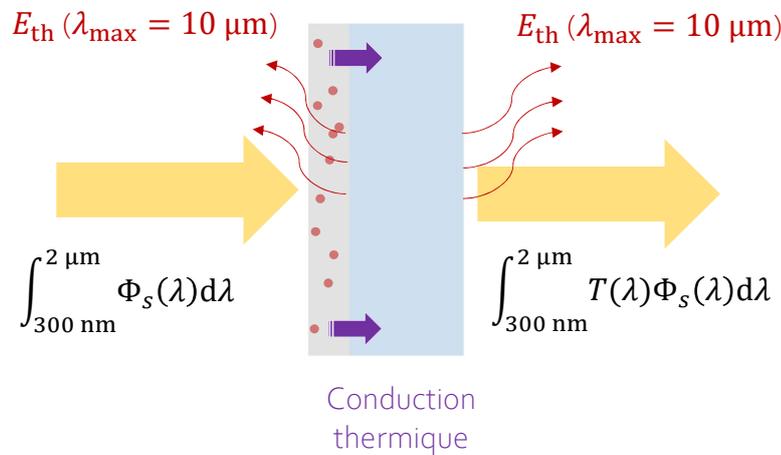


FIGURE 3.15 – Schéma représentant les différents flux radiatifs en jeu au niveau d'une vitre de verre recouverte d'un film fin composite sous illumination solaire.

## 3.2 Films fins de PVP avec des inclusions d'or

### 3.2.1 Nanoparticules d'or

#### 3.2.1.1 Histoire, intérêt, applications

Durant les dernières décennies, les nanoparticules d'or ont été le sujet d'une vaste littérature scientifique [?, 120]. Ces systèmes particuliers trouvent des applications aussi bien dans le domaine de l'imagerie médicale [121, 122], l'imagerie cellulaire pour la biologie [123–126], mais une recherche intense est également dirigée vers l'application des nanoparticules d'or pour la spectroscopie Raman avancée [127–129] ainsi que la micro-électronique [130–132]. La place prépondérante des nanoparticules d'or dans le panorama actuel de la nanoscience a plusieurs raisons :

- leur haute stabilité chimique et physique, induisant une biocompatibilité de ces nanoparticules;
- la possibilité de pouvoir fonctionnaliser leur surface facilement par des molécules biologiques et organiques;
- la multitude de propriétés optiques liées aux plasmons de surface de ces nanoparticules [133].

Différentes civilisations ont, depuis des millénaires, utilisé ces nanoparticules pour leur propriétés esthétiques. En effet, la couleur rouge claire caractéristique des nanoparticules d'or sphériques a suscité l'intérêt des artisans du verre depuis l'Âge de Bronze. Des nanoparticules d'or ou leurs alliages avec d'autres métaux peuvent être retrouvés dans des objets ornementaux antiques tels que la coupe de Lycurgue (datant du 4<sup>ème</sup> siècle après J.-C.) [134], présentant deux teintes différentes suivant la direction d'illumination comme observé en figure 3.16, et le rubis doré, un verre rouge composé de verre de silice dopé en nanoparticules d'or, dont la technique de réalisation date du Moyen-Âge [135]. Un

exemple d'un objet fabriquée avec ce matériau est présenté en figure 3.16. Le plus vieil exemple de l'utilisation de nanoparticules d'or date du 8<sup>ème</sup> siècle avant J.-C., où des nanoparticules d'or provenant d'une couche mince sous des gravures murales en ivoire ont diffusé à travers le matériau poreux pour former des tâches violettes en surface [136], dont une photographie est présentée en figure 3.16.

Les propriétés optiques des nanoparticules d'or sont donc très bien connues et elles constituent donc un système calibré de référence, pour lesquelles diverses routes de synthèses chimiques de ces systèmes existent, produisant des solutions colloïdales quasi-monodisperses de haute qualité [137]. Comparées à d'autres systèmes organiques ou inorganiques, les nanoparticules d'or de taille supérieure à 2 nm ont une grande section efficace d'extinction, entraînant des performances optiques intéressantes comme la possibilité d'atteindre des efficacités de conversion lumière/chaleur de presque 100 % [138], une haute photo-stabilité et la possibilité d'amplifier fortement le champ électromagnétique à une distance nanométrique de la surface métallique [139]. Le premier scientifique à avoir établi un lien entre les propriétés optiques des nanoparticules d'or et leur taille est Michael Faraday, dans sa présentation à l'Institut Royal de Londres en 1852 intitulée « Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light », en français « Relations Expérimentales entre l'Or (et Autres Métaux) et la Lumière » [140]. Ces systèmes constituent ainsi des systèmes d'intérêt dans le cadre de la présente étude pour sonder l'éventuel impact de propriétés optiques mixtes sur la génération d'une source de chaleur, comme présenté au chapitre 1, section 1.5. Les nanoparticules d'or peuvent ainsi constituer un moyen expérimental fiable de vérification de l'exploration théorique réalisée précédemment à l'aide du modèle optothermique.



FIGURE 3.16 – Photographie de divers objets antiques colorés par l'addition de nanoparticules d'or. En haut, des ornements en ivoire datant de l'Égypte ancienne sur lesquels des tâches violettes sont apparues au cours du temps, dues à une diffusion de nanoparticules d'or au travers du matériau. En bas à gauche, la coupe de Lycurgue illuminée de l'intérieur (elle apparaît rouge) et de l'extérieur (elle apparaît verte). En bas à droite, une théière fabriquée en 1680 constituée de rubis doré, un verre transparent contenant des nanoparticules d'or le dotant ainsi d'une teinte rouge.

### 3.2.1.2 Le plasmon de l'or

Un plasmon est une oscillation collective d'électrons libres dans un matériau métallique, soumis à un rayonnement électromagnétique incident. Suivant un modèle d'oscillateur harmonique amorti décrivant l'oscillation des électrons autour d'une position centrale, ces oscillations interviennent à des fréquences bien définies, dépendantes du métal considéré [133]. L'excitation de plasmons par un champ électrique externe n'est pas permise dans le volume d'un matériau, sous l'épaisseur de peau du métal considéré. Cependant, l'existence d'une surface externe rend possible l'existence de modes plasmoniques spécifiques se propageant sur la surface du matériau, appelés modes de propagations de plasmon de surface. Dans le cas de nanoparticules métalliques, de taille comparable à l'épaisseur de peau du matériau métallique les constituant, le champ électrique de la lumière incidente peut pénétrer le matériau et polariser les électrons de conduction en son sein. Contrairement aux modes de propagations de plasmon de surface, les plasmons au sein d'une nanoparticule métallique de taille plus faible ou comparable à la longueur d'onde incidente sont essentiellement non propagatifs, puisque l'oscillation du nuage d'électron est distribuée dans tout le volume de la nanoparticule. Ce phénomène entraîne alors un mécanisme d'absorption et/ou de diffusion du rayonnement incident par la nanoparticule, différent des transitions interbandes de matériaux semiconducteurs ou diélectriques. Par exemple, dans le cas d'une nanoparticule d'or sphérique de taille faible devant la longueur d'onde incidente (approximation quasistatique), la distorsion du nuage électronique en réponse au champ électrique incident peut s'exprimer au travers de la polarisabilité de la nanoparticule :

$$\alpha(\lambda) = 3\varepsilon_m(\lambda)V_s \frac{\varepsilon(\lambda) - \varepsilon_m(\lambda)}{\varepsilon(\lambda) + \chi\varepsilon_m(\lambda)}, \quad (3.7)$$

avec  $\varepsilon_m$  (F.m<sup>-1</sup>) la permittivité diélectrique de la matrice non absorbante,  $V_s$  (m<sup>3</sup>) le volume de la nanoparticule sphérique,  $\chi$  un facteur géométrique (égal à 2 dans le cas d'une sphère) et  $\varepsilon(\lambda)$  la permittivité du matériau constituant la nanoparticule. Dans l'hypothèse quasistatique, il est alors possible d'exprimer la section efficace d'extinction de la nanoparticule de la façon suivante :

$$\sigma_{\text{ext}} = \frac{18\pi [\varepsilon_m(\lambda)]^{3/2}}{\lambda} V_{\text{NP}} \frac{\text{Im}[\varepsilon(\lambda)]}{[\text{Re}[\varepsilon] + 2\varepsilon_m(\lambda)]^2 + \text{Im}[\varepsilon(\lambda)]^2} \quad (3.8)$$

La persistance des oscillations plasmoniques est limitée par des pertes au sein du matériau, décrites par la partie imaginaire de la permittivité du matériau  $\text{Im}[\varepsilon(\lambda)]$ , pouvant avoir pour origine les imperfections structurales du matériau ou la relaxation non-radiative de l'oscillation (création de chaleur). Cependant, dans le cas des nanoparticules d'or, la principale source de perte est la présence de transitions intrabandes pour des longueurs d'onde inférieures à 500 nm. La figure 3.17 présente la grandeur  $\text{Im}[\varepsilon(\lambda)]$  sur la gamme spectrale solaire, pour deux métaux de référence : l'argent et l'or. Il est ainsi possible d'observer sur cette figure que les pertes dans le cas de l'or sont plus élevées que celles de l'argent dans le visible, entraînant un couplage entre l'oscillation du nuage électronique et le champ électrique du rayonnement incident moins efficace. Cependant, l'or reste cependant largement préféré à l'argent pour sa meilleure biocompatibilité et stabilité chimique. La section efficace de nanoparticules d'or de 20 nm dans de l'eau est

présentée en figure 3.17, D. Un pic d'extinction peut être observé autour de 532 nm, délimitant les deux gammes spectrales régies par différents mécanismes optiques : les transitions intrabandes et la résonance plasmonique. La première région spectrale peut être utile pour évaluer la densité de nanoparticules d'or dans un échantillon par la mesure du spectre d'absorbance dans cette gamme, comme il sera présenté dans cette étude. Enfin, la résonance des nanoparticules d'or peut être affectée par le matériau constituant la matrice environnante, cf. équation (3.8), ainsi que par l'addition de ligands moléculaires à la surface des nanoparticules pouvant perturber la résonance plasmonique de trois façons distinctes :

- l'introduction de nouveaux « canaux » phononiques de relaxation de l'énergie incidente en chaleur ;
- l'altération de la structure de bandes de l'or, introduisant de nouveaux états de valence disponibles aux électrons. Le spectre est alors modifié ;
- la variation de l'environnement diélectrique de la nanoparticule.

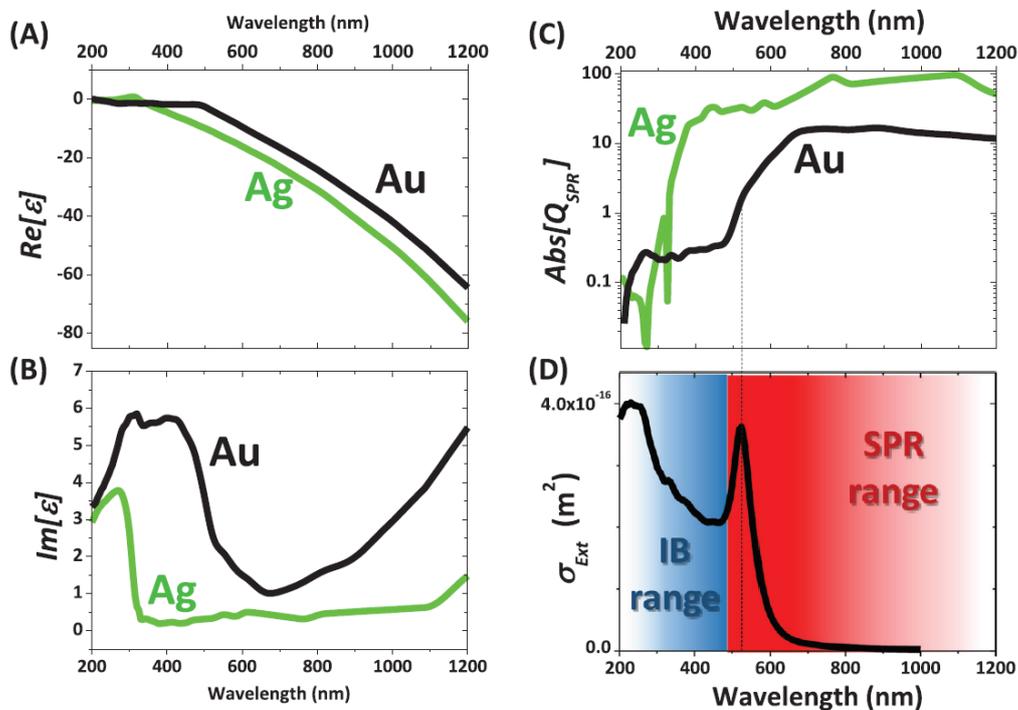


FIGURE 3.17 – A) Partie réelle des permittivités de l’or et de l’argent. B) Partie imaginaire des permittivités de l’or et de l’argent. C) Absorption de l’or et de l’argent sur la gamme spectrale solaire. D) Section efficace d’extinction de nanoparticules d’or de diamètre 20 nm sur la gamme solaire, présentant la résonance plasmonique intervenant vers 532 nm de longueur d’onde. Figure issue des travaux V. Amendola [?].

## 3.2.2 Assemblée de nanoparticules d’or

### 3.2.2.1 Longueurs d’absorption et de transport sur la gamme solaire

Dans le cas d’une assemblée de nanoparticules, les plasmons sur chaque nanoparticule peuvent réciproquement s’influencer les un des autres, donnant naissance à des modes

plasmoniques « hybrides » [141, 142] dépendants de la distance entre particules, de leur géométrie et la polarisation de la lumière incidente. Dans le cadre de cette étude, les assemblées de nanoparticules d'or étudiées sont considérées comme peu denses, appartenant au régime dilué. Ces phénomènes de couplage plasmonique entre nanoparticules sont donc négligés. Afin d'explorer l'influence de la diffusion multiple au sein d'une assemblée sur la génération de source thermique, il est d'intérêt de réaliser différentes assemblées montrant un dégradé de propriétés optiques allant de peu diffusantes à fortement diffusantes. Le degré de diffusion peut être contrôlé par le diamètre des nanoparticules d'or, et calculé précisément par la théorie de Mie. Trois différents diamètres de nanoparticules sont donc étudiés :

- $D = 15$  nm, l'assemblée de nanoparticule est alors essentiellement absorbante;
- $D = 50$  nm, l'assemblée de nanoparticule présente une certaine diffusion en son sein, cependant faible devant l'absorption;
- $D = 100$  nm, diffusion et absorption interviennent en proportions égales dans l'assemblée.

La figure 3.18 présente les parties réelles et imaginaires de l'indice optique de l'or, issues de la Réf. [107]. Ces données sont utilisées en entrée d'un calcul basé sur la théorie de Mie pour les trois différents diamètres de nanoparticule et une densité d'inclusions fixée à  $\rho = 20 \text{ part.} \cdot \mu\text{m}^{-3}$ . Les longueurs optiques  $l_t$  et  $l_a$  peuvent alors être déterminées à partir de ce calcul. Les résultats sont présentés en figure 3.20, pour les trois diamètres étudiés. On peut ainsi observer la diminution progressive de la longueur de transport de ces assemblées de nanoparticules avec l'augmentation du diamètre, indiquant une diffusion multiple de plus en plus importante (à  $\lambda = 532$  nm,  $l_t \approx 10^5 \mu\text{m}$  pour  $D = 15$  nm,  $l_t \approx 100 \mu\text{m}$  pour  $D = 50$  nm et  $l_t \approx 2 \mu\text{m}$  pour  $D = 100$  nm). L'absorption augmente également, du fait de l'augmentation de la quantité d'or, ce qui en fait un système dit *corrélé* (l'absorption et la diffusion augmentent simultanément avec l'augmentation du diamètre des nanoparticules). La figure 3.19 présente le facteur d'asymétrie  $g$  sur la même gamme spectrale pour les trois diamètres considérés. Les plus petites nanoparticules ( $D = 15$  nm) présentent une diffusion isotrope ( $g = 0$ ) sur toute la gamme spectrale. L'augmentation du diamètre des nanoparticules d'or entraîne une diffusion qui n'est plus isotrope, avec une diffusion vers l'avant dominante ( $g > 0$ ) pour les longueurs d'onde inférieures à la longueur de résonance plasmon  $\lambda = 532$  nm, et une légère rétro-diffusion ( $g < 0$ ) pour les longueurs d'onde supérieures à cette longueur d'onde.

Plusieurs paramètres différents peuvent décrire les assemblées d'inclusions considérées (densité d'inclusions ou fraction volumique en nanoparticule, diamètre des inclusions, longueur d'onde incidente, épaisseur de film contenant l'assemblée, etc.). Afin de pouvoir comparer les films fins composites étudiés et leurs performances optiques et thermiques, tous les résultats de cette étude seront représentés dans l'espace des longueurs optiques (cf Chapitre 1, section 1.5) afin de réduire le nombre de paramètres décrivant le système.

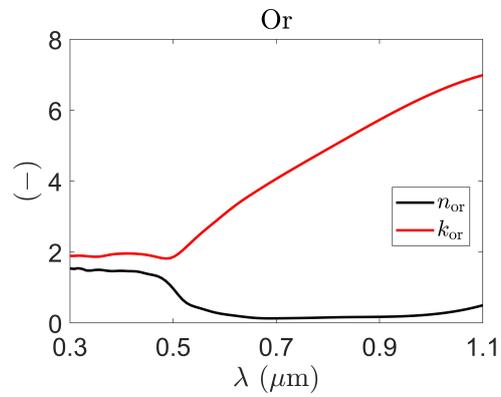


FIGURE 3.18 – Partie réelle (en rouge) et imaginaire (en noir) de l'indice optique de l'or en fonction de la longueur d'onde.

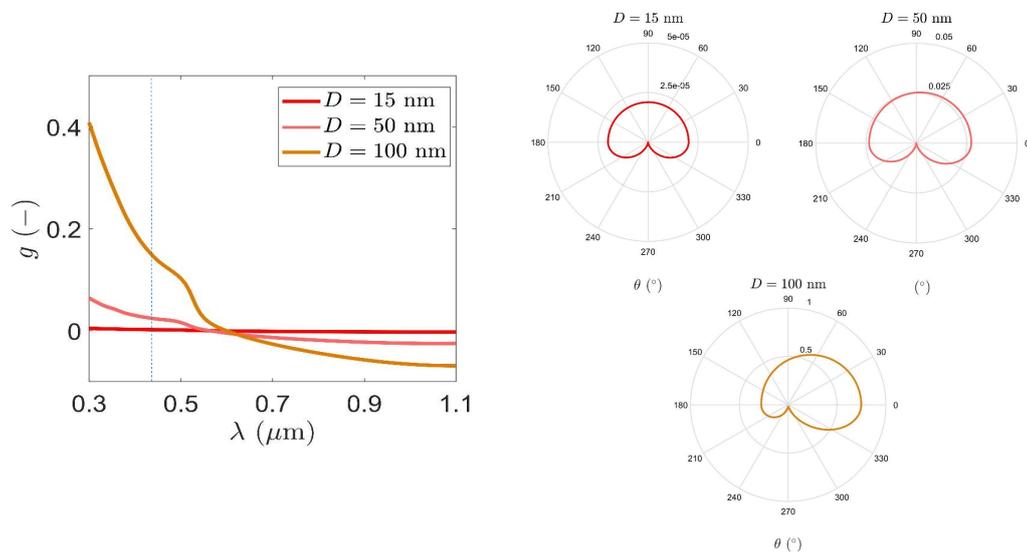


FIGURE 3.19 – Facteur d'asymétrie  $g$  des nanoparticules d'or au trois diamètres considérés et diagrammes polaires de diffusion à  $\lambda = 430$  nm.

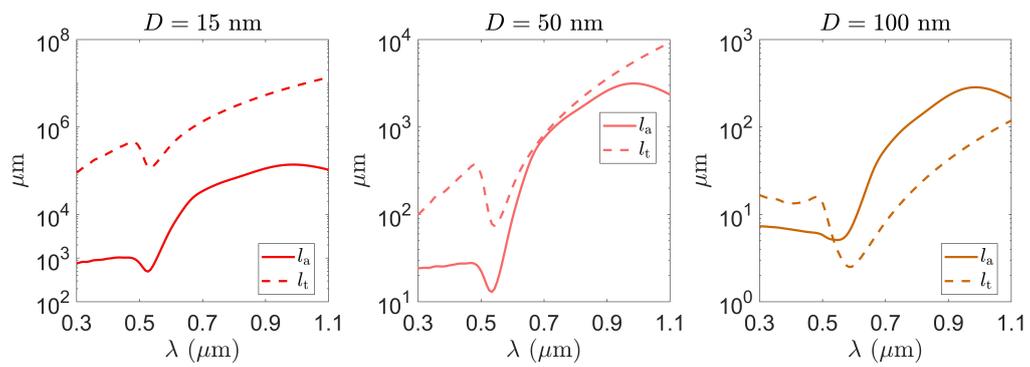


FIGURE 3.20 – Longueurs de transport et d’absorption pour les trois diamètres de nanoparticules d’or étudiées, dans le cas d’assemblées de densité d’inclusions  $\rho = 20$  particules. $\mu\text{m}^{-3}$  dans une matrice de PVP d’indice  $n_{\text{PVP}} \sim 1.45$ . Le code couleur suit celui de la figure 3.19.

### 3.2.2.2 Étude par le modèle optothermique : cartographie

Avant de débiter la réalisation de films fins de PVP chargés en nanoparticules d'or, il est nécessaire d'étudier leurs propriétés optiques et performances thermiques en amont. L'algorithme Monte Carlo peut nous permettre de prédire les absorbances, réflectances et transmittances suivant les épaisseurs et fractions volumiques en nanoparticules d'or étudiées. L'indice optique du substrat de verre situé sous le film fin, entraînant des conditions limites différentes, est pris en compte dans le calcul. Placer des films fins de PVP chargés en nanoparticules d'or sur l'espace des longueurs optiques  $E/l_t$ ,  $E/l_a$  permet de pouvoir identifier les fractions volumiques en nanoparticules d'or et épaisseurs de films fins permettant d'obtenir des films fins composites dans le régime de propagation de la lumière visé, celui correspondant à une amplification de la source thermique au sein du film fin composite. L'objectif visé est ici de réaliser des films présentant des propriétés optiques allant de peu diffusantes à fortement diffusantes, et ainsi pouvoir observer un effet progressif de la diffusion sur l'échauffement. Une étude théorique est réalisée à l'aide du modèle optothermique sur des assemblées de nanoparticules dans une matrice de PVP auxquelles est attribuée une fraction volumique d'inclusions réaliste :  $f = 3.10^{-5}$ . Deux épaisseurs de films fins sont étudiées, choisies suivant les possibilités du montage de blade-coating : 50 et 100  $\mu\text{m}$ . Les absorbances, réflectances et transmittances pour les trois diamètres étudiés sont présentés en figures 3.21, 3.22 et 3.23. Un pic d'absorbance autour de  $\lambda = 532$  nm est ainsi retrouvé pour les trois diamètres, diminuant avec le diamètre du fait de la réduction de la densité d'inclusions à  $f$  fixé lorsque le diamètre des inclusions augmente. Ce pic s'élargit avec le diamètre, du fait de résonances de Mie supplémentaires pouvant intervenir pour des nanoparticules plus grandes (cf. 1.1.2). Une certaine réflexion intervient également autour de cette longueur d'onde, mais reste cependant assez faible. La figure 3.24 présente la distribution de l'intensité optique dans les films fins aux deux épaisseurs considérées et pour les trois diamètres d'inclusions, à la longueur d'onde de résonance plasmon  $\lambda = 532$  nm. Une différence notable s'observe avec le diamètre. En effet les plus petites nanoparticules étant essentiellement absorbantes, une décroissance exponentielle de type Beer-Lambert de l'intensité optique est observée. Pour les nanoparticules de  $D = 100$  nm, une augmentation de l'intensité s'observe aux premiers  $\mu\text{m}$ , ainsi qu'une distribution ne suivant plus la loi de Beer-Lambert. Les profils d'intensité présentent un bruit statistique plus élevé dans les cas d'assemblées d'inclusions diffusantes. Il serait ainsi d'intérêt de réaliser des films fins PVP + nanoparticules d'or avec des paramètres structuraux (épaisseur, fraction volumique, diamètre, etc.) proches de ceux étudiés.

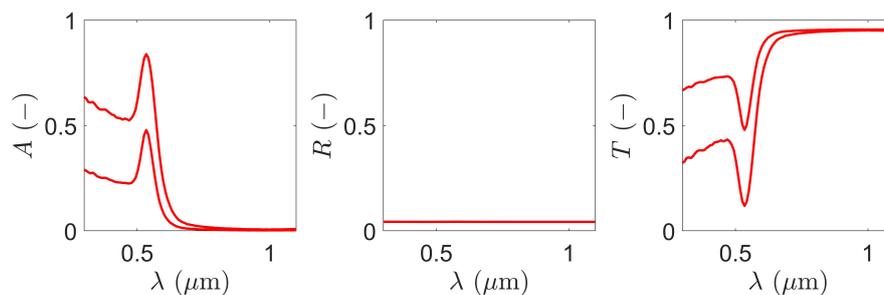


FIGURE 3.21 – Absorbance, réflectance et transmittance sur la gamme solaire des films fins PVP + nanoparticules d'or à  $D = 15$  nm et à des épaisseurs de 50 et 100  $\mu\text{m}$ .

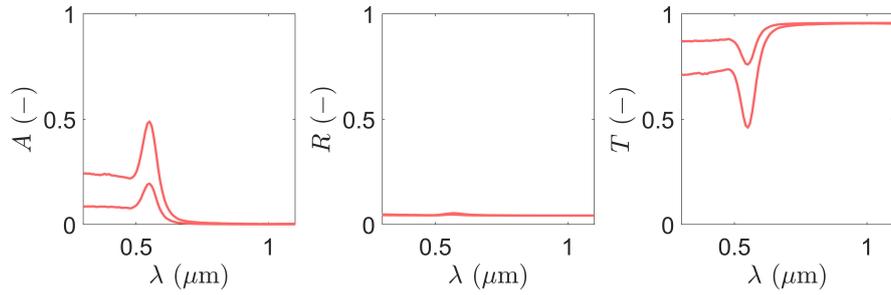


FIGURE 3.22 – Absorbance, réflectance et transmittance sur la gamme solaire des films fins PVP + nanoparticules d’or à  $D = 50$  nm et à des épaisseurs de 50 et 100  $\mu\text{m}$ .

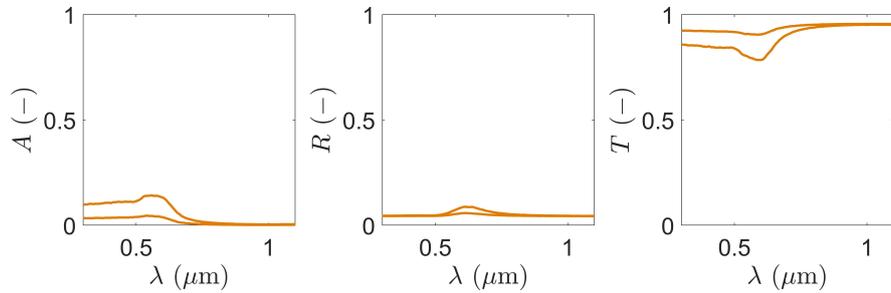


FIGURE 3.23 – Absorbance, réflectance et transmittance sur la gamme solaire des films fins PVP + nanoparticules d’or à  $D = 100$  nm et à des épaisseurs de 50 et 100  $\mu\text{m}$ .

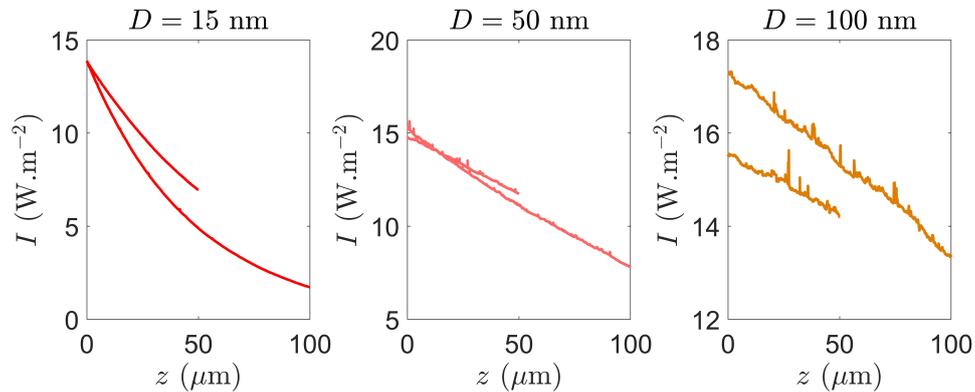


FIGURE 3.24 – Distribution de l’intensité optique dans l’épaisseur du film à  $\lambda = 532$  nm pour les deux épaisseurs et diamètres d’inclusions étudiés. Le bruit observé dans le cas  $D = 100$  nm est dû au caractère statistique de la simulation Monte Carlo qui est moins fiable dans les cas fortement diffusants (et nécessitant donc un plus grand nombre de marcheurs aléatoires).

Également, il serait intéressant de pouvoir illuminer des films fins composites, contenant des assemblées de nanoparticules d'or, à la longueur d'onde correspondant à résonance plasmonique de ces systèmes ( $\lambda = 532$  nm) afin de stimuler un régime de propagation de la lumière visé dans le film fin et mesurer l'impact de ce dernier sur l'échauffement. Cependant, il est nécessaire d'avoir une intensité incidente suffisante pour pouvoir mesurer des élévations de température et des intensités transmises par l'échantillon avec une précision acceptable, avec un signal sensiblement supérieur au bruit associé au thermocouple et au module Peltier. Une intensité de  $1000 \text{ W.m}^{-2}$  est alors visée dans le cadre de cette étude. Un faisceau monochromatique d'intensité  $I = 1000 \text{ W.m}^{-2}$  ne pourrait être obtenu que par une source laser de haute puissance (de l'ordre de  $2.5 \text{ W}$  pour un faisceau de même section que celui de la lampe solaire,  $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ ). Très peu de sources laser sur le marché possèdent une telle puissance, et leur manipulation ne serait pas aisée dans le laboratoire et peu sécuritaire. Pour contourner ce problème technique, la lampe solaire sera utilisée pour caractériser les assemblées de nanoparticules d'or, pour bénéficier de l'échauffement causé par la contribution de toutes les longueurs d'onde constituant son spectre. Les assemblées de nanoparticules d'or sont donc décrites par des coefficients de transport et d'absorption  $\langle l_t^{-1} \rangle$  et  $\langle l_a^{-1} \rangle$  moyennés sur tout le spectre d'émission de la lampe solaire, s'exprimant de la façon suivante :

$$\langle l_t^{-1} \rangle = \frac{\int_{300 \text{ nm}}^2 \mu\text{m} l_a^{-1} d\lambda}{\int_{300 \text{ nm}}^2 \mu\text{m} d\lambda} \quad (3.9)$$

$$\langle l_a^{-1} \rangle = \frac{\int_{300 \text{ nm}}^2 \mu\text{m} l_t^{-1} d\lambda}{\int_{300 \text{ nm}}^2 \mu\text{m} d\lambda} \quad (3.10)$$

La figure 3.25 présente les assemblées de nanoparticules d'or étudiées dans l'espace des longueurs optiques moyennées  $\langle \frac{E}{l_t} \rangle$  et  $\langle \frac{E}{l_a} \rangle$ . La cartographie de la quantité  $\Pi_Q(l_t, l_a) = \frac{Q(l_t, l_a)}{Q(l_t \rightarrow +\infty, l_a)}$  (cf. page 58), évaluée à une distance de  $20 \mu\text{m}$  de la première interface des films fins, est également présentée sur ce même espace (cf. section 1.5.2.2).

Pour une épaisseur et fraction volumique, on peut ainsi voir qu'une augmentation du diamètre des nanoparticules entraîne des propriétés optiques plus diffusantes et moins absorbantes (on se déplace du sud-est au nord-ouest sur l'espace des longueurs optiques). À l'inverse, une augmentation de l'épaisseur (ou de la fraction volumique) entraîne l'augmentation simultanée de l'absorption et de la diffusion (on se déplace du sud-ouest au nord-ouest sur l'espace des longueurs optiques). Cette observation est caractéristique des systèmes corrélés comme les nanoparticules d'or, ce qui entraîne une certaine entrave quant à l'exploration de cet espace des longueurs optiques. Il est cependant possible de parvenir au début de la région d'intérêt, où la quantité  $\Pi_Q(l_t, l_a)$  commence à augmenter sensiblement, signe d'un « piégeage » effectif de la lumière. Ces résultats confirment la validité de notre objectif expérimental, étant de réaliser des films fins de PVP + nanoparticules d'or par blade-coating et de les illuminer avec la lampe solaire pour essayer de sonder l'influence de la diffusion sur l'élévation de température.

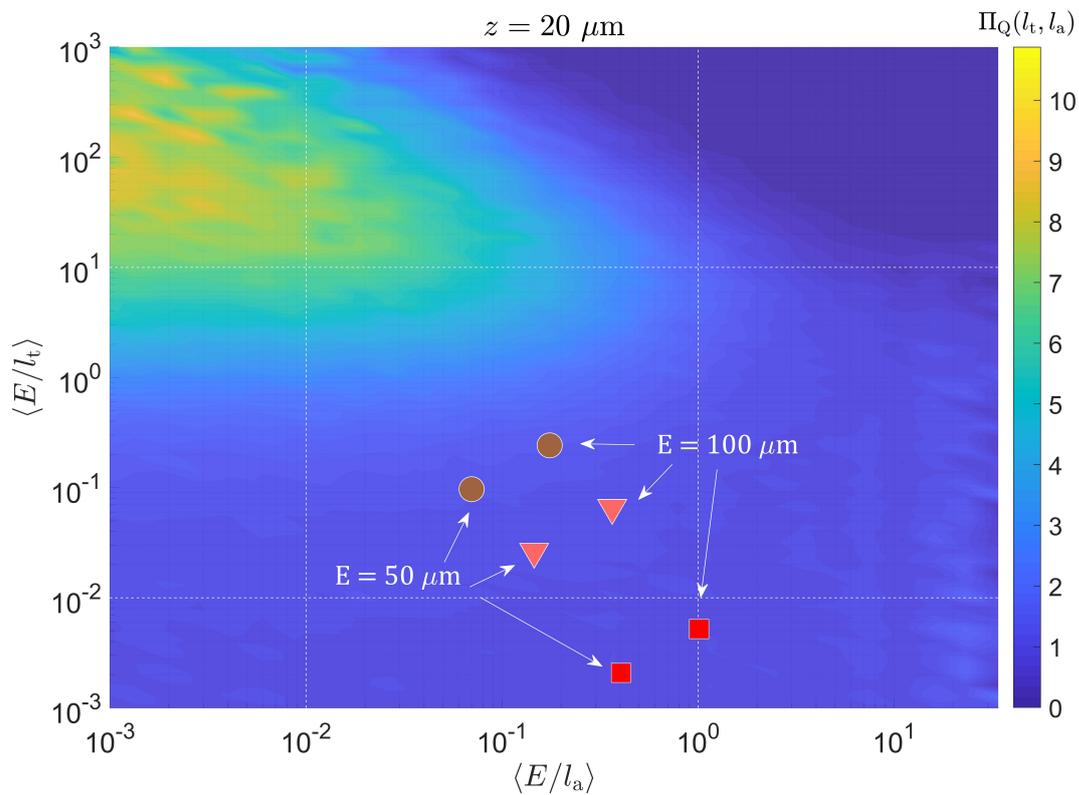


FIGURE 3.25 – Cartographie de la quantité  $\Pi_Q(l_t, l_a)$  correspondant à l’amplification de la chauffe d’un film fin en présence de diffuseurs (par rapport à un film sans diffuseurs). Sur cet espace, les systèmes PVP + nanoparticules d’or sont positionnés (par calcul) pour différentes épaisseurs de films et différentes tailles de nanoparticules. Les ronds représentent les diamètres d’inclusions  $D = 100 \text{ nm}$ , les triangles les  $D = 50 \text{ nm}$  et les carrés les  $D = 15 \text{ nm}$ .

### 3.2.3 Préparation et déposition de films PVP + nanoparticules d'or

#### 3.2.3.1 Transfert de ligands de PVP à la surface des nanoparticules

Des solutions colloïdales de nanoparticules d'or dans un mélange PVP/eau sont ainsi préparées en vue d'en réaliser des films fins. Des solutions colloïdales de nanoparticules d'or de diamètre  $D = 15, 50$  et  $100$  nm, entourées de sel dihydraté dipotassium bis(p-sulfonatophenyl)phenylphosphine (BSPP) issu de la procédure de synthèse des nanoparticules, sont fournies par Laurent Lermusiaux, chercheur post-doctorant à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB). Une image prise au MEB de ces nanoparticules est présentée en figure 3.26. Leurs concentrations initiales sont d'environ 125 nM, 95 nM et 110 nM pour les inclusions de diamètre  $D = 15$  nm, 50 nm et 100 nm respectivement. Ces nanoparticules présentent une monodispersité correcte ( $\pm 4$  nm), assurant des propriétés optiques précises et facilement modélisables.

Une procédure de transfert de ligands est alors nécessaire pour réaliser un échange entre le BSPP et du PVP, afin que la stabilité en dispersion dans l'eau et la compatibilité en matrice PVP soit assurée. La figure 3.27 présente une illustration de la procédure de centrifugation des nanoparticules d'or. Une solution aqueuse de PVP est préparée afin de réaliser l'échange de ligands avec les solutions colloïdales. 1 mL de la solution de nanoparticules est ajoutée à 49 mL d'une solution de PVP, réalisée en mélangeant une poudre de PVP et de l'eau puis en la sonicant pendant 15 minutes environ afin de dissoudre complètement le PVP. Le mélange est ensuite placé dans un vial et est centrifugé afin de retirer le BSPP de la surface des nanoparticules. Une vitesse de centrifugation de 20000 g est nécessaire pour les nanoparticules de  $D = 15$  nm, environ 10000 g pour les  $D = 50$  nm et 2000 g pour les  $D = 100$  nm. De par la centrifugation, les nanoparticules sédimentent au fond du vial, et il ne reste alors plus qu'un surnageant à la surface du liquide constitué de BSPP et de PVP. Ce surnageant est alors extrait et le vial est complété de nouveau avec la solution de PVP jusqu'à 50 mL. Il peut arriver que la solution obtenue ait changée de couleur après cette étape de centrifugation, notamment pour celle contenant les plus petites nanoparticules, passant de rouge à violette. Ce changement de couleur est la signature d'une agrégation des nanoparticules entraînant des propriétés optiques différentes. Pour re-disperser les solutions, une sonde à ultrasons est alors utilisée pour « casser » les agrégats de nanoparticules, entraînant un retour à une couleur rouge claire. L'étape de centrifugation est alors répétée environ 4 fois afin de s'assurer que tout le BSPP ait été retiré, suivie d'une étape de sonication. Ainsi, une partie du PVP en excès dans la solution aqueuse s'adsorbe à la surface des nanoparticules, empêchant leur agrégation entre elles. Cette procédure entraîne inévitablement une perte de nanoparticules d'or, diminuant la concentration en nanoparticules d'or. Une étape de mesure de la fraction volumique en nanoparticules d'or sur les solutions PVP + nanoparticules d'or est donc nécessaire suite à cette procédure.

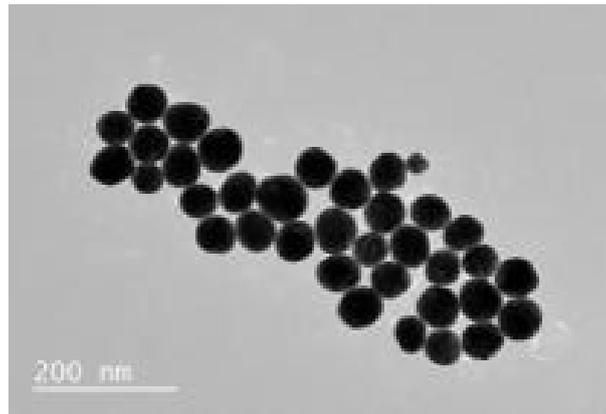


FIGURE 3.26 – Image prise au MEB des nanoparticules d’or de  $D = 50$  nm réalisées par Laurent Lermusiaux.

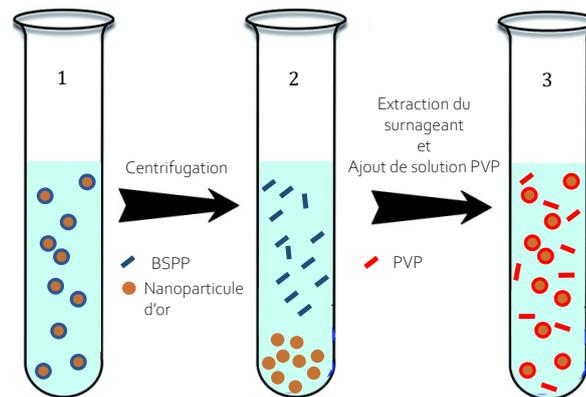


FIGURE 3.27 – Illustration de la procédure de centrifugation et de changement de ligands.

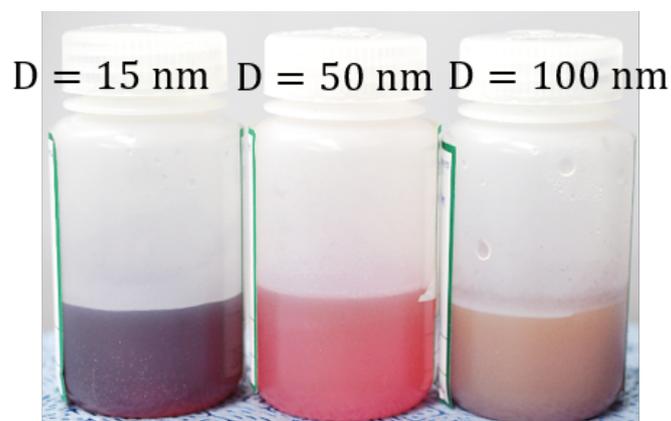


FIGURE 3.28 – Solutions aqueuses de PVP + nanoparticules d’or. Ces solutions présentent une variation de teinte avec l’augmentation du diamètre des nanoparticules. L’aspect « laiteux » de la solution à  $D = 100$  nm est une signature macroscopique de la diffusion de la lumière opérant dans un grand volume de cette solution.

### 3.2.3.2 Estimation de la fraction volumique en nanoparticules

Un paramètre important à déterminer avant de réaliser la déposition des films fins PVP + nanoparticules d'or est la fraction volumique en nanoparticules d'or que contiennent ces solutions. Cette quantité est cependant complexe à estimer expérimentalement dans le cas de dispersions simultanément absorbantes et diffusantes. Les auteurs de la Réf. [143] présentent une méthode d'estimation de cette quantité basée sur le spectre d'absorbance de la solution à  $\lambda = 400$  nm, avec une précision de l'ordre 10 %. En effet, cette longueur d'onde en particulier est située entre deux régions spectrales distinctes pour les nanoparticules d'or. L'énergie du photon à  $\lambda = 400$  nm est égale à 3.1 eV, ce qui correspond à l'énergie associée à la transition interbande de l'or pur, entre ces orbitales 5d et 6sp [143]. Cette transition interbande assure un lien de proportionnalité entre l'absorbance à  $\lambda = 400$  nm et la concentration en atomes d'or. Cette concentration en atomes d'or s'écrit alors, d'après la loi de Beer-Lambert :

$$c_{\text{Au}} = \frac{A_{\text{Au}}(\lambda = 400 \text{ nm})}{\varepsilon_{\text{Au}}(\lambda = 400 \text{ nm}) E}, \quad (3.11)$$

avec  $E$  l'épaisseur de solution étudiée et  $\varepsilon_{\text{Au}}(\lambda = 400 \text{ nm})$  l'absorptivité molaire de l'or à la longueur d'onde d'intérêt [143]. Cette grandeur varie également avec le diamètre des inclusions d'or, et prend les valeurs suivantes pour les 3 diamètres considérés :  $\varepsilon_{\text{Au}, 15 \text{ nm}}(\lambda = 400 \text{ nm}) = 2.3696 \text{ L.mmol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ,  $\varepsilon_{\text{Au}, 50 \text{ nm}}(\lambda = 400 \text{ nm}) = 2.6364 \text{ L.mmol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  et  $\varepsilon_{\text{Au}, 100 \text{ nm}}(\lambda = 400 \text{ nm}) = 3.0175 \text{ L.mmol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ . La densité d'atomes d'or dans la solution peut alors être estimée en utilisant le nombre d'Avogadro  $N_a$  :

$$\rho_{\text{Atomes}} = N_a c_{\text{Au}}, \quad (3.12)$$

avec  $N_a = 6.022 \cdot 10^{-20} \text{ mmol}^{-1}$ . Le nombre d'atomes d'or  $N_{\text{Au}}$  dans une nanoparticule de diamètre  $D$  [144, 145] peut s'écrire comme :

$$N_{\text{Au}} = \frac{\pi \rho_{\text{Au}} D^3}{6 M_{\text{Au}}} = 30.89602 D^3, \quad (3.13)$$

avec  $\rho_{\text{Au}} = 19.3 \text{ g.cm}^{-3}$  et  $M_{\text{Au}} = 197 \text{ g.mol}^{-1}$  la densité de l'or et la masse molaire de l'or. La densité d'inclusions d'or dans la solution peut alors être obtenue connaissant le nombre d'atomes d'or constituant une nanoparticule :

$$\rho_{\text{NP}} = \frac{\rho_{\text{Atomes}}}{N_{\text{Au}}}. \quad (3.14)$$

La plupart des stabilisateurs pour les nanoparticules d'or (comme le PVP) sont transparents et ne présentent donc pas d'absorption à cette longueur d'onde. Au-delà de 400 nm, l'absorbance est influencée par la résonance de plasmons de surface des nanoparticules d'or. Cette résonance plasmon, centrée autour de  $\lambda = 532$  nm, peut contribuer à l'absorbance à  $\lambda = 400$  nm mais seulement de façon négligeable. Les nanoparticules de grande taille ( $D > 100$  nm) peuvent présenter des résonances multipolaires additionnelles affectant le spectre d'absorbance à 400 nm, et cette méthode devient alors limitée au nanoparticules d'or n'excédant pas  $D \gtrsim 150$  nm.

Les solutions colloïdales de PVP et nanoparticules d'or présentées en figure 3.28 sont alors placées dans une cellule de mesures spectrales d'épaisseur 100  $\mu\text{m}$  et leurs spectres

de 350 nm à 800 nm de longueur d'onde sont mesurés à l'aide du microspectrophotomètre. Le spectre d'une solution aqueuse de PVP sans nanoparticules est également mesuré. Le résultat de cette mesure spectrale est présenté en figure 3.29. Le PVP présente effectivement une absorbance négligeable à  $\lambda = 400$  nm et ne perturbe donc pas l'estimation de la densité de nanoparticules d'or. Ces données expérimentales sont donc utilisées pour évaluer les densités de nanoparticules d'or des solutions. Les résultats obtenus sont :

- $D = 15$  nm,  $\rho_{\text{NP}} \approx 47$  part. $\mu\text{m}^{-3}$ ,
- $D = 50$  nm,  $\rho_{\text{NP}} \approx 0.44$  part. $\mu\text{m}^{-3}$ ,
- $D = 100$  nm,  $\rho_{\text{NP}} \approx 0.05$  part. $\mu\text{m}^{-3}$ .

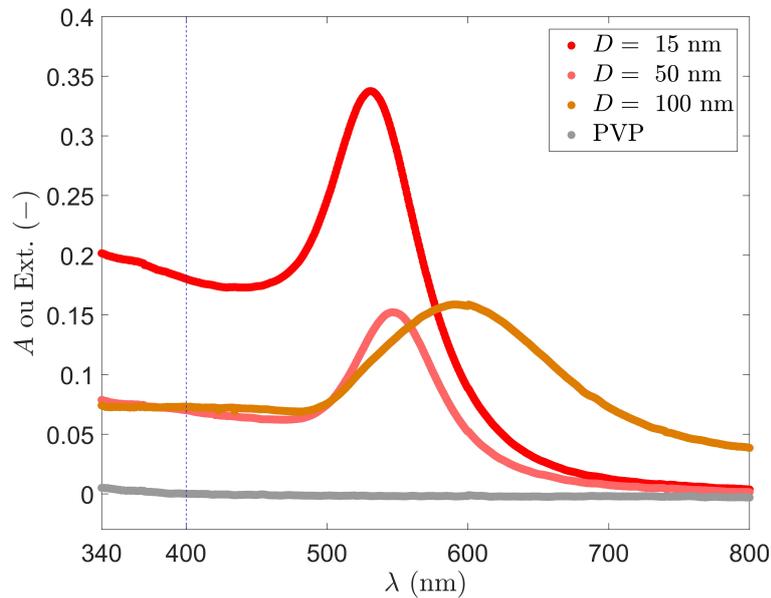


FIGURE 3.29 – Spectres mesurés des solutions colloïdales de nanoparticules d'or et de la solution de PVP seule. La référence est prise sur l'eau seule.

### 3.2.3.3 Dépôt par blade-coating et caractérisation

Les solutions colloïdales sont ensuite utilisées pour réaliser des films fins composites à épaisseur et composition contrôlées. Avec comme guide la fonction d'interpolation sur les paramètres expérimentaux développée au chapitre 2, la déposition de films fins avec des épaisseurs allant de 1  $\mu\text{m}$  à 150  $\mu\text{m}$  est réalisée pour les trois solutions colloïdales, afin de paver une large région dans l'espace des longueurs optiques. La figure 3.30 présente une photographie d'une solution colloïdale de nanoparticule d'or en cours de déposition. Les paramètres d'enduction choisis pour obtenir les différentes épaisseurs de film fin composite sont:

- $u = 0.6$   $\mu\text{m}.\text{s}^{-1}$ ,  $T = 90$  °C,  $\phi = 0.05 \rightarrow E \approx 150$   $\mu\text{m}$ .
- $u = 1.7$   $\mu\text{m}.\text{s}^{-1}$ ,  $T = 90$  °C,  $\phi = 0.05 \rightarrow E \approx 130$   $\mu\text{m}$ .
- $u = 0.9$   $\mu\text{m}.\text{s}^{-1}$ ,  $T = 90$  °C,  $\phi = 0.05 \rightarrow E \approx 120$   $\mu\text{m}$ .
- $u = 0.5$   $\mu\text{m}.\text{s}^{-1}$ ,  $T = 60$  °C,  $\phi = 0.05 \rightarrow E \approx 100$   $\mu\text{m}$ .
- $u = 1.1$   $\mu\text{m}.\text{s}^{-1}$ ,  $T = 60$  °C,  $\phi = 0.05 \rightarrow E \approx 50$   $\mu\text{m}$ .
- $u = 7.5$   $\mu\text{m}.\text{s}^{-1}$ ,  $T = 60$  °C,  $\phi = 0.05 \rightarrow E \approx 10$   $\mu\text{m}$ .

- $u = 52.1 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\phi = 0.05 \rightarrow E \approx 2 \mu\text{m}$ .
- $u = 125 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\phi = 0.05 \rightarrow E \approx 1 \mu\text{m}$ .

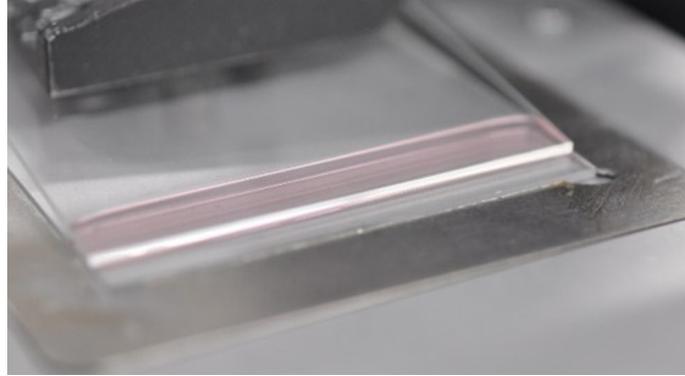


FIGURE 3.30 – Dépôt par blade-coating d'une solution colloïdale de nanoparticules d'or.

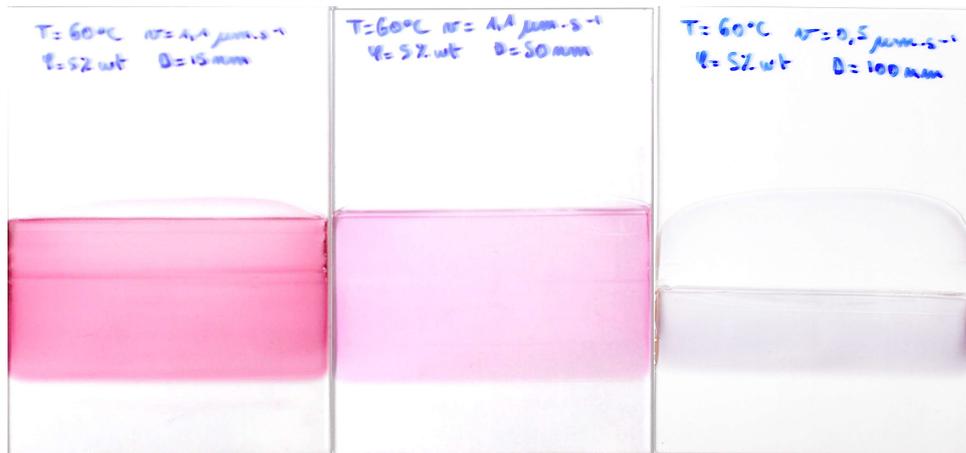


FIGURE 3.31 – Photographie de trois films fins de PVP chargés en inclusions d'or de différents diamètres. Les deux premiers films (gauche en centre) ont une épaisseur d'environ  $50 \mu\text{m}$  et celui de droite à une épaisseur d'environ  $100 \mu\text{m}$ .

Une caractérisation de l'épaisseur de ces films est nécessaire pour vérifier l'influence négligeable des nanoparticules d'or sur la déposition des films en régime évaporatif. Les films fins sont d'abord visualisés au MEB pour avoir une première mesure qualitative de leurs épaisseurs, et ils sont ensuite caractérisés à l'aide du profilomètre contact. La figure 3.32 présente une image prise au MEB de la tranche du film fin de PVP avec des inclusions de  $D = 50 \text{ nm}$ , déposé à  $u = 0.6 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\phi = 0.05$  soit une épaisseur attendue de  $150 \mu\text{m}$ . Aux paramètres d'enduction choisis, les films fins réalisés possèdent une bonne homogénéité de surface similaire à celle du film présenté en figure 3.32. Les films

sont ensuite caractérisés au profilomètre contact et les épaisseurs mesurées sont comparées aux prédictions de la fonction d'interpolation pour  $T = 60\text{ °C}$  et  $T = 90\text{ °C}$  et  $\phi = 0.05$ . Les mesures sont montrées en figure 3.33, avec les prédictions en courbe bleue et noire pour  $T = 90\text{ °C}$  et  $T = 60\text{ °C}$  respectivement. Les films produits possèdent des épaisseurs similaires aux prédictions pour les mêmes valeurs des paramètres d'enduction (avec une précision de l'ordre de 4 %). Des films de PVP seul non chargés sont également réalisés aux mêmes paramètres d'enduction afin de disposer d'une référence pour les mesures.

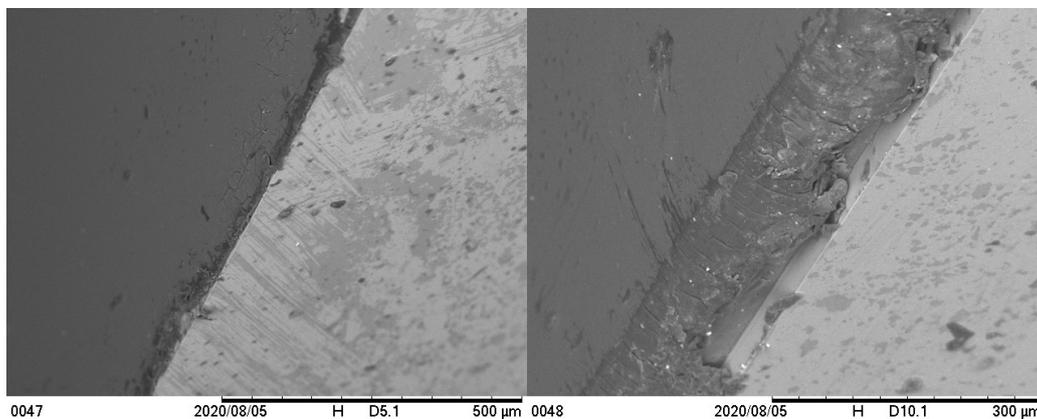


FIGURE 3.32 – Images prises au MEB de la tranche d'un film de PVP chargé en nanoparticules d'or, d'une épaisseur d'environ  $150\text{ }\mu\text{m}$ .

### 3.2.4 Mesures optiques et thermiques sur les films fins composites

#### 3.2.4.1 Spectres dans la gamme du visible et variations de teinte

Les propriétés optiques des films fins de PVP + nanoparticules d'or sont ici étudiées et confrontées aux prédictions de la théorie de Mie afin de vérifier la qualité de la dispersion des inclusions dans la matrice de PVP. Un premier effet visuel de la diffusion dans ces assemblées peut être observé sur les films avec  $D = 100\text{ nm}$ . En effet, ces films présentent une teinte grisée lorsqu'ils sont observés avec un fond blanc et cette teinte devient orangée lorsque le fond est noir. Cette effet visuel est similaire à celui observé sur la coupe de Lycurgue (cf. figure 3.16) et provient de la direction d'illumination de l'échantillon. Avec un fond blanc, l'essentiel de la lumière collectée par l'appareil photo utilisé ici provient de la réflexion de la lumière sur ce fond, traversant donc l'échantillon par l'arrière. La lumière collectée correspond donc à l'extinction causée par le film fin. Avec un fond noir, la lumière collectée provient de la réflexion spéculaire et diffuse du film fin, et cette réflexion intervient à d'autres longueurs d'onde. En effet, les prédictions de la réflectance des films fins avec les inclusions  $D = 100\text{ nm}$  par l'algorithme Monte-Carlo (cf. figure 3.23) correspondent à leur teinte, avec un pic de réflectance autour de  $\lambda = 590\text{ nm}$ . Les

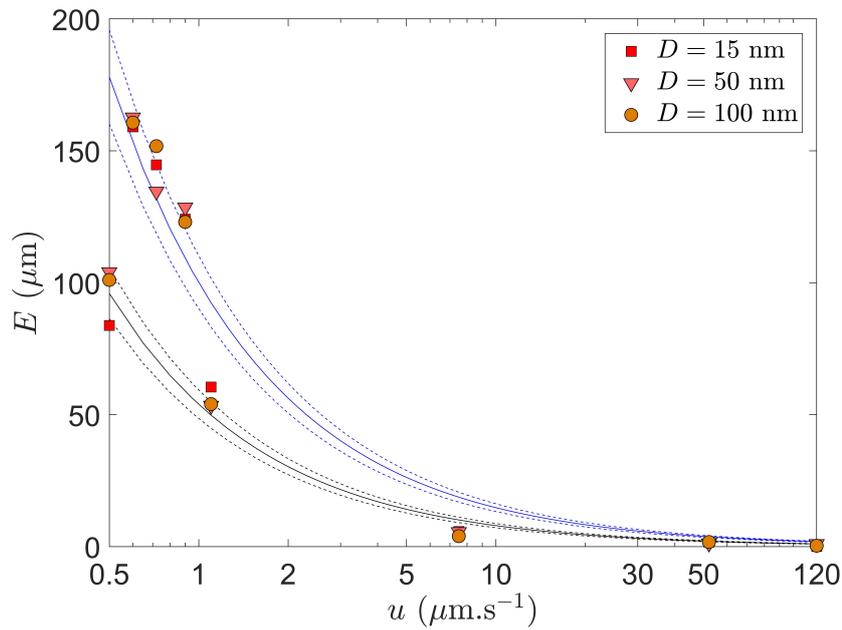


FIGURE 3.33 – Épaisseurs de films fins PVP + nanoparticules d'or mesurés à l'aide du profilomètre contact, et comparés aux prédictions de la fonction d'interpolation aux deux températures d'opération : 90 °C (courbe bleue solide) et 60 °C (courbe noire solide).

longueurs d'onde de 400 nm à 590 nm sont quant à elles transmises partiellement par le film, lui conférant une teinte grisée lorsqu'on l'observe avec un fond blanc.

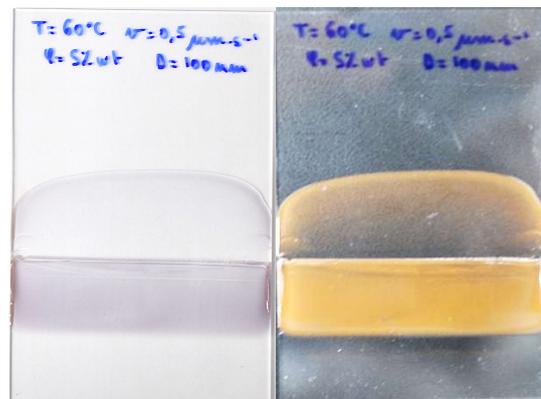


FIGURE 3.34 – Photographies d'un film de PVP + nanoparticules d'or de  $D = 100$  nm. L'image de gauche est prise avec un fond blanc et celle de droite avec un fond noir, révélant une différence de teinte suivant le sens de transmission de la lumière collectée par l'objectif de l'appareil photo.

Les spectres dans le visible des films fins réalisés dans cette étude sont ensuite mesurés à l'aide du microspectrophotomètre UV/Vis/PIR. Le spectre d'extinction de chaque film est divisé par son épaisseur mesurée au profilomètre contact afin d'obtenir le coefficient d'absorption  $\mu_a$  ( $\text{m}^{-1}$ ) de l'assemblée de nanoparticules. Cette quantité peut également être obtenue à l'aide de la théorie de Mie, selon les diamètres et fractions volumiques correspondant aux cas expérimentaux. Les coefficients d'absorption et d'extinction théoriques  $\mu_{\text{ext}}$  ( $\text{m}^{-1}$ ) sont alors calculés, pour les trois diamètres étudiés et les fractions volumiques d'or dans le PVP suivants :

- $D = 15 \text{ nm}$ ,  $f = 3.6 \cdot 10^{-5}$ ,
- $D = 50 \text{ nm}$ ,  $f = 1.2 \cdot 10^{-5}$ ,
- $D = 100 \text{ nm}$ ,  $f = 1.6 \cdot 10^{-5}$ .

Les résultats expérimentaux et théoriques sont présentés en figure 3.35. Ces résultats montrent des tendances similaires sur la gamme spectrale étudiée. Le pic d'extinction mesuré diffère légèrement des prédictions théoriques, probablement à cause de BSPP résiduel sur la surface des nanoparticules, d'impuretés dans la matrice de PVP, de résonances multipolaires non prises en compte dans le calcul (la routine de Maetzler évalue le nombre de modes nécessaires selon les paramètres structuraux de la nanoparticule données en entrée) et la polydispersité. L'ordre de grandeur et les longueurs d'onde de résonance mesurés restent cependant très proches des prédictions théoriques. Les coefficients  $\mu_a$  et  $\mu_{\text{ext}}$  diffèrent progressivement avec l'augmentation du diamètre des inclusions, ce qui est dû à l'établissement progressif d'une diffusion de la lumière. La mesure réalisée sur les films fins  $D = 100 \text{ nm}$  ne correspond plus au coefficient d'absorption  $\mu_a$  mais au coefficient d'extinction  $\mu_{\text{ext}}$ , ce qui prouve l'existence d'une diffusion multiple forte au sein de ces films fins. Ainsi, une conception des films fins PVP + nanoparticules d'or à l'aide du modèle optothermique en amont et une réalisation guidée et précise de ces films fins par blade-coating est possible et fournit des résultats en bon accord avec les prédictions théoriques.

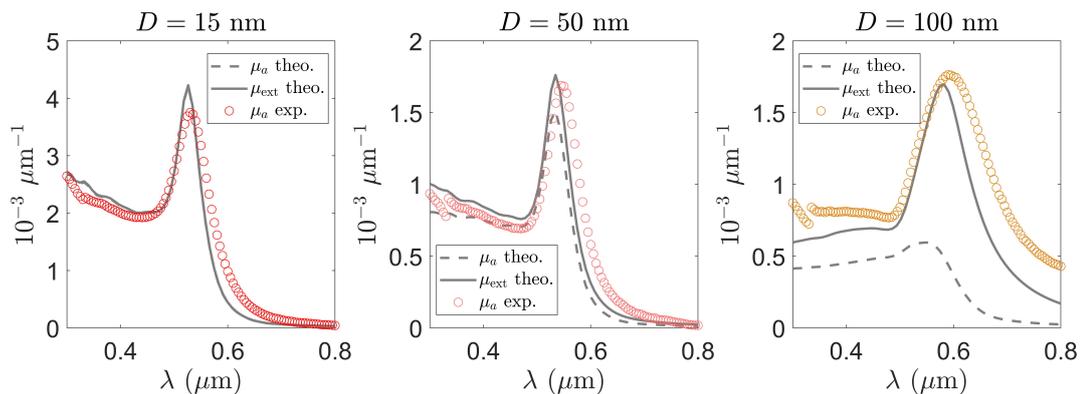


FIGURE 3.35 – Coefficients d'absorption et d'extinction prédits par la théorie de Mie (en lignes grises pointillées et solides respectivement) avec les fractions volumique d'or correspondant aux films fins réalisés. Les ronds colorés correspondent aux coefficients d'extinction mesurés à l'aide du microspectrophotomètre.

### 3.2.4.2 Mesures thermiques

Enfin, les films fins réalisés dans le cadre de cette étude sont caractérisés à l'aide de l'enceinte de mesures thermiques. Seule la température du substrat de verre sera mesurée, à l'aide du thermocouple, pour les films fins de PVP + nanoparticules d'or. En effet, le seul objectif de la réalisation de ces films composites est l'observation d'une éventuelle amplification de l'échauffement causée par la diffusion. Les nanoparticules d'or sont des systèmes intéressants pour quantifier l'influence de la diffusion sur la source interne de chaleur, de par leur haute stabilité chimique et leur compatibilité avec plusieurs ligands, leurs propriétés optiques bien connues et référencées et leur synthèse précise permettant d'obtenir des dispersions de nanoparticules d'or monodisperses. Ainsi, un bilan radiatif sur ces films fins n'est pas d'intérêt dans le cadre de cette étude. Les films fins PVP + nanoparticules d'or sont donc illuminés avec la lampe solaire et l'élévation de température de la face arrière du substrat de verre est mesurée à l'aide du thermocouple. Les fractions volumiques en nanoparticules d'or sont différentes d'un diamètre à l'autre, rendant une comparaison entre les films produits complexe. Pour contourner cette difficulté, les données expérimentales sont représentées sur l'espace des longueurs optiques  $\langle \frac{E}{l_t} \rangle$  et  $\langle \frac{E}{l_a} \rangle$  pour réduire le nombre de paramètres décrivant les films fins. Les résultats de cette étude thermique sont présentés en figure 3.36. La figure de gauche correspond aux résultats expérimentaux et celle de droite correspond aux prédictions du modèle optothermique. Les films fins avec  $D = 15$  nm présentent la plus haute élévation de température, cohérent avec le coefficient d'absorption  $\mu_a$  sensiblement plus élevé que les autres diamètres. Les films fins avec  $D = 50$  nm présentent une élévation de température plus faible. Pour les films avec  $D = 100$  nm, l'intuition voudrait que l'élévation de température du substrat soit encore plus faible car le coefficient d'absorption de ces assemblées de nanoparticules est plus faible que celui des films avec  $D = 50$  nm (cf figure 3.35). Cependant, l'évolution observée expérimentalement est l'inverse : les films avec  $D = 100$  nm présentent un échauffement plus élevé que les films avec  $D = 50$  nm. Ce résultat est confirmé par les prédictions du modèle théorique. Les projections de ces résultats présentées en figure 3.37 permettent d'observer l'accord entre les mesures et les prédictions. La projection sur le plan bleu correspond simplement aux positions des films fins dans l'espace des longueurs optiques. Les films fins à  $D = 100$  nm présentent des valeurs de  $\langle \frac{E}{l_a} \rangle$  plus faibles que celles des films à  $D = 50$  nm. Les plans magenta et vert correspondent à l'évolution de la température en fonction du degré de diffusion et d'absorption respectivement. Une tendance similaire s'observe sur ces deux plans entre les mesures et les prédictions. Cependant, ces projections ne permettent pas d'extraire des interprétations fiables quant à la dépendance de la température en  $\langle \frac{E}{l_a} \rangle$  et  $\langle \frac{E}{l_t} \rangle$  étant donné que ces quantités changent pour chaque point de ces projections, d'où la nécessité de représenter les résultats thermiques en trois dimensions. Cette évolution contre-intuitive de l'échauffement avec le diamètre des nanoparticules est lié au régime de propagation de la lumière dans les films fins.

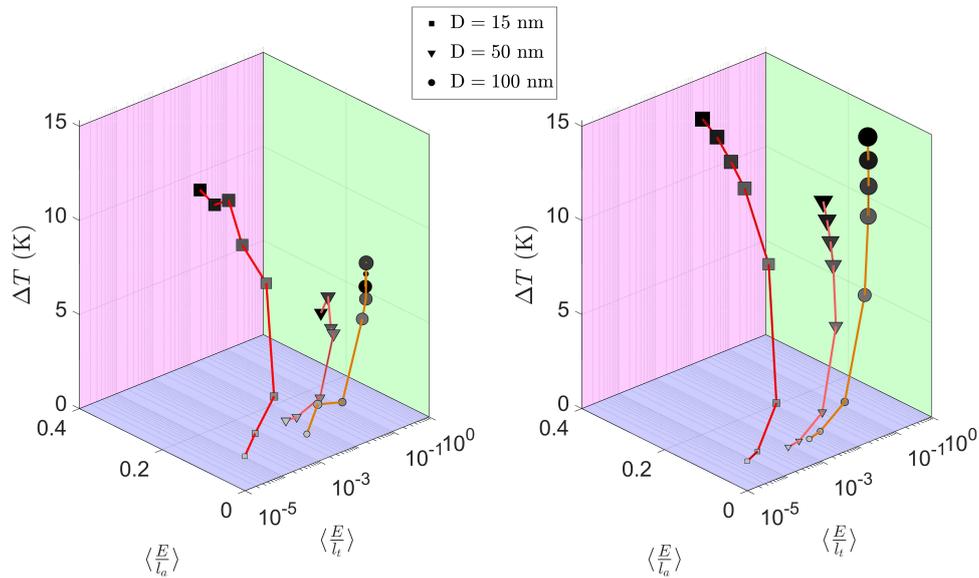


FIGURE 3.36 – Élévations de température du substrat de verre pour les films de PVP + nanoparticules d’or sous illumination solaire. La figure de gauche représente les résultats expérimentaux sur l’espace des longueurs optiques et la figure de droite représente la température finale prédite par le modèle optothermique sur le même espace. Le dégradé de couleur en niveaux de gris indiquent l’augmentation de l’épaisseur de l’échantillon étudié et la taille des marqueurs est proportionnelle à  $\Delta T$ . Les plans colorés correspondent aux projections de la figure 3.37.

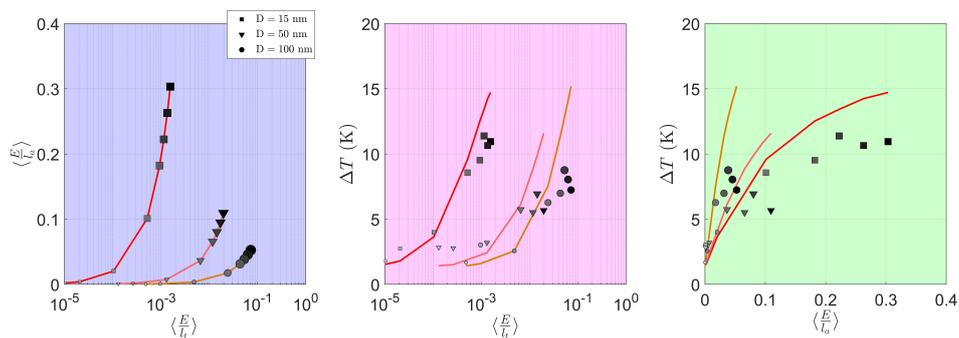


FIGURE 3.37 – Projections des données de la figure 3.36 expérimentales et théoriques (Gauche) Projection sur le plan des longueurs optiques calculées. (Centre) Projection sur le plan  $(\Delta T, \langle \frac{E}{l_t} \rangle)$ . Les points correspondent aux données expérimentales et les lignes de couleur aux prédictions. (Droite) Projection sur le plan  $(\Delta T, \langle \frac{E}{l_a} \rangle)$ . Les points correspondent aux données expérimentales et les lignes de couleur aux prédictions.

La trajectoire de la lumière est plus complexe dans les films fins avec  $D = 100$  nm que dans ceux avec  $D = 50$  nm, entraînant un allongement du chemin optique. La source thermique est alors amplifiée par la diffusion multiple au sein des nanoparticules d'or, comme prédit dans le chapitre 1, section 1.5. La figure 3.38 présente l'allongement du chemin optique moyen  $\langle \text{PLE} \rangle$  (Path Length Enhancement en anglais) estimé à partir de l'algorithme Monte-Carlo comme le ratio du libre parcours moyen de la lumière et de l'épaisseur du film [32]. Cette quantité est ici moyennée sur toutes les longueurs d'onde pondérées par le spectre solaire. Cette quantité atteint environ 1.2 pour les films avec  $D = 100$  nm, signifiant que la trajectoire de la lumière a été 1.2 fois plus élevée que l'épaisseur physique du film fin considéré. Le cas avec  $D = 50$  nm possède un  $\langle \text{PLE} \rangle \sim 1$  pour toutes les épaisseurs sondées, et l'élévation de température pour ces films fins est la plus faible. Cette légère différence est suffisante pour entraîner une différence d'échauffement de l'ordre de 2 °C par rapport au cas sans diffusion. Cela signifie, par exemple, que le film fin avec  $D = 100$  nm et d'épaisseur 100  $\mu\text{m}$  a engendré une élévation de température égale à celle qu'aurait engendré un film d'épaisseur 110  $\mu\text{m}$  sans aucune diffusion. En revanche, l'élévation de température prédite par le modèle optothermique diverge légèrement de l'observation expérimentale lorsque l'épaisseur du film augmente. Cette différence est probablement due au coefficient de transfert par convection  $h_{cv}$  fixé à 5  $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$  dans le modèle optothermique, mais pouvant augmenter suivant la température du film fin (parmi d'autres facteurs comme la pression, la géométrie de la surface d'échange, etc.), affectant l'écoulement de l'air autour du film.

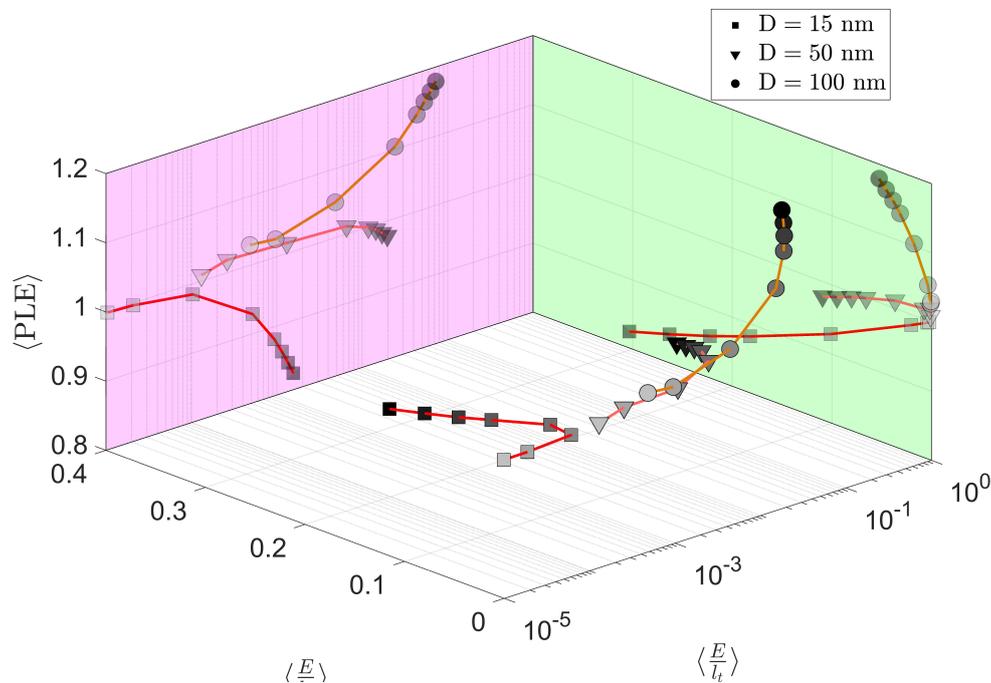


FIGURE 3.38 – Allongement du chemin optique  $\langle \text{PLE} \rangle$  calculé par l'algorithme Monte-Carlo suivant les paramètres correspondant aux films fins PVP + nanoparticules d'or. Les projections sur les plans magenta et verts présentent l'évolution de cette quantité en fonction de la diffusion et de l'absorption respectivement.

### 3.2.5 Conclusion sur les films fins PVP + nanoparticules d'or

Les films fins de PVP + nanoparticules d'or se sont donc révélés être des systèmes d'étude intéressants pour observer expérimentalement l'amplification de la source thermique par la diffusion théorisée au chapitre 1. Les nanoparticules d'or bénéficient d'une littérature scientifique riche, tant sur leurs propriétés chimiques, optiques, thermiques que sur leurs applications dans divers domaines allant de la biologie à la récupération d'énergie solaire. Les méthodes de synthèse de ces nanoparticules sont multiples et permettent d'aboutir à des assemblées de nanoparticules sphériques monodisperses. Leur compatibilité en particulier avec différents types de ligands les rend également intéressantes pour réaliser des films où les inclusions sont bien dispersées et où il n'y a pas d'agrégats de nanoparticules altérant les propriétés optiques. Cependant, les propriétés de diffusion de ces nanoparticules restent relativement peu fortes jusqu'à un diamètre de 100 nm, diamètre qui est également la taille maximale pour laquelle il est possible d'estimer précisément la densité d'inclusion d'une assemblée de nanoparticules d'or par la mesure de l'absorbance à  $\lambda = 400$  nm. L'allongement du chemin optique, même s'il existe effectivement et est démontré dans cette section, reste faible (PLE de l'ordre de 1.2). Un degré de diffusion plus élevé permettrait d'augmenter encore cette quantité (sa valeur maximum étant autour de 7 d'après l'étude théorique présentée au chapitre 1, section 1.5). Un optimum pourrait ainsi s'observer expérimentalement, suivi d'une diminution du PLE avec le degré de diffusion dans le film causé par une réflexion diffuse devant dominante. Pour ce faire, il faudrait encore augmenter le diamètre des nanoparticules d'or au-delà de 100 nm, ce qui pose des problèmes en terme d'estimation de la densité d'inclusion, d'agrégation des nanoparticules entre elles, de sédimentation durant la déposition par blade-coating, etc.).

D'autres systèmes, présentant des propriétés de diffusion plus fortes, seraient alors d'intérêt pour provoquer un phénomène d'amplification significatif. Néanmoins, l'étude des nanoparticules d'or a permis de mettre en lumière une stratégie viable pour bloquer efficacement un rayonnement incident. Ce phénomène serait également d'intérêt en vue d'applications comme la récupération d'énergie et la conversion efficace en chaleur, sur des systèmes de taille micrométrique. Enfin, la matrice contenant les inclusions n'a joué jusqu'à maintenant qu'un rôle passif, ne possédant pas de propriétés optiques. La combinaison de propriétés d'absorption de la matrice à celles des inclusions peut aussi être d'intérêt.

## 3.3 Films fins de PEDOT:PSS avec des inclusions de silicium

### 3.3.1 PEDOT:PSS

#### 3.3.1.1 Histoire, intérêt, applications

Depuis quelques années, un effort de recherche particulier de nouveaux matériaux possédant des propriétés de flexibilité, de transparence, de stockage d'énergie, etc. a été mis en œuvre dans une perspective de réalisation de dispositifs flexibles, peu chers et connectés, dans de divers domaines d'applications : énergies [146–148] communication [149], santé [150, 151], métrologie [152], etc. Le poly(3,4-ethylenedioxythiophène):poly(styrene

sulfonate) (PEDOT:PSS) est l'un des polymères conducteurs ayant connu le plus de succès en termes d'applications lors de cette dernière décennie, et ayant suscité un vif intérêt aussi bien auprès du domaine de la recherche académique que dans le monde industriel [153]. Il s'agit d'un polyélectrolyte composé d'une macromolécule de PEDOT chargée positivement entourée de chaînes de PSS chargées négativement. La figure 3.39 présente un schéma de la structure chimique de ce polymère. Le rôle du PSS est de rendre le PEDOT stable et soluble dans l'eau et d'autres solvants, le rendant compatible avec les méthodes de mise en forme en films fins par enduction liquide [96]. Ce polymère est connu pour ses propriétés de haute conduction électrique [154] et pour sa bonne transparence dans la gamme du visible [155], deux propriétés que peu de matériaux possèdent simultanément (en effet, les métaux sont en grande majorité opaques à cette gamme du spectre électromagnétique). Ces propriétés combinées en font donc un excellent candidat comme matériau constitutif d'électrodes transparentes. Le PEDOT:PSS est également connu pour posséder une haute absorption dans la gamme du PIR (à partir de  $1.5 \mu\text{m}$  de longueur d'onde environ), due à des transitions intrabandes de faible énergie entre orbitales moléculaires [156]. Cette propriété de forte absorption dans le PIR rend ainsi le PEDOT:PSS intéressant dans le cadre de la présente étude [157]. Il est également connu pour posséder une haute stabilité physique et chimique dans l'air ainsi qu'une toxicité faible [153], ce qui en fait un matériau de choix pour une utilisation de ces propriétés sur des dispositifs du quotidien, chez des particuliers ou de dispositifs destinés aux industriels. Par exemple, les cellules solaires organiques constituent des alternatives peu coûteuses aux cellules photovoltaïques basées sur des jonctions p-n de matériaux semiconducteurs [158]. L'oxyde d'indium-étain (ou oxyde d'indium dopé à l'étain ou ITO pour l'appellation anglaise : Indium tin oxide) est un matériau de choix pour la réalisation d'électrodes transparentes pour les cellules solaires organiques pour ses propriétés de transparences et de haute conductivité électrique [159]. L'ITO est cependant coûteux à réaliser et rigide et ne permet pas de réaliser des dispositifs optiques flexibles. Le PEDOT:PSS possède également des propriétés optiques et électriques intéressantes, alliées à une aptitude au traitement sous forme de film fin, qui en font un candidat de choix pour les dispositifs optiques flexibles (cellules photovoltaïques, OLEDs, etc.) [160], comme présenté en figure 3.40.

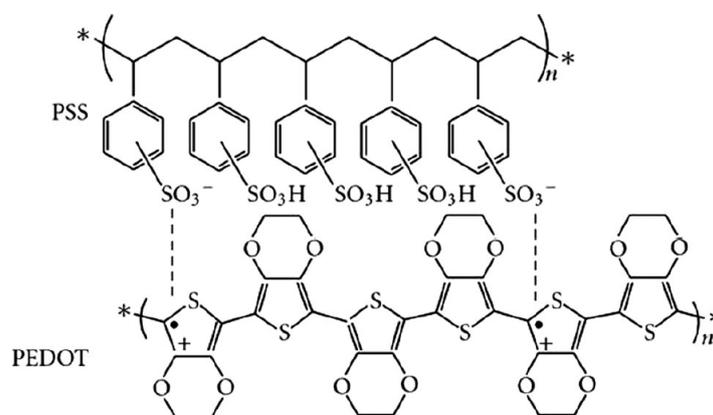


FIGURE 3.39 – Structure chimique du PEDOT:PSS. Figure issue des travaux de K. Sun *et al.* [153]



FIGURE 3.40 – Photographie d’un écran OLED (pour Organic Light-Emitting Diode en anglais) composé d’un matériau polymérique conducteur. Source de cette image [ici](#).

Les propriétés de transport électronique dans le PEDOT:PSS sont dépendantes du degré de désordre des chaînes de molécules le constituant, et l’orientation des chaînes de PEDOT dans un film fin de PEDOT:PSS a un effet significatif sur la conductivité électrique [161,162], et également thermique [163–165] du matériau. Le PEDOT:PSS sous forme de film fin est connu pour ses propriétés de transport électrique anisotropes [166], par un alignement des chaînes à l’aide de solvants organiques servant à doper le matériau comme le diméthyl sulfoxyde (DMSO) ou l’éthylène glycol (EG). Le transport électronique étant réalisé principalement par « effet tunnel » [167] des électrons entre deux grains de PEDOT dans une matrice de PSS, un alignement de ceux-ci favorisent ainsi la conduction électronique (ce qui est une vision simplifiée des mécanismes en jeu lors du transfert électronique, qui reste encore méconnu). Les films fins de PEDOT:PSS présentent ainsi une conduction électrique supérieure dans le sens d’alignement des chaînes que dans le sens transverse à celui-ci.

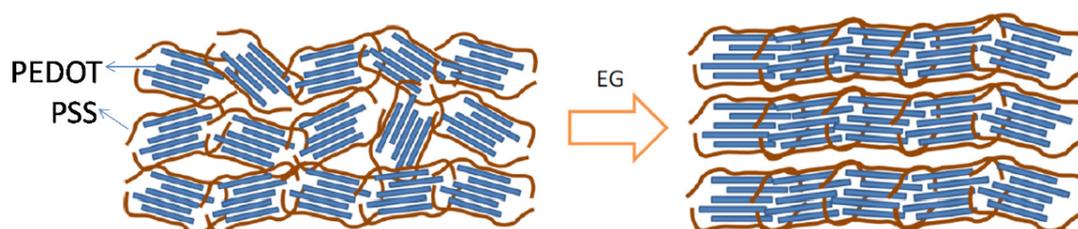


FIGURE 3.41 – Modification morphologique dans un film de PEDOT:PSS causé par l’ajout d’éthylène glycol. Figure issue des travaux de Wei *et al.* [164]

### 3.3.1.2 Propriétés optiques du PEDOT:PSS

Le PEDOT:PSS sous forme de films fins présentent des propriétés de transparence dans la gamme du visible et de forte absorption dans la gamme du PIR. La figure 3.42, gauche présente les parties réelles et imaginaires de l'indice optique effectif du PEDOT:PSS Clévios (issu d'un modèle de Bruggeman considérant des grains de PEDOT d'environ 50 nm de diamètre dans une matrice de PSS avec un ratio stoechiométrique de 1:2.5). Ces données sont issues de la Réf. [168]. La figure 3.42, droite présente la transmittance d'un film fin d'épaisseur 2  $\mu\text{m}$  sur le spectre solaire calculé à partir de l'indice optique sur les deux interfaces du film fin (les interférences et réflexions internes sont ici négligées considérant la forte absorptivité du PEDOT:PSS) :

$$T = \left[ \frac{n_{\text{PEDOT:PSS}} - 1}{n_{\text{PEDOT:PSS}} + 1} \right]^4. \quad (3.15)$$

Un tel film fin présente une transmission d'environ 80 % sur la gamme du visible, et une transmittance d'environ 20 % sur la gamme du PIR. Cette observation en fait un matériau de choix pour l'application visée dans le cadre de cette thèse.

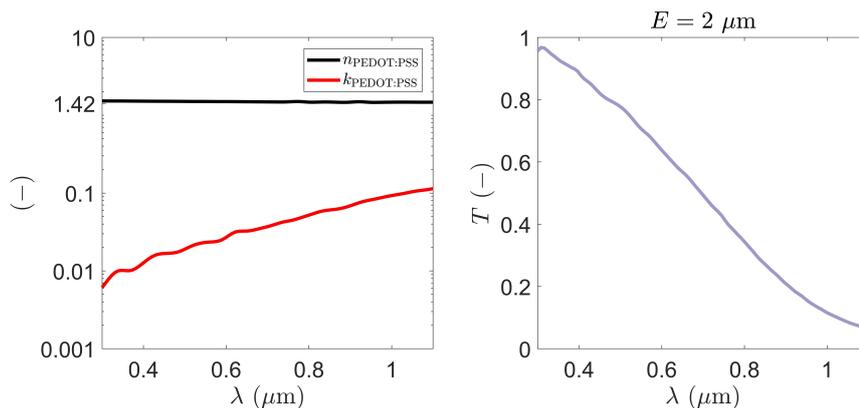


FIGURE 3.42 – (Gauche) Indice optique du PEDOT:PSS, issu de la Réf. [168] (Droite) Transmittance d'un film fin composé de PEDOT:PSS d'une épaisseur de 2  $\mu\text{m}$ .

## 3.3.2 Silicium

Le silicium (Si) est le plus connu des matériaux semiconducteurs et le plus utilisé dans l'industrie électronique [169], donnant son nom à un pôle technologique situé dans la baie de San Francisco, aux États-Unis : la *Silicon Valley*. Il est depuis longtemps le matériau de base constituant les différents dispositifs électroniques (puces, transistors, diodes, etc.) [170]. En effet, il est aisé de réaliser par croissance épitaxiale ou Czochralski des couches de Si avec une structure cristalline de haute qualité [171]. Ce matériau possède aussi une haute mobilité de charge, un quantité importante pour les composants de base d'un ordinateur. L'indice optique du silicium est influencé par l'arrangement des atomes constituant le matériau (cristallin ou amorphe). L'indice optique dans les deux cas est présenté en figure 3.43, à partir des données des Réf. [172, 173]. Le silicium possède une partie réelle de son indice optique d'environ 4 sur tout le spectre solaire à partir de 450 nm, et une absorption due à une transition électronique interbande dans l'UV. Cet

indice de réfraction élevé dans la gamme du PIR peut entraîner ainsi, dans le cas de nanoparticules sphériques constituées de silicium, une diffusion forte du rayonnement dans cette gamme de longueur d'onde. Une approche alternative pour bloquer efficacement un rayonnement incident et le convertir en chaleur repose sur l'utilisation de modes de résonance de nanoparticules diélectriques de haut indice de réfraction. En particulier, les résonances électromagnétiques d'inclusions diélectriques ont amené à des créations de chaleur supérieures à celles atteintes par des nanoparticules métalliques [174]. De récents travaux [175] ont également démontré la capacité d'une assemblée de nanoparticule de Si à confiner l'énergie lumineuse incidente et le haut taux de conversion photothermique atteint dans le voisinage de ces nanoparticules, selon des modes de résonance optiques précis, comme illustré en figure 3.44.

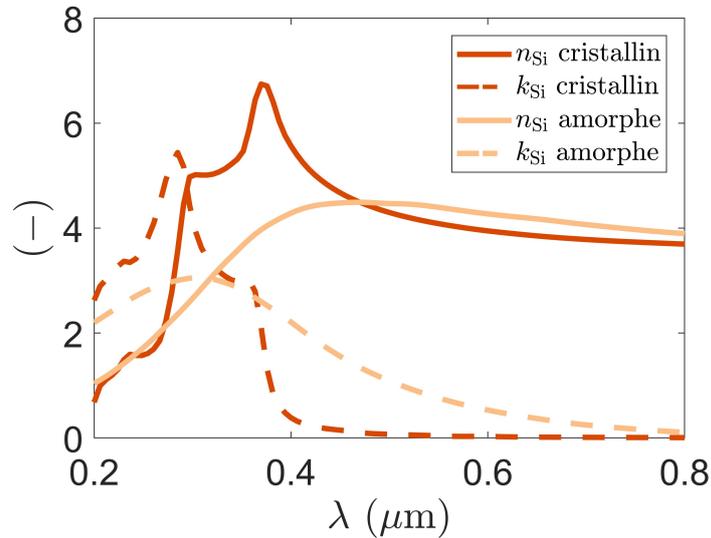


FIGURE 3.43 – Parties réelles et imaginaires de l'indice optique du silicium sous forme cristalline et amorphe, données issues de la Réf. [172] pour le silicium cristallin et de la Réf. [173] pour le silicium amorphe.

Malgré leurs propriétés d'absorption dans le visible, les nanoparticules de Si sont ainsi d'intérêt dans le cadre de notre étude. Leur forte propriété de diffusion du PIR (cf. figure 3.3) en font de bons candidats pour induire un allongement du chemin optique d'un rayonnement IR incident. Ces systèmes peuvent également diffuser le visible, ce qui s'oppose à la propriété ciblée de transparence du film fin composite dans la gamme du visible. Cependant, un bon compromis entre transparence au visible et blocage des IR est éventuellement atteignable. Leur capacité de conversion lumière/chaleur et leur forte diffusion dans le PIR en font en tout cas un candidat de choix pour une application de récupération d'énergie solaire par un film fin composite aux propriétés optiques mixtes.

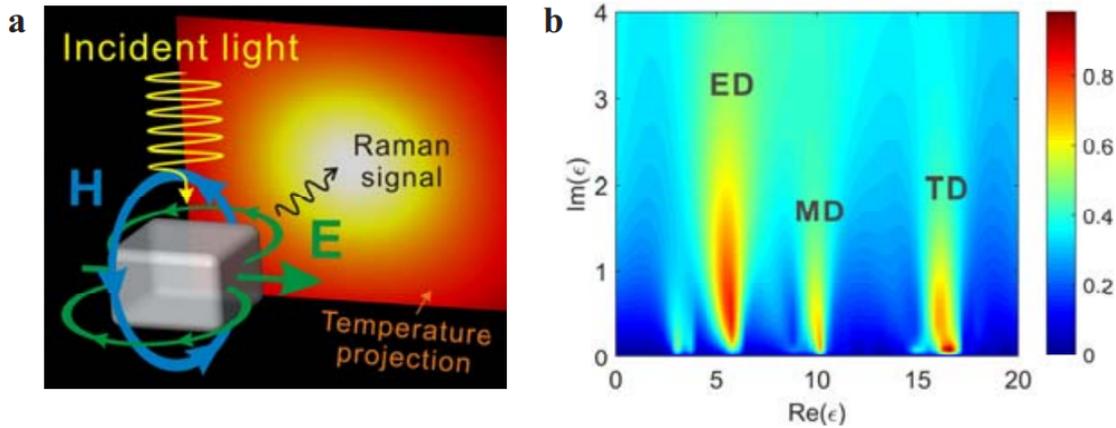


FIGURE 3.44 – (Gauche) Illustration d’une production de chaleur par résonance optique d’une nanoparticule cuboïde de Si, de dimensions de l’ordre de 15 nm (Droite) Cartographie de la température à la surface d’une nanoparticule cuboïde de Si en fonction des parties réelles et imaginaires de la permittivité du matériau. ED, MD et TD signifient « electric, magnetic and toroidal dipoles », respectivement. Figure issue des travaux de L. Yang *et al.* [175].

### 3.3.3 Assemblée de nanoparticules de Si dans une matrice de PEDOT:PSS

#### 3.3.3.1 Longueurs d’absorption et de transport dans la gamme solaire

La piste explorée dans cette section est de réaliser des films fins composites composés d’un mélange de PEDOT:PSS et de nanoparticules de Si. Les propriétés d’absorption du PEDOT:PSS dans le PIR ainsi que les propriétés de diffusion du Si dans la même gamme spectrale pourraient ainsi être couplées dans de tels films, et un régime de propagation de la lumière comme celui décrit dans le chapitre 1, section 1.5.2.2, pourrait être engendré à des longueurs d’onde du PIR. Ainsi, ce type de films fins composites est composé d’une matrice et d’inclusions qui sont tous deux fonctionnels, et dont les propriétés optiques agissent de façon concomitante. Il est nécessaire de connaître les proportions entre nanoparticules de Si et PEDOT:PSS à atteindre pour obtenir un ratio ciblé entre absorption et diffusion, représentés par les longueurs optiques  $l_t$  et  $l_a$ . Cependant, un calcul direct par la théorie de Mie des sections efficaces d’absorption et d’extinction des nanoparticules de Si dans une matrice absorbante de PEDOT:PSS par la théorie de Mie est complexe, pour les raisons spécifiées au chapitre 1, section 1.2.2. Pour contourner ce problème, une hypothèse de simple superposition des absorptions des inclusions et de la matrice est considérée. Également, la section efficace de diffusion d’une inclusion de Si dans une matrice de PEDOT:PSS est considérée comme égale à celle qu’aurait une inclusion de Si dans une matrice transparente (comme le PVP par exemple). Les longueurs d’absorption  $l_a^*$  et de transport  $l_t^*$  du mélange décrit par les fractions volumiques en Si  $\varphi_{Si}$  et en PEDOT  $\varphi_P$  s’écrivent donc :

$$l_a^*(\varphi_{Si}, \varphi_P) = \frac{1}{\mu_a^*(\varphi_{Si}, \varphi_P)} = \frac{1}{\mu_a^{Si}(\varphi_{Si}) + \mu_a^P(\varphi_P)}, \quad (3.16)$$

$$l_t^* = l_t^{\text{Si}}(\varphi_{\text{Si}}). \quad (3.17)$$

Ce mélange constitue ainsi un système *décorrélé*, contrairement aux nanoparticules d'or dans le PVP, car l'absorption et la diffusion dans la gamme du PIR peuvent être contrôlées indépendamment l'un de l'autre selon les concentrations en PEDOT et en Si. Les figures 3.45 et 3.46 présentent les évolutions des longueurs optiques associées à une assemblée de nanoparticules de Si de diamètre 125 nm dans une matrice de PEDOT:PSS, pour des fractions volumiques en Si comprise entre  $10^{-3}$  à  $10^{-2}$  et en PEDOT comprise entre 0 à 0.3. Le cas avec  $\varphi_P = 0$  correspond à une assemblée de nanoparticules de Si dans une matrice de PSS (ce qui est équivalent à une matrice de PVP car ces deux polymères ont une faible absorption dans le visible et un indice de réfraction proche de 1.42).

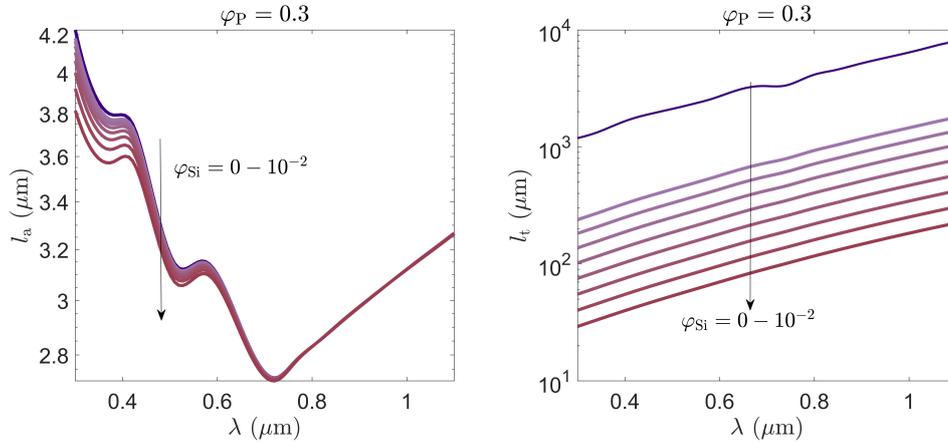


FIGURE 3.45 – Longueurs optiques  $l_t$  et  $l_a$  décrivant le régime de transport lumineux dans un film fin composite PEDOT:PSS/Si, avec un dégradé de concentrations en Si.

### 3.3.3.2 Étude par le modèle optothermique : cartographie

De façon analogue aux prédictions réalisées sur les films fins de PVP + nanoparticules d'or, il est intéressant d'évaluer la capacité des films fins PEDOT:PSS/Si à produire une amplification de la source interne thermique créée en leur sein par l'introduction de diffusion dans la matrice de PEDOT:PSS. Les longueurs optiques sont ici moyennées dans la gamme du PIR, qui est ici la gamme d'intérêt pour laquelle on souhaite engendrer un blocage efficace du rayonnement. La stratégie choisie ici pour sonder l'influence de la diffusion multiple est différent de celle explorée avec les nanoparticules d'or : on ne détermine plus une fraction volumique fixée et plusieurs épaisseurs de film différentes, mais on fixe une épaisseur de films et on détermine plusieurs concentrations de PEDOT:PSS et de Si pour paver l'espace des longueurs optiques. L'étude est réalisée ici sur des films fins PEDOT:PSS/Si d'épaisseur  $10 \mu\text{m}$ , pour les mêmes fractions volumiques *réalistes*  $\varphi_P$  et  $\varphi_{\text{Si}}$  choisies en section 3.3.3.1 ( $\varphi_P$  compris entre 0 et 0.3 et  $\varphi_{\text{Si}}$  compris entre  $10^{-3}$  à  $10^{-2}$ ). La figure 3.47 présente les films fins PEDOT:PSS/Si dans l'espace des longueurs optiques moyennées  $\langle \frac{E}{l_t} \rangle_{\text{PIR}}$  et  $\langle \frac{E}{l_a} \rangle_{\text{PIR}}$ . Ces longueurs moyennes sont évaluées de la façon suivante :

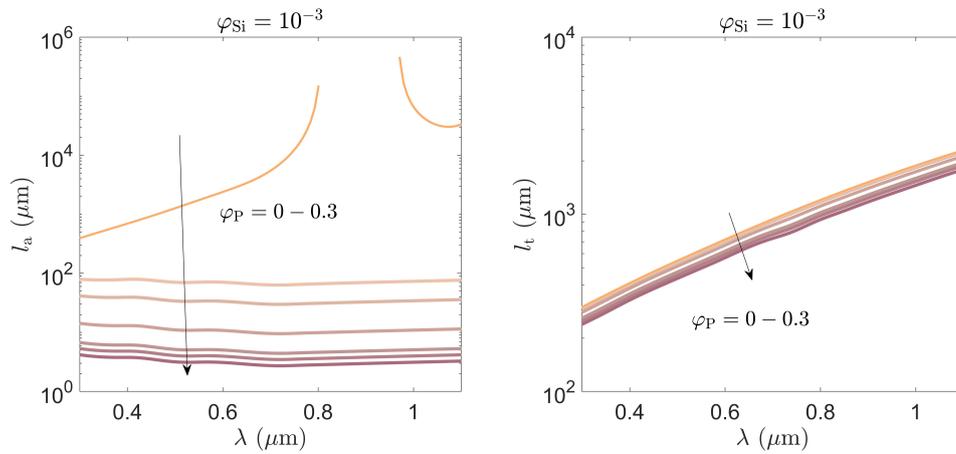


FIGURE 3.46 – Longueurs optiques  $l_t$  et  $l_a$  décrivant le régime de transport lumineux dans un film fin composite PEDOT:PSS/Si, avec un dégradé de concentrations en PEDOT. Le cas à  $\varphi_P = 0$  présente des valeurs infinies de  $l_a$ , correspondant à une absorption nulle sur cette gamme de longueur d’onde.

$$\langle l_t^{-1} \rangle_{\text{PIR}} = \frac{\int_{700 \text{ nm}}^2 \frac{\mu\text{m}}{\text{nm}} l_a^{-1} d\lambda}{\int_{700 \text{ nm}}^2 \frac{\mu\text{m}}{\text{nm}} d\lambda} \quad (3.18)$$

$$\langle l_a^{-1} \rangle_{\text{PIR}} = \frac{\int_{700 \text{ nm}}^2 \frac{\mu\text{m}}{\text{nm}} l_t^{-1} d\lambda}{\int_{700 \text{ nm}}^2 \frac{\mu\text{m}}{\text{nm}} d\lambda} \quad (3.19)$$

La cartographie de la quantité  $\Pi_Q(l_t, l_a)$ , évaluée à une distance de  $3 \mu\text{m}$  de la première interface des films fins, est également présentée sur ce même espace. Les mélanges étudiés permettent d’atteindre en théorie des valeurs de  $\Pi_Q(l_t, l_a) \approx 2$  mais difficilement plus. Pour atteindre des valeurs plus élevées, il serait nécessaire de réaliser des films fins avec des concentrations en nanoparticules de Si de l’ordre de 10% wt. La solution colloïdale de nanoparticules Si dont nous disposons est concentrée à environ 5% wt., et il n’était pas possible d’en réaliser une autre plus concentrée (manipulation de nanopoudres impossible au LOF et impossible au Centre de Recherche Paul Pascal à cause du contexte sanitaire durant cette étude). Il serait cependant intéressant d’étudier des systèmes fortement concentrés en inclusions dans de futurs travaux.

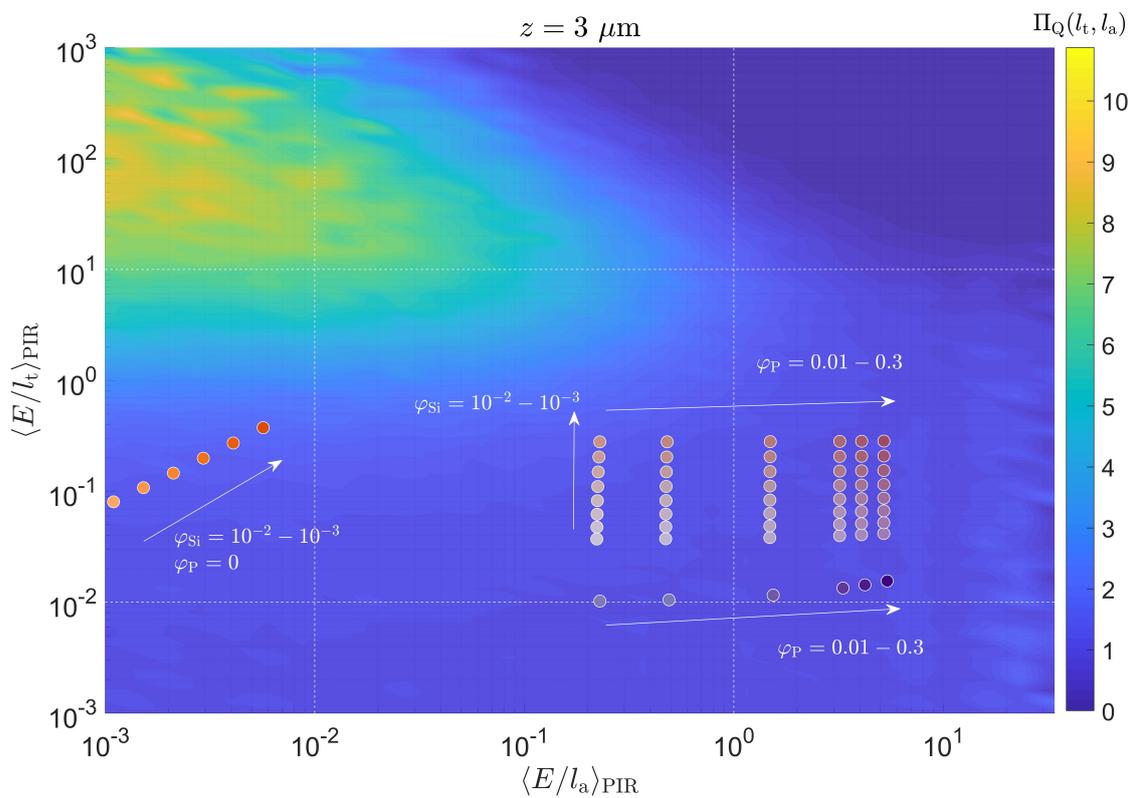


FIGURE 3.47 – Film fins PEDOT:PSS/Si sur l’espace des longueurs optiques, placés sur la cartographie de l’amplification de source thermique  $\Pi_Q(l_t, l_a)$  sur ce même espace. Les films ont une épaisseur de  $E = 10 \mu\text{m}$ , et sont représentés par la moyenne de leurs longueurs optiques sur le PIR seulement. Une exploration d’une région plus grande de cet espace est possible avec ce mélange.

### 3.3.4 Dépôt des films fins PEDOT:PSS/Si

#### 3.3.4.1 Estimation des proportions : formulation

Nous souhaitons réaliser des films fins pour lesquels les quantités de PEDOT et de nanoparticules de Si peuvent être contrôlées, après évaporation de l'eau. La figure 3.48 présente une illustration des films fins composites de PEDOT:PSS/Si obtenus après séchage du solvant sur un substrat de verre. Le mélange PVP/PEDOT:PSS est considéré comme un milieu effectif homogène purement absorbant dans lequel des nanoparticules de Si diffusantes sont dispersées. Une dispersion commerciale de PEDOT:PSS (Sigma-

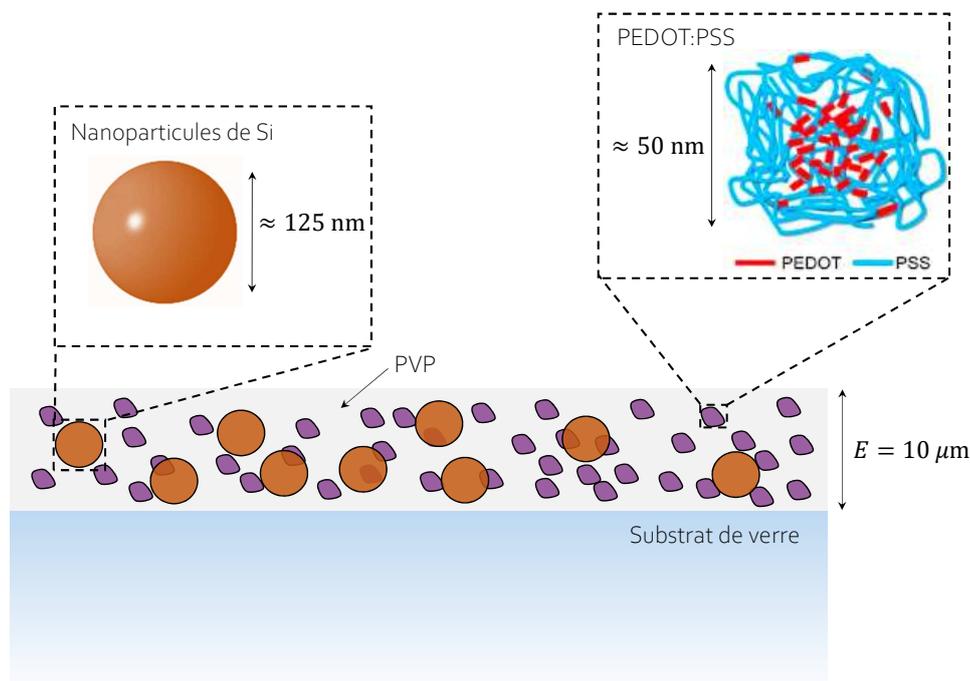


FIGURE 3.48 – Illustration d'un film fin composite constitué d'un mélange de PEDOT:PSS (représenté en grains de PEDOT entourés d'une capsule polymérique de PSS) et de nanoparticules de Si (représentées en sphères marron).

Aldrich) est utilisée pour produire les films fins composites aux caractéristiques ciblées par le modèle optothermique, avec une fraction massique initiale en PEDOT:PSS de 4% wt. et un ratio stœchiométrique de PEDOT:PSS de 1:2.5. Sous forme de film fin solide, la déposition telle qu'elle de cette solution native amène donc en théorie à une fraction volumique en PEDOT de 29 % dans le film fin, étant donné les densités du PEDOT et du PSS proches de celles du PVP ( $\rho_{\text{PEDOT}} \approx \rho_{\text{PSS}} \approx \rho_{\text{PVP}} \approx 1 \text{ g.cm}^{-3}$  [95]). Une dispersion aqueuse de nanoparticules de Si de tailles de l'ordre de 100 – 150 nm et concentrée à environ 5% wt. est utilisée. Cette dispersion est réalisée à partir d'une poudre commerciale, du fournisseur American Elements. Afin de réaliser des films fins possédant les concentrations en PEDOT et en Si ciblées, des dilutions de la dispersion native de PEDOT:PSS dans une solution aqueuse de PVP concentrée à 5% wt. sont réalisées. En effet, le PSS

et le PVP possèdent la même densité et des propriétés optiques proches dans la gamme solaire. Des proportions variables de la dispersion de nanoparticules de Si sont ensuite ajoutées à ces dilutions de PEDOT:PSS dans le PVP, pour parvenir à la concentration en nanoparticules de Si visée dans le film fin solide. Ainsi, six dilutions de la solution native de PEDOT:PSS sont réalisées pour parvenir à des fractions volumiques en PEDOT:PSS dans le film fin égales à 0.29, 0.227, 0.1785, 0.0829, 0.026 et 0.0123 (pour des nombres de dilution respectivement de 1, 1.1, 1.25, 2, 5 et 10). On ajoute à ces solutions des quantités variables de solution de nanoparticules de Si afin d'avoir des fractions volumique en Si dans le film fin égales à  $10^{-3}$ ,  $3.10^{-3}$ ,  $5.10^{-3}$ ,  $7.10^{-3}$ ,  $10^{-2}$ .

### 3.3.4.2 Dépôt par blade-coating

Les mélanges réalisés selon les prédictions du modèle optothermique sont déposés à l'aide du montage de blade-coating. L'épaisseur ciblée de ces films est de  $10 \mu\text{m}$ . La fonction d'interpolation établie au chapitre 2 est utilisée pour évaluer les paramètres d'enduction permettant de réaliser des films fins avec cette épaisseur, tout en cherchant le meilleur compromis entre temps total de l'enduction et état de surface du film déposé sur le substrat de verre. Ainsi, les mélanges réalisés selon différentes proportions de PEDOT:PSS et de nanoparticules de Si seront déposés avec une vitesse d'enduction  $u = 5 \mu\text{m.s}^{-1}$ , une température  $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ , et  $\varphi_{\text{PVP}} = 0.05$ . Les figures 3.49, 3.50 et 3.51 présentent certains films fins PEDOT:PSS/Si obtenus après dépositions. Une augmentation de la concentration en nanoparticules de Si provoque un changement de teinte ainsi qu'une opacité plus élevée due à l'apparition d'une réflexion diffuse causée par les nanoparticules de Si. Une dilution des solutions initiales de PEDOT:PSS provoque une réduction intuitive de l'opacité des films fins. Cependant, l'ajout de nanoparticules de Si dans des films fins pourtant moins concentrés en PEDOT:PSS peut provoquer des teintes visuelles plus opaques des films fins. Cet effet inattendu peut s'expliquer par un allongement du chemin optique causé par la diffusion sur les nanoparticules de Si dans la gamme du visible, rendant les films fins plus noirs à l'oeil. Cette effet visuel apparaît pour les films fins avec  $\varphi_{\text{P}} = 0.1785$  (présentés en figure 3.50), mais n'intervient pas pour les autres concentrations en PEDOT:PSS. Également, les propriétés rhéologiques du mélange quaternaire PVP/PEDOT/PSS/Si réalisé sont plus compliquées que dans le cas PVP + nanoparticules d'or, affectant ainsi la qualité de surface des films produits. Des faibles oscillations de l'épaisseur peuvent ainsi s'observer sur certains films fins. Suivant la dilution choisie, certains mélanges PVP/PEDOT:PSS « gélifient » et deviennent alors impossibles à déposer tels quels. Le mélange peut cependant être « fluidifié » en laissant le mélange sous agitation et à une température de  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes environ avant de le déposer par blade-coating. Une plus haute concentration en nanoparticules de Si change également l'aspect mécanique des films fins, devenant légèrement plus « cassants », comme observé en figure 3.49 signe d'une flexibilité du film diminuée. La figure 3.52 présente une image prise au MEB de la tranche d'un film fin composite PEDOT:PSS/Si.

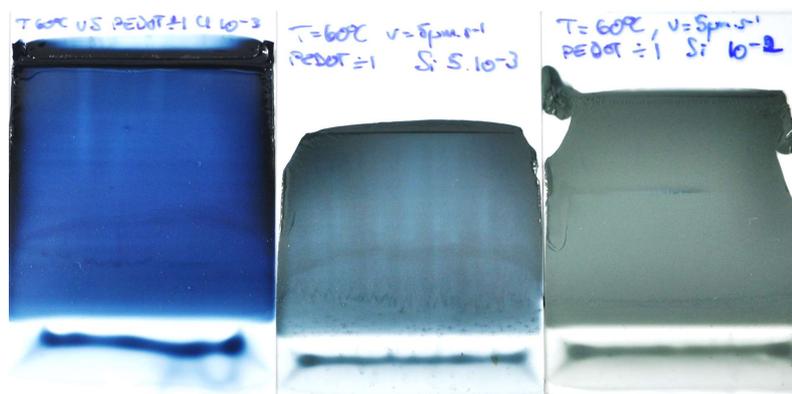


FIGURE 3.49 – Films fins composite de PEDOT:PSS/Si non dilué, pour des fractions volumiques en nanoparticules de Si  $\varphi_{Si} = 10^{-3}, 5.10^{-3}, 10^{-2}$ .

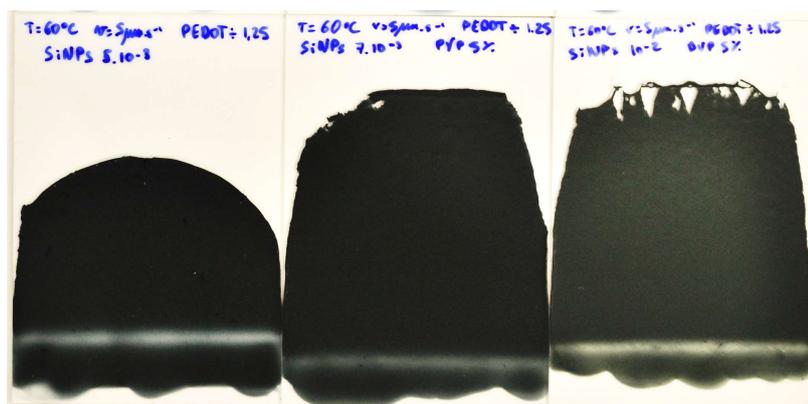


FIGURE 3.50 – Films fins composite de PEDOT:PSS/Si dilué 1.25 fois, pour des fractions volumiques en nanoparticules de Si  $\varphi_{Si} = 5.10^{-3}, 7.10^{-3}, 10^{-2}$ .

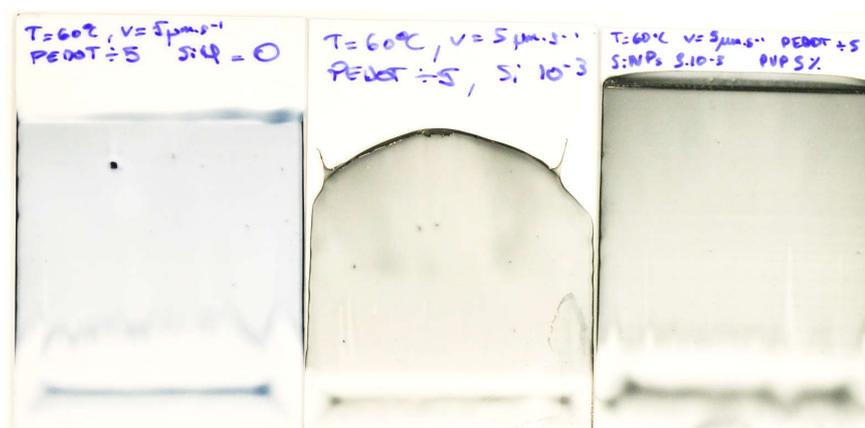


FIGURE 3.51 – Films fins composite de PEDOT:PSS/Si dilué 5 fois, pour des fractions volumiques en nanoparticules de Si  $\varphi_{Si} = 0, 10^{-3}, 5.10^{-3}$ .

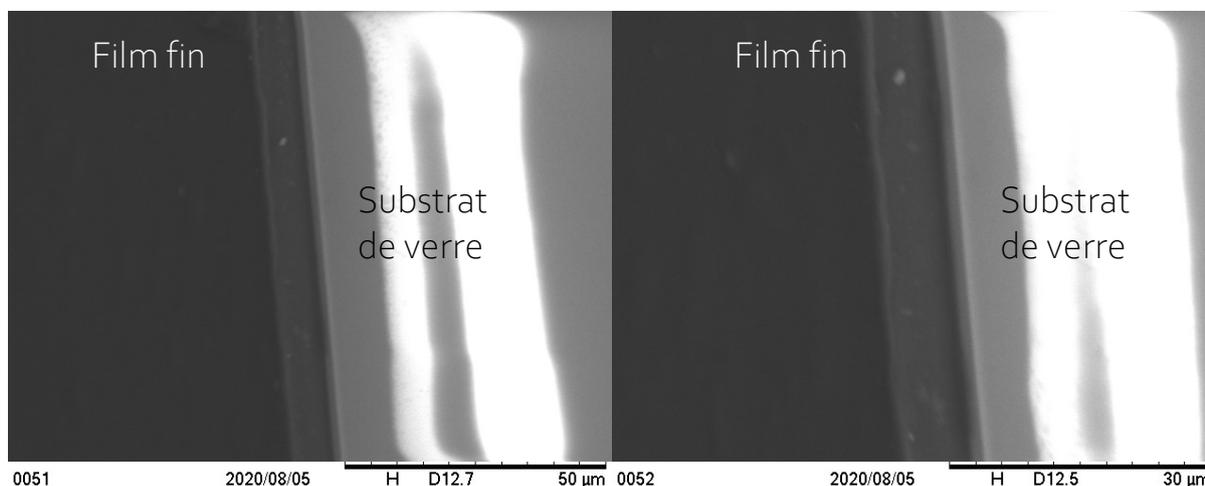


FIGURE 3.52 – Images prises au MEB de la tranche du film de PEDOT:PSS/Si produit par la dilution du mélange de la dispersion de PEDOT:PSS dilué 2 fois et de nanoparticules de Si à une fraction volumique de  $10^{-3}$ . La région sombre correspond au film fin composite, présentant une épaisseur de l’ordre de la dizaine de  $\mu\text{m}$ .

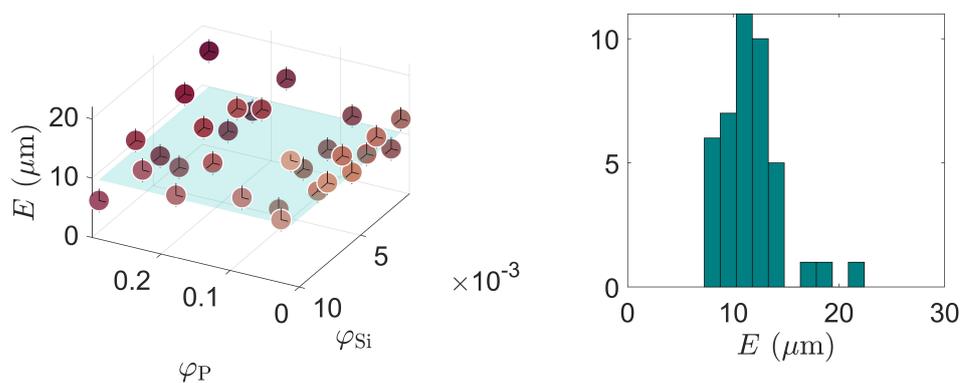


FIGURE 3.53 – (Gauche) Épaisseurs des films fins PEDOT:PSS mesurés par profilométrie contact. Les barres d’erreur sur les concentrations  $\varphi_{\text{Si}}$  et  $\varphi_{\text{P}}$  sont issues des erreurs liées aux volumes des dispersions de PEDOT:PSS et de nanoparticules de Si. Les erreurs sur l’épaisseur correspondent à un écart-type sur la base de plusieurs mesures sur chaque film fin. Le dégradé de couleur indique la composition du film fin (violet foncé pour une concentration en PEDOT de plus en plus élevée et orange foncé pour une concentration en Si de plus en plus élevée). (Droite) Histogramme des épaisseurs des films fins mesurées.

La figure 3.53 présente les mesures des épaisseurs des films fins PEDOT:PSS/Si réalisées par profilométrie contact. Les mesures, réalisées selon un axe parallèle à la direction d'enduction des films, sont répétées environ 5 fois pour chaque échantillon et la mesure moyenne est représentée, avec l'écart-type de ces mesures en barre d'erreur. La plupart des films fins réalisés présentent une épaisseur proche de la prédiction réalisée avec la fonction d'interpolation, représentée comme le plan bleu sur la figure 3.53. Le film avec avec  $\varphi_P = 0.29$  et  $\varphi_{Si} = 10^{-3}$ , présente une épaisseur d'environ  $20 \mu\text{m}$ , ce qui diverge assez sensiblement de la prédiction. Plus l'épaisseur visée est faible, moins la déposition sera reproductible, amenant ainsi à des déviations parfois importantes des prédictions. La plupart des films ont cependant des épaisseurs proches de la valeur cible. À cette épaisseur, certains films fins PEDOT:PSS/Si présentent une teinte translucide dans la gamme du visible (cf. figure 3.51). Ces films pourraient éventuellement démontrer d'un blocage amplifié du rayonnement dans la gamme du PIR de par l'action des nanoparticules de Si.

### 3.3.5 Mesures optiques et thermiques sur les films PEDOT:PSS/Si

#### 3.3.5.1 Polydispersité de l'assemblée de nanoparticules de Si

Cette dispersion est réalisée à partir d'une poudre commerciale, du fournisseur American Elements. Cette dispersion présente une certaine polydispersité, qui peut alors altérer légèrement les propriétés optiques de l'assemblée de nanoparticules. Il s'agit de nanoparticules de silicium amorphe. La figure 3.54 présente l'histogramme de taille de la dispersion de nanoparticules de Si, mesurée expérimentalement par microscopie électronique à transmission (TEM). La distribution de taille, notée  $N_D$  ( $\text{m}^{-1}$ ), peut alors être estimée à partir

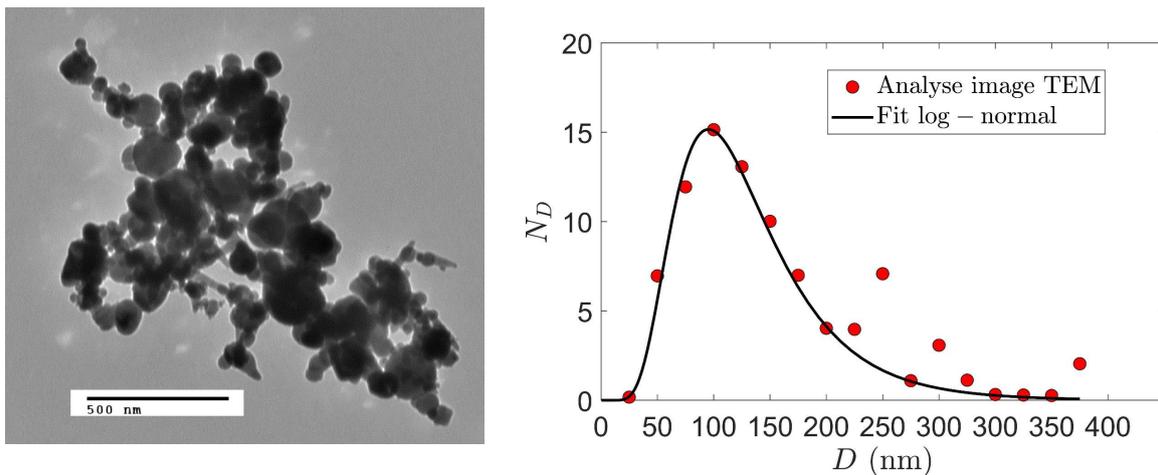


FIGURE 3.54 – (Gauche) Image prise au TEM de nanoparticules de silicium amorphe utilisée dans cette étude. (Droite) Histogramme des tailles extraite de l'image TEM en points rouges et fit à l'aide d'une distribution log-normale des données.

de la distribution log-normale  $N_D(D)$  présentée en figure 3.54 comme :

$$W_D = \frac{N_D(D)}{\int_0^{+\infty} N_D(D) dD}, \quad (3.20)$$

telle que

$$\int_0^{+\infty} W_D dD = 1. \quad (3.21)$$

La connaissance de cette distribution de taille  $W_D$  permet alors de réaliser une approximation pour résoudre le problème lié à la polydispersité de la dispersion. L'assemblée de nanoparticules de Si polydisperses, avec des diamètres compris entre  $D_{\min}$  et  $D_{\max}$ , est traitée d'un point de vue optique comme une assemblée de nanoparticules de diamètre  $\langle D \rangle$  et de sections efficaces de diffusion et d'absorption  $\langle \sigma_{\text{scat}} \rangle$  et  $\langle \sigma_{\text{abs}} \rangle$ , calculés de la façon suivante :

$$\langle D \rangle = \int_{D_{\min}}^{D_{\max}} W_D D dD, \quad (3.22)$$

$$\langle \sigma_{\text{scat}} \rangle = \int_{D_{\min}}^{D_{\max}} W_D \sigma_{\text{scat}}(D) dD, \quad (3.23)$$

$$\langle \sigma_{\text{abs}} \rangle = \int_{D_{\min}}^{D_{\max}} W_D \sigma_{\text{abs}}(D) dD. \quad (3.24)$$

Ces sections efficaces sont ensuite utilisées pour calculer les longueurs optiques  $l_t$  et  $l_a$  associées à cette assemblée. Connaissant une fraction volumique en nanoparticules de Si dans le film fin  $\varphi_{\text{Si}}$ , la densité d'inclusions moyenne est évaluée de la façon suivante :

$$\langle \rho_{\text{Si}} \rangle = \int_{D_{\min}}^{D_{\max}} W_D \frac{\varphi_{\text{Si}}}{V_s(D)} dD, \quad (3.25)$$

avec  $V_s = \frac{4}{3}\pi(\frac{D}{2})^3$  le volume d'une sphère de diamètre  $D$ . Ces systèmes, contrairement aux nanoparticules d'or, sont donc complexes à caractériser de par cette polydispersité. Les nanoparticules de Si ont alors un  $\langle D \rangle \approx 120$  nm.

### 3.3.5.2 Spectres des films fins PEDOT:PSS/Si dans la gamme solaire

Les spectres des films fins PEDOT:PSS/Si sur le substrat de verre sont mesurés à l'aide du microspectrophotomètre UV/Vis/PIR. La figure 3.55 présente les spectres de transmittance des films de PEDOT:PSS dans le PVP (à gauche) et des nanoparticules de Si dans le PVP (à droite). Ces systèmes présentent une certaine atténuation de la gamme du PIR augmentant avec la concentration. Dans le cas du PEDOT:PSS, il s'agit d'une absorption du PIR et dans le cas des nanoparticules de Si, il s'agit d'une diffusion du PIR. Le visible est inévitablement atténué par l'augmentation de la concentration en ces deux composants. La figure 3.56 présente les spectres d'absorbance des films fins PEDOT:PSS/Si mélangés, pour trois niveaux de dilutions du PEDOT:PSS (2, 5 et 10 fois de gauche à droite) et toutes les concentrations de Si étudiées. L'évolution des spectres des films fins PEDOT:PSS/Si avec  $\varphi_{\text{Si}}$  et  $\varphi_{\text{P}}$  est plus complexe, correspondant à la somme des propriétés d'absorption du PEDOT:PSS et des propriétés de diffusion et/ou d'absorption du Si. La mesure à l'aide du microspectrophotomètre sur ces films fins correspond donc plutôt à une extinction lumineuse (somme de l'absorbance et de la diffusion dans le film).

Afin d'étudier en détail une éventuelle influence des nanoparticules de Si sur l'absorbance du mélange, il est intéressant d'évaluer l'absorbance moyennée dans toute la gamme du PIR  $\langle A \rangle_{\text{PIR}}$  (de 700 nm à 2  $\mu\text{m}$ ) pour ces films, qui est une gamme spectrale où les nanoparticules de Si n'absorbent pas. La figure 3.57 présente les absorbances expérimentales moyennées dans la gamme du PIR pour tous les films fins PEDOT:PSS/Si. L'augmentation de  $\varphi_{\text{Si}}$  ne provoque qu'une augmentation modeste  $\langle A \rangle_{\text{PIR}}$  pour de faibles valeurs de  $\varphi_{\text{P}}$ , mais une évolution non monotone se distingue des autres pour le cas  $\varphi_{\text{P}} = 0.227$ . L'absorbance commence par augmenter jusqu'à  $\varphi_{\text{Si}} = 5.10^{-3}$  puis finit par décroître. Cette évolution non monotone peut être la signature d'une amplification de l'absorbance par la diffusion multiple, présentée en section 1.5.2.2.

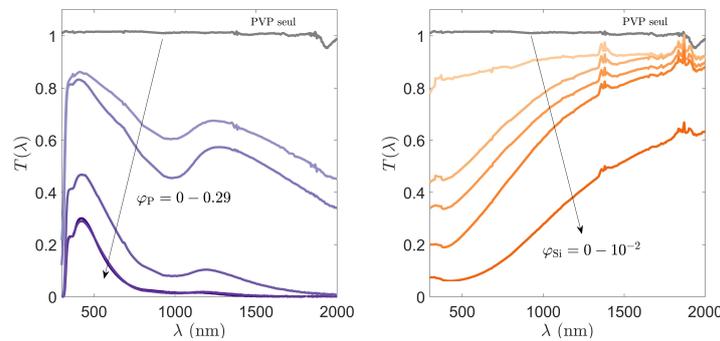


FIGURE 3.55 – Spectres de transmittance des films de PVP contenant du PEDOT:PSS (à gauche) et des nanoparticules de Si (à droite) mesurés à l'aide du microspectrophotomètre.

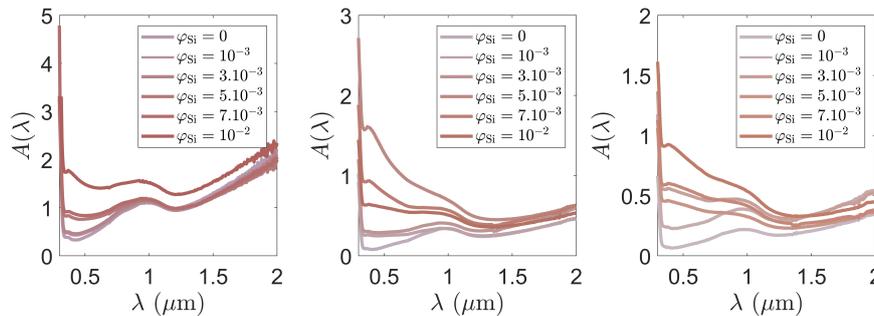


FIGURE 3.56 – Spectres d'absorbance mesurés pour les films fins de PEDOT:PSS/Si pour  $\varphi_{\text{P}} = 0.012, 0.026, 0.083$  et toutes les concentrations en Si.

En effet, une atténuation du rayonnement incident causée par une diffusion des nanoparticules de Si, venant s'ajouter à l'absorption du PEDOT:PSS, ne ferait qu'augmenter avec la concentration  $\varphi_{\text{Si}}$ . La quantité  $\langle A \rangle_{\text{PIR}}$  augmenterait alors de façon monotone avec  $\varphi_{\text{Si}}$ . La décroissance de  $\langle A \rangle_{\text{PIR}}$  observée à partir d'une certaine valeur de  $\varphi_{\text{Si}}$  pour  $\varphi_{\text{P}} = 0.3$  peut éventuellement indiquer un régime de propagation de la lumière PIR rendu diffus par les nanoparticules de Si, pour ce degré d'absorption dans le film fin. L'augmentation graduelle de la diffusion multiple par l'augmentation de  $\varphi_{\text{Si}}$  engendre un libre parcours moyen de la lumière augmenté dans le film fin, jusqu'à un optimum.

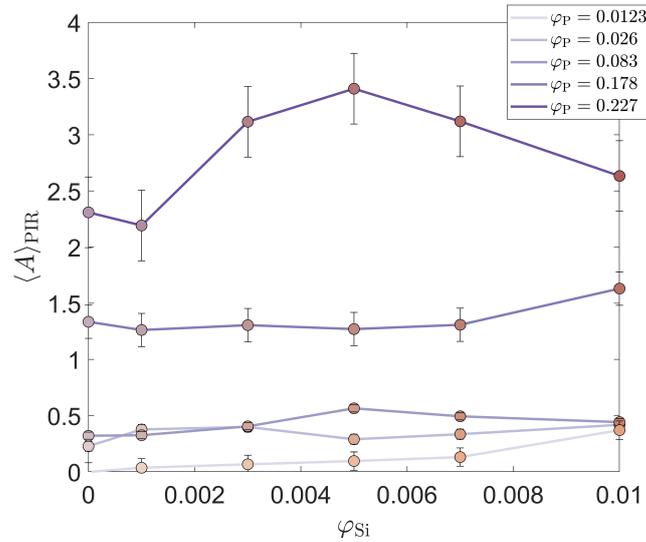


FIGURE 3.57 – Absorbance moyennée dans la gamme du PIR en fonction de la concentration en nanoparticules de Si pour les films fins PEDOT:PSS/Si. Les barres d’erreur correspondent à l’écart-type sur cette gamme spectrale.

### 3.3.5.3 Objectifs des mesures thermiques

Afin de pouvoir constater d’un éventuel gain d’absorption dans le PIR engendré par l’assemblage de nanoparticules de Si dans la matrice de PEDOT:PSS, l’enceinte de mesures thermiques présentée en section 3.1.3.2 est utilisée ici. Les films fins produits par blade-coating sont illuminés à l’aide de la lampe solaire et la température de la face arrière du substrat de verre est mesurée en temps réel à l’aide d’un thermocouple. Également, afin de pouvoir distinguer l’influence de la gamme du PIR sur les résultats thermiques, le filtre passe-haut présenté en figure 3.9 est utilisé pour bloquer tout le rayonnement incident de 300 nm à 700 nm de longueur d’onde.

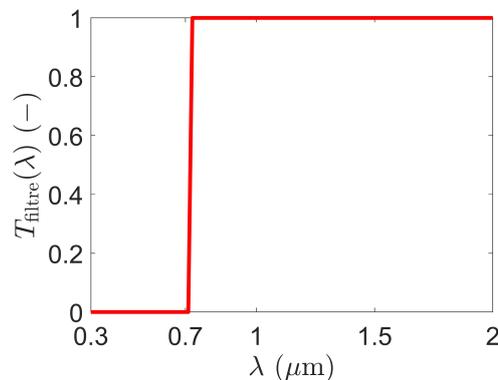


FIGURE 3.58 – Transmittance sur la gamme solaire du filtre PIR utilisé lors des mesures thermiques.

Réaliser des mesures de température sous deux gammes spectrales différentes permet de pouvoir évaluer plusieurs quantités importantes concernant les performances d’isolation

ou de captation de l'énergie contenue dans le rayonnement PIR incident. La température à l'équilibre thermique sous illumination solaire complète (UV/Vis/PIR) permet de pouvoir évaluer l'émission thermique totale du système film fin + verre, qui sera confrontée ensuite à la quantité de flux bloquée dans le PIR (mesurée ensuite à l'aide du module Peltier). La mesure de la température finale sous illumination PIR seulement permet de s'affranchir de l'absorption des nanoparticules de Si dans le visible et de quantifier l'échauffement d'un film fin composé d'une matrice purement absorbante et d'inclusions purement diffusantes dans le PIR.

Il est également possible de mesurer le flux provenant du système film fin + substrat de verre dans les gammes UV/Vis/PIR et PIR seulement. Cette mesure dans la première gamme spectrale permet d'évaluer le SHGC (cf. 3.1.3.4). La seconde mesure dans le PIR seulement permet de mesurer précisément la quantité d'énergie bloquée dans cette gamme spectrale.

#### 3.3.5.4 Mesures de température, avec et sans filtre passe-haut

Les résultats des mesures thermiques sur les films PEDOT:PSS/Si sont présentés dans les figures 3.59 et 3.60, pour une illumination avec la gamme solaire complète (le filtre n'est pas utilisé pour ces mesures). Les données sont représentées dans l'espace des longueurs optiques  $\langle \frac{E}{I_t} \rangle$  et  $\langle \frac{E}{I_a} \rangle$ , la taille des marqueurs ronds est proportionnelle à la température correspond  $\Delta T = T - T(t = 0)$ . La couleur des marqueurs correspond à un dégradé de violet à orange, correspondant à une composition variable en PEDOT (violet) et silicium (orange). La couleur de la ligne solide en dégradé de violet indique la concentration en PEDOT:PSS des films fins étudiés (plus la couleur est foncée, plus la concentration en PEDOT:PSS est importante). Les points associés à la courbe solide noire correspondent à  $\varphi_P = 0$  (il s'agit du cas des films de PVP + nanoparticules de Si). Ces films fins d'une épaisseur d'environ 10  $\mu\text{m}$  entraînent un échauffement jusqu'à 50 °C du substrat de verre, ce qui confirme la forte génération de chaleur due au PEDOT:PSS. L'absorption des nanoparticules de Si dans la gamme du visible entraîne alors une élévation de température augmentant avec  $\varphi_{\text{Si}}$  (ou avec  $\langle \frac{E}{I_t} \rangle$ ), comme observé sur la courbe noire représentant le cas  $\varphi_P = 0$  sur la figure 3.59. Dans le cas des mesures dans le visible, il est difficile de conclure d'une influence de la diffusion multiple sur l'évolution selon  $\varphi_{\text{Si}}$  observée. Du fait de l'absorption des nanoparticules de Si dans le visible, le cas étudié ici ne correspond pas réellement à un système *décorrélé* où diffusion et absorption peuvent être complètement dissociés, comme observé sur la figure 3.60, gauche. L'augmentation de l'absorption (représentée ici par la quantité  $\langle \frac{E}{I_a} \rangle$ ) reste cependant modeste avec l'augmentation de  $\varphi_{\text{Si}}$ , en comparaison de l'augmentation suivant  $\varphi_P$ .

Les figures 3.61 et 3.62 présentent les mesures réalisées avec un rayonnement incident filtré à l'aide du filtre passe-haut. Ainsi, les films ne sont illuminés qu'avec un rayonnement PIR. Dans cette configuration, les nanoparticules de Si sont presque purement diffusantes. L'absorption des nanoparticules étant négligeable dans le PIR, les films fins PVP + nanoparticules de Si ne présentent pas d'élévation de température, comme observé en figure 3.61. L'échauffement est alors dû uniquement à l'absorption du PEDOT:PSS. Une évolution de la température avec la concentration en Si s'observe tout de même. Par exemple, la courbe correspondant à  $\varphi_P = 0.0264$  dans la figure 3.61 présente une augmentation avec la diffusion multiple d'environ 5 °C finissant par décroître. La figure 3.63 présente l'allongement du chemin optique moyenné sur toutes les longueurs d'onde

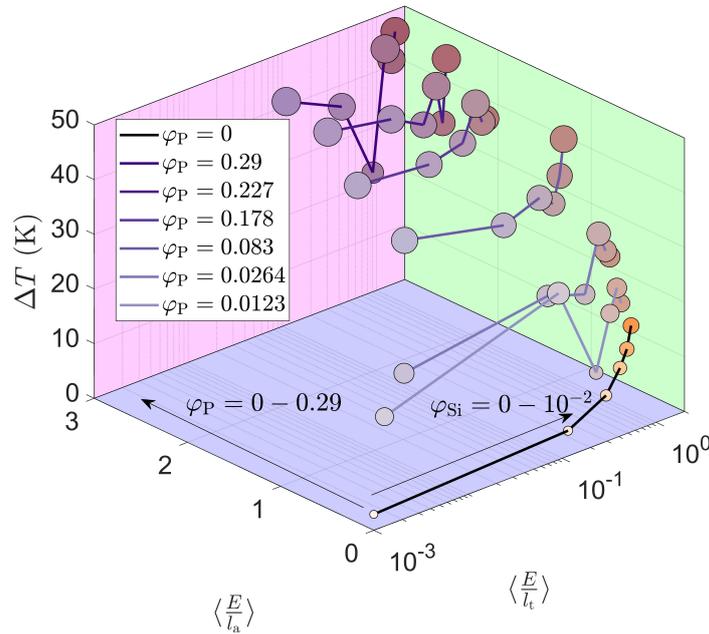


FIGURE 3.59 – Températures à l'équilibre thermique de la face arrière du substrat de verre, sur lequel les films fins PEDOT:PSS/Si d'épaisseur fixe environ  $10 \mu\text{m}$  sont déposés. Le faisceau incident n'est pas filtré (UV/Vis/PIR).

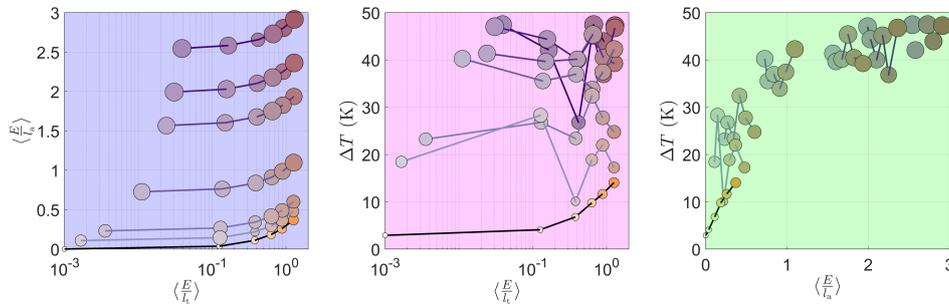


FIGURE 3.60 – Projections selon les trois plans colorés des données expérimentales de la figure 3.59.

avec comme pondération le spectre solaire, noté  $\langle \text{PLE} \rangle$ , évalué pour les cas expérimentaux à l'aide de l'algorithme Monte Carlo. Pour évaluer cette quantité, étant donné que le calcul des sections efficaces d'absorption et de diffusion d'inclusions dans une matrice absorbante est hautement complexe, l'algorithme Monte-Carlo est lancé sur des nanoparticules « fictives » de sections efficaces d'absorption égales à la somme de la section efficace d'absorption des nanoparticules de Si et de celle du PEDOT:PSS. La section efficace de diffusion correspond à celle des nanoparticules de Si. Le plan bleu représente  $\langle \text{PLE} \rangle = 1$ . Le  $\langle \text{PLE} \rangle$  pour  $\varphi_P = 0.0123$  atteint environ 2.5, confirmant des trajectoires complexes de la lumière dans la gamme PIR. Les films plus concentrés en PEDOT:PSS possèdent un  $\langle \text{PLE} \rangle$  inférieur à 1, signe d'une forte absorption du rayonnement atténuant rapidement la lumière dans le matériau, couplée à une augmentation de la probabilité de réflexion par

la première interface. Une dépendance de la température du système film fin + substrat avec  $\varphi_{Si}$  semble intervenir pour les films présentant un degré d'absorption raisonnable. Cette observation correspond au résultat de la Réf. [32]

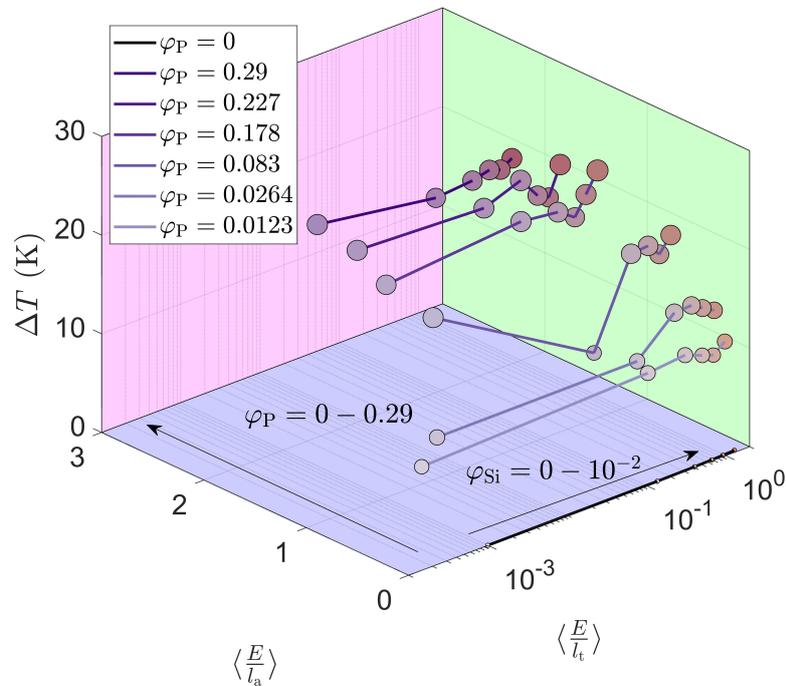


FIGURE 3.61 – Températures à l'équilibre thermique de la face arrière du substrat de verre, sur lequel les films fins PEDOT:PSS/Si d'épaisseur fixe environ  $10 \mu\text{m}$  sont déposés. Le faisceau incident est filtré (PIR seulement).

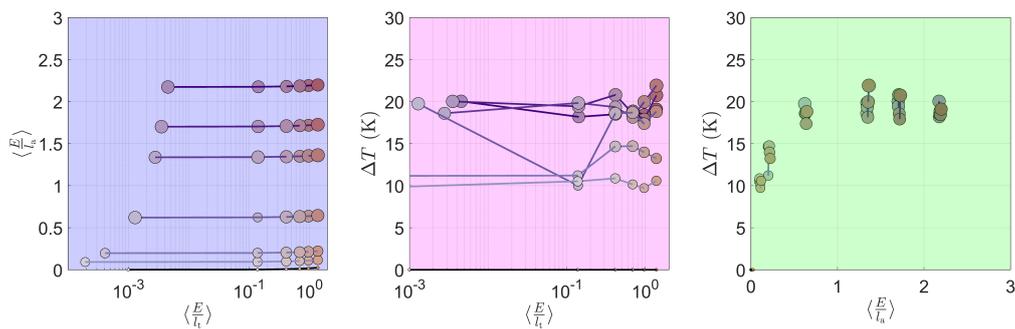


FIGURE 3.62 – Projections selon les trois plans colorés des données expérimentales de la figure 3.61.

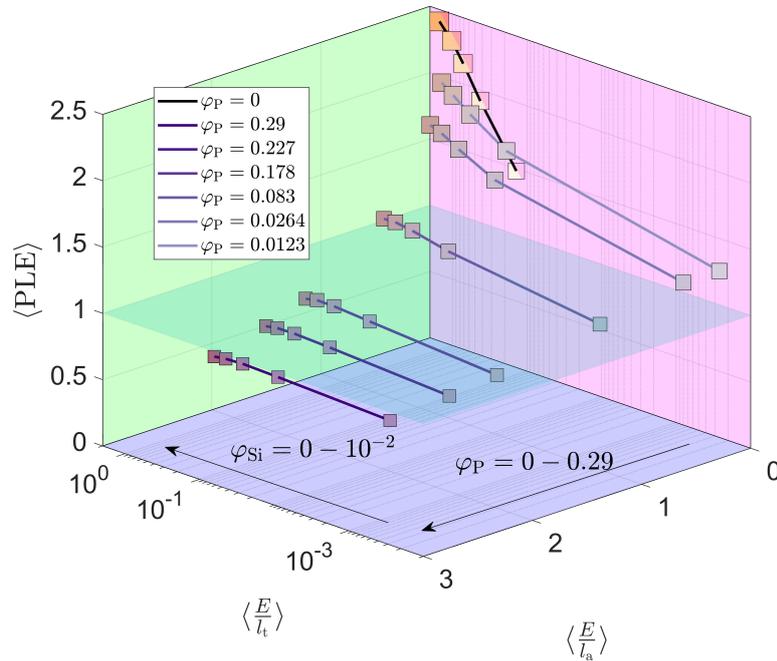


FIGURE 3.63 – Allongement du chemin optique moyenné sur le spectre solaire  $\langle PLE \rangle$  dans la gamme du PIR évalué par l’algorithme Monte-Carlo pour les assemblées de nanoparticules de Si dans une matrice de PEDOT:PSS, avec les mêmes paramètres ( $E$ ,  $\varphi_P$ ,  $\varphi_{Si}$ ) que les films fins déposés par blade-coating.

### 3.3.5.5 Mesures de flux radiatifs, avec et sans filtre passe-haut

Les films fins PEDOT:PSS/Si sont caractérisés à l’aide du module Peltier peint en noir afin d’évaluer un bilan radiatif sur ces films. La puissance transmise par l’échantillon est collectée par le module Peltier, et une division par la puissance incidente permet d’évaluer le coefficient de transmission du système film fin + substrat de verre sur la gamme spectrale considérée. Sans utiliser le filtre passe-haut, il est tout d’abord possible d’évaluer le SHGC (cf. 3.1.3.4) des films fins PEDOT:PSS/Si, correspondant à la fraction de la puissance incidente sur tout le spectre solaire (300 nm à 2  $\mu\text{m}$ ) transmise par l’échantillon et son émission thermique. Ce résultat est présenté en figure 3.64. Cette quantité décroît avec  $\varphi_P$  et  $\varphi_{Si}$ , et une légère augmentation est observée pour le cas  $\varphi_P = 0.29$  due à l’augmentation de la température du verre induisant une émission thermique en conséquence. Ces systèmes peuvent fortement bloquer le rayonnement solaire incident sur une faible épaisseur (10  $\mu\text{m}$ ), jusqu’à  $\text{SHGC} = 15\%$  pour le film fin le plus concentré en PEDOT:PSS et en nanoparticules de Si. Il est nécessaire de connaître les pourcentages d’énergie bloquée dans le visible, en évaluant la quantité  $\langle T \rangle_{\text{vis}}$ , et dans le PIR, en évaluant la quantité  $\langle T \rangle_{\text{PIR}}$  suivant l’équation (3.3).  $\langle T \rangle_{\text{PIR}}$  est mesuré en réalisant des mesures avec le filtre passe-haut et  $\langle T \rangle_{\text{vis}}$  est évalué comme la différence du flux mesuré sur toute la gamme solaire et  $\langle T \rangle_{\text{PIR}}$ . Ces quantités sont ensuite normalisées par la puissance incidente dans la gamme spectrale considérée. Les figures 3.66 et 3.68 présentent ces deux quantités évaluées pour tous les films fins PEDOT:PSS/Si. Les films de PEDOT:PSS présentent

une opacité au PIR, augmentée encore par l'ajout de nanoparticules de Si mais sont peu transparents à la gamme du visible, la plus faible transmission atteignant 10 % dans cette gamme. Un certain blocage du rayonnement PIR est ainsi possible pour ces systèmes, avec une optimisation possible par l'ajout de nanoparticules de Si, mais ces systèmes seront inévitablement opaques au visible, et donc non adaptés à des applications sur vitrages.

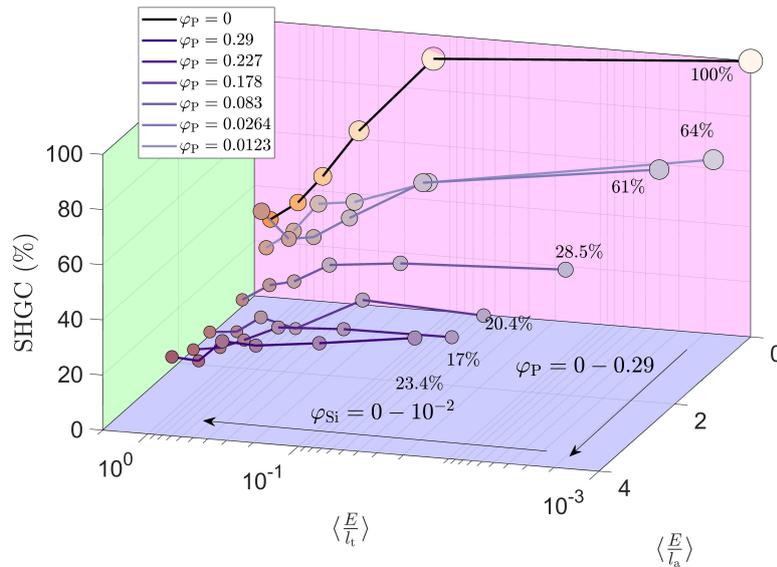


FIGURE 3.64 – SHGC des films fins PEDOT:PSS/Si évalués à l'aide du module Peltier.

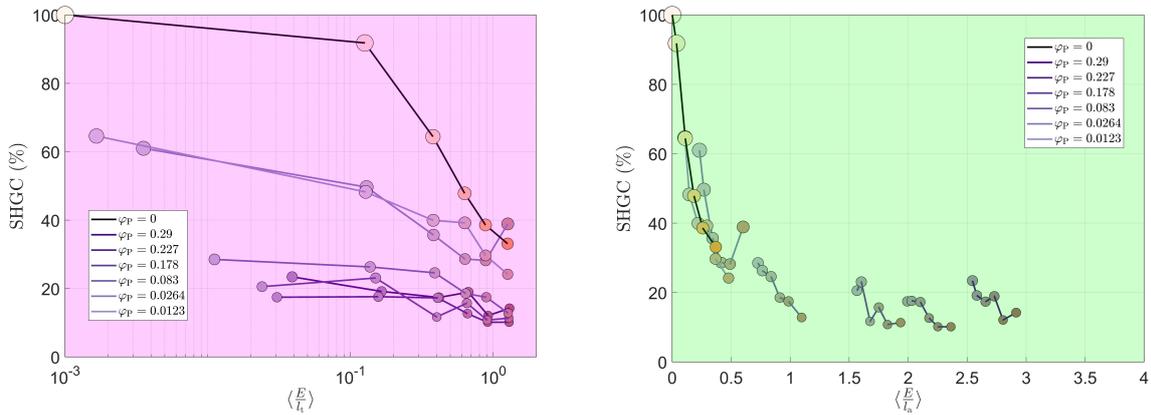


FIGURE 3.65 – Projections des estimations du SHGC de la figure 3.64.

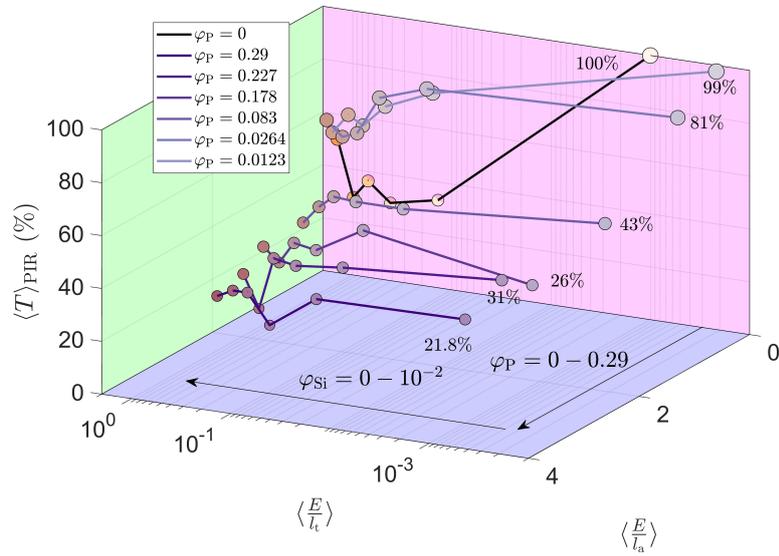


FIGURE 3.66 – Transmission des films fins PEDOT:PSS/Si évaluée dans la gamme du PIR.

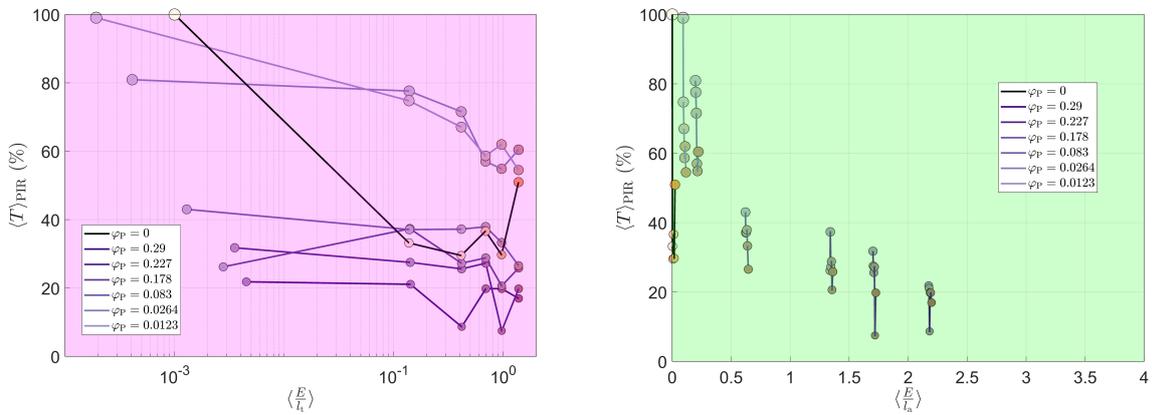


FIGURE 3.67 – Projections des estimations de la quantité  $\langle T \rangle_{\text{PIR}}$  de la figure 3.66.

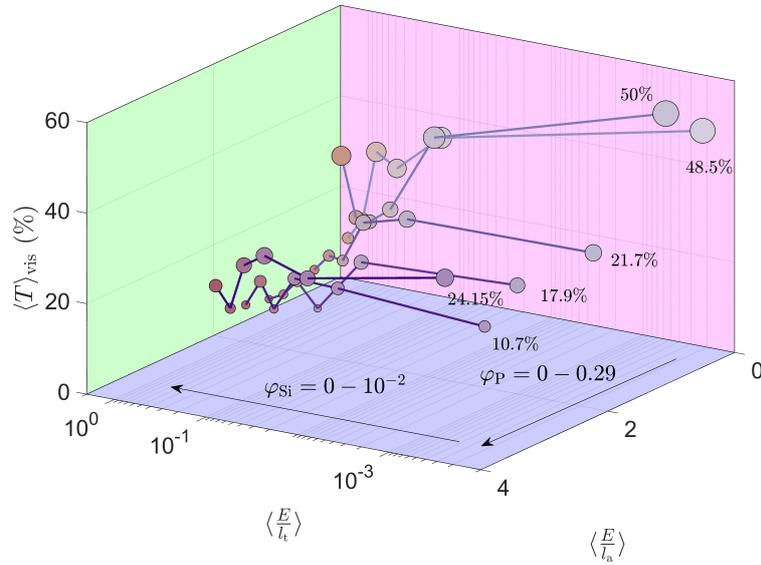


FIGURE 3.68 – Transmission des films fins PEDOT:PSS/Si évaluée dans la gamme du visible.

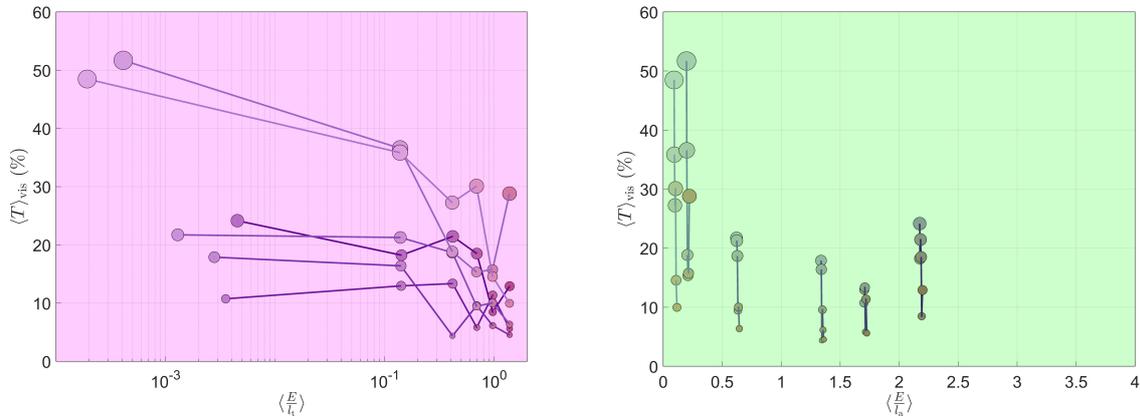


FIGURE 3.69 – Projections des estimations de la quantité  $\langle T \rangle_{\text{vis}}$  de la figure 3.68.

### 3.3.5.6 Conclusion sur les films PEDOT:PSS/Si

Le bénéfice de l'étude des films fins PEDOT:PSS/Si a été ici double, le premier étant d'ordre fondamental et le second d'ordre applicatif :

- ces systèmes ont permis d'étudier expérimentalement le phénomène d'amplification de la source thermique, théorisé dans le chapitre 1, section 1.5.2.2. Contrairement aux nanoparticules d'or, les propriétés optiques de ces systèmes sont *décorrélés*. Ainsi, la concentration en PEDOT:PSS permet de contrôler le degré d'absorption dans le film, et la concentration en Si permet un contrôle du degré de diffusion dans le film. L'espace des longueurs optiques peut ainsi être exploré beaucoup plus librement. Le haut degré d'absorption du PEDOT:PSS associé au haut degré de diffusion des nanoparticules de Si a ainsi permis d'engendrer des chemins optiques

du rayonnement dans le film fin sensiblement allongés, entraînant une observation simplifiée du phénomène d'amplification de la source thermique;

- ces systèmes sont de bons candidats pour la réalisation de film fins hautement absorbants dans la gamme du PIR, ouvrant d'éventuelles applications vers la réalisation de films fins hautement chauffants. Des films nanoparticules diffusant le visible (autour du jaune) et une matrice absorbant fortement cette gamme produiraient un effet encore plus important. Ils peuvent préserver efficacement un environnement d'une radiation PIR incidente, mais sont cependant opaques à la gamme du visible. Ces systèmes ne sont donc pas destinés à une application sur des vitrages, où la transparence au visible est un paramètre critique. Des systèmes alternatifs dispersés dans du PVP, présentant des résultats prometteurs, ont fait l'objet d'une étude initiée par SOLVAY. Ces résultats sont présentés en Annexe, de façon limitée pour des raisons de confidentialité.

### 3.4 Conclusion

Ce chapitre présente une recherche expérimentale, guidée par le modèle optothermique construit au chapitre 1, de matériaux candidats d'intérêt en vue d'une application comme revêtement pour la gestion des infrarouges solaires. La stratégie explorée dans le cadre de cette thèse est l'utilisation de film fins composés d'une matrice polymérique et d'inclusions, dont une ingénierie à travers leur densité et leur taille permet de doter le film fin de propriétés optiques visées. Le modèle optothermique, allié aux fonctions d'interpolation de l'épaisseur d'un film fin déposé par blade-coating en fonction des paramètres d'enduction, forme un outil prédictif utile permettant de concevoir en amont un film fin composite possédant des propriétés optiques (diffusion et absorption) ciblées et de retrouver rapidement les paramètres d'enduction permettant de réaliser ce film fin sur un substrat de verre borosilicaté. Ce modèle nous fournit ainsi une « carte » des propriétés optiques des films fins, sur laquelle des systèmes réels peuvent être placés. L'étude consiste alors à « naviguer » sur cet espace des longueurs optiques en réalisant des films fins composite composés de matériaux aux propriétés optiques d'intérêt. Les propriétés optiques des films sont ensuite caractérisées expérimentalement à l'aide d'un microspectrophotomètre UV/Vis/PIR permettant d'obtenir le spectre d'extinction des films fins composites sur la gamme solaire. Afin de caractériser les performances thermiques des films, une enceinte thermique noire, dans laquelle le film fin reposant sur le substrat est illuminée par un rayonnement solaire, est utilisée. L'échauffement du substrat de verre est mesurée en temps réel à l'aide d'un thermocouple, et le flux radiatif provenant de ce film est mesurée à l'aide d'un module Peltier peint en noir.

Une première étude a été réalisée sur des nanoparticules d'or dans une matrice de PVP, de tailles variables. Ces systèmes sont choisis pour la facilité de synthèse de ces nanoparticules, avec une bonne monodispersité. Les propriétés optiques de ces systèmes sont également très bien connues de la communauté scientifique et constituent donc de bons systèmes de référence. L'intérêt de l'étude de ces systèmes est également fondamental : ajouter une preuve de concept expérimentale du phénomène d'amplification de la source thermique étudié en section 1.5.2.2. En effet, plus le diamètre des nanoparticules d'or est grand, plus ces systèmes sont diffusants, ce qui se révèle utile pour l'observation de l'impact de la diffusion sur l'échauffement du substrat de verre. Des films fins de PVP

+ nanoparticules d'or de diamètres  $D = 15, 50$  et  $100$  nm sont donc réalisés et caractérisés. Une caractérisation thermique de l'élévation de température de ces films montre une température plus importante pour les films fins avec  $D = 100$  nm que ceux avec  $D = 50$  nm. Pourtant, les films fins avec  $D = 100$  nm sont deux fois moins absorbants que les films avec  $D = 50$  nm à épaisseur égale. Ce résultat correspond probablement à une augmentation du chemin optique de la lumière dans les films fins  $D = 100$  nm, engendrant une amplification de la source thermique en leur sein. Une évaluation du PLE associé à ces systèmes confirme également un PLE plus élevé pour les films à  $D = 100$  nm que ceux à  $D = 15$  nm et  $D = 50$  nm. Les nanoparticules d'or constituent donc un système de référence bien calibré, pour faciliter une mesure expérimentale de l'influence de la diffusion sur les performances thermiques. Ce sont cependant des systèmes corrélés, où diffusion et absorption augmentent simultanément avec  $D$ , et ne permettent pas une vaste exploration de l'espace des longueurs optiques.

Une seconde étude est alors réalisée sur des mélanges de PEDOT:PSS, un polymère conducteur connu pour ces propriétés d'absorption dans la gamme du PIR, et des nanoparticules de Si, possédant un indice optique élevé ( $\approx 4$ ) dans cette même gamme. Ce mélange est alors décorrélé, la concentration en PEDOT:PSS agissant comme un « levier » de contrôle de l'absorption dans le film fin et la concentration en nanoparticules de Si un contrôle de la diffusion dans le film fin. Plusieurs films fins PEDOT:PSS/Si sont déposés à différentes concentrations  $\varphi_P$  et  $\varphi_{Si}$  pour une épaisseur de film constante  $E = 10 \mu\text{m}$ . Un filtre passe-haut est également utilisé pour couper les parties UV et visible du spectre solaire et s'affranchir de l'absorption des nanoparticules. L'élévation de température pour chaque film montre dans certains cas une augmentation de l'ordre de  $7^\circ\text{C}$  avec  $\varphi_{Si}$ , les nanoparticules de Si étant pourtant purement diffusantes dans le PIR. Cette élévation de température additionnelle due aux nanoparticules de Si dépend également du degré d'absorption dans le film fin, et est plus important pour une concentration en PEDOT:PSS peu élevée. Cette observation rejoint celle de la Réf. [32], où les auteurs démontrent l'existence d'un optimum entre absorption et diffusion pour lequel l'allongement du chemin optique est maximum. Les films fins PEDOT:PSS/Si constituent ainsi des films fins composites intéressants en vue d'applications comme la récupération solaire et la conversion lumière/chaaleur, mais sont cependant des systèmes assez opaques dans la gamme du visible (la transmission dans le visible est au maximum égale 60 %). Ces systèmes sont donc peu adaptés à une application sur des vitrages.

Cette étude a donc permis de mettre en lumière une stratégie de blocage du rayonnement par l'action combinée de l'absorption et de la diffusion, pouvant être engendrée dans la gamme du PIR. Ce phénomène peut trouver une application pour la récupération solaire optimisée sur des matériaux de taille micrométrique, ou par exemple la création de matériaux destinés aux bolomètres. Le couplage entre diffusion et absorption peut également augmenter l'isolation thermique d'un vitrage à l'aide d'un film fin composite déposé à sa surface. Un meilleur système de déposition de films fins dans une atmosphère mieux contrôlée, avec un contrôle précis de la fraction volumique en inclusions, permettrait une plus grande précision des propriétés optiques visées des films fins. Un montage d'impression de films fins en cours de développement par Simon Colanges, ingénieur au Laboratoire du Futur, permet un contrôle local précis de la densité d'inclusions d'air dans un matériau, avec la possibilité de réaliser des gradients spatiaux de concentration. Ce montage pourrait se révéler plus performant que l'enduction par blade-coating avec une haute

précision de la composition locale des films fins.



# Chapitre 4

## Vers un moyen de caractérisation complet d'un film en cours de déposition

### Sommaire

---

<b>4.1 Séchage de gouttes confinées</b>	<b>170</b>
4.1.1 Histoire, intérêt	170
4.1.2 Modèle hydrodynamique du séchage confiné	173
4.1.2.1 Cas d'un solvant pur	173
4.1.2.2 Séchage d'un mélange binaire : autocalibration	174
<b>4.2 Imagerie infrarouge du séchage confiné</b>	<b>176</b>
4.2.1 Réalisation de la cellule de séchage	177
4.2.2 Présentation du montage de thermospectroscopie	178
4.2.2.1 Principe de fonctionnement	178
4.2.2.2 Procédure de calibration en temps d'intégration	181
4.2.2.3 Spectre du PDMS	182
4.2.3 Séchage confiné d'une dispersion de LUDOX	183
4.2.3.1 Images d'absorbance et suivi de la cinétique de séchage	183
4.2.3.2 Calibration et champs de concentration	187
<b>4.3 Estimation du coefficient de diffusion mutuel</b>	<b>191</b>
4.3.1 Condition limite : autocalibration	191
4.3.2 Méthode inverse nodale de corrélations statistiques	193
4.3.2.1 Principe de la méthode nodale	193
4.3.2.2 Validation de la méthode sur gouttes numériques du modèle de séchage	194
4.3.2.3 Application aux images d'absorbance	199
<b>4.4 Images thermiques et modèle de la goutte confinée</b>	<b>204</b>
4.4.1 Modèle thermique de la goutte confinée	204
4.4.2 Images brutes et conversion en images de température	209
<b>4.5 Conclusion</b>	<b>212</b>

---

Ce chapitre aborde la mise en place d'une technique permettant de mesurer de façon précise les champs de concentration et de température d'un échantillon évoluant dans le temps. En effet, une mesure non-invasive, rapide et locale serait adaptée au suivi de la mise en forme de matériaux à partir de solutions ou dispersions, comme les méthodes d'enduction liquide présentées dans les chapitres précédents. La plupart des techniques actuelles utilisées dans ce but, comme la spectrométrie Raman [176], nécessitent de longues acquisitions réalisées point par point. Elles ne permettent pas une imagerie globale du système considéré, et donc d'évaluer précisément un bilan de masse et de transport. Beaucoup de méthodes de mise en forme de matériaux utilisent une étape de séchage, ce qui implique des phénomènes de transport de masse et de chaleur couplés pouvant intervenir sur de faibles distances. Pour explorer la piste d'un moyen expérimental de caractérisation, nous utilisons un montage de thermospectroscopie infrarouge (IR) situé au département Transfert Fluide Energétique (TREFLE) de l'Institut d'ingénierie et de mécanique. Nous testons cette technique sur un processus de séchage simplifié pour lequel l'épaisseur est fixée : le séchage confiné d'une goutte de dispersion. Ce chapitre regroupe deux axes principaux. Le premier porte sur l'imagerie IR du séchage confiné d'une goutte de dispersion de Ludox (nanoparticules de silice dans de l'eau) à l'aide du thermospectroscopie. Nous montrerons la capacité de cette technique à mesurer des images d'absorbance multi-spectrales dans la gamme du moyen-IR ainsi que des images d'émission thermique de la goutte, à des résolutions de l'ordre d'une dizaine de microns. Une procédure de calibration est mise en place sur la base des images spectroscopiques pour revenir au champ de concentration en silice, partout dans la goutte. Le second axe porte sur l'estimation d'une propriété intrinsèque de la dispersion étudiée : le coefficient de diffusion mutuel du mélange silice/eau. Pour ce faire, deux méthodes numériques seront employées : une première tirant profit d'une condition limite en bord de goutte et la seconde utilisant une méthode inverse statistique sur la base des images acquises.

## 4.1 Séchage de gouttes confinées

### 4.1.1 Histoire, intérêt

Le séchage est un processus complexe siège de plusieurs phénomènes physiques couplés. Le cas du séchage d'une goutte sessile permet de mettre en lumière le rôle de plusieurs grandeurs dans ce processus, comme la tension de surface du liquide considéré, le flux de vapeur à sa surface, les flux capillaires, etc. [85, 177, 178]. Des effets Marangoni peuvent également intervenir [179, 180]. Ces différents flux induits par l'évaporation du solvant se sont imposés comme de nouveaux moyens de réaliser des matériaux nano- et micro-structurés [181, 182], cependant la complexité de la géométrie dans le cas sessile rend une description complète difficile. Confiner une goutte entre deux substrats circulaires, induisant une épaisseur de goutte très faible devant son diamètre permet de réduire le problème considéré à un problème quasi-bidimensionnel (2D) et permet la construction de modèles décrivant précisément les mécanismes en jeu [183]. Plusieurs limites quant à l'observation du système en cours de séchage peuvent également être contournées par le confinement [184–186]. Cette idée a donc été utilisée dans plusieurs travaux par le passé pour obtenir des images riches en information sur le processus de séchage [187, 188]. Cette configuration expérimentale a démontré son utilité pour visualiser la cinétique de séchage

depuis l'intérieur de la goutte, ce qui n'est pas directement accessible dans une configuration tri-dimensionnelle (3D). Les images de la figure 4.1 montrent le séchage confiné d'une goutte de solution colloïdale de poly(méthyl méthacrylate) (PMMA) dans de la décaline, un système colloïdal modèle de sphères dures. Une caméra CCD permet un suivi de l'aire de la goutte au cours du temps. Ainsi, on peut suivre dans le temps le séchage d'un mélange binaire ou de solutions colloïdales et mettre en lumière différentes instabilités, comme l'invagination se créant dans certains cas (images de la figure 4.2).

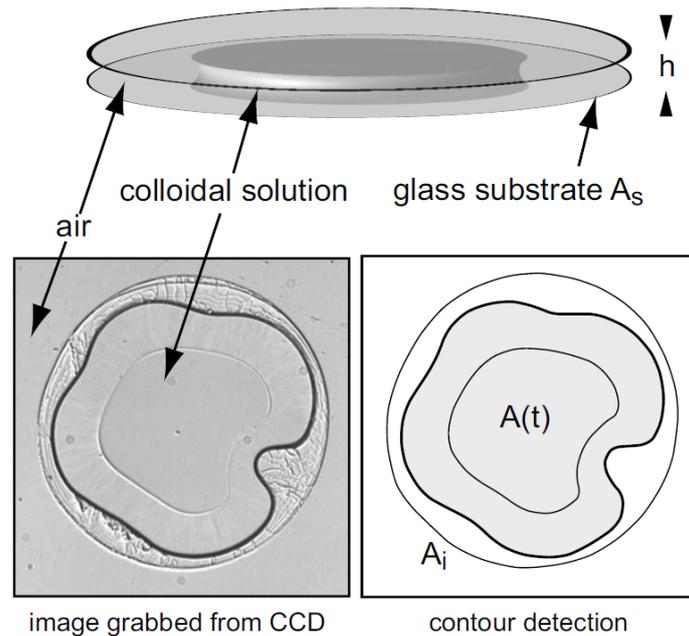


FIGURE 4.1 – Figure représentant une goutte de solution colloïdale de particules de PMMA dans la décaline confinée entre deux substrats transparents, et les images acquises par une caméra CCD. Figure issue des travaux de J. Leng [187]



FIGURE 4.2 – Série d'images montrant le séchage confiné d'une goutte de la même solution colloïdale. Images issues des travaux de J. Leng [187]

On peut noter que ces images fournissent une information sur la cinétique de séchage et non sur la composition locale de la goutte. D'autres travaux plus récents réalisés par C. Loussert *et al.* [188] ont été réalisés pour mesurer précisément les champs de concentration se développant à l'intérieur du système considéré. Pour ce faire, les auteurs ont

confiné une goutte de solution colloïdale de LUDOX, composées de nanoparticules de silice  $r = 11$  nm dans de l'eau. Quelques  $\mu\text{L}$  de dispersion sont placés entre deux substrats de verre, traités au préalable avec du polydiméthylsiloxane (PDMS) pour rendre leurs surfaces hydrophobes. Le séchage se fait ainsi sans accroche du ménisque de la goutte. Ils suivent ainsi le champ de composition de la goutte par spectrométrie Raman, en faisant des scans réguliers le long d'un diamètre de la goutte confinée. Cette mesure permet ainsi une estimation du coefficient de diffusion mutuel des nanoparticules de silice et de l'eau, et de sa dépendance avec la concentration en silice. Ce résultat démontre l'intérêt du séchage confiné de dispersion colloïdale comme un moyen d'estimer des propriétés intrinsèques au système étudié. Cependant, la spectrométrie Raman ne permet pas de visualiser simultanément le champ de concentration interne et l'aire de la goutte, ce qui serait nécessaire pour la réalisation d'un bilan de masse complet sur un système considéré [189].

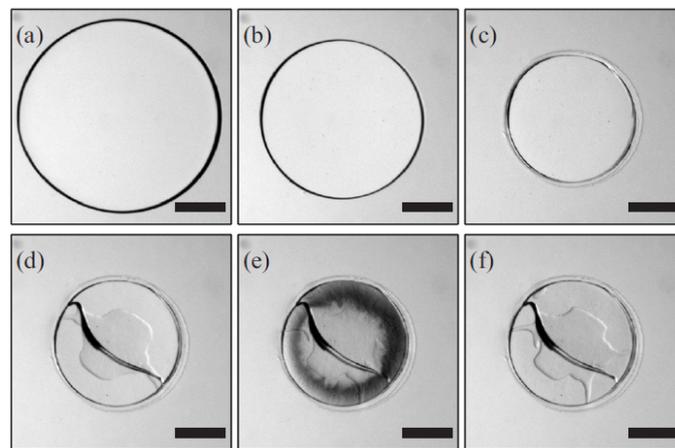


FIGURE 4.3 – Images prises par caméra CCD d'une goutte de LUDOX confinée. Images issues des travaux de C. Loussert *et al.* [188]

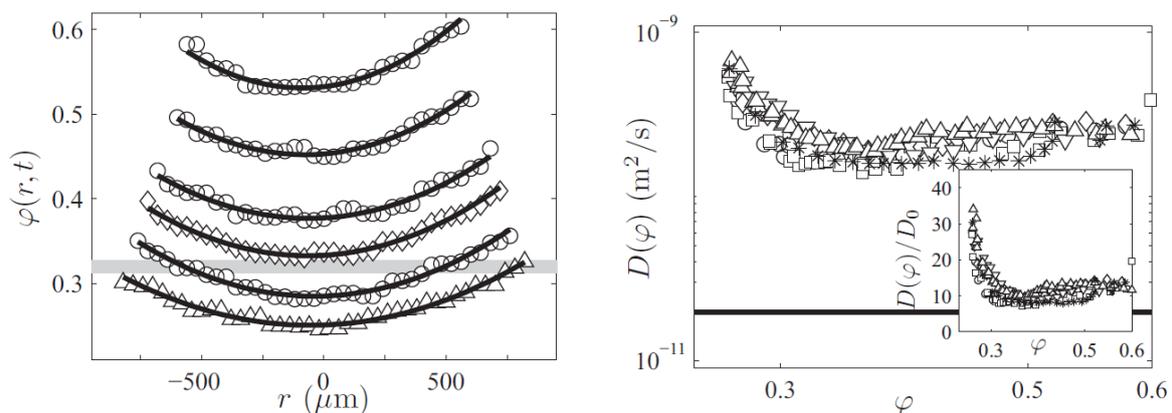


FIGURE 4.4 – (Gauche) Profils de fraction volumique de silice en fonction du temps (de bas en haut). (Droite) Coefficient de diffusion mutuel en fonction de la concentration. Figure des travaux de C. Loussert *et al.* [188]

## 4.1.2 Modèle hydrodynamique du séchage confiné

### 4.1.2.1 Cas d'un solvant pur

La cinétique de séchage d'une goutte confinée a été étudiée en détails dans de précédents travaux [190, 191] et des modèles décrivant cette cinétique ont été construits pour des solvants purs et des mélanges. Dans le cas d'un solvant pur confiné entre deux substrats, l'évaporation a lieu par une diffusion de la vapeur de solvant à partir du ménisque (où l'atmosphère est supposée saturée en vapeur) vers les bords des substrats circulaires (où l'atmosphère possède une certaine humidité relative). La géométrie particulière du problème permet de fixer les conditions limites pour le taux d'évaporation aux limites physiques de la cellule (et non à l'infini) [187]. Pour de petites distances entre les deux substrats (quelques  $\mu\text{m}$ ), la goutte peut être considérée comme bidimensionnelle et le retrait du ménisque est alors régi uniquement par la conservation du flux massique d'eau en cette position. Le flux évaporatif de la vapeur d'eau à l'interface air/liquide s'écrit alors :

$$J(R) = \frac{-D_g c_s (1 - \text{RH})}{R \ln(R/R_w)}, \quad (4.1)$$

avec  $c_s$  la concentration du solvant en phase gaz à saturation ( $c_s \approx 1 \text{ mol.m}^{-3}$  pour l'eau [190]), RH l'humidité relative à l'extérieur de la cellule (correspondant au ratio de l'humidité sur l'humidité à la pression de vapeur saturante),  $D_g$  le coefficient de diffusion de la vapeur dans l'air ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ),  $R$  la position du ménisque par rapport au centre de la goutte (m),  $R_w$  le rayon des substrats (m). La conservation de masse amène à l'équation adimensionnée suivante, régissant l'évolution temporelle du rayon de la goutte au cours du temps, connue comme *l'équation de séchage* :

$$\ln(\alpha\beta) \frac{d\alpha\beta}{dt} = \frac{1}{\tau_e}, \quad (4.2)$$

avec  $\alpha = (R(t)/R_0)^2$  l'aire de la goutte normalisée par son aire initiale,  $\beta = (R_0/R_w)^2$  le ratio entre l'aire initiale et l'aire des substrats  $S_w$  ( $\text{m}^2$ ) formant la cellule et  $\tau_e = S_w/4\pi\tilde{D}$  (s) le temps caractéristique d'évaporation d'un goutte de solvant pur occupant toute la cellule de séchage.  $\tilde{D}$  ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ) est le coefficient de diffusion de la vapeur réduite pour tenir compte de la différence de densité entre le liquide et le gaz. L'équation (4.2) exprime ainsi l'effet du confinement d'un liquide sur sa cinétique de séchage. En effet, la taille finie des substrats circulaires impose une distance que la vapeur de solvant doit traverser pour s'échapper de la cellule. Une solution analytique de l'équation (4.2) s'exprime comme :

$$t = \tau_e(\alpha\beta (\ln(\alpha\beta) - 1) - \beta (\ln(\beta) - 1)). \quad (4.3)$$

Ce modèle permet ainsi la prédiction du temps de séchage d'une goutte d'un liquide avec un rayon  $R_0$  initial, et permet également une évaluation qualitative du coefficient de diffusion  $D_g$  de la phase gaz du solvant dans l'air. La figure 4.5 montre la solution analytique de l'équation 4.3 pour une goutte d'eau pure de rayon initial  $R_0 = 2 \text{ mm}$ , un rayon de cellule  $R_w = 4 \text{ cm}$ , une humidité relative  $a_e = 0.5$  et un coefficient de diffusion mutuel réduit  $\tilde{D} = 2.5 \times 10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ . Dans ce cas, on peut voir que la goutte a fini de s'évaporer à  $t_f \approx 564 \text{ min}$ .

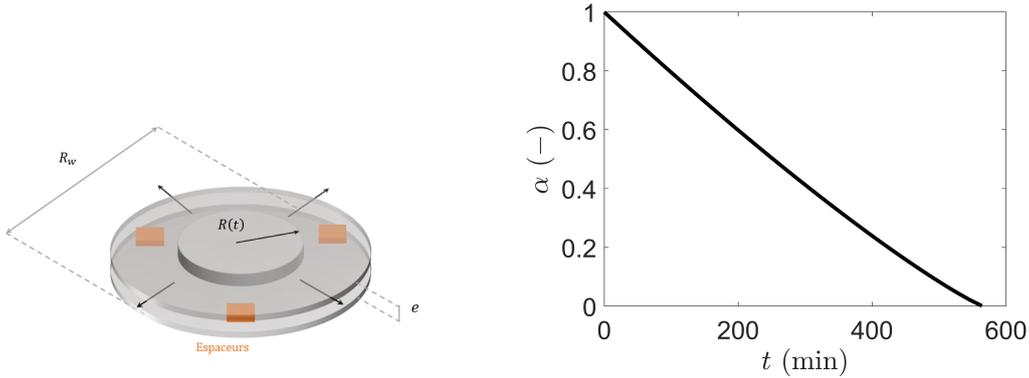


FIGURE 4.5 – (Gauche) Schéma d'une cellule de séchage typique, contenant une goutte d'un liquide. Des espaceurs d'épaisseur contrôlée sont utilisés pour imposer une distance  $e$  entre les substrats. (Droite) Solution analytique décrivant l'évolution de l'aire d'une goutte d'eau pure confinée.

#### 4.1.2.2 Séchage d'un mélange binaire : autocalibration

Dans le cas d'un goutte de solution ou de dispersion, le séchage s'écarte de celui d'un solvant pur. Pour un mélange, la concentration en soluté augmente au cours du séchage, et cette augmentation de la concentration au cours du temps a un impact sur la pression partielle du liquide, moteur de l'évaporation. Lorsqu'un liquide présente une interface avec un gaz, l'évaporation a lieu jusqu'à atteindre la pression de vapeur saturante  $P_{sat}$ . Le séchage en géométrie confinée est régi par la différence de pression de la phase gaz proche de l'interface (égale à la pression de vapeur saturante) et à l'extérieur de la cellule. La pression partielle du solvant pour un mélange est ainsi affecté par l'évolution de la concentration du soluté, qui va donc influencer la cinétique de séchage de la goutte confinée. L'équation 4.1 devient alors :

$$J(R) = \frac{-D_g c_s (a(\varphi^*) - RH)}{R \ln(R/R_w)}. \quad (4.4)$$

avec  $a(\varphi^*)$  l'activité de solution en fonction de la concentration à l'interface  $\varphi^*$ . Le flux évaporatif  $J(R)$  gouverne le retrait du ménisque de la goutte à une vitesse  $\dot{R}$ , qui à son tour engendre des gradients de concentrations à l'intérieur de la goutte. Le transport de soluté à l'intérieur est alors causé par un phénomène de diffusion massique.

Une seconde équation décrivant le champ de concentration  $\varphi(x, t)$  dans la goutte doit alors être écrite pour pouvoir résoudre le problème. La conservation du soluté dans la goutte nous permet d'écrire l'équation suivante pour le champ de concentration :

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla \varphi), \quad (4.5)$$

avec  $D(\varphi)$  le coefficient de diffusion mutuel du mélange. Ce coefficient est en général difficile à quantifier expérimentalement. Ce modèle montre alors son utilité pour la détermination de ce coefficient lorsque les champs de concentrations dans la goutte sont connus. Un modèle numérique général a été développé par J.-B. Salmon et L. Daubersies [183] prenant en compte la fraction volumique en soluté  $\varphi$  et le coefficient de diffusion mutuel



FIGURE 4.6 – Schéma d'une goutte de mélange vue de haut. Le dégradé de couleurs indique la concentration en soluté. Le ménisque de la goutte est le siège de plusieurs mécanismes de transport (évaporation, diffusion massique, etc.).

$D(\varphi)$  du mélange soluté/solvant. Il s'agit alors d'un problème de Stefan [192–194], un problème physique avec une condition limite *mobile*. En utilisant le même adimensionnement que l'équation (4.2), le modèle suivant peut être construit :

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \tau} = \frac{a(\varphi^*) - \text{RH}}{\beta \ln(\alpha\beta)}, \quad (4.6)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \tau} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\hat{D}(\varphi)}{\text{Pe}} \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right) \text{ pour } r < \sqrt{\alpha}, \quad (4.7)$$

$$\frac{a(\varphi^*) - \text{RH}}{2\sqrt{\alpha}\beta \ln(\beta\alpha)} = -\frac{\hat{D}(\varphi^*)}{\text{Pe}} \frac{1}{\varphi_*} \frac{\partial \varphi^*}{\partial r} \text{ quand } r = \sqrt{\alpha}, \quad (4.8)$$

avec  $\text{Pe}$  un nombre de Péclet comparant la surface explorée par diffusion pendant le séchage et  $\hat{D}$  le coefficient de diffusion normalisée par sa valeur à concentration nulle. Une simplification de ce modèle peut être réalisée dans le cas de dispersion ou solutions diluées. Dans ce cas, l'activité chimique est considérée constante et égale à 1 et  $\hat{D}(\varphi^*) = 1$ . Ce modèle ne dépend donc maintenant que de deux paramètres : l'aire initiale de la goutte rapportée à l'aire du wafer et le nombre de Péclet  $\text{Pe}$ . Du fait de toutes ces hypothèses, l'évolution de l'aire de la goutte ne dépend plus de la concentration de la goutte au cours du séchage. L'étude de mélanges en géométrie confinée offre ainsi la possibilité de modéliser précisément la cinétique de séchage d'une goutte ainsi que l'évolution de sa composition locale. Lorsque les faces internes des substrats sont traités avec un agents hydrophobe, il n'y a pas de dépôt du soluté durant le séchage. La masse de soluté est alors conservée dans la goutte durant tout le séchage. On dit alors que la goutte de mélange est un système *autocalibré* car un lien explicite peut être exprimé entre la fraction volumique moyenne en soluté et l'aire normalisée  $\alpha$  de la goutte. La fraction volumique moyenne dans la goutte peut s'écrire de la façon suivante :

$$\langle \varphi(t) \rangle = \varphi_0 \frac{S(0)}{S(t)} = \frac{1}{S(t)} \int_0^{R(t)} \varphi(r) 2\pi r dr = \frac{\varphi_0}{\alpha}, \quad (4.9)$$

avec  $\varphi_0$  la fraction volumique initiale de la solution/dispersion. Ainsi, en pratique, la connaissance de la fraction volumique initiale de soluté et le suivi de l'aire de la goutte par des méthodes de seuillage d'images permet alors une mesure de la composition moyenne

d'une goutte de mélange et de son évolution avec le temps. Dans la suite de ce chapitre, nous étudions le séchage d'une goutte de dispersion de Ludox, similaire aux travaux de C. Loussert *et col.* [188]. Cette dispersion est composée de nanoparticules de silice d'un rayon de 11 nm, avec une concentration massique initiale  $x_0 = 40\%$  wt., soit une fraction volumique de silice  $\varphi_0 = 0.24$ , pour une densité de la silice  $\rho_{\text{SiO}_2} = 2.2 \text{ g.cm}^{-3}$ . Ce système connu et balisé sera la base du développement d'une méthode d'imagerie complète permettant le suivi de la forme et de la composition locale de la goutte avec précision.

## 4.2 Imagerie infrarouge du séchage confiné

Certaines techniques actuelles utilisées pour l'estimation de champs de concentration sont des techniques optiques dans la gamme du visible, comme par exemple les méthodes basées sur la fluorescence d'un traçeur ou l'interférométrie. Ces techniques possèdent des limitations inhérentes, comme l'utilisation des fluorophores dans le cas des techniques de fluorescence pouvant influencer la composition et le transport massique dans l'échantillon étudié ou la nécessité d'avoir un échantillon faiblement absorbant pour réaliser une estimation interférentielle. Également, ils ne permettent en général pas de réaliser l'imagerie complète du système en cours d'étude, comme la spectrométrie Raman. Parmi les techniques de spectroscopie dispersives (en opposition aux techniques interférométriques comme la spectroscopie à transformée de Fourier, ou FTIR), très peu offrent la possibilité d'imager à la fois la composition et la température simultanément sur de courtes échelles spatiales. En effet, plusieurs méthodes pour la réalisation de matériaux reposent, entre autres, sur l'utilisation d'un processus de séchage. L'évaporation de l'eau introduit beaucoup de phénomènes de transport de masse et de chaleur couplés, intervenant sur des échelles de l'ordre de quelques  $\mu\text{m}$  et durant de courts instants. Leur observation expérimentale est donc parfois particulièrement ardue. Les auteurs de la référence [195], de l'équipe TREFLE de l'I2M, ont développé une nouvelle méthode instrumentale pour réaliser des mesures thermographiques et spectroscopiques dans la gamme infrarouge (entre 2 et 6  $\mu\text{m}$  de longueur d'onde) avec des résolutions spatiales micrométriques.

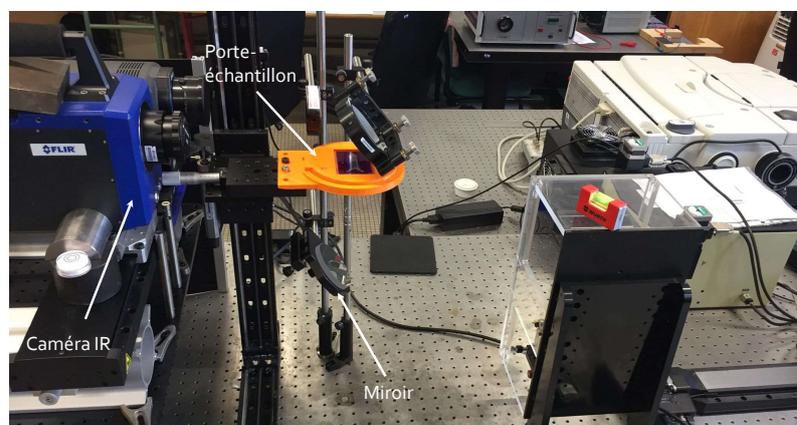


FIGURE 4.7 – Photographie du montage de thermospectroscopie IR.

Cette méthode a été appliquée pour étudier la paraffine *n*-alkane et son changement de phase induit par une variation de température. Les auteurs expliquent la flexibilité de leur montage « ouvert », adapté à la caractérisation de beaucoup de systèmes transitoires pour lesquels des effets de transport massique et thermiques couplés ont lieu. Nous utilisons ce montage pour étudier le séchage confiné d'une dispersion aqueuse de nanoparticules de silice, et montrons son efficacité pour réaliser l'imagerie complètement le système en cours d'étude, tout en fournissant de précieuses informations sur la composition interne du mélange et le transport de masse en son sein.

### 4.2.1 Réalisation de la cellule de séchage

La première étape de ce travail expérimental est la réalisation de la cellule de séchage avec deux substrats circulaires servant à confiner la goutte de dispersion. Afin que les hypothèses sur lesquelles le modèle présenté en section 4.1.2 repose soient vérifiées, la surface de ces échantillons doit être hydrophobe pour que le ménisque de la goutte n'accroche pas. Également, nous devons utiliser des substrats composés d'un matériau laissant passer le rayonnement infrarouge pour pouvoir visualiser la goutte à l'aide d'une caméra thermique. Cela disqualifie les substrats classiques composés de verre de silice borosilicaté. Leur épaisseur d'environ 1 mm et leur absorption de  $3\ \mu\text{m}$  à  $15\ \mu\text{m}$  les rend opaques à la gamme de sensibilité des caméras thermiques dont nous disposons. Nous choisissons donc d'utiliser des substrats de silicium, d'une épaisseur mesurée d'environ  $360\ \mu\text{m}$ , et une transmission constante d'environ 50 % sur toute la gamme du moyen-infrarouge. Ces substrats sont ensuite recouverts d'une couche de PDMS par spin-coating, afin de les rendre hydrophobes. La procédure de réalisation du PDMS consiste à mélanger un silicium avec un réticulant avec un ratio 10:1. Le mélange est placé dans une cloche sous vide afin que tout le gaz issu du mélange des deux composants s'échappe. Ensuite, le substrat est placé sur une tournette et stabilisé par aspiration, et le PDMS est versé sur sa surface. La procédure de spin-coating est lancée avec une vitesse de rotation de 2000 rpm pendant 2 minutes. Les substrats sont ensuite placés dans une étuve à  $60\ ^\circ\text{C}$  pendant environ 30 minutes afin que la couche de PDMS devienne solide. L'épaisseur de la couche de PDMS obtenue est alors vérifiée sur un troisième substrat « sacrificiel ». La couche de PDMS de ce substrat est grattée en son centre et la hauteur de marche du trou ainsi fait mesurée par profilométrie contact. On obtient alors par cette procédure des couches de PDMS d'une épaisseur d'environ  $20\ \mu\text{m}$ . Un test visuel de l'hydrophobicité de cette couche de PDMS est réalisée en plaçant une goutte d'eau dessus pour s'assurer d'un angle de contact élevé (centre  $90^\circ$  et  $110^\circ$  pour l'eau) entre le liquide et le substrat.

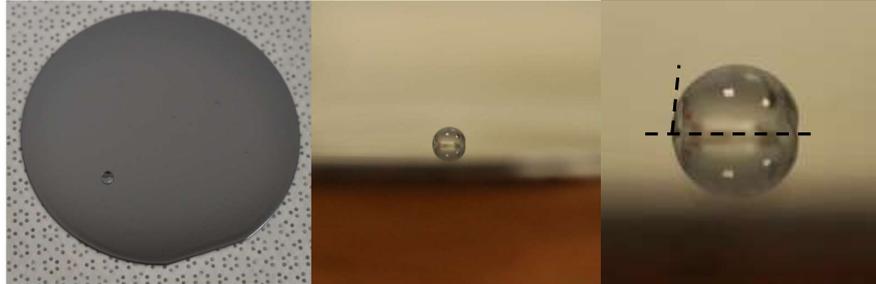


FIGURE 4.8 – (Gauche) Photographie d’un substrat de silicium traité avec du PDMS, avec une goutte d’eau déposée à sa surface. (Droite) Photographie prise de côté de la goutte d’eau déposée sur le substrat. On peut observer l’angle de contact élevé entre la goutte et le PDMS.

## 4.2.2 Présentation du montage de thermospectroscopie

### 4.2.2.1 Principe de fonctionnement

Un schéma global du montage de thermospectroscopie IR et de son principe de fonctionnement est présenté en figure 4.9. Ce montage nous permet de faire l’imagerie dans le temps un échantillon en mode transmission et émission [195]. Cette technique permet d’acquérir l’émission thermique et l’intensité transmise simultanément, sur la base desquels les champs de concentration et de température d’un échantillon peuvent être retrouvés, avec des fréquences d’acquisition de la caméra jusqu’à 500 Hz. Une source infrarouge (nitrure de silicium SiN) émettant un rayonnement de corps noir (montré en figure 4.10) est utilisé en entrée d’un monochromateur (figure 4.9 a). Un réseau de diffraction est situé dans le monochromateur, permettant de sélectionner une longueur d’onde d’opération entre  $\lambda = 400$  nm et  $\lambda = 20$   $\mu\text{m}$ . Ainsi, un faisceau monochromatique peut être utilisé pour illuminer l’échantillon en cours d’étude. La détection est réalisée par une caméra infrarouge FLIR composé d’un réseau de détecteurs en antimoniure d’indium (InSb). Cette caméra possède une sensibilité spectrale comprise entre  $\lambda = 1.9$   $\mu\text{m}$  et  $\lambda = 5.5$   $\mu\text{m}$ . Un jeu de lentilles en germanium (Ge) est alors utilisé pour focaliser le faisceau IR sur l’échantillon en cours d’étude avec une résolution de  $20 \times 20$   $\mu\text{m}^2$ . De plus, environ 110 longueurs d’onde peuvent être acquises (entre 3.5  $\mu\text{m}$  et 4.5  $\mu\text{m}$ ) avec un temps d’acquisition d’environ 15 secondes, correspondant au temps nécessaire au réseau de diffraction pour réaliser le déplacement imposé. Ainsi, un système transitoire évoluant sur plusieurs heures peut être mesuré suivant le nombre longueurs d’onde désiré et la fréquence d’acquisition de la caméra imposée. Considérant la gamme de longueur d’onde de la caméra (2  $\mu\text{m}$  à 6  $\mu\text{m}$ ), le signal provenant de l’échantillon est la somme de deux signaux : l’intensité transmise

par l'échantillon et l'émission thermique liée à sa température. Une procédure particulière est donc nécessaire pour dissocier ces deux signaux. Pour ce faire, un hacheur (chopper en anglais) optique est placé dans le monochromateur. Il s'agit d'une roue composée de rayons pleins et vides. Son rôle est de couper ou de laisser passer le faisceau périodiquement, selon un signal d'entrée carré donné par un générateur de tension imposant la fréquence d'obturation du faisceau incident (figure 4.9 b). Une détection synchrone est utilisée pour adapter la fréquence d'acquisition de la caméra à la fréquence de coupure du faisceau incident. Ainsi, la caméra réalise une acquisition lorsque le hacheur laisse passer le faisceau et une autre immédiatement après lorsque le faisceau est coupé. On mesure alors successivement la somme des signaux spectroscopiques et thermiques (hacheur ouvert) et le signal d'émission thermique uniquement (hacheur fermé) avec un très faible décalage entre les deux (moins de 2 ms pour une fréquence d'acquisition de 500 Hz). Ces deux signaux peuvent ainsi être dissociés numériquement une fois la mesure réalisée pour récupérer d'une part des images spectroscopiques transitoires de l'échantillon, et d'autre part des images d'émission thermique transitoires. Cette technique permet alors l'obtention d'« hypercubes » de données brutes en  $x$ ,  $y$ ,  $\lambda$  et  $t$  pour les deux signaux figure (4.9 d). Ce montage permet de réaliser des mesures spectroscopiques avec une haute sensibilité comme montré en figure 4.10. Le ratio signal sur bruit associé est d'environ  $S/N \approx 1000$ .

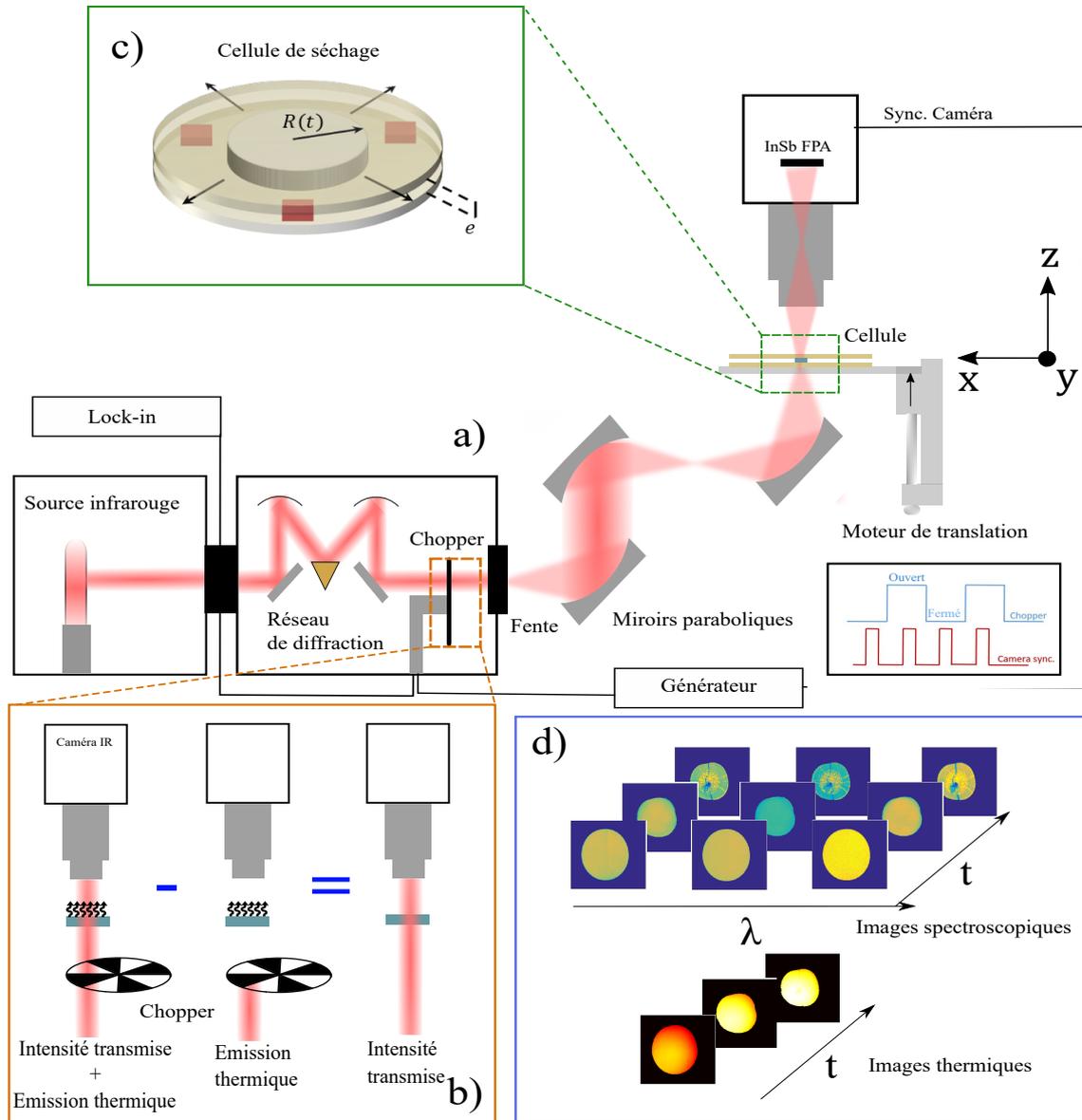


FIGURE 4.9 – a) Schéma du montage de thermospectroscopie utilisé dans ce travail. Un faisceau monochromatique infrarouge collimaté est acheminé par des miroirs paraboliques à l'échantillon en cours d'étude. b) Utilisation d'un chopper pour couper le faisceau périodiquement afin de dissocier les signaux spectroscopiques (faisceau rouge) et thermiques (flèches noires) de l'échantillon. c) Schéma du système en cours d'étude : une goutte confinée entre deux substrats transparents. d) Illustration des hypercubes de données (4D) acquises à l'aide de cette technique. Des images spectroscopiques et thermiques peuvent être acquises simultanément.

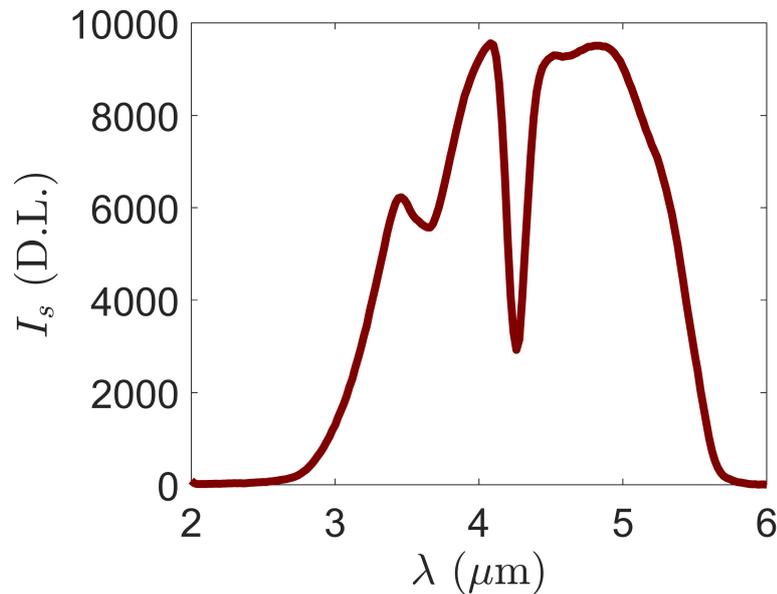


FIGURE 4.10 – Spectre de la source SiN du thermospectroscopie infrarouge, en Digital Levels (D.L.). Le pic d'absorption à  $\lambda = 4.2 \mu\text{m}$  correspond à l'absorption du  $\text{CO}_2$  dans l'air.

#### 4.2.2.2 Procédure de calibration en temps d'intégration

L'eau est le solvant de la dispersion de Ludox, et est connue pour posséder une grande absorption dans la gamme du moyen-infrarouge [196]. Ainsi, pour que l'intensité transmise par l'épaisseur d'eau soit détectable par la caméra, un haut temps d'intégration (TI) de la caméra est nécessaire. Cela est particulièrement vrai lorsque l'on est à des résolutions spatiales de l'ordre de la dizaine de microns, car l'intensité d'un pixel d'une image est affectée par le zoom optique. Augmenter ainsi le temps d'intégration pose cependant le problème de mesurer le faisceau seul au même temps d'intégration. En effet, la mesure de l'intensité du faisceau seul (ou traversant la cellule vide) est nécessaire pour pouvoir estimer la transmittance de l'échantillon, cependant le faisceau seul à ce temps d'intégration sature souvent la caméra IR rendant cette mesure impossible. Pour contourner cette limitation technique du système, une procédure de calibration est mise en place, développée dans de précédents travaux par S. Kirchner [197]. Cette procédure consiste à réaliser plusieurs acquisitions de la cellule vide sur la gamme de longueur d'onde d'opération, en faisant varier à chaque fois le temps d'intégration de la caméra. On choisit typiquement trois temps d'intégration inférieurs à celui utilisé pour mesurer l'intensité transmise par l'échantillon (cf. figure 4.11). La caméra infrarouge ne doit pas saturer à ces trois temps d'intégration. On peut ainsi obtenir l'évolution de l'intensité transmise (choisie pour un pixel de choix des images ou moyennée sur une région d'intérêt) en fonction du temps d'intégration. On obtient une droite sur l'intervalle de temps d'intégration considéré nous permettant enfin d'extrapoler un « blanc numérique », qui est une image de la cellule vide, à un temps d'intégration où la caméra serait normalement saturée. Cette procédure nous permet ainsi d'acquérir des images spectroscopiques sur des matériaux pouvant parfois

être relativement opaques au moyen-infrarouge. Cette étape est donc réalisée avant toute mesure de séchage confiné sur la cellule réalisée en section 4.2.1 sans goutte de dispersion à l'intérieur. Les différentes images acquises sont montrées en figure 4.12, ainsi que le « blanc » reconstruit numériquement.

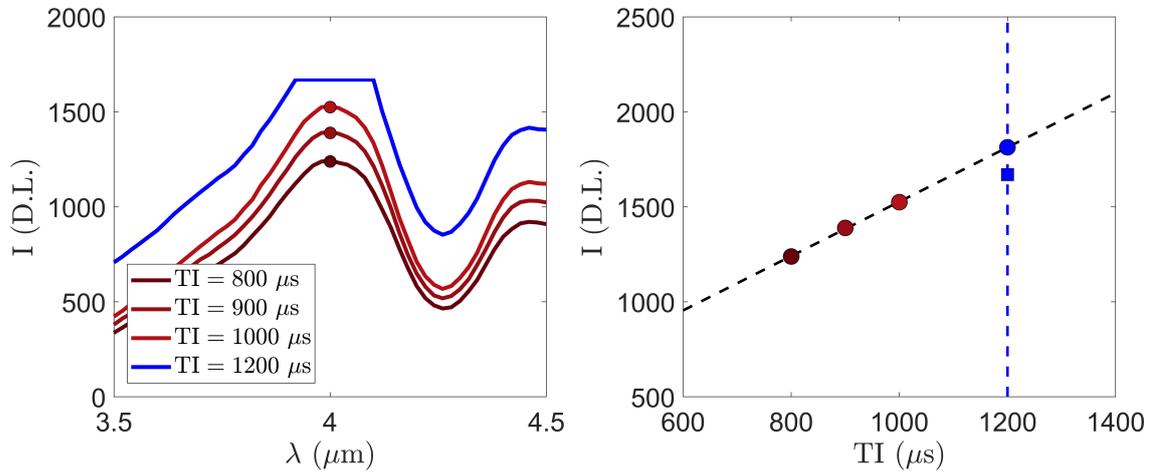


FIGURE 4.11 – (Gauche) Spectres acquis à quatre différents temps d'intégration. Le spectre bleu présente une saturation pour certaines longueurs d'onde. (Droite) Valeurs des 3 spectres à  $\lambda = 4 \mu\text{m}$  en fonction du temps d'intégration. Le carré bleu correspond à l'intensité non extrapolée. Le point bleu correspond à l'intensité extrapolée à  $\text{TI} = 1200 \mu\text{s}$ , qui est un temps d'intégration où la caméra est saturée.

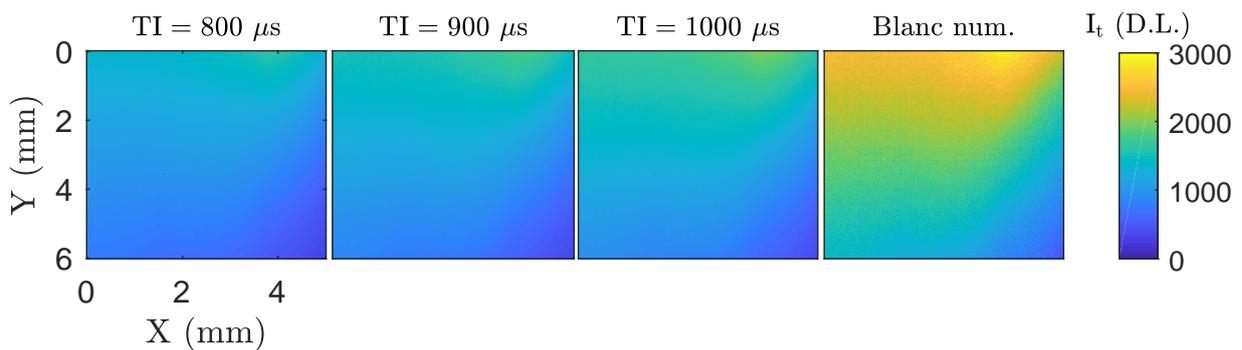


FIGURE 4.12 – Images acquises aux 3 temps d'intégrations fixés à  $\lambda = 4 \mu\text{m}$ , et « blanc » numérique reconstruit par extrapolation à la même longueur d'onde, à  $\text{TI} = 1200 \mu\text{s}$

### 4.2.2.3 Spectre du PDMS

En vue de l'utilisation des substrats réalisés en section 4.2.1 comme d'une cellule pour le thermospectromètre infrarouge, nous souhaitons mesurer l'absorptivité du PDMS dans la gamme de longueur d'onde considérée. Un échantillon de PDMS épais est réalisé par la

même procédure que celle détaillée en section 4.2.1, et son épaisseur est mesurée à l'aide d'un pied à coulisse :  $e_p \approx 2.22$  mm. On réalise alors la mesure du spectre de cet échantillon à l'aide du setup présenté en section 4.2.2.1, et on estime l'absorptivité  $\mu_p$  de ce matériau sur la gamme de sensibilité de la caméra IR. Le résultat est présenté en figure 4.13, avec l'absorptivité de l'eau pour comparaison. On peut voir alors que l'absorptivité reste faible sur la gamme de longueur d'onde considérée, tandis que l'eau est plus absorbante d'environ 2 ordres de grandeur. On peut alors considérer que pour notre cellule de séchage, les deux

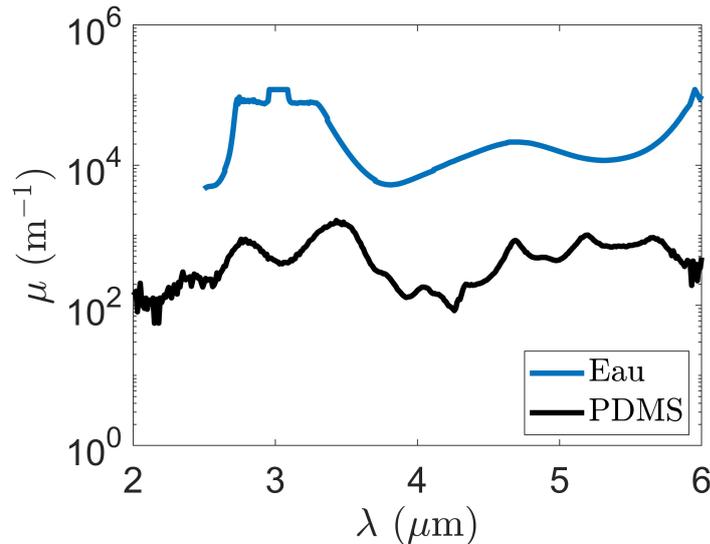


FIGURE 4.13 – Absorptivités de l'eau et du PDMS dans la gamme du moyen-IR, en échelle semilog.

couches de PDMS d'une vingtaine de microns reposant sur les faces internes des substrats de silicium n'absorberont que très peu de l'intensité incidente.

## 4.2.3 Séchage confiné d'une dispersion de LUDOX

### 4.2.3.1 Images d'absorbance et suivi de la cinétique de séchage

Nous utilisons donc le setup présenté dans la section 4.2.2.1 pour imager le séchage confiné d'une dispersion de LudoxAS40 (Sigma-Aldrich). Cette dispersion est composée de nanoparticules de silice d'un rayon  $r = 11$  nm. Une goutte d'un volume de  $1 \mu\text{L}$  est confinée dans la cellule réalisée en section 4.2.1. On choisit pour cette cellule des espaceurs de PDMS de  $50 \mu\text{m}$ , provenant de feuillets de PDMS d'épaisseur calibrée. Régulièrement durant le séchage, des images spectroscopiques et thermiques sont acquises, avec une résolution spatiale de  $20 \mu\text{m}/\text{pixel}$ . Le séchage dure un peu plus de 6 heures, et les images sont acquises toutes les 10 minutes environ. Les images d'intensité transmises permettent de revenir à l'absorbance locale de l'échantillon, après normalisation des images acquises avec le blanc numérique estimé (cf. section 4.2.2.2). Le temps d'intégration de la caméra IR InSb choisi pour cette mesure est  $T_I = 1200 \mu\text{s}$ , offrant le plus signal possible sans saturer la caméra. Les images d'absorbance obtenues par cette méthode sont montrées en figure 4.14 pour trois longueurs d'onde d'intérêt :  $\lambda = 3.5 \mu\text{m}$ ,  $\lambda = 4 \mu\text{m}$ ,  $\lambda = 4.5 \mu\text{m}$ . Une première visualisation qualitative de la distribution en eau au sein de la goutte est possible.

Les images acquises à  $\lambda = 4.5 \mu\text{m}$  montrent que le centre semble plus absorbant que le bord de la goutte. L'eau étant connue pour être particulièrement absorbante dans cette gamme de longueur d'onde, ces images indiquent des gradients de composition s'étendant du centre au bord de la goutte. La variation spatiale de la composition de la goutte influence localement l'absorbance du mélange.

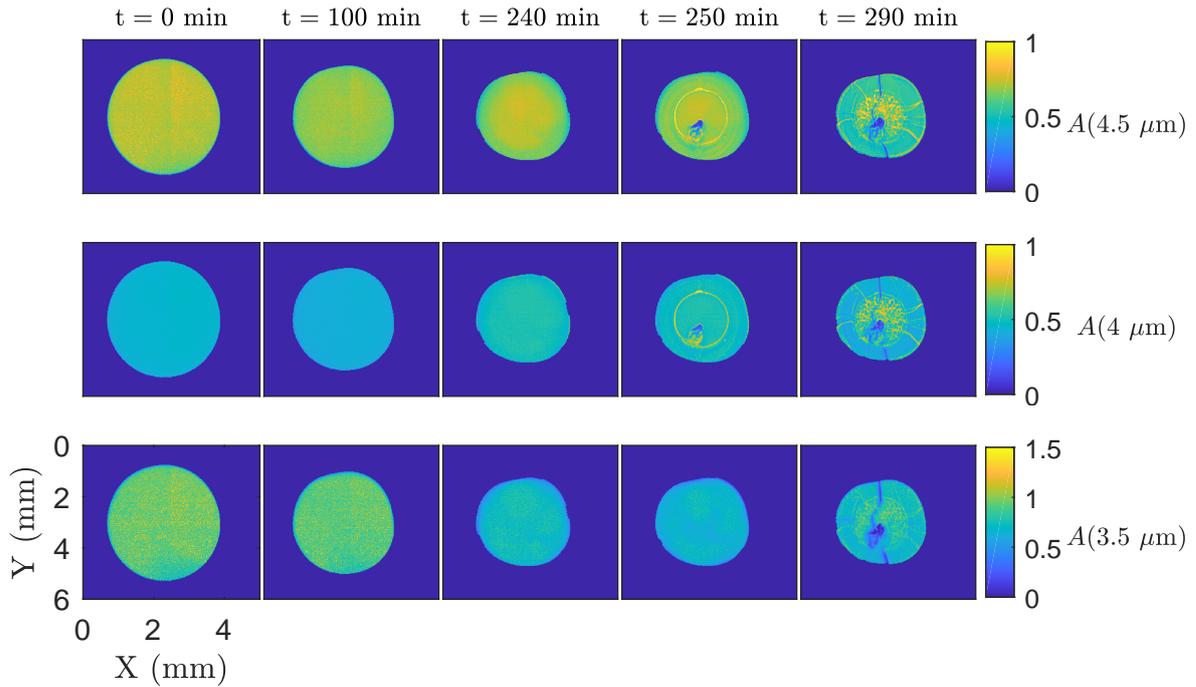


FIGURE 4.14 – Image de l'absorbance à ( $\lambda = 3.5, 4, 4.5 \mu\text{m}$ ) de la dispersion de silice en fonction du temps

Nous étudions ici la cinétique de séchage de la goutte et allons confronter les résultats expérimentaux des modèles hydrodynamiques développés en section 4.1.2. La configuration particulière du séchage confiné étudié, avec le traitement de surface en PDMS, nous permet d'utiliser l'équation 4.9 sur les images. Les images d'absorbance de la goutte sont binarisées afin de pouvoir appliquer des algorithmes précis de seuillage des images. Un seuil de couleurs fixée à 0.69 est établi sur une échelle de couleurs en niveaux de gris allant de 0 (noir) à 1 (blanc), séparant au mieux la goutte du fond de l'image. On choisit les images acquises à  $\lambda = 4 \mu\text{m}$  car il s'agit de la longueur d'onde où la caméra IR présente un maximum de sensibilité. Les images binarisées sont présentées en figure 4.16. Cette procédure permet d'estimer à chaque instant des paramètres importants de la goutte comme son aire, son périmètre, son centre de masse et la valeur moyenne des pixels en son intérieur. Le système étant *autocalibré*, l'évaluation de l'aire normalisée  $\alpha(t) = A(t)/A(0)$  permet alors une estimation de la fraction volumique moyenne en silice dans la goutte avec  $\langle \varphi(t) \rangle = \varphi_0/\alpha(t)$ , avec  $\varphi_0 = 0.24$ .

Ces deux quantités sont montrées en figure 4.17, gauche. Le modèle du solvant pur décrit dans la section 4.1.2.1 est utilisé pour comparer la valeur estimée de  $\alpha$  à partir

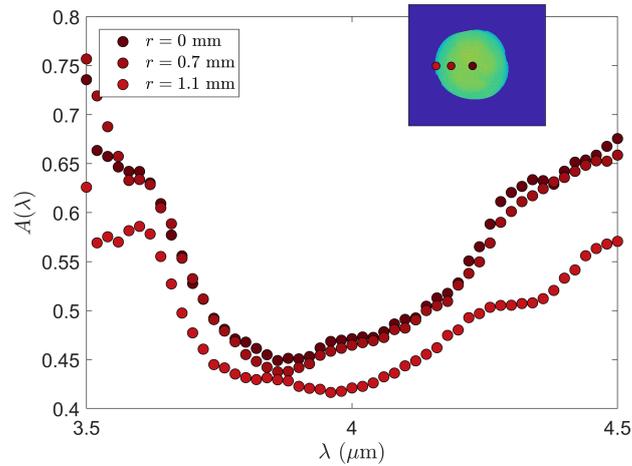


FIGURE 4.15 – Spectre du mélange mesuré en 3 pixels du rayon de la goutte, pour  $t = 240$  minutes.

des images binarisées et son évolution attendue dans le cas d'une goutte d'eau pure. La courbe solide noire dans la figure 4.17 correspond à la variation temporelle de  $\alpha$  selon la solution analytique de l'équation de séchage pour un solvant pur (équation (4.3)), pour un coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air fixée à  $D_g = 2.9 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , qui est une valeur tabulée [198]. Pour mesurer l'humidité relative et la température à l'extérieur de la cellule, un détecteur portable mesurant les deux quantités est utilisé. L'humidité relative RH mesurée est environ égale à 45 % et la température initiale est égale à 22 °C environ. Cette mesure est réalisée uniquement à l'instant initial, quand la goutte est placée à l'intérieur de la cellule. Nous considérons ces valeurs comme fixes dans le temps. Avec ces valeurs pour ces paramètres, l'accord entre le modèle et la mesure expérimental est correct jusqu'à environ  $t = 180$  min où  $\alpha(t)$  finit par ne plus varier. Cela provient du fait que le modèle 4.3 décrit le séchage d'un goutte de solvant pur, alors que expérimentalement il s'agit d'une dispersion colloïdale. La goutte finit donc par se figer après un certain temps de séchage, et devient un matériau poreux solide.

On peut également observer sur cette figure que le ménisque de la goutte se stabilise vers  $\alpha = 0.6$ , ce qui est un résultat plus élevé que le résultat obtenu dans les travaux de Charles Loussert et col. [188] où cette valeur était de 0.4 environ. La goutte a donc probablement atteint un équilibre avant que toute l'eau ne s'évapore. L'aire devient figée et la goutte finit probablement par se rétracter légèrement en son épaisseur. On s'attend donc à ce que la fraction volumique  $\varphi$  atteigne en certaines régions des valeurs plus élevées que la valeur prédite par notre estimation. Elle reste cependant valide dans la première partie du séchage, jusqu'à environ  $t = 180$  min. Représenter l'absorbance en fonction de  $\alpha$ , comme fait en figure 4.17 droite, confirme le fait que l'évaporation continue après l'arrêt du ménisque de la goutte. Cette connaissance précise de la cinétique de séchage de la goutte sera donc la base sur laquelle nous retrouverons le champ de concentration en silice. Nous souhaitons ainsi aller au-delà de la visualisation qualitatives des gradients de concentration en silice observable sur les images d'absorbance présentées en figure 4.43.

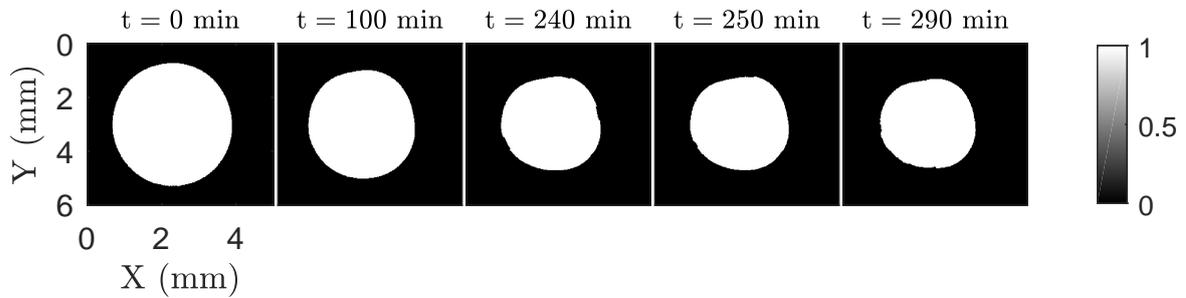


FIGURE 4.16 – Images binarisées obtenues après seuillage des images en figure 4.43

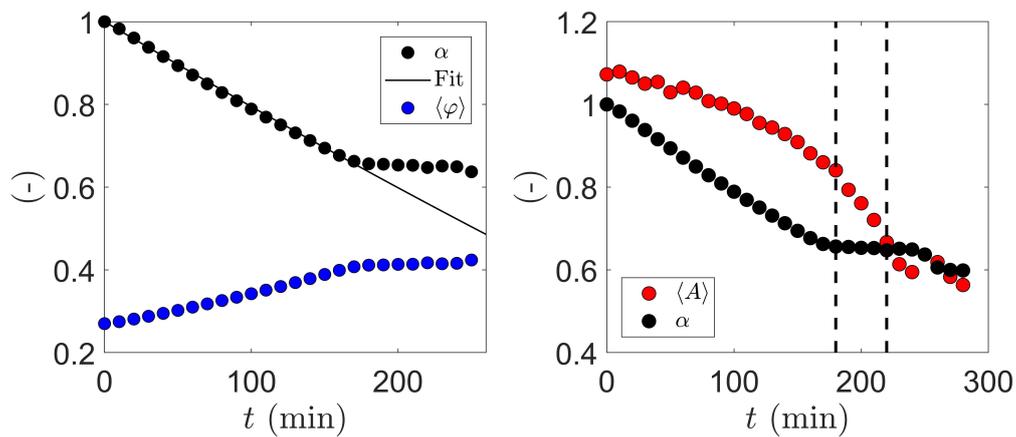


FIGURE 4.17 – (Gauche) Évolution de  $\alpha$  et  $\langle \varphi \rangle$  au cours du temps. (Droite) Comparaison entre l'absorbance moyenne dans la goutte en rouge et  $\alpha$  en noir. Les lignes verticales pointillées indiquent l'intervalle de temps où l'aire de la goutte est figée mais que l'absorbance moyenne continue d'évoluer.

### 4.2.3.2 Calibration et champs de concentration

Ainsi, notre objectif est d'estimer un champ de concentration en silice à partir des images d'absorbance. Une première piste est alors d'utiliser des méthodes de dé-mélange spectral à partir des spectres des éléments purs, permettant de revenir à l'abondance locale en chacun des composants du mélange [199]. Ainsi, les fractions volumiques en eau et en silice pourraient être retrouvées à partir des spectres présentés en figure 4.15. Ces méthodes de fit par moindres carrés nécessitent la connaissance du spectre des éléments purs, dans notre cas de l'eau pure et de la silice pure. Le spectre de l'eau pure est facilement mesurable dans la gamme d'opération du thermospectromètre (montré en figure 4.13). Cependant, celui de la silice est difficile à mesurer expérimentalement car un échantillon pur de silice n'existe pas (faire sécher la dispersion de Ludox produit en fin de séchage un matériau poreux avec une fraction volumique en silice n'excédant pas  $\varphi \approx 0.7$ ). Le fournisseur des Ludox (Sigma-Aldrich) ne donne pas le spectre des colloïdes dans la gamme étudiée, et ce spectre dépend de la méthode de synthèse des nanoparticules. Se baser sur un spectre de la silice pure issu de la littérature pourrait donc être imprécis. Nous choisissons donc plutôt de réaliser une calibration expérimentale entre l'absorbance moyenne dans la goutte  $\langle A \rangle$  et la fraction volumique moyenne estimée par la méthode d'autocalibration  $\varphi_0/\alpha(t)$ . Cette calibration est réalisée pour chacune des longueurs d'onde acquises dans notre gamme d'opération entre  $\lambda = 3.5$  et  $4.5 \mu\text{m}$ . Cette calibration multiple permet donc d'ajouter une dimension statistique à notre méthode d'estimation de  $\varphi$ . La variation de  $\langle A \rangle$  et  $\varphi_0/\alpha(t)$  entre  $t = 0$  et 180 min nous motive à considérer un lien *affine* entre ces deux quantités :

$$\langle A \rangle = p_1(\lambda)\langle \varphi \rangle + p_2(\lambda). \quad (4.10)$$

avec  $p_1(\lambda)$  et  $p_2(\lambda)$  des coefficients adimensionnés. Le coefficient  $p_2(\lambda)$  étant l'ordonnée à l'origine, il correspond à l'absorbance de l'eau pure. Nous réalisons donc un fit de  $\langle A \rangle$  avec l'expression (4.10), en imposant  $p_2(\lambda)$  comme le spectre de l'eau pure présenté en figure 4.13. Également, afin d'avoir des points supplémentaires entre  $\varphi = 0$  et  $\varphi = 0.24$ , nous réalisons des dilutions de la solution de Ludox dans de l'eau et mesurons le spectre d'absorbance de ces mélanges dans la même cellule Si/PDMS utilisée pour le séchage confiné. Tout d'abord,  $\langle A \rangle$  et  $\varphi$  sont représentés l'un en fonction de l'autre pour cinq longueurs d'onde en figure 4.18. On peut voir que la relation à première vue entre  $\langle A \rangle$  et  $\varphi$  peut globalement être considérée comme affine mais que quelques longueurs d'onde s'en écartent légèrement. Par exemple, les données acquises à  $\lambda = 3.5 \mu\text{m}$  et  $\lambda = 3.98 \mu\text{m}$  montre une dépendance plutôt quadratique avec la concentration. Cette divergence provient probablement d'altérations instrumentales. En effet, les images d'absorbance acquises par n'importe quel spectromètre classique ne reflète pas la véritable absorbance de l'échantillon en cours d'étude. Cela peut se manifester dans la dépendance de l'absorbance avec la concentration du composant [200]. De nombreux artefacts instrumentaux peuvent intervenir et altérer la mesure (faisceau pas parfaitement monochromatique, une fonction de transfert particulière du monochromateur, le rendement quantique du réseau de détecteurs InSb, etc.). Également, des effets causés par la cellule et le matériau peuvent modifier les images (diffusion de la lumière par le matériau, variation du coefficient de Fresnel à l'interface liquide/substrat entre la cellule vide et la cellule pleine). Comme les nanoparticules ont ici un diamètre faible devant la longueur d'onde incidente, nous

considérons la diffusion comme négligeable. Cependant, nous nous intéressons en Annexe à l'influence de la variation de l'indice de réfraction du mélange. On réalise donc une régression linéaire sur les données de la figure 4.18. Les fits montrant un coefficient de détermination  $R^2$  inférieurs à 0.9 sont écartés et ne sont pas utilisés dans la calibration. Les résultats sont montrés en figure 4.19. Une erreur sur ces mesures est évaluée comme une erreur photométrique, typique des incertitudes associées aux caméras thermiques [201]. Cette erreur relative prend la forme suivante :

$$e_{\text{Abs}} = k \sqrt{1 + 10^{-2A_{\text{Abs}}}}, \quad (4.11)$$

avec  $k$  un coefficient dépendant du matériau composant le réseau de détecteurs de la caméra IR ( $k = 3000$  dans notre cas). Ces calibrations multispectrales fournissent une relation explicite entre l'absorbance moyenne et la fraction volumique moyenne, qui nous servira donc à récupérer des images de  $\varphi$ . Afin d'estimer ce champ de concentration au-delà de la limite de validité de l'autocalibration à  $t = 180$  min (cf figure 4.17, droite), ces droites de calibration sont utilisées pour extrapoler les valeurs de  $\langle A \rangle$  en chaque pixels de la goutte. Cette hypothèse d'un lien affine entre ces deux quantités après  $\varphi \approx 0.42$  n'a pas été vérifiée expérimentalement, et donc les champs de concentration obtenus après 180 minutes de séchage ne sont qu'une illustration de la composition locale de la goutte, lorsque son aire cesse d'évoluer. Le champ de concentration  $\varphi$  est donc estimé à partir de la relation suivante :

$$\varphi(r, \theta, t) = \frac{A(r, \theta, t) - p_2}{p_1}, \quad (4.12)$$

avec  $r$  la position par rapport au centre de masse de la goutte (évaluée par segmentation numérique),  $\theta$  l'angle polaire et  $t$  le temps. On peut donc tirer profit de nos mesures multispectrales pour réaliser cette estimation de  $\varphi$  sur toutes les longueurs d'ondes offrant un coefficient de détermination  $R^2$  supérieur à 0.9. Les images moyennes de  $\varphi$  issues de ces estimations sont montrées en figure 4.20.

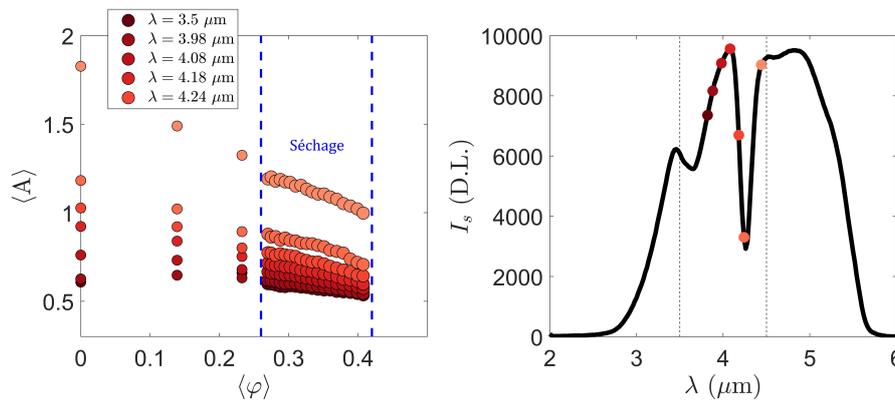


FIGURE 4.18 – (Gauche) Absorbance moyenne dans la goutte en fonction de la fraction volumique moyenne estimée par autocalibration, pour plusieurs longueurs d'onde. Les lignes pointillées bleues délimitent la région correspondant aux données du séchage confiné. (Droite) Spectre de la source SiN, avec chaque point correspondant aux longueurs d'onde représentée dans la figure de gauche.

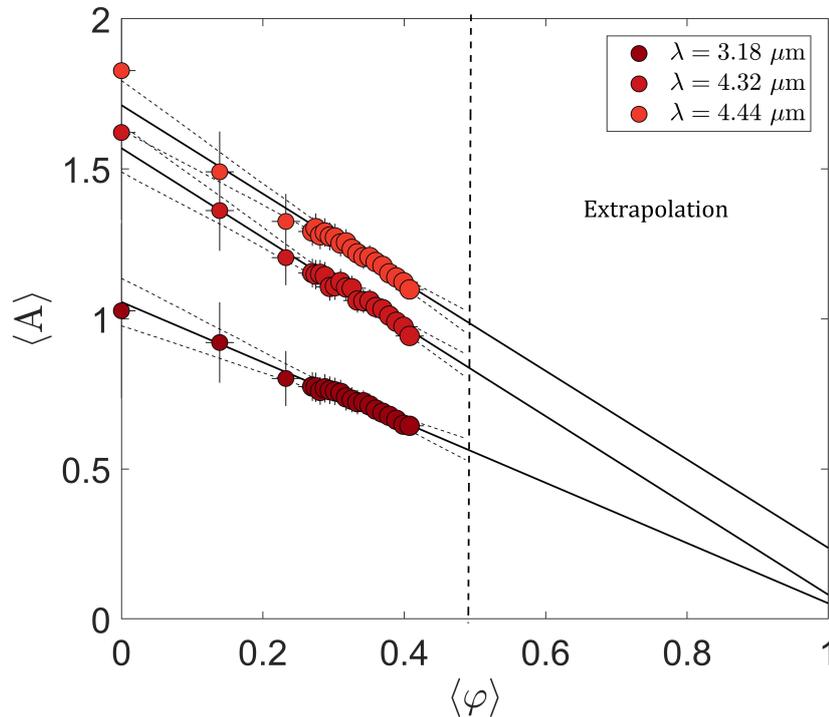


FIGURE 4.19 – Fits des données avec l'équation 4.10. Les droites solides noires obtenues au-delà de  $\varphi \approx 0.42$  sont des extrapolations de  $\langle A \rangle$ .

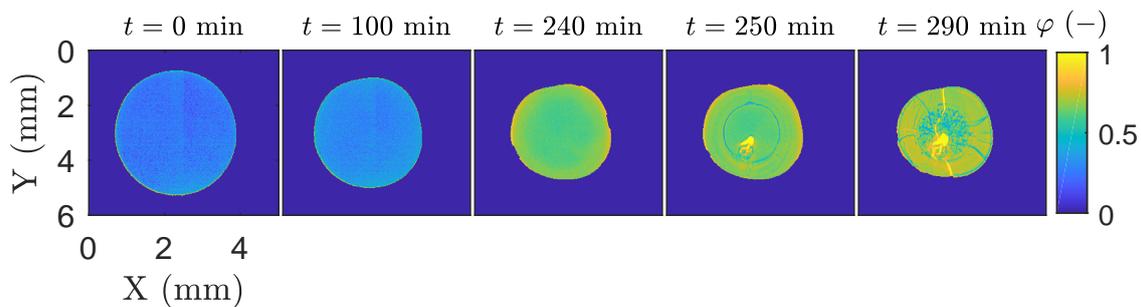


FIGURE 4.20 – Images du champ de concentration  $\varphi$  en plusieurs instants du séchage. L'estimation réalisée à l'intérieur de la fracture est erronée car elle correspond à une région vide.

Les images présentées en figure 4.20 montrent que la concentration en silice évolue au cours du temps, ce qui est cohérent avec l'évaporation progressive de l'eau. Ces mesures confirment également la création d'inclusions au sein du gel de silice final produit, qui contiennent principalement de l'eau. Une fracture verticale ainsi qu'un trou central apparaissent vers  $t = 280 \text{ min}$ . Cependant, la conversion en fraction volumique indique à ces endroits une valeur proche de 1, ce qui n'est pas le cas en réalité. Ces régions sont très difficiles, voire impossible à retirer par segmentation d'image du fait de

leur forme particulière. L'origine du trou central provient probablement d'une bulle d'air piégée à l'intérieur de la goutte durant le séchage, où des contraintes mécaniques élevées se produisent dans le cas du séchage confiné d'une goutte de Ludox, mis en évidence dans les travaux de A. Bouchaudy *et. col.* [202]. Notre étude reste cependant focalisée sur la première partie du séchage confiné jusqu'à environ 240 minutes, correspondant à l'instant où la goutte se fissure et délamine. La figure 4.21 présente les profils de  $\varphi(r, t)$  le long d'un rayon de la goutte (figure de gauche), en plusieurs instants du séchage. La figure de droite, présente l'évolution temporelle de certains pixels le long d'un rayon de la goutte. Les profils de  $\varphi(r, t)$  permettent de mettre en lumière les gradients de concentration en silice qui s'établissent du centre au bord de la goutte durant le séchage. Cette observation du séchage inhomogène d'une goutte de dispersion colloïdale a déjà été réalisée dans les travaux de C. Loussert *et col.* [188] à l'aide d'un spectromètre Raman. Notre technique permet également une imagerie complète du système ainsi que de sa composition en tout point de la goutte.

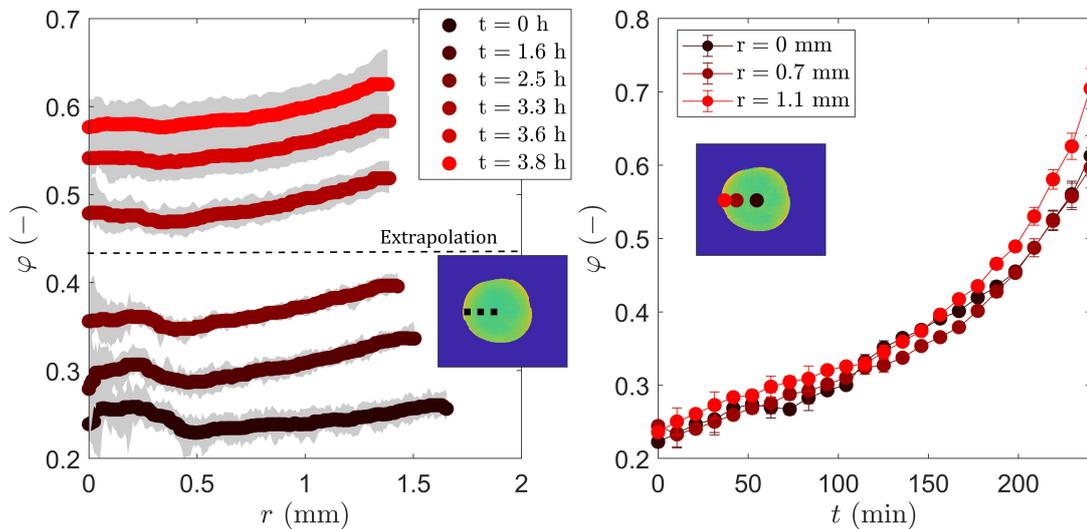


FIGURE 4.21 – (Gauche) Profils de concentration mesurés le long d'un rayon de la goutte. Le résultat présenté est le profil moyenné sur plusieurs estimations à différentes longueurs d'onde. La région grisée correspond correspond à un intervalle de confiance (95 %) sur ces profils. (Droite) Évolution de  $\varphi$  au cours du temps suivant la position le long d'un rayon.

### 4.3 Estimation du coefficient de diffusion mutuel

Nous disposons donc d'une technique d'imagerie multispectrale associée à une procédure de calibration basée sur l'autocalibration de la goutte de dispersion. Nous pouvons retrouver la composition locale à l'intérieur de la goutte de façon quantitative, sur des échelles spatiales de quelques  $\mu\text{m}$ . Nous souhaitons maintenant développer des méthodes numériques, sur la base des images spectrales obtenues avec notre technique, pour estimer une propriété intrinsèque au mélange étudié : le coefficient de diffusion mutuel  $D$ . Cette section porte donc sur le développement de telles méthodes numériques, une première méthode permettant une estimation globale de  $D(\varphi)$  par l'utilisation d'une condition limite, et une seconde méthode inverse statistique permettant d'imager cette quantité en chaque pixel.

#### 4.3.1 Condition limite : autocalibration

La connaissance du champ de concentration nous permet ici de tirer profit de la condition limite exprimée à l'équation 4.5. Comme décrit dans la figure 4.6, un flux évaporatif de vapeur d'eau gouverne le retrait du ménisque à une vitesse  $\dot{R}$ , qui en retour engendre des gradients de concentration à l'intérieur de la goutte. Une diffusion massique des colloïdes a alors lieu, dépendant du coefficient de diffusion mutuel du mélange silice/eau. Cette compétition entre diffusion des colloïdes et évaporation de l'eau peut se résumer par la condition limite suivante :

$$- [D(\varphi)\nabla\varphi]_{r=R} = \varphi(R)\dot{R}. \quad (4.13)$$

On peut donc réaliser une première estimation de  $D(\varphi)$  à partir des mesures de concentration. La vitesse de retrait du ménisque  $\dot{R}$  est estimée par le suivi de l'aire de la goutte à partir des images binarisées, montrées en figure 4.16. Une dérivation numérique des images de concentrations présentées en figure 4.20 pour estimer  $\nabla\varphi$  induit de grandes variations du champ à cause du bruit associé aux images. Pour contourner l'effet du bruit, les profils de concentrations présentés en figure 4.21 sont fittés avec l'expression suivante, suivant la méthode présentée par Loussert et col. [188] :

$$\varphi(r, t) = \varphi_c(t) \left[ 1 + \gamma \left( \frac{r}{R} \right)^2 \right]. \quad (4.14)$$

avec  $\varphi_c(t)$  la fraction volumique en colloïde en  $r = 0$ , et  $\gamma \ll 1$  une constante représentant l'amplitude des gradients en colloïdes, faible dans notre cas. La figure 4.22 gauche montre le fit réalisé sur les profils de concentration évalués à une longueur d'onde fixé  $\lambda = 4 \mu\text{m}$ . La figure à droite montre le gradient de concentration  $\nabla\varphi$  estimé par dérivation analytique de l'équation (4.14). Les points rouges correspondent aux valeurs de  $\nabla\varphi(r = R)$  estimées. Cette procédure est réitérée sur toutes les longueurs d'onde utilisées dans notre mesure multispectrale, et un coefficient de diffusion mutuel moyen est estimé par l'équation (4.13). Le résultat est montré en figure 4.23 et comparé au résultat obtenu par les Loussert et al. [188] par spectroscopie Raman.

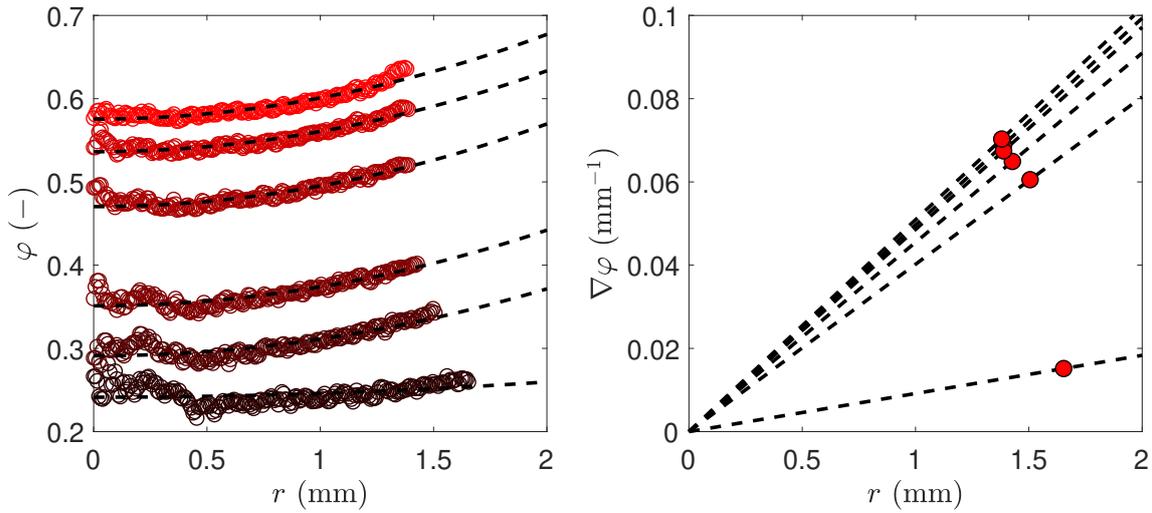


FIGURE 4.22 – (Gauche) Profils de concentration mesurés pour  $\lambda = 4 \mu\text{m}$  avec le fit quadratique en lignes pointillées noires. (Droite) Gradient de concentration estimé par dérivation analytique, représenté en lignes noires pointillées. Les points rouges indiquent la valeur de ce gradient en bord de goutte.

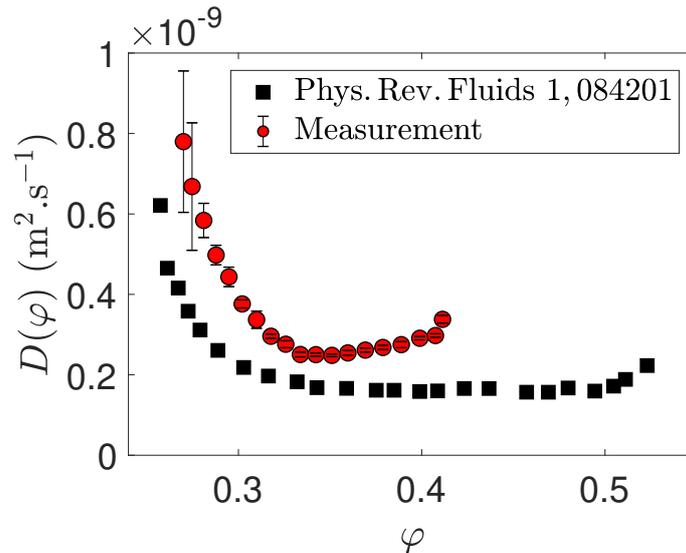


FIGURE 4.23 – Coefficient de diffusion mutuel du mélange silice/eau, avec la variance des résultats à chaque longueur d'onde. Le résultat issu de la technique IR est présenté en points rouges. Le résultat obtenu par les auteurs de [188] est montré en carrés noirs.

On peut voir sur cette figure que le coefficient  $D(\varphi)$  obtenu par notre technique est proche de celui obtenu par spectroscopie Raman. On retrouve une dépendance avec  $\varphi$  similaire : une première décroissance de  $D(\varphi)$  à partir de  $8.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  jusqu'à  $\varphi = 0.32$  puis une valeur assez stable autour de  $2.5.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ . Cette variation claire autour de  $\varphi = 0.32$  a été attribuée à une transition sol/gel du mélange silice/eau à cette concentration. Cette procédure souffre cependant de deux limitations majeures :

- l'estimation de  $D(\varphi)$  avec l'équation (4.13) nécessite une division par  $\nabla\varphi(r = R)$ . Cependant, le gradient peut prendre des valeurs assez faibles, notamment aux

premiers instants du séchage. Cela signifie donc que l'estimation peut être éventuellement biaisée par une division par une quantité proche de zéro;

- cette estimation est réalisée à partir des données acquises en bord de goutte et ne permet donc d'estimer  $D(\varphi)$  à un autre endroit de la goutte.

La visualisation de l'impact d'une transition sur  $D(\varphi)$  reste donc incertaine. L'évolution de  $D(\varphi)$  pour des valeurs de  $\varphi < 0.32$  observée sur la figure 4.23 est peut-être due à un artéfact mathématique issu de la procédure présentée dans cette sous-section. Une méthode complémentaire pour vérifier notre procédure doit donc être établie pour ré-évaluer cette quantité.

## 4.3.2 Méthode inverse nodale de corrélations statistiques

### 4.3.2.1 Principe de la méthode nodale

Nous nous intéressons dans cette sous-section à une méthode inverse numérique développée dans les travaux de Pradère *et al* [203], Hany *et col.* [204] et Bamford *et al.* [205]. Ces travaux ont porté sur l'estimation de champs de nombre de Péclet dans des cas stationnaires. Cette méthode numérique a été étendue à l'étude de champs de température transitoires et de la cinétique de transport massique d'un cas évoluant dans le temps dans les travaux de Ravey *et al.* [206]. Cette méthode consiste en l'évaluation des corrélations statistiques entre les dérivées spatiales et temporelles du champ mesuré (par exemple, un champ de concentration ou de température). Cette méthode numérique est appelée la *méthode nodale de corrélations statistiques* car il s'agit d'une méthode inverse bâtie sur une méthode de différences finies appliquée sur chaque "noeud" d'un champ (ou sur chaque pixel d'une image). Supposant un lien issu d'un modèle physique entre les deux quantités étudiées, cette méthode permet d'évaluer les régions sur les images considérées où ce lien est correct au travers de *masques de corrélation statistique*. On peut alors réaliser une estimation d'une quantité intrinsèque au matériau étudié, suivant le lien supposé entre les deux variables d'entrée de la méthode. Si ce lien correspond à une équation de diffusion et que ces variables d'entrée sont la dérivée temporelle et le Laplacien d'un champ de concentration, la quantité estimée est alors le coefficient de diffusion  $D$  du mélange étudié.

Dans notre étude, nous partons de l'équation de diffusion sous forme discrétisée (taille d'un pixel  $\Delta x$  et  $\Delta y$  et pas de temps  $\Delta t$ ) et nous supposons que la discrétisation est suffisamment fine pour que le coefficient de diffusion  $D$  puisse être considéré comme constant sur un noeud du champ (un pixel de l'image). Les noeuds spatiaux et temporels de la discrétisation sont exprimés comme  $r$  et  $t$  respectivement et l'équation de diffusion discrète sur la variable  $\varphi_{rt}$  s'écrit

$$\partial_t \varphi_{rt} = D_{rt} \frac{1}{r} \partial_r (r \partial_r \varphi_{rt}), \quad (4.15)$$

avec  $\partial_\alpha \equiv \partial/\partial\alpha$  et  $\alpha = r$  ou  $t$ . La corrélation statistique entre la dérivée temporelle et le Laplacien de  $\varphi_{rt}$  est estimée sur une fenêtre temporelle  $N_t$  correspondant aux nombres d'images pris en compte. Un coefficient de corrélation  $S_{rt}$  entre le Laplacien et la dérivée

temporelle peut être calculé, défini comme :

$$S_{rt} = \frac{\sum_{t=n}^{n+N_t} \frac{1}{r} \partial_r (r \partial_r \varphi_{rt}) \partial_t \varphi_{rt}}{\sqrt{\sum_{t=n}^{n+N_t} \left[ \frac{1}{r} \partial_r (r \partial_r \varphi_{rt}) \right]^2} \times \sqrt{\sum_{t=n}^{n+N_t} (\partial_t \varphi_{rt})^2}}. \quad (4.16)$$

Ce coefficient de corrélation prend des valeurs comprises entre 0 et 1 dans le cas d'un problème sans source, et des valeurs comprises entre -1 et 1 dans un cas avec source. Il fournit également un masque pouvant être utilisé pour éliminer les régions des images où les corrélations statistiques sont faibles. Le coefficient  $D$  est alors estimé sur les pixels des images où le coefficient  $S_{rt}$  est proche de 1, signifiant que le modèle de l'équation (4.15) est vérifié pour cette position. Le coefficient de diffusion  $D_{rt}$  est évalué comme :

$$\frac{1}{D_{rt}} = S_{rt} \frac{\sqrt{\sum_{t=n}^{n+N_t} \left[ \frac{1}{r} \partial_r (r \partial_r \varphi_{rt}) \right]^2}}{\sqrt{\sum_{t=n}^{n+N_t} (\partial_t \varphi_{rt})^2}} \quad \text{quand } S_{rt} \rightarrow 1. \quad (4.17)$$

Cette méthode permet donc une imagerie du coefficient  $D_{rt}$  sur toutes les régions du système considéré qui offrent un bon accord statistique avec le modèle de départ. Cependant, cette méthode souffre également d'une haute sensibilité au bruit des images d'entrée. Les images sont donc souvent filtrées pour obtenir des estimations fiables (par exemple, des méthodes de filtrage numérique comme la décomposition en valeurs singulières). Ces procédures de filtrage peuvent également introduire un biais statistique et altérer l'estimation.

#### 4.3.2.2 Validation de la méthode sur gouttes numériques du modèle de séchage

Il est d'intérêt de tester la fiabilité de cette méthode inverse nodale sur des cas de référence. Pour ce faire, le modèle hydrodynamique de la goutte confinée présenté en section 4.1.2 est utilisé pour calculer les champs  $\varphi(r, t)$  par différences finies. Une « goutte numérique » peut ainsi être engendrée numériquement selon un coefficient de diffusion mutuel  $D(\varphi)$  possédant une évolution selon  $\varphi$  connue. Trois gouttes numériques sont engendrées par le modèle hydrodynamique, avec des coefficients de diffusion  $D_1$ ,  $D_2$  et  $D_3$  possédant des évolutions différentes selon  $\varphi$ . Ces coefficients de diffusion sont présentés en figure 4.24. Le cas avec  $D_1$  correspond à un cas constant, le cas avec  $D_2$  correspond à une légère variation du coefficient de diffusion avec l'augmentation de la concentration et le cas avec  $D_3$  correspond à un coefficient de diffusion variant fortement. La figure 4.25 présente les champs  $\varphi(r, t)$  en coordonnées Cartésiennes et polaires obtenus pour le coefficient de diffusion  $D_1$ . Le problème étant ici axi-symétrique, un unique rayon de la goutte choisi arbitrairement est étudié. Des diagrammes espace-temps  $(r, t)$  peuvent ainsi être établis. Les deux variables étudiées sont le Laplacien exprimé en coordonnées cylindriques et la dérivée temporelle du champ  $\varphi(r, t)$ . La résolution temporelle est  $\Delta t = 60$  s et la résolution spatiale est  $\Delta x = 20 \mu$  m, choisis pour correspondre au cas expérimental. Le rayon initial de la goutte est fixé à  $R_0 = 1.5$  mm. Tracer les deux variables  $\Delta\varphi$  et  $\frac{\partial\varphi}{\partial t}$  l'une en fonction de l'autre permet ainsi de faire une première observation des corrélations statistiques liant ces deux variables. Ainsi, une courbe linéaire indique qu'il est possible de déterminer un coefficient de diffusion. Les corrélations temporelles de plusieurs positions fixes sur

le rayon comme illustré en figure 4.26 sont présentées en figure 4.27. Les cas  $D_1$  et  $D_2$  présentent une tendance linéaire entre ces deux quantités sur tout le rayon de la goutte, sauf au centre qui est une région de la goutte où  $\Delta\varphi$  et  $\frac{\partial\varphi}{\partial t}$  sont proches de zéro. Le cas  $D_3$  présente une tendance linéaire jusqu'à un certain instant où le coefficient de diffusion varie fortement (vers  $\varphi \approx 0.4$ ).

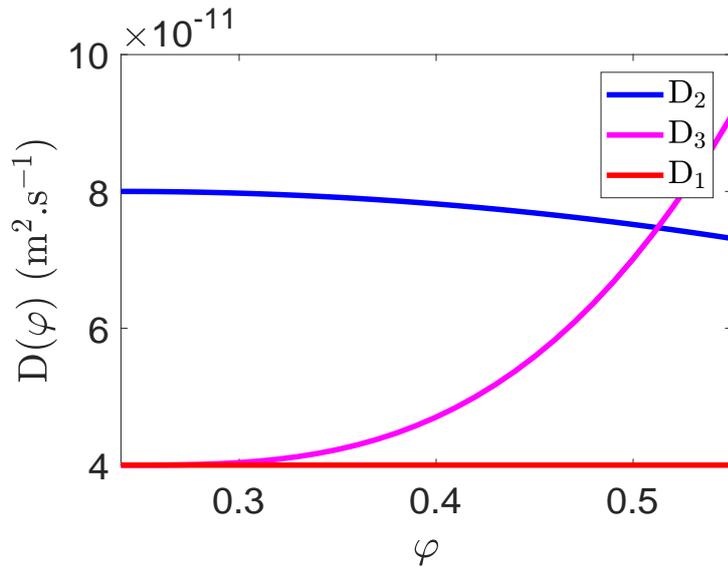


FIGURE 4.24 – Coefficients de diffusion mutuels  $D_1$ ,  $D_2$  et  $D_3$  en fonction de la fraction volumique.

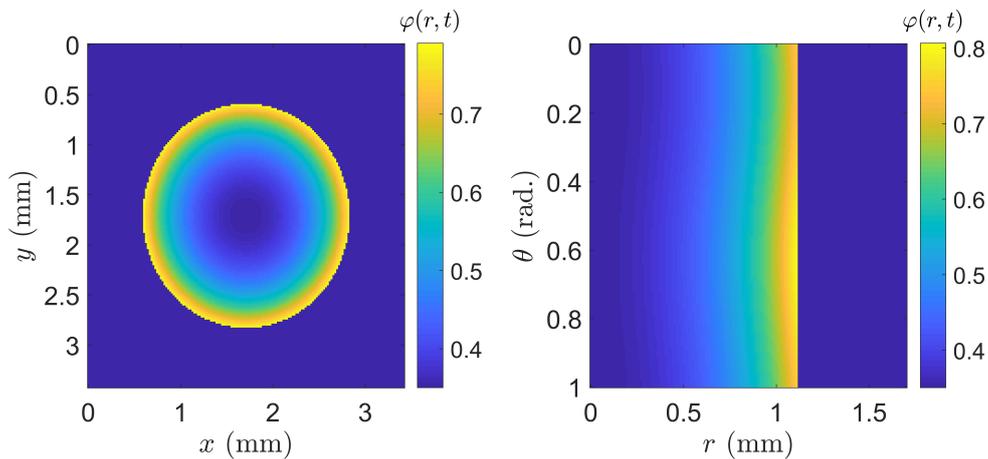


FIGURE 4.25 – Champ de concentration en coordonnées Cartésiennes (gauche) et polaires (droite) obtenues pour le coefficient de diffusion  $D_1$  en un instant du séchage.

La figure 4.28 présente ces mêmes corrélations statistiques moyennées le long du rayon de la goutte en cours d'étude. On récupère ainsi des droites linéaires pour les cas  $D_1$  et  $D_2$  une droite présente un changement de pente dans le cas  $D_3$ . Ces observations mettent en lumière l'influence d'une variation du coefficient de diffusion sur les corrélations entre les deux variables  $\Delta\varphi$  et  $\frac{\partial\varphi}{\partial t}$ . La méthode inverse nodale est alors appliquées sur les champs de

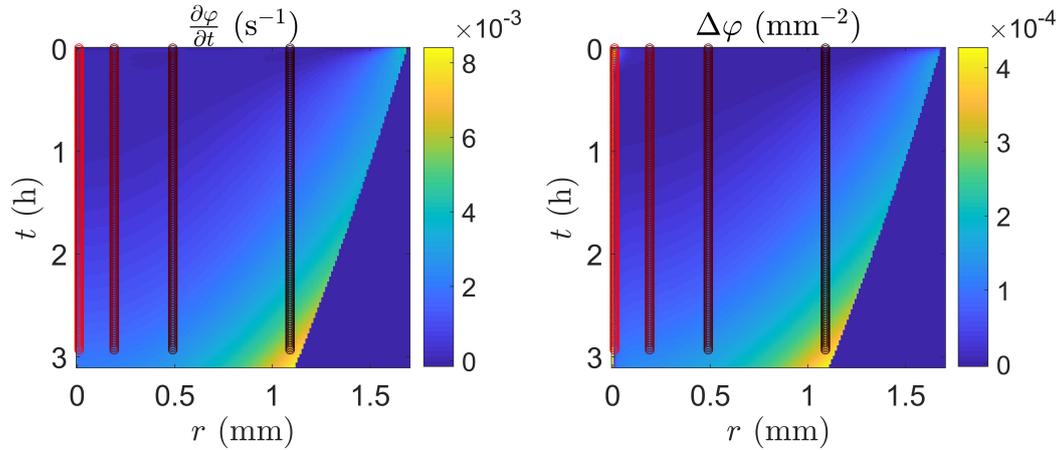


FIGURE 4.26 – Diagrammes espace-temps des variables d’entrée de la méthode inverse, pour un rayon arbitraire. Les droites en dégradé de rouge correspondent aux positions pour lesquelles on étudie les corrélations statistiques. Les figures sont montrées ici pour le cas  $D_1$  uniquement mais les trois cas sont traités.

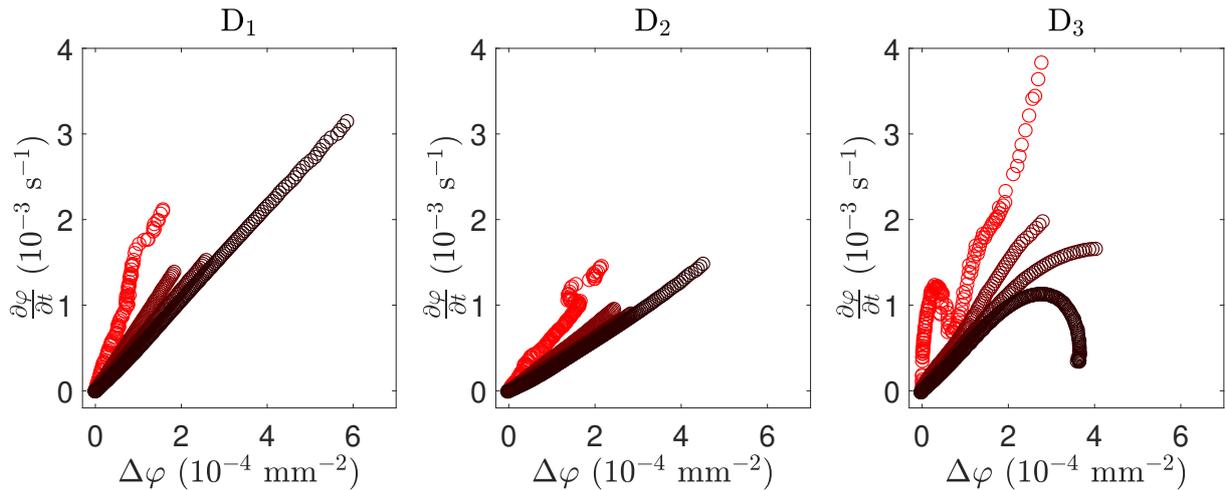


FIGURE 4.27 – Corrélations temporelles entre les deux variables d’entrée dans les trois cas étudiés. Les couleurs correspondent aux points de la figure 4.26.

concentration numériques afin de retrouver les coefficients de diffusion imposés. La figure 4.29 présente les trois masques de corrélations obtenus pour le rayon choisi, en diagrammes espace-temps. Les premiers instants du séchage semblent indiquer des corrélations nulles, probablement dûs à des valeurs faibles des variables  $\Delta\varphi$  et  $\frac{\partial\varphi}{\partial t}$  à ces instants ci. Lorsque le gradient de concentration augmente suffisamment, les corrélations arrivent à 1, signifiant qu’une estimation du coefficient de diffusion est possible à ces positions. La figure 4.30 présente les coefficients de diffusion obtenus en diagramme espace-temps, et la figure 4.31 présente ce même résultat évalué pour les pixels le long du rayon de la goutte. Un bon accord est retrouvé pour les cas  $D_1$  et  $D_2$  avec les valeurs données en entrée du modèle hydrodynamique. Une légère déviation aux faibles  $\varphi$  s’observe cependant, due certainement aux faibles gradients de concentration aux premiers instants entraînant une estimation moins fiable. Le cas  $D_3$  présente des variations plus importantes et montre

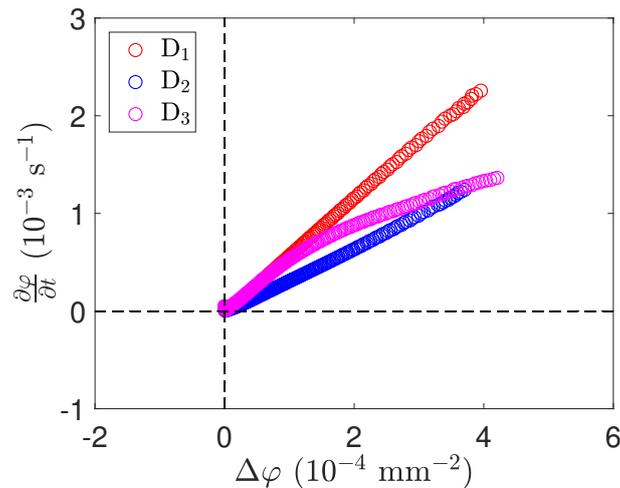


FIGURE 4.28 – Corrélations temporelles entre les deux variables d’entrée dans les trois cas étudiés, moyennées le long d’un rayon de la goutte.

un accord moins bon que dans les deux autres cas avec la valeur d’entrée. Ces résultats préliminaires mettent en lumière la dépendance de la méthode inverse nodale employée ici à la variation du coefficient de diffusion  $D(\varphi)$ . Une limite de la méthode nodale semble se distinguer ici : cette méthode inverse semble être limitée par le nombre de Fourier massique associé au système en cours d’étude. Le nombre de Fourier massique s’écrit comme :

$$\text{Fo}_m = \frac{D\Delta t}{\Delta x^2} \quad (4.18)$$

Une grille spatiale et temporelle suffisamment fine est nécessaire pour pouvoir estimer précisément le coefficient de diffusion  $D(\varphi)$ , plus particulièrement les variations de ce coefficient avec  $\varphi$ . Le cas  $D_3$  étant celui variant le plus fortement, il est celui pour lequel l’estimation par la méthode inverse nodale est la moins fiable. Le cas expérimental correspondant est un cas où le coefficient de diffusion varie peu avec  $\varphi$ , d’après les résultats de la Réf. [188]. Il est ainsi attendu qu’une estimation d’un champ de ce coefficient dans la goutte en cours de séchage reste fiable par la méthode nodale.

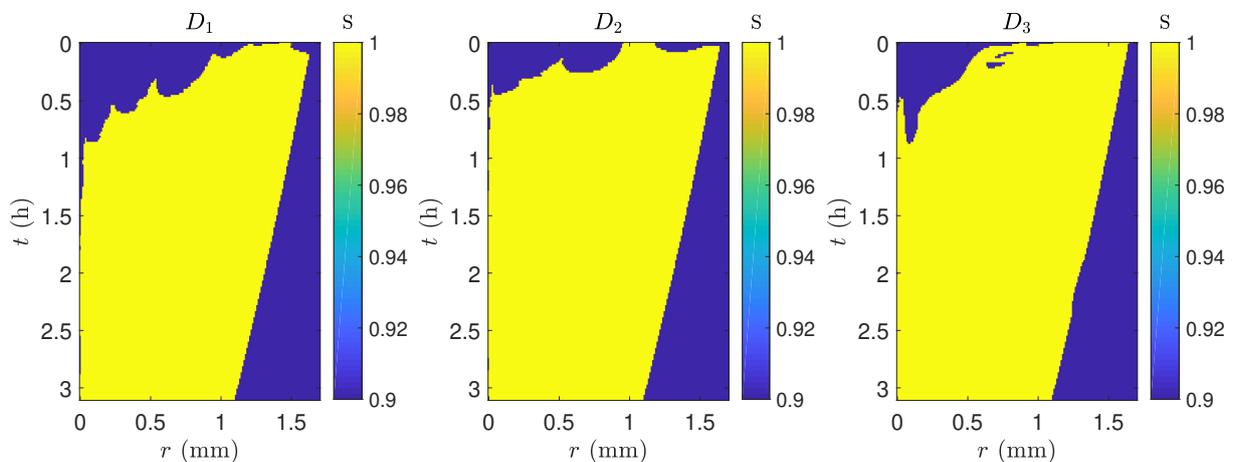


FIGURE 4.29 – Masques de corrélation obtenus pour les trois cas étudiés.

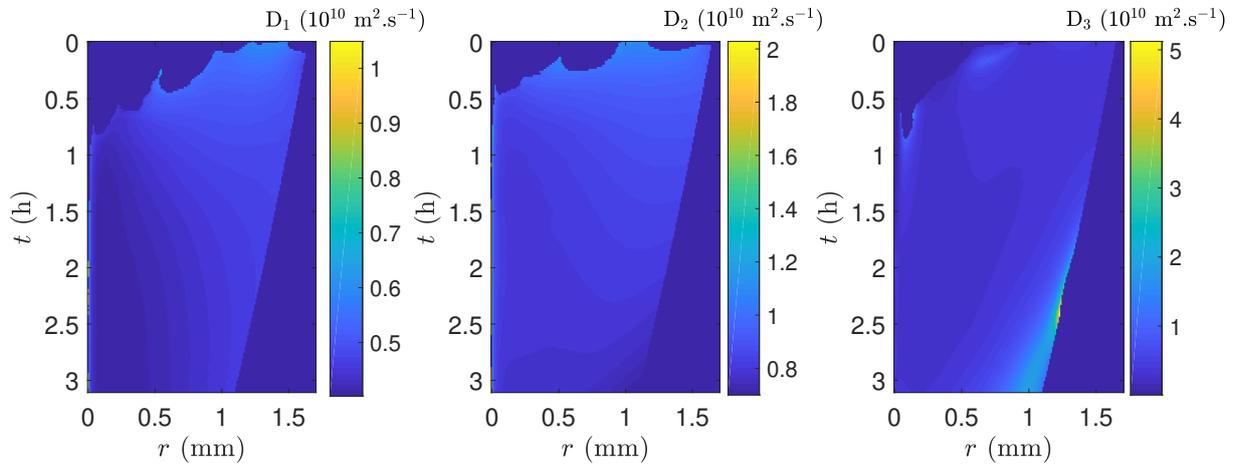


FIGURE 4.30 – Coefficients de diffusions obtenus pour les trois cas étudiés selon le rayon choisi pour l'étude.

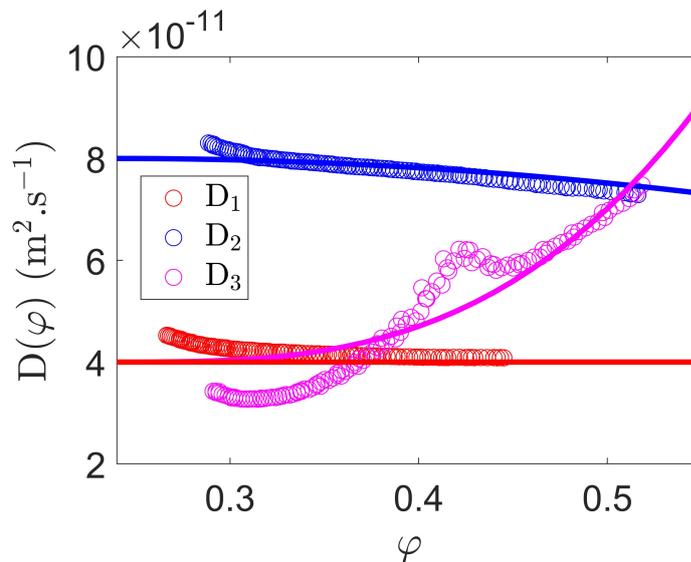


FIGURE 4.31 – Coefficients de diffusions obtenus pour les trois cas étudiés selon le rayon choisi pour l'étude.

### 4.3.2.3 Application aux images d'absorbance

Cette méthode est appliquée sur les images d'absorbance acquises par la technique d'imagerie infrarouge présentée en section 4.2.2.1. Nous choisissons d'utiliser les images brutes d'absorbance et non les images de fraction volumique présentées en figure 4.20 car ces dernières sont issues d'une calibration utilisant un fit, et soumise donc à un éventuel biais statistique. On réalise un découpage angulaire des images acquises pour obtenir des images en coordonnées polaires. L'évolution de l'absorbance le long du rayon au cours du temps peut aussi être représentée en diagrammes spatio-temporels, qui seront les images d'entrée de la méthode nodale car il est difficile d'utiliser les images en coordonnées Cartésiennes et de se placer dans le repère du ménisque de la goutte. Les images d'absorbance à  $\lambda = 4.5 \mu\text{m}$  dans ces trois jeux de coordonnées sont montrés en figure 4.32. L'image en coordonnée polaires semble indiquer une variation avec l'angle  $\theta$ , mais l'évaluation des dérivées radiales et angulaires montrent que la dérivée angulaire est négligeable devant la dérivée radiale, permettant de considérer le problème comme axi-symétrique. Les dérivées radiales et angulaires moyennées sur tous les pixels d'un rayon sont représentées en figure 4.33.

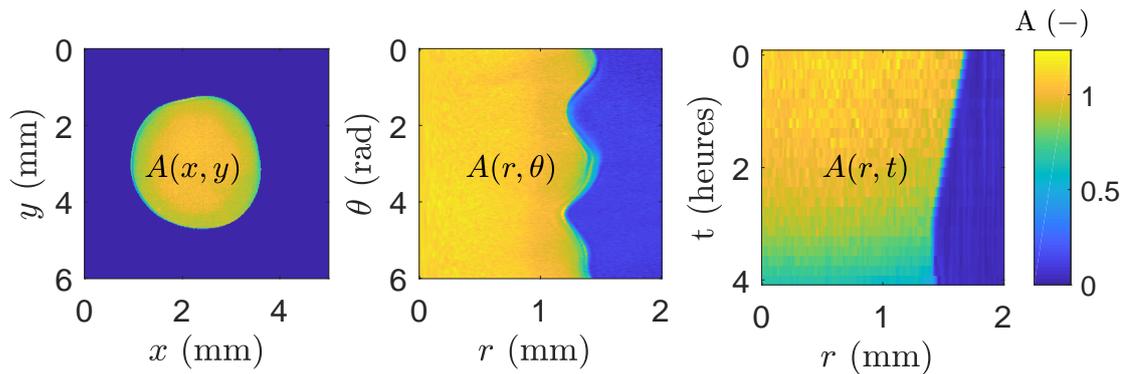


FIGURE 4.32 – (Gauche) Image d'absorbance pour  $\lambda = 4.5 \mu\text{m}$  et  $t = 220 \text{ min}$ . (Centre) Transposition des images en coordonnées polaires. (Droite) Diagramme espace-temps de l'absorbance le long d'un rayon de la goutte, montrant le retrait progressif du ménisque.

Sur ces images spectroscopiques, le haut ratio signal-sur-bruit ( $S/N \approx 1000$ ) devrait les rendre adaptées à la méthode nodale. Cependant, lorsqu'on l'applique pour une fenêtre temporelle  $N_t = 240 \text{ min}$  (temps au bout duquel le gel de silice se rompt), le résultat est peu satisfaisant. Plutôt que de filtrer les images, nous choisissons plutôt d'utiliser une transformée intégrale sur les images d'absorbance :

$$\Psi(r, \theta, t) = \int_0^r u A(u, \theta, t) du. \quad (4.19)$$

Cette transformée intégrale permet de réduire le bruit des images et n'introduit pas de biais statistique car il s'agit d'un simple changement de variable. L'équation de diffusion de départ (4.15) est ré-écrite avec l'absorbance  $A_{rt}$  (leur lien affine décrit dans l'équation (4.10) permet d'échanger  $\varphi_{rt}$  avec  $A_{rt}$ ) :

$$\partial_t A_{rt} = D_{rt} \frac{1}{r} \partial_r (r \partial_r A_{rt}). \quad (4.20)$$

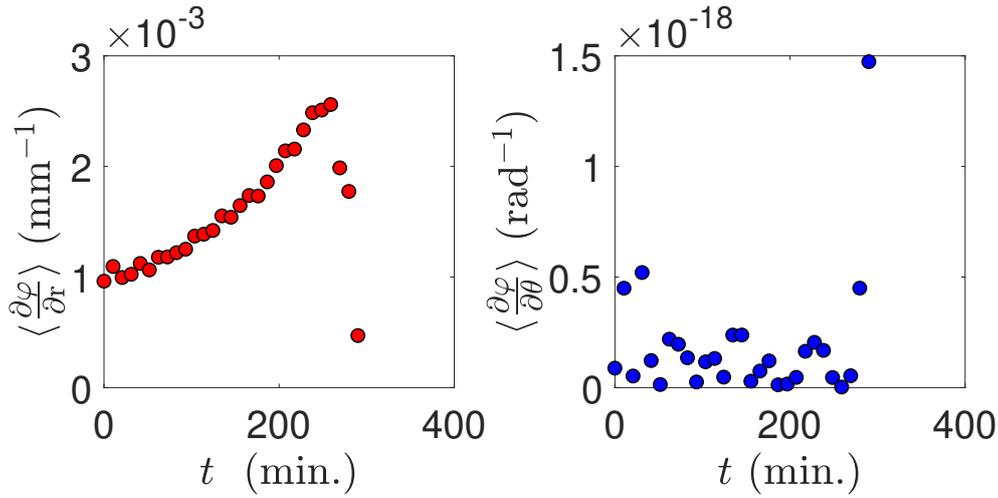


FIGURE 4.33 – Dérivée radiale (en rouge) et angulaire (en bleu) moyennées sur tous les pixels d'un rayon sur les images de concentration, en fonction du temps.

On peut alors appliquer la transformée intégrale sur l'équation précédente pour la ré-écrire uniquement selon la variable  $\Psi(r, t)$ . En intégrant l'équation (4.20) sur un intervalle de longueur d'onde de 0 à  $R$  :

$$\partial_t \Psi_{rt} = D_{rt} r (r \partial_r A_{rt}) \quad (4.21)$$

Les dérivées radiales  $\Psi_{rt}$  peuvent s'écrire comme :

$$\partial_r \Psi_{rt} = \partial_r \int_0^r u A_{rt} du = r A_{rt}, \quad (4.22)$$

et

$$\partial_{rr} \Psi_{rt} = A_{rt} + r \partial_r A_{rt} = \frac{1}{r} \partial_r \Psi_{rt} + r \partial_r A_{rt}. \quad (4.23)$$

Ainsi

$$r \partial_r A_{rt} = \partial_{rr} \Psi_{rt} - \frac{1}{r} \partial_r \Psi_{rt}. \quad (4.24)$$

En injectant l'expression (4.24) dans l'équation (4.21), on arrive alors à l'équation suivante :

$$\partial_t \Psi_{rt} = D_{rt} \left( \partial_{rr} \Psi_{rt} - \frac{1}{r} \partial_r \Psi_{rt} \right), \quad (4.25)$$

avec  $\partial_{rr}$  la dérivée spatiale de second ordre. Les variables d'entrée de la méthode nodale sont donc  $\partial_t \Psi_{rt}$  et  $\left( \partial_{rr} \Psi_{rt} - \frac{1}{r} \partial_r \Psi_{rt} \right)$ . Les diagrammes espace-temps de ces variables d'entrée sont montrés en figure 4.34 pour un angle fixé de la goutte. Le masque de corrélation obtenu pour cette angle sur la base de ces deux images d'entrée est également montré en figure 4.34. Le coefficient de corrélation  $S_{rt}$  montre des valeurs à l'intérieur de la goutte comprises entre 0.999 et 1, signe de la validité du modèle (4.25) de départ. L'extérieur de la goutte montre une valeur de ce coefficient égale à 0. La figure 4.35 illustre le coefficient de diffusion estimé sur les données en figure 4.34.

On peut observer que les valeurs de  $D(\varphi)$  obtenues sont proches de celle obtenues par autocalibration, mais que l'évolution en fonction de  $\varphi$  diffère pour  $\varphi < 0.32$ . On trouve par la méthode nodale une croissance plus faible de  $D(\varphi)$ . Cette méthode nodale n'implique

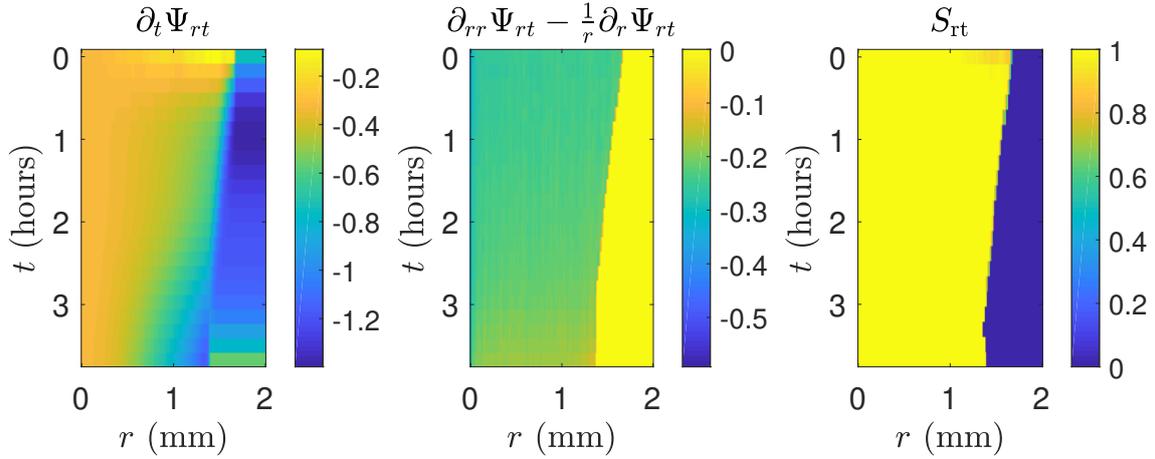


FIGURE 4.34 – (Gauche et Centre) Variables d'entrée de la méthode nodale en diagramme espace-temps à un angle fixé  $\theta = 30^\circ$ . (Droite) Masque de corrélation évalué au même angle.

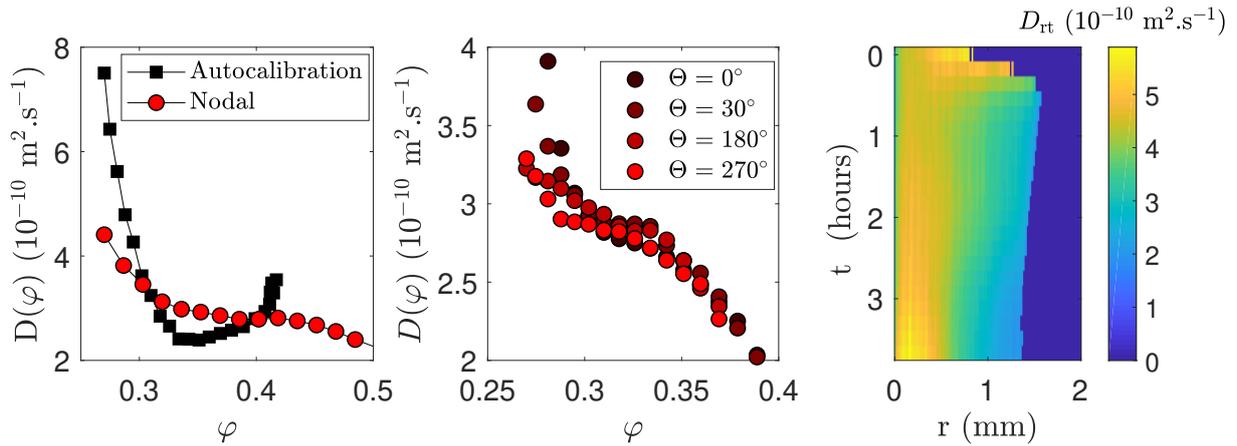


FIGURE 4.35 – (Gauche) Résultat de la méthode nodale évalué en bord de goutte en points rouges, comparé au résultat montré en figure 4.23. (Centre) Coefficient de diffusion moyenné sur les pixels des rayons en plusieurs angles. (Droite) Diagramme espace-temps du coefficient de diffusion obtenu à partir des données de la figure 4.34.

pas l'utilisation d'une division par  $\nabla\varphi$  et n'est donc pas affectée par une divergence de l'estimation contrairement à la procédure décrite en section 4.3.1. Également, on retrouve une faible variation de ce résultat avec l'angle du rayon considéré confirmant l'hypothèse axi-symétrique dans laquelle nous nous plaçons. Nous pouvons également tirer profit de notre estimation multi-paramètre pour calculer le coefficient de diffusion mutuel moyenné sur un intervalle d'angle  $\theta$  de choix et pondéré par une *matrice de poids temporel*  $W = \sum_t S_t$ . La matrice  $W$  correspond à l'intervalle de temps au cours duquel un pixel est évalué comme « correct » par les corrélations statistiques. Un coefficient de diffusion moyen  $\bar{D}$  évalué sur l'intervalle d'angle choisi peut ainsi être calculé comme :

$$\bar{D}(r) = \frac{\int_{\theta} W(r, \theta) D(r, \theta)}{\int_{\theta} W(r, \theta)}. \quad (4.26)$$

Le résultat est montré en figure 4.36, pour deux régions angulaires différentes. On peut voir que l'estimation du coefficient de diffusion peut varier légèrement suivant l'intervalle angulaire choisi, notamment entre les régions où le rayon de la goutte est plus petit (appelées « vallées ») et les régions où il est plus grand (appelées « collines »). On peut voir pour des valeurs de  $\langle\varphi\rangle < 0.35$  une différence dans les valeurs de  $D$  entre une vallée et une colline. Les gradients de concentration en géométrie confinée peuvent induire d'éventuels flux convectifs [207]. Cependant, des tels transports convectifs de masse deviennent négligeables devant la diffusion à des épaisseurs aussi faibles que celle entre les deux substrats ( $e = 50 \mu\text{m}$ ). Nous ne considérons donc aucune convection dans notre cas expérimental, mais cette variation du coefficient  $\bar{D}$  proche du ménisque pourrait être dû à plusieurs autres phénomènes influençant le transport des colloïdes (accroche du ménisque à un endroit dû à un défaut de la couche de PDMS, séchage non isotrope autour de la goutte, etc.). Cette procédure d'estimation du coefficient mutuel de diffusion a été réalisée jusqu'à présent sur un rayon fixe de la goutte en cours de séchage, mais elle peut être ré-itérée sur un nombre d'angles au choix pour réaliser une imagerie de  $D$  en coordonnées Cartésiennes. Ce résultat est montré en figure 4.37.

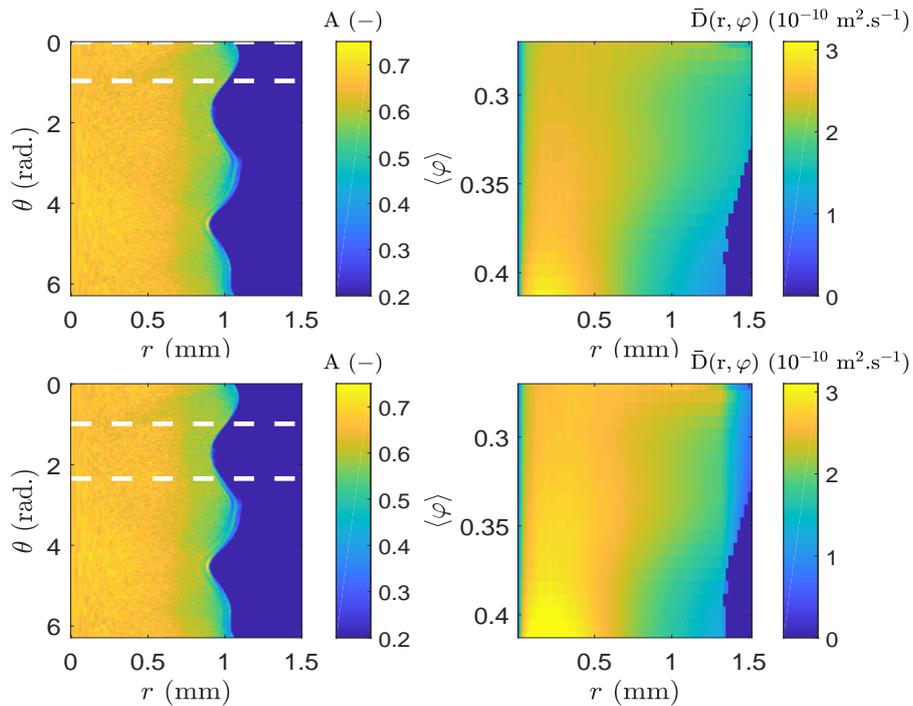


FIGURE 4.36 – Moyenne pondérée  $\bar{D}$  sur un intervalle angulaire d'intérêt, en fonction  $\langle\varphi\rangle$  et  $t$ , et absorbance en coordonnées polaire. Les lignes pointillées blanches indiquent les intervalles angulaires sur lesquels la pondération est effectuée.

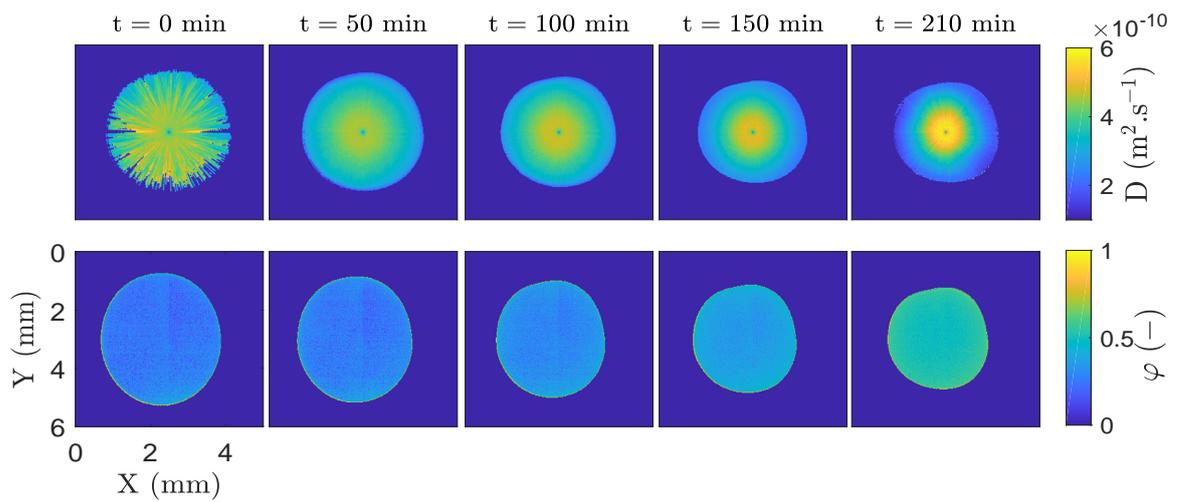


FIGURE 4.37 – (Haut) Coefficient de diffusion mutuel de la goutte en plusieurs instants du séchage (Bas) Champ de concentration en silice aux mêmes instants.

## 4.4 Images thermiques et modèle de la goutte confinée

### 4.4.1 Modèle thermique de la goutte confinée

Nous proposons ici un modèle bidimensionnel de la goutte de liquide confinée entre deux substrats, possédant une certaine conductivité thermique. Le problème ainsi réduit correspond à un problème de Stefan [192–194] : un changement de phase en une limite du domaine, induisant une condition limite mobile. Pour éviter la résolution de ce problème mathématiquement complexe, nous choisissons donc plutôt de résoudre le problème en utilisant la théorie de Sturm-Liouville [14], permettant la décomposition d'une solution recherchée en modes propres dont les contributions peuvent être évaluées. On considère une goutte d'eau pure (conductivité thermique  $\lambda_e = 0.6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) confinée entre deux substrats avec une distance entre substrats  $e = 50 \text{ }\mu\text{m}$ . L'air en dehors de la cellule est à une température constante  $T_0$ . Les substrats sont en silicium (conductivité thermique  $\lambda_s = 147 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) et ont une épaisseur de  $e_s = 370 \text{ }\mu\text{m}$ . Ils sont recouverts d'une couche de PDMS d'épaisseur  $e_p = 20 \text{ }\mu\text{m}$  (conductivité thermique  $\lambda_p = 0.03 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ). Une schéma de la goutte confinée est présenté en figure 4.38. Les substrats sont considérés comme des murs composites d'épaisseur  $e_c = e_p + e_s$  avec une conductivité thermique effective  $\lambda_c$  prenant la forme suivante :

$$\frac{e_p + e_s}{\lambda_c} = \frac{e_s}{\lambda_s} + \frac{e_p}{\lambda_p} \quad (4.27)$$

$$\Rightarrow \lambda_c = \frac{(e_p + e_s)\lambda_s\lambda_p}{e_p\lambda_s + e_s\lambda_p}. \quad (4.28)$$

L'épaisseur et la forte conductivité thermique du silicium rendent l'influence des substrats de silicium dominante dans le problème considéré. Dans la direction de l'épaisseur de la goutte, le temps caractéristique d'établissement des gradients thermiques pour une goutte d'eau confinée en considérant la température interne de la goutte comme uniforme. La goutte possède une densité  $\rho_e = 1000 \text{ kg.m}^{-3}$ , une capacité calorifique  $C_e = 4180 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , un volume  $V_e = \pi R^2 e$  et une surface d'échange spécifique  $S = \pi R^2$  (l'origine étant fixée à la moitié de la goutte, une seule interface eau/substrat est prise en compte). Afin d'évaluer un temps caractéristique d'établissement des gradients thermiques, l'équation de la chaleur est écrite dans un premiers temps avec uniquement le terme inertiel et le terme de perte :

$$\rho_e C_e V_e \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\lambda_c}{e_c} (T - T_0), \quad (4.29)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\lambda_c a_e}{\lambda_e e_c e} (T - T_0), \quad (4.30)$$

avec  $a_e$  la diffusivité thermique de l'eau ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ). On arrive donc à une expression de la température en fonction du temps :

$$T(t) \sim \exp\left(\frac{-\lambda_c a_e}{\lambda_e e_c e} t\right). \quad (4.31)$$

On arrive donc à l'expression d'un temps caractéristique d'établissement des gradients thermiques selon l'épaisseur égal à :

$$\tau_{\text{th}} = \frac{\lambda_e e_c e}{\lambda_c a_e} \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ s.} \quad (4.32)$$

De plus, nous pouvons estimer la vitesse de retrait du ménisque par les images seuillées de la goutte et sa valeur est fixée à  $\dot{R} = 40 \text{ nm.s}^{-1}$ . Le problème sera considéré comme quasi-stationnaire.

Une évaporation de l'eau a lieu en  $r = R(t)$ , induisant un flux massique d'eau  $J_e$  quittant le système. Le changement de phase de liquide à gazeux étant un processus endothermique, ce flux massique provoque un flux de chaleur  $Q_{\text{vap}}$  dû à l'enthalpie de vaporisation  $\Delta H_{\text{vap}}$  associée à ce changement d'état. Ce flux de chaleur peut s'écrire à partir du flux massique d'eau comme :

$$Q_{\text{vap}} = J_e \Delta H_{\text{vap}}. \quad (4.33)$$

avec  $\Delta H_{\text{vap}} = 2257 \text{ kJ/kg}$ . Des pertes conductives ont également lieu au niveau des murs composites encadrant la goutte. Sur la face externe des substrats, une couche limite d'air d'une épaisseur  $\delta_L \approx 1 \text{ mm}$  est considérée avec un coefficient de transfert dû à une convection naturelle de l'air. Afin de déterminer la nature de la condition limite au niveau du substrat, nous estimons le nombre de Biot associé aux transferts de chaleur dans la couche limite d'air et au sein du même du bicouche PDMS/silicium. Ce dernier peut s'écrire de la façon suivante :

$$\text{Bi}_{CL} = \frac{\lambda_{\text{air}} e_c}{\delta_L \lambda_c} \approx 0.0023 \ll 1, \quad (4.34)$$

avec  $\lambda_{\text{air}}$  la conductivité thermique de l'air. Cette faible valeur du nombre de Biot nous permet de considérer que les murs composites sont à chaque instant à une température fixée égale à  $T_0$ , soit une thermalisation instantanée entre les murs composites et l'air environnant. La géométrie du problème peut être réduite en un domaine rectangulaire de longueur  $R$ , de hauteur  $e$ , soumis à trois conditions limites : deux conditions de Robin aux interfaces liquide/murs composites et une condition de Neumann à l'interface liquide/air.

Selon ces considérations, on peut donc écrire l'équation de la chaleur de la façon suivante :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = 0, \quad (4.35)$$

avec les conditions limites suivantes

$$-\lambda_e \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R} = Q_{\text{vap}}, \quad (4.36)$$

$$-\lambda_e \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=\frac{e}{2}} = \frac{\lambda_c}{e_c} (T - T_0), \quad (4.37)$$

$$-\lambda_e \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=-\frac{e}{2}} = \frac{\lambda_c}{e_c} (T - T_0). \quad (4.38)$$

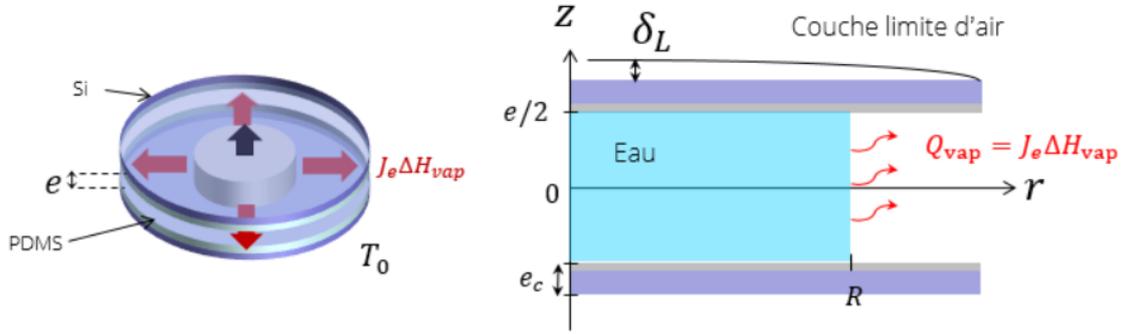


FIGURE 4.38 – (Gauche) Illustration de la goutte d'eau confinée dans la cellule PDMS/silicium. (Droite) Schéma du domaine rectangulaire soumis aux trois conditions limites de transfert.

Nous choisissons l'adimensionnement suivant:  $\tilde{r} = r/R$ ,  $\tilde{z} = z/e$ ,  $T_r = \frac{Q_{vap}R}{\lambda_e}$ ,  $\beta = \frac{R}{e}$ ,  $\Theta = \frac{T-T_0}{T_r}$ ,  $\eta = \frac{e \lambda_c}{e_c \lambda_e}$ , et l'équation (4.35) peut donc s'écrire:

$$\frac{1}{\tilde{r}} \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left( \tilde{r} \frac{\partial \Theta}{\partial \tilde{r}} \right) + \beta^2 \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \tilde{z}^2} = 0, \quad (4.39)$$

et les conditions limites adimensionnées sont:

$$\left. \frac{\partial \Theta}{\partial \tilde{r}} \right|_{\tilde{r}=1} = -1, \quad (4.40)$$

$$\left. \frac{\partial \Theta}{\partial \tilde{z}} \right|_{\tilde{z}=1/2} = -\eta \Theta \left( \frac{1}{2} \right), \quad (4.41)$$

et

$$\left. \frac{\partial \Theta}{\partial \tilde{z}} \right|_{\tilde{z}=-1/2} = -\eta \Theta \left( -\frac{1}{2} \right). \quad (4.42)$$

Pour résoudre le problème bi-dimensionnel, nous utilisons la méthode de séparation des variables en recherchant une solution de la forme suivante:  $\Theta(\tilde{r}, \tilde{z}) = f(\tilde{r})g(\tilde{z})$ . Cette forme est alors injectée dans l'équation ((4.39)) afin de retrouver les forme de  $f$  et  $g$ :

$$\frac{\partial^2 f}{\partial \tilde{r}^2} + \frac{1}{\tilde{r}} \frac{\partial f}{\partial \tilde{r}} = K^2 f(\tilde{r}) \quad \rightarrow \quad f(\tilde{r}) = C_1 J_0(iK\tilde{r}) + C_2 Y_0(-iK\tilde{r}), \quad (4.43)$$

et

$$\frac{\partial^2 g}{\partial \tilde{z}^2} = - \left( \frac{K}{\beta} \right)^2 g(\tilde{z}) \quad \rightarrow \quad g(\tilde{z}) = C_3 \cos \left( \frac{K}{\beta} \tilde{z} \right) + C_4 \sin \left( \frac{K}{\beta} \tilde{z} \right). \quad (4.44)$$

où  $K$  est un coefficient devant être déterminé par une des conditions limites, et  $J_0$ ,  $Y_0$  sont les fonctions de Bessel de premier ordre et de première et deuxième espèce respectivement. On peut noter que  $Y_0$  tend vers  $-\infty$  en 0 est peut donc être écarté car non-physique. Selon  $\tilde{z}$ , les conditions limites sont symétriques, ce qui impose à  $f$  d'avoir une forme paire, ce qui nous permet de considérer  $C_4 = 0$ . La solution est donc :

$$\Theta(\tilde{r}, \tilde{z}) = C_1 C_3 J_0(iK\tilde{r}) \cos \left( \frac{K}{\beta} \tilde{z} \right). \quad (4.45)$$

En  $\tilde{z} = 1/2$ , on peut utiliser la condition limite pour déterminer  $K$ :

$$\left. \frac{\partial \Theta}{\partial \tilde{z}} \right|_{\tilde{r}=\frac{1}{2}} = -\frac{K}{\beta} C_1 C_3 J_0(iK\tilde{r}) \sin\left(\frac{1}{2} \frac{K}{\beta}\right) = \pm \eta C_1 C_3 J_0(iK\tilde{r}) \cos\left(\frac{1}{2} \frac{K}{\beta}\right), \quad (4.46)$$

et donc

$$\tan\left(\frac{1}{2} \frac{K}{\beta}\right) = \pm \eta \frac{\beta}{K_n}, \quad (4.47)$$

Les modes  $K_n$  peuvent être retrouvés numériquement comme les intersections des deux formes présentés en figure (4.39).

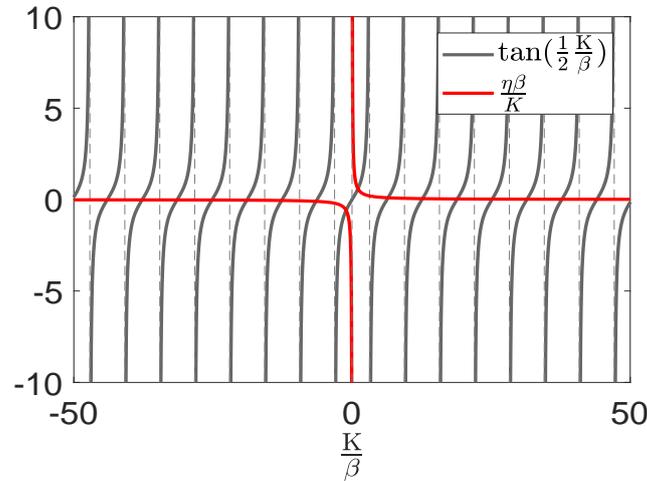


FIGURE 4.39 – Représentation graphique des solutions  $K_n$  correspondant à chaque modes de la solution.

Ainsi, le  $n^{\text{eme}}$  mode de la solution s'écrit :

$$\Theta_n(\tilde{r}, \tilde{z}) = -C_n J_0(K_n \tilde{r}) \cos\left(\frac{K_n}{\beta} \tilde{z}\right) \quad (4.48)$$

par le principe de superposition, la somme de tous les modes est également une solution :

$$\Theta(\tilde{r}, \tilde{z}) = -\sum_{K_n} C_n J_0(iK_n \tilde{r}) \cos\left(\frac{K_n}{\beta} \tilde{z}\right). \quad (4.49)$$

Enfin, pour déterminer  $C(K_n)$ , on utilise la condition limite en  $\tilde{r} = 1$  pour obtenir l'égalité suivante :

$$\sum_{K_n} K_n C_n I_1(K_n) \cos\left(\frac{K_n}{\beta} \tilde{z}\right) = -1, \quad (4.50)$$

où  $I_\alpha(x) = i^{-\alpha} J_\alpha(ix)$  est la fonction de Bessel modifiée de première espèce. En multipliant chaque terme par  $\cos(K_n)$  et en appliquant le théorème de Sturm-Liouville, on peut alors déterminer  $C(K_n)$ :

$$C(K_n) = \frac{\int_{-1/2}^{1/2} \cos\left(\frac{K_n}{\beta} \tilde{z}\right) d\tilde{z}}{\int_{-1/2}^{1/2} \left[\cos\left(\frac{K_n}{\beta} \tilde{z}\right)\right]^2 d\tilde{z}} = -4 \frac{\sin\left(\frac{1}{2} \frac{K_n}{\beta}\right)}{\frac{K_n}{\beta} + \sin\left(\frac{K_n}{\beta}\right)} \frac{1}{I_1(K_n)}. \quad (4.51)$$

La solution totale s'écrit :

$$\Theta(\tilde{r}, \tilde{z}) = - \sum_{K_n} 4 \frac{\sin\left(\frac{1}{2} \frac{K_n}{\beta}\right)}{\frac{K_n^2}{\beta} + K_n \sin\left(\frac{K_n}{\beta}\right)} \cos\left(\frac{K_n}{\beta} \tilde{z}\right) \frac{I_0(K_n \tilde{r})}{I_1(K_n)}. \quad (4.52)$$

Comme cette solution est paire sur l'espace des  $K_n$ , on peut considérer uniquement les valeurs positives de  $K_n$  avec un facteur 2 :

$$\Theta(\tilde{r}, \tilde{z}) = - \sum_{K_n > 0} 8 \frac{\sin\left(\frac{1}{2} \frac{K_n}{\beta}\right)}{\frac{K_n^2}{\beta} + K_n \sin\left(\frac{K_n}{\beta}\right)} \cos\left(\frac{K_n}{\beta} \tilde{z}\right) \frac{I_0(K_n \tilde{r})}{I_1(K_n)}. \quad (4.53)$$

La figure 4.40 montre le champ de température calculé par cette expression avec nos paramètres expérimentaux. Pour des valeurs de  $\eta \ll 1$ , le premier mode de cette série

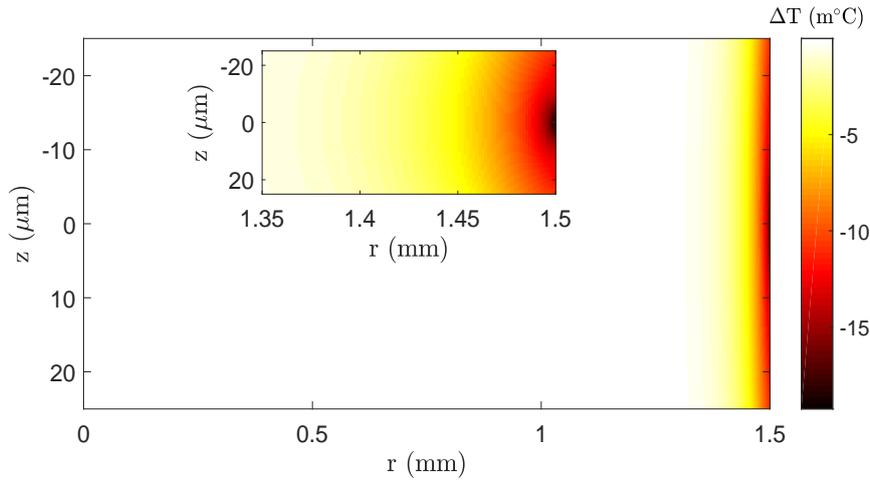


FIGURE 4.40 – Solution réelle correspondant aux paramètres expérimentaux. (Insert) Zoom près du ménisque de la goutte.

est dominant et tous les autres modes peuvent être négligés. Une valeur de  $\eta$  plus grande que 1 ne rend plus cet argument possible et des modes additionnels sont nécessaires pour s'approcher de la solution exacte. Dans le cas  $\eta \ll 1$ , on peut aussi faire l'hypothèse que  $\frac{K}{\beta} \ll 1$ . Ainsi, on peut écrire la solution de la façon suivante :

$$\tan\left(\frac{1}{2} \frac{K_1}{\beta}\right) \sim \frac{K_1}{\beta} = \eta \frac{\beta}{K_n} \quad \rightarrow \quad K_1 = \sqrt{2\eta}\beta, \quad (4.54)$$

et

$$\Theta(\tilde{r}) = -\frac{1}{K_1} \cos\left(\frac{K_1}{\beta} \tilde{z}\right) \frac{I_0(K_1 \tilde{r})}{I_1(K_1)} \sim -\frac{1}{\sqrt{2\eta}\beta} \frac{I_0(\sqrt{2\eta}\beta \tilde{r})}{I_1(\sqrt{2\eta}\beta)}. \quad (4.55)$$

Dans notre cas expérimental,  $\sqrt{2\eta\beta} \approx 10$ . Cette valeur ne permet pas une expansion de Taylor pour la fonction de Bessel. Cependant, à  $\tilde{r} = 1$ , on peut noter que le ratio des fonctions de Bessel modifiées est environ égal à 1 :  $\frac{I_0(\sqrt{2\eta\beta})}{I_1(\sqrt{2\eta\beta})} \approx 1$ . On peut finalement mettre en lumière un lien entre les propriétés thermo-physiques, la géométrie de la cellule de séchage et le refroidissement locale ayant lieu au bord de la goutte :

$$\Delta T_{\text{bord}} = T_r \Theta(\tilde{r} = 1) \sim -\sqrt{2}Q_{\text{vap}} \sqrt{\frac{h_c e}{\lambda_c \lambda_e}} \approx -0.014 \text{ } ^\circ\text{C}. \quad (4.56)$$

Ce modèle thermique de la goutte prédit donc, pour notre cas expérimental, un refroidissement faible s'étendant sur une distance de 100  $\mu\text{m}$  du bord de la goutte. La goutte d'eau pure reste donc essentiellement isotherme. Pour d'autres liquides, ce refroidissement sera encore plus faible étant donné que l'eau est le liquide possédant l'enthalpie de vaporisation la plus élevée de tous. On peut donc observer que le séchage d'un solvant pur n'entraîne pas un changement de température significatif. Pour mieux tirer profit des capacités d'imagerie thermique, il serait intéressant d'étudier le séchage confiné de mélanges subissant un changement de phase avec une forte enthalpie, par exemple une cristallisation exothermique. Une source interne homogène serait alors à prendre en compte en plus des pertes conductives dans les substrats et du refroidissement en bord de goutte. Les profils de température le long d'un rayon prendraient alors des formes plus compliquées, et plus intéressantes à mesurer à l'aide du thermospectromètre infrarouge. Ce modèle thermique nous permet d'écarter l'influence de gradients de thermiques dans les images de coefficients de diffusion mutuel du mélange silice/eau présentées en figures 4.36, la goutte pouvant être considéré comme isotherme.

#### 4.4.2 Images brutes et conversion en images de température

Comme expliqué en section 4.2.2.1, notre technique d'imagerie nous permet également d'obtenir des images d'émission thermique de la goutte en cours de séchage. Les images acquises correspondent à des intensités d'un flux polychromatique émis par l'échantillon. Ce flux correspond à l'émission thermique du corps, qui est une fonction de sa température mais également de plusieurs autres paramètres. L'estimation de la température de par l'étude de ce flux thermique est donc compliquée et dépend de l'objet, du détecteur et du milieu environnant. L'unité d'intensité données par les caméras infrarouge FLIR correspond à des Digital Levels (DL). Cette quantité peut être reliée à une température dite "équivalent corps noir", correspondant à la température qu'aurait un corps noir fictif émettant cette radiation [208]. Cependant pour un système réel, il est nécessaire de prendre en compte un paramètre intrinsèque, l'émissivité thermique totale. Cette quantité est intrinsèque à chaque matériau considéré et sera donc affectée par la composition locale du mélange silice/eau. Il s'agit de la puissance totale émise par le matériau normalisée par la puissance émise par un corps noir à la même température. La radiation thermique émise par l'eau et la silice à des températures autour de 25  $^\circ\text{C}$  correspond à un spectre de corps noir centré autour de  $\lambda = 9 \mu\text{m}$ , s'étendant de  $\lambda = 2 \mu\text{m}$  à  $\lambda = 15 \mu\text{m}$ , et correspondant à des émissivités totales  $\varepsilon_{\text{SiO}_2} = 0.79$  et  $\varepsilon_{\text{eau}} = 0.99$ . Les images brutes d'émission propre sont présentées en figure 4.41, et la courbe de calibration du fournisseur est montrée en figure 4.42, à gauche. On peut voir une légère chute de l'intensité aux bord de la goutte, laissant penser en premier lieu à une refroidissement en bord de goutte. Cependant, comme

démontré dans la section 4.4.1, la goutte peut-être considérée comme isotherme, avec de faibles gradient thermiques s'étendant sur environ  $100 \mu\text{m}$ . Cette variation d'intensité émise peut également être due à d'autres éléments :

- des variations spatiales de l'émissivité du mélange silice/eau, due aux champs de concentration à l'intérieur de la goutte. Retrouver un champ d'émissivité du mélange à partir des champs de concentration présentés en figure 4.20 est compliqué car le spectre d'émissivité spectrale des deux composants dans la gamme de sensibilité de la caméra IR ( $\lambda = 2 - 6 \mu\text{m}$ ) est inconnu;
- des altérations optiques due aux substrats de silicium/PDMS, similaires aux effets optiques évoqués en section 4.2.3.2 et étudiés en Annexe. Le problème est cette fois plus compliqué à calculer car le faisceau émis par l'échantillon est polychromatique. Des aberrations chromatiques sont causées par le substrat de silicium (pouvant être considéré dans cette gamme de longueur d'onde comme un miroir semi-réfléchissant), n'entraînant pas la même mise au point sur le réseau de détecteur de la caméra. Certaines longueurs d'onde émises par l'échantillon peuvent donc être « hors champ ».

Les profils de température équivalent corps noir sont montrés en figure 4.42, à droite. On peut voir que ces résultats suggèrent un refroidissement en bord de goutte initial d'environ  $1^\circ\text{C}$ , et des gradients thermiques s'étendant sur tout le rayon de la goutte. L'information de l'émissivité locale est manquante ici pour déterminer un champ de température du mélange précis. Il serait également nécessaire de réaliser une cellule de séchage dédiée à la collecte du signal thermique de la goutte, par exemple une cellule réalisée à partir de substrats totalement transparents dans la gamme de longueur d'onde considérée. Des substrats de  $\text{CaF}_2$  seraient adaptés et n'apporteraient pas d'altération aux images d'émission propre, du fait de l'indice de réfraction peu élevé de ce matériau dans la gamme du proche-IR ( $\approx 1.45$ ). Les images d'émission thermique acquises dans la présente expérience permettent donc une première visualisation de la distribution de température au sein de la goutte, mais ne permet pas pour l'instant une estimation précise de la température du mélange. Également, ces images sont encore trop bruitées pour pouvoir être étudiées avec la méthode nodale présentée en section 4.3.2.1. Cela permettrait également une évaluation de propriétés thermo-physiques propres au mélange silice/eau, comme la diffusivité thermique en fonction de la concentration en silice.

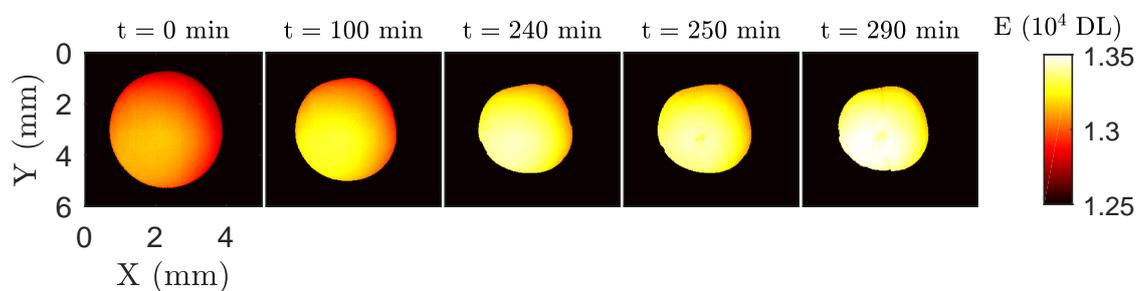


FIGURE 4.41 – Émission propre de la goutte confinée en plusieurs instant, en DL.

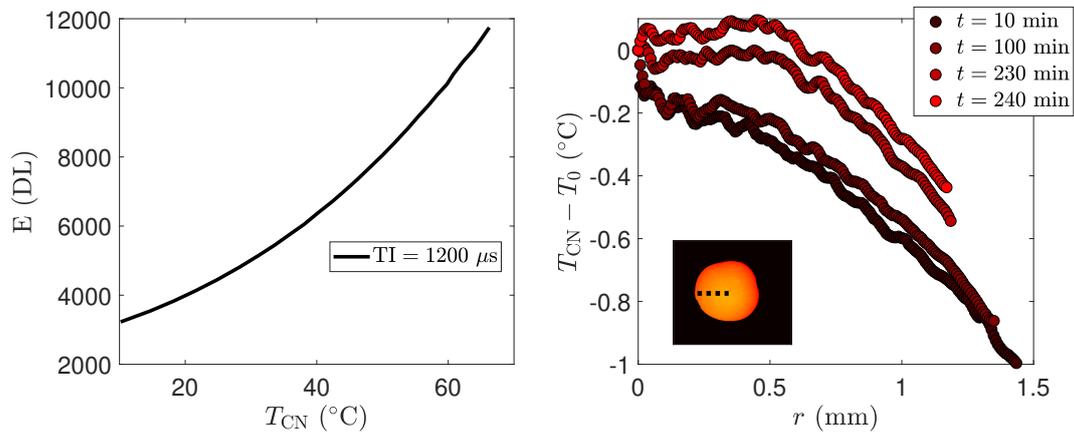


FIGURE 4.42 – (Gauche) Courbe de conversion entre Digital Level et température équivalent corps noir pour un temps d'intégration égal à  $1200 \mu s$ . (Droite) Profils de température le long d'un rayon de la goutte obtenus après filtre par décomposition en valeurs singulières

## 4.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une technique d'imagerie basée sur un thermospectromètre IR permettant la mesure de champs de concentration transitoires et de coefficient de diffusion. Les champs de concentration peuvent être évalués avec une résolution spatiale de l'ordre de la dizaines de microns. Cette technique a été appliquée au séchage confiné d'une dispersion colloïdale aqueuse de nanoparticules de silice (Ludox), qui est un système calibré et étudié dans de précédents travaux [188]. Le confinement de la goutte impose un séchage contrôlé selon des modèles hydrodynamiques complets [183,190]. Notre technique permet de rendre visible les transferts diffusifs de masse ayant lieu lors du séchage confiné d'une goutte de Ludox, et cela même pour un volume faible de l'ordre du  $\mu\text{L}$ . La cinétique de séchage observée est en bon accord avec les prévisions d'un modèle de la goutte confinée. La force de la technique présentée dans ce chapitre réside dans sa capacité à mesurer simultanément une champ de concentration interne et la forme de la goutte en cours de séchage. cette mesure simultanée serait impossible par des méthodes classiques de détermination d'un champ de concentration comme la spectroscopie Raman. Cette acquisition simultanée se révèle utile pour visualiser le phénomène d'invagination présenté en figure 4.2. La figure montre les images d'absorbance obtenues pour un séchage confinée d'une goutte de Ludox sans traitement au PDMS des substrats. Dans cette configuration, le même phénomène d'invagination a lieu. ces images ne peuvent cependant pas être traité par même procédure présentée dans ce chapitre, car ce processus de séchage ne suit pas l'autocalibration. D'autres méthodes d'estimation du champ de concentration en silice seraient alors nécessaires. une première estimation du coefficient de diffusion mutuel

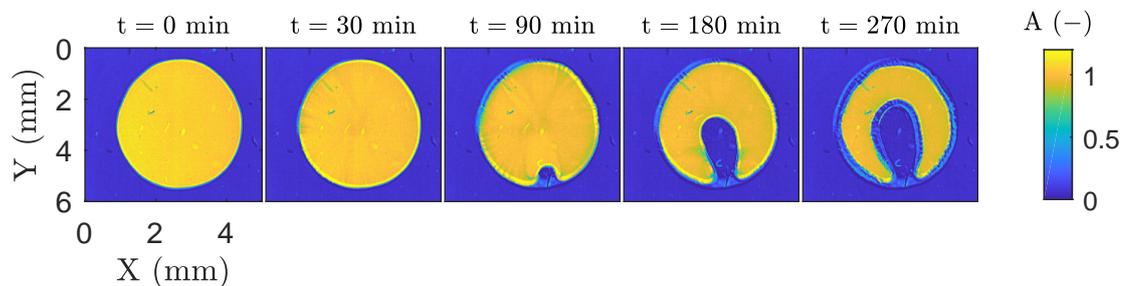


FIGURE 4.43 – Images d'absorbance ( $\lambda = 4.5 \mu\text{m}$ ) d'une goutte de Ludox confinée. Sans traitement de la surface des substrats, une instabilité a lieu et procure à la goutte une forme particulière.

du mélange silice/eau a été réalisée à partir de la connaissance des champs de concentration et présenté un bon accord avec des résultats précédents [188]. Cependant, nous avons développé une méthode alternative pour évaluer cette quantité intrinsèque au mélange. Nous présentons dans ce chapitre une méthode inverse statistique appelée *méthode nodale de corrélations* permettant l'estimation du coefficient de diffusion partout à l'intérieur de la goutte. En effet, la capacité de cette technique à engendrer de grandes quantités de données (coordonnées spatiales, temps et longueur d'onde) la rend particulièrement adaptée à des méthodes statistiques. La combinaison de cette technique d'imagerie avec cette méthode inverse statistique permet donc une évaluation complète du transport massique

au sein de la goutte de mélange. Elle serait également adaptée à l'étude de systèmes transitoire plus complexes, comme le séchage d'hydrogels de poly(éthylène glycol)diacrylate (PEGDA) poreux imbibés d'eau [209]. Ces hydrogels peuvent subir des contraintes mécaniques durant le séchage pouvant compliquer l'estimation de la concentration locale en eau.

En parallèle, cette technique d'imagerie permet d'obtenir des images d'émission thermique de la goutte confinée, avec la même résolution spatiale. Cependant, le mélange silice/eau n'a pas montré de gradients de température durant le séchage, et la cellule de séchage réalisé à partir de substrats de silicium pourrait éventuellement altérer les images thermiques. Il serait intéressant pour de futurs travaux de réaliser une étude similaire sur d'autres mélanges évoluant au cours du temps, par exemple des mélanges avec des enthalpies de changement de phase ou de réaction importants. Les variations spatiales de température pourraient affecter de façon drastique la cinétique de séchage de la goutte confinée. Cette technique serait alors adaptée pour la visualisation des phénomènes de transports couplés de masse et de chaleur, et ce même dans des cas qui ne sont pas axisymétriques.

Une des principales limitations concernant la technique d'imagerie IR présentée dans ce chapitre est la nécessité de fixer l'épaisseur de l'échantillon en cours d'étude. Les mesures sont réalisées au plan focal de la caméra infrarouge seulement, et cette technique est donc aveugle aux éventuelles hétérogénéités pouvant intervenir selon l'épaisseur de l'échantillon. Une perspective pour contourner cette limite est de développer une technique de tomographie IR permettant de sonder en plus l'épaisseur de l'échantillon selon un axe  $z$ . Cette technique permet la construction de champs de concentration et de température tridimensionnels, et des tests préliminaires sur le gel de silice poreux obtenu en fin de séchage d'une goutte de Ludox ont été effectués. Ces résultats préliminaires sont présentés en Annexe. Une telle méthode de caractérisation complète permettrait de répondre à des problématiques industrielles de contrôle non destructif de matériau en cours de réalisation. Ces travaux ont été publiés dans la Réf. [210].



## Conclusion Générale

L'objectif de cette thèse était la réalisation de revêtements, par des méthodes d'enduction liquide, possédant des propriétés de gestion de la gamme infrarouge du spectre solaire et pouvant être éventuellement combinées à des propriétés de transparence à la gamme du visible. Ces revêtements doivent obéir à un cahier des charges imposé : posséder des propriétés infrarouges d'intérêt, être réalisables par des méthodes peu coûteuses et respectueuses de l'environnement (solvant non toxique, procédé de réalisation engendrant peu de déchets, facilement transposable à l'échelle industrielle, etc.). Différentes applications seraient atteignables par de tels revêtements (isolation thermique des bâtiments, récupération de l'énergie solaire infrarouge, absorbeur infrarouge parfait pour la métrologie thermique, etc.). Un revêtement thermique idéal pour les vitrages serait capable de transmettre à 100 % la gamme du visible et de réfléchir à 100% la gamme infrarouge. Cette technologie reste cependant très difficile, voire certainement impossible, à réaliser par les méthodes de mise en forme actuelles et les matériaux disponibles. Une piste alternative a donc été explorée dans le cadre de cette thèse : la réalisation de films fins composés d'une matrice polymérique dans laquelle des inclusions sont dispersées (typiquement des nanoparticules). Un tel revêtement est dit « composite ». Une ingénierie de ces inclusions de par leurs diamètres, fraction volumique dans le film, indice optique et morphologie permet ainsi de combiner les propriétés optiques des inclusions (pouvant présenter une diffusion et/ou une absorption de la lumière) et celles de la matrice (transparente ou absorbante).

Une volonté d'allier modélisation et expérimentation a été mise en avant en chaque point de ce travail de thèse. Un premier travail théorique a constitué la base de cette thèse : la construction d'un modèle complet permettant de calculer les propriétés optiques d'un film fin sur un substrat et d'évaluer ses performances thermiques sous illumination solaire. Ce modèle dit « optothermique » est constitué de 3 étages : un premier décrivant les propriétés d'une nanoparticule isolée par la théorie de Mie, un deuxième simulant le régime de propagation de la lumière dans une assemblée d'inclusions par un algorithme Monte-Carlo et un troisième permettant d'évaluer une source de chaleur suivant la distribution énergétique dans le film fin et de calculer l'élévation de température intervenant en conséquence. Ce dernier étage utilise le formalisme des quadripôles thermiques. Ce modèle a été utilisé pour explorer théoriquement l'influence de la diffusion de la lumière par l'assemblée d'inclusions sur la génération d'une source de chaleur dans le film fin. Pour ce faire, une représentation dans un espace alternatif, appelé « espace des longueurs optiques »  $l_a$  et  $l_t$  est utilisée. Il a alors été démontré que la diffusion pouvait affecter le libre parcours moyen de la lumière et ainsi augmenter sensiblement le chemin optique de cette dernière, entraînant une amplification de la source de chaleur interne créée dans le film. Une production de chaleur supplémentaire est ainsi possible par l'ajout de diffusion dans un film fin, sans changer l'épaisseur de ce dernier.

Afin de réaliser des films fins composites à épaisseur et composition contrôlée, un banc d'enduction par blade-coating a été mis en place au LOF permettant de réaliser des films fins solides à partir de solutions liquides par un processus de séchage. Un modèle minimaliste de l'enduction par blade-coating est construit permettant de mettre en lumière l'influence de trois paramètres d'enduction sur l'épaisseur et la topologie de surface des films créés : la vitesse d'enduction, la température du substrat inférieur et la concentration initiale en soluté. Une base de données sur un polymère transparent, le PVP, a été construite en déposant plusieurs films fins de ce matériau en faisant varier les trois paramètres d'enduction cités plus haut. Un espace de ces paramètres d'enduction est donc exploré, et une fonction d'interpolation empirique est construite à partir des mesures des épaisseurs de chacun de ces films fins. Ainsi, nous avons conçu un guide empirique permettant de choisir les meilleures valeurs de ces paramètres d'enduction pour obtenir un film fin de PVP à une épaisseur et topologie de surface visées.

Le modèle optothermique et l'outil prédictif construit sur la base de films de PVP sont alors combinés pour guider la conception de films fins avec les propriétés de diffusion et d'absorption visées. Tout d'abord, une preuve de concept du phénomène d'amplification de la source thermique étudié par le modèle optothermique est nécessaire. Pour ce faire, des films fins de PVP chargés en inclusions d'or de différents diamètres ( $D = 15, 50$  et  $100$  nm) sont réalisés par blade-coating. En effet, les nanoparticules d'or sont connues pour leurs propriétés de diffusion augmentant avec leur diamètre. Ces films fins sont alors utilisés pour sonder l'impact d'une diffusion progressive sur l'échauffement final du système film fin composite + substrat de verre. Une enceinte de mesure thermique permettant d'illuminer un film fin avec un rayonnement proche de celui provenant du Soleil et de mesurer l'élévation de température du substrat et la proportion des flux radiatifs de part et d'autre de l'échantillon est utilisée. Les résultats thermiques sur films composites à base nanoparticules d'or ont permis de mettre en lumière une élévation plus importante ( $\approx 3^\circ\text{C}$  supplémentaires) pour les films fins de PVP contenant des inclusions de  $100$  nm que ceux avec des inclusions de  $50$  nm, ces derniers possédant pourtant une absorption plus élevée pour une épaisseur de film égale. Ces résultats constituent la première observation expérimental d'un effet d'allongement optique dans ces films fins de PVP causé par les inclusions d'or, impactant la production de chaleur. Enfin, des mélanges de PEDOT:PSS et de nanoparticules de Si sont réalisés afin de combiner diffusion et absorption dans la gamme du proche infrarouge. Ces systèmes, plus compliqués à réaliser expérimentalement et ne possédant la même qualité que les assemblées de nanoparticules d'or, démontrent cependant une élévation de température ( $\approx 5^\circ\text{C}$ ) induit par l'ajout de nanoparticules de Si diffusantes et non absorbantes dans la gamme PIR. Le phénomène d'amplification de la source thermique est alors démontré ici dans la gamme PIR. Ces films fins PEDOT:PSS/Si présentent ainsi une absorption efficace du PIR sur des épaisseurs de l'ordre de la dizaine de  $\mu\text{m}$ . Ces films présentent cependant une certaine opacité au visible les rendant incompatible à une application pour des vitrages, mais adaptés à la réalisation de films fins offrant une conversion lumière/chaleur efficace.

Enfin, une méthode de caractérisation non destructive de matériau en cours de réalisation par enduction est réalisée, afin d'être couplée aux méthodes d'enduction mise en place auparavant. Un montage de thermospectroscopie infrarouge situé à l'I2M est utilisé pour étudier le séchage confiné d'une dispersion aqueuse de nanoparticules de silice, correspondant à un processus d'enduction simplifié pour lequel l'épaisseur du matériau

est fixée. Une goutte de dispersion de l'ordre de  $1 \mu\text{L}$  est déposée entre deux substrats de silicium avec des surfaces hydrophobes. Le séchage de la goutte de dispersion se fait alors sans accroche du ménisque, et cette configuration permet la construction de modèles hydrodynamiques décrivant précisément sa cinétique de séchage. L'imagerie IR permet de mettre en lumière les gradients de concentration en silice s'établissant le long du rayon, d'obtenir des images de la concentration en silice au cours du temps, avec une résolution de l'ordre de  $20 \mu\text{m}$  par pixel. Également, une méthode inverse statistique est utilisée pour estimer le coefficient de diffusion mutuel du mélange silice/eau partout à l'intérieur de la goutte, avec une précision proche de résultats obtenus précédemment dans la littérature.

Ainsi, plusieurs perspectives sont envisageables pour différentes parties de ce travail de thèse. Le montage de blade-coating utilisé ici présente certaines limites concernant le contrôle de la fraction volumique d'inclusions dans le film fin. D'autres méthodes pour réaliser des films fins composites, comme l'extrusion planaire ou la lamination, offrent un meilleur degré de contrôle de cette quantité. Cependant, d'autres montages automatisés d'impression de films polymériques chargés, sont en cours de développement au LOF et montrent de premiers résultats prometteurs. Concernant la méthode de caractérisation par thermospectroscopie infrarouge, il serait intéressant d'étendre son applicabilité à des systèmes où l'épaisseur du film fin n'est pas fixée, comme l'enduction par blade-coating. Posséder une méthode de visualisation non destructive des champs de concentration et de coefficient de diffusion mutuel en temps réel d'un film fin composite en cours de déposition serait très utile. Une forme plus avancée de cette méthode serait l'utilisation de la technique de tomographie 3D présentée en Annexe sur un film fin en cours de déposition. Allier la tomographie et la méthode inverse statistique pourrait se révéler être judicieux et permettre la construction d'un outil de caractérisation puissant, à des échelles micrométriques, de la composition et du transport massique au sein d'un matériau. Concernant les films fins de PEDOT:PSS/Si, il serait intéressant de réaliser des films fins plus concentrés en nanoparticules de Si. De plus hauts degrés de diffusion seraient alors atteignables au sein de ces films fins. Le phénomène d'allongement optique dans le PIR observé dans la présente étude en serait donc d'autant plus élevé. Réaliser des films PEDOT:PSS/diffuseurs d'une épaisseur d'environ  $2 \mu\text{m}$  assurerait ainsi une transparence correcte dans le visible ( $T_{\text{vis}} \approx 80\%$ ) et une absorption augmentée par la diffusion des inclusions. Le choix du meilleur matériau composant ces inclusions (si possible monodisperses) est donc une question toujours ouverte. Ces films fins de PEDOT:PSS d'une épaisseur  $< 2 \mu\text{m}$  seraient ainsi adaptés à la gestion du rayonnement IR solaire sur vitrages, et ceux d'une épaisseur ( $E > 2 \mu\text{m}$ ) seraient plutôt adaptés à la conversion lumière/chaleur sur de faibles dimensions. L'étude de l'influence de dopants organiques sur les performances thermiques de ces films est également une perspective intéressante, où l'impact de la microstructure des films fins sur leurs propriétés optiques et thermiques serait une nouvelle problématique à étudier.



## Annexe A

# Séchage d'une solution PVP/Unicert-blue : mesure du spectre

Dans le chapitre 2, un colorant bleu cosmétique, le Unicert-Blue, est utilisé pour colorer les films de PVP produits par blade-coating afin de pouvoir estimer les épaisseurs de films les plus fins. L'absorptivité de ce colorant est mesuré sur une solution aqueuse concentrée à 1 % wt. dans une cellule de 100  $\mu\text{m}$ . Les spectres d'absorbance des films fins PVP + colorant bleu sont ensuite comparés à cette référence pour estimer l'épaisseur du film. Cependant, il est nécessaire de vérifier que le spectre de ce colorant n'est pas altéré par la phase liquide ou solide de la matrice dans lequel il se trouve. Pour vérifier que le spectre ne change pas, une goutte de 1  $\mu\text{L}$  d'une solution de PVP 5 % wt., concentrée à 1 %wt. de colorant bleu est confinée entre deux substrats de verre circulaires, espacés à l'aide de blocs de PDMS d'épaisseur 280  $\mu\text{m}$ . Dans cette configuration, le solvant s'évapore lentement par les bords de la goutte, et le système suit ainsi une transition lente de l'état liquide à l'état solide. La goutte se concentrera ainsi de plus en plus en colorant bleu, ce qui entraînera une augmentation de l'absorbance mesurée dans le visible. Cependant, la forme du pic d'absorption devrait rester la même. La figure A.1 présente un schéma de la cellule de séchage utilisée pour confiner la goutte, ainsi que les spectres d'absorbance mesurés dans toute la goutte toutes les demi-heures pendant le séchage à l'aide du microspectrophotomètre UV/Vis/PIR. Ces spectres correspondent à la moyenne des spectres mesurés en chaque pixel à l'intérieur de la goutte. Un atténuateur de faisceau est utilisé ici pour pouvoir mesurer la forte absorbance du colorant bleu dans le visible. La figure A.2 présente l'évolution de l'absorbance évaluée au pic d'absorption vers 610 nm en fonction de la fraction volumique moyenne dans la goutte, estimée par la conservation de la masse de soluté durant le séchage comme :

$$\varphi_{\text{bleu}} = \frac{\varphi_0 S(0)}{S(t)}, \quad (\text{A.1})$$

avec  $\varphi_0 = 1 \text{ wt. } \%$  la fraction volumique initiale en colorant,  $S(0)$  l'aire initiale de la goutte et  $S(t)$  l'aire en chaque instant. Le pic d'absorption de ce colorant augmente effectivement au cours du temps du fait de l'évaporation du solvant, et un épaulement apparaît vers la dernière heure de séchage (comme observé dans l'insert de la figure A.1,

droite), n'influençant cependant pas la position du pic.

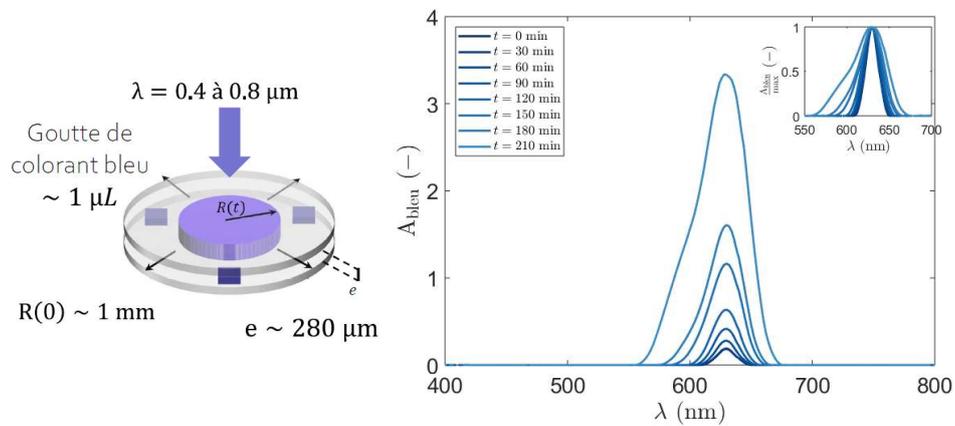


FIGURE A.1 – (Gauche) Illustration de la cellule utilisée pour réaliser la mesure d'une goutte de solution colorée en bleu. (Droite) Absorbance moyennée sur tous les pixels de la goutte en plusieurs instants de son séchage, en fonction de la longueur d'onde. La même mesure normalisée par l'absorbance au maximum est présentée en insert. Le spectre se déforme lors de la dernière heure de séchage.

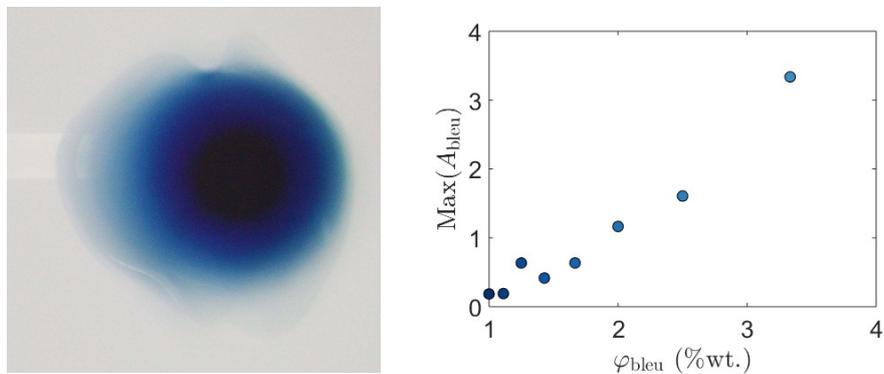


FIGURE A.2 – (Gauche) Photographie de la goutte de mélange PVP/Colorant bleu en fin de séchage. (Droite) Absorbance moyenne au maximum en fonction de la fraction volumique moyenne à l'intérieur de la goutte.

## Annexe B

# Influence de la cellule Si/PDMS sur les images d'absorbance

Dans le Chapitre 4, nous présentons des images d'absorbance d'une goutte de Ludox confinée entre deux substrats de silicium, dont les faces internes sont recouvertes d'une couche de PDMS. Pour calculer cette absorbance, les images d'intensité transmises acquises à toutes les longueurs d'ondes sont normalisées par des images aux mêmes longueurs d'onde de la cellule Si/PDMS vide. Il existe alors un possible biais pouvant intervenir lors de cette normalisation : le coefficient de Fresnel de réflexion à l'interface intérieur/PDMS est différent dans le cas où la cellule est pleine et le cas où la cellule est vide, car l'indice de réfraction à l'intérieur n'est plus le même [211]. La figure B.1 présente ces deux cas de figure. Une éventuelle réflexion à cette interface n'est donc pas éliminée par la normalisation avec le « blanc ». Pour contourner ce biais technique, nous réalisons le calcul d'une *fonction de correction* de la transmittance de la cellule sur toute la gamme de sensibilité de la caméra infrarouge. Les indices complexes de chaque élément doivent être pris en compte. La partie réelle de l'indice complexe est pris en compte dans l'évaluation des coefficients de Fresnel à chaque interface de la cellule. L'absorption du faisceau au sein des deux couches de PDMS et de la goutte de dispersion confinée est, quant à elle, reliée à la partie imaginaire  $k$  de l'indice optique. Les absorptivités du PDMS  $\mu_p$  et de la goutte de dispersion  $\mu_{\text{mix}}(\varphi)$  sont évaluées par la relation suivante :

$$\mu_p = \frac{4\pi k_p}{\lambda}, \mu_{\text{mix}} = \frac{4\pi k_{\text{mix}}}{\lambda} \quad (\text{B.1})$$

L'indice de réfraction complexe de la dispersion est évalué par un modèle de milieu effectif pour un intervalle de fraction volumique en nanoparticules de silice allant de 0.1 à 0.6. Le modèle de Bruggeman est choisi car ce modèle reste valide pour des fractions volumiques aussi élevées. La transmittance de la cellule pleine peut s'écrire de la façon suivante, en ignorant les effets d'interférence par réflexions multiples :

$$T_{\text{cell,pleine}} = \left| \frac{2}{1 + n_{\text{Si}}} \right|^2 \left| \frac{2n_{\text{Si}}}{n_p + n_{\text{Si}}} \right|^2 \left| \frac{2n_p}{n_p + n_{\text{mix}}} \right|^2 \left| \frac{2n_{\text{mix}}}{n_{\text{mix}} + n_p} \right|^2 \left| \frac{2n_p}{n_p + n_{\text{Si}}} \right|^2 \left| \frac{2n_{\text{Si}}}{1 + n_{\text{Si}}} \right|^2 \times \exp(-2\mu_p e_p) \exp(-\mu_{\text{mix}} e).$$

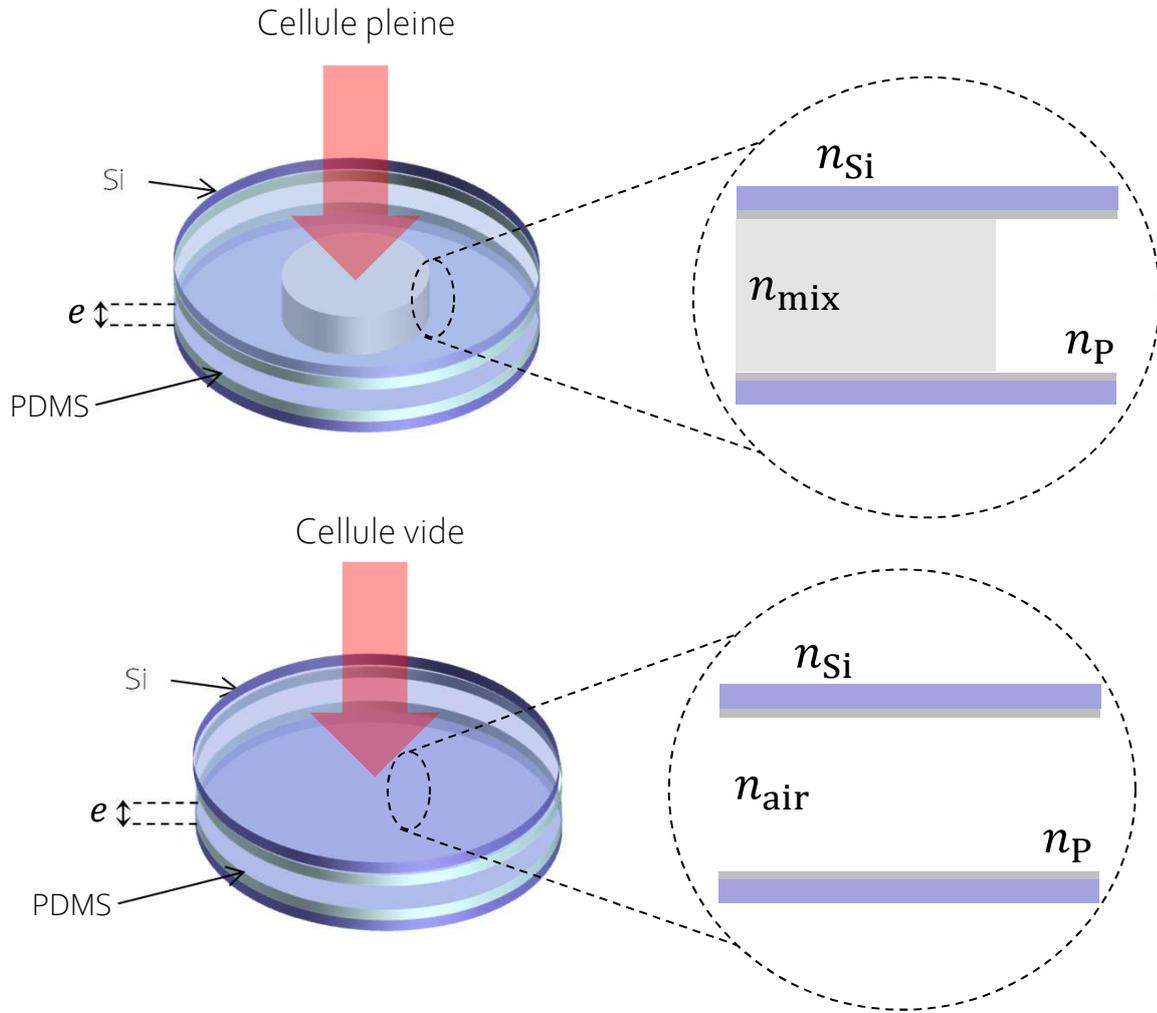


FIGURE B.1 – Illustration de la cellule Si/PDMS pleine et vide et des différentes interfaces optiques à considérer dans le calcul de la fonction de correction.

La transmittance de la goutte de dispersion mesurée par l'instrument s'exprime donc comme le ratio de  $T_{\text{cell,pleine}}$  et  $T_{\text{cell,vide}}$  :

$$T_{\text{mes}} = \frac{T_{\text{cell,pleine}}}{T_{\text{cell,vide}}} = \frac{4(n_p + n_{\text{mix}})^4}{(2n_{\text{mix}})^2(1 + n_p)^4} \exp(-\mu_{\text{mix}}e) = f_c(\varphi) T_{\text{vrai}}. \quad (\text{B.3})$$

avec  $T_{\text{vrai}} = \exp(-\mu_{\text{mix}}e)$ . On dérive ici l'expression de la fonction de correction  $f_c(\varphi)$  exprimant la différence entre la véritable transmittance de la goutte et celle estimée expérimentalement :

$$f_c(\varphi) = \frac{4(n_p + n_{\text{mix}})^4}{(2n_{\text{mix}})^2(1 + n_p)^4}. \quad (\text{B.4})$$

On peut alors calculer cette fonction  $f_c(\varphi)$  pour plusieurs valeurs de la fraction volumique en silice  $\varphi$ . La fonction de correction est présentée en figure B.3, avec des données optiques des matériaux tabulées issues de la littérature [106, 212–214]. Cette altération instrumentale peut être visible par exemple dans la mesure de l’absorbance de deux dispersions de Ludox avec les mêmes fractions volumiques et même épaisseur mais confinées dans une cellule Si/PDMS pour l’une, et l’autre dans une cellule de spectromètre IR classique avec des fenêtres en  $\text{CaF}_2$ . En effet, les cellules de  $\text{CaF}_2$  sont presque totalement transparentes dans la gamme du moyen infrarouge et entraînent de très faibles altérations des images ( $f_c(\varphi) \approx 1$ ). Une comparaison est présentée en figure B.4.

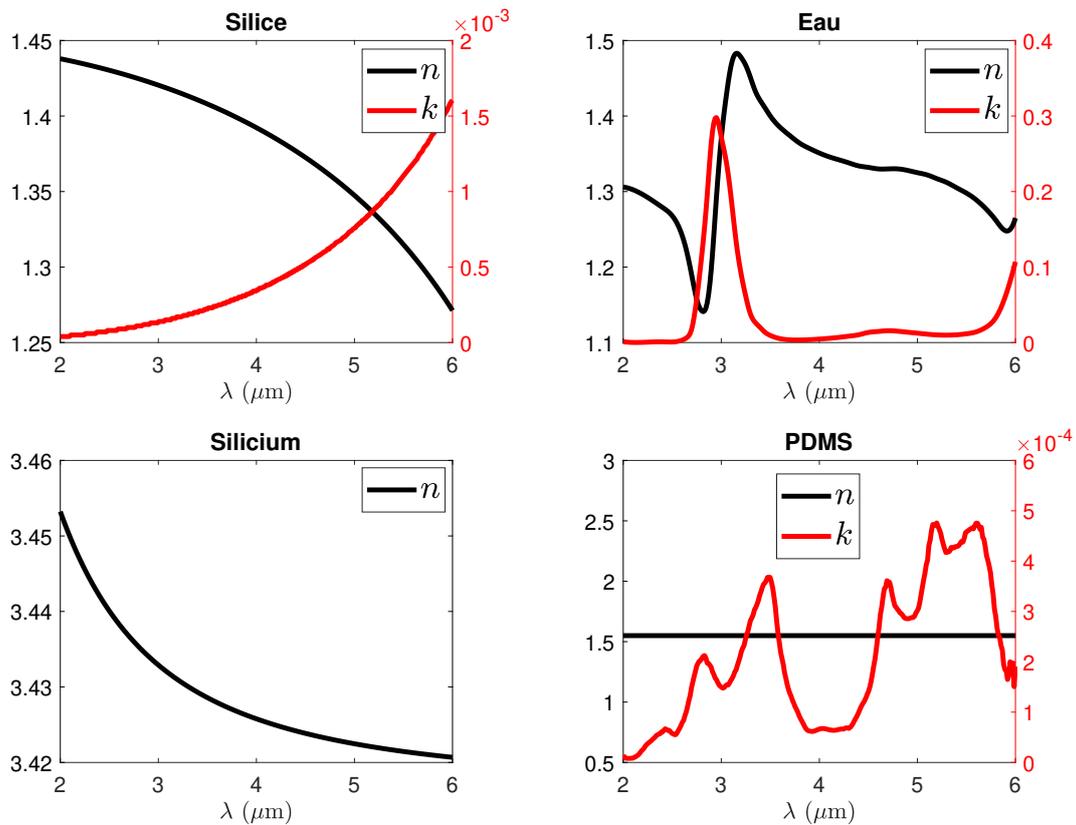


FIGURE B.2 – Parties réelles (en noir) et imaginaires (en rouge) des indices de réfraction de chacun des matériaux considérés. Les données tabulées sont issues des références [106, 212–214].

On peut donc voir que la modification de l’indice optique du mélange a un impact significatif sur la fonction de correction, principalement aux longueurs d’onde de résonance de l’eau. La fine couche de PDMS a été bénéfique dans la limitation de ces altérations instrumentales pour plusieurs raisons :

- l’indice du PDMS n’est pas trop éloigné de celui de la dispersion ( $n_P \approx 1.55$ )
- l’absorption du PDMS dans la gamme de longueur d’onde considérée permet d’empêcher la formation d’interférences optiques de type « Fabry-Pérot » qui peuvent s’établir entre les deux substrats de Si séparés par une distance de l’ordre de quelques dizaines de microns. Il existe cependant des interférences multiples intervenant dans l’épaisseur des substrats de Si, mais leurs influences sur les images est éliminée par la normalisation car elles ne changent pas entre la cellule pleine et la cellule vide.

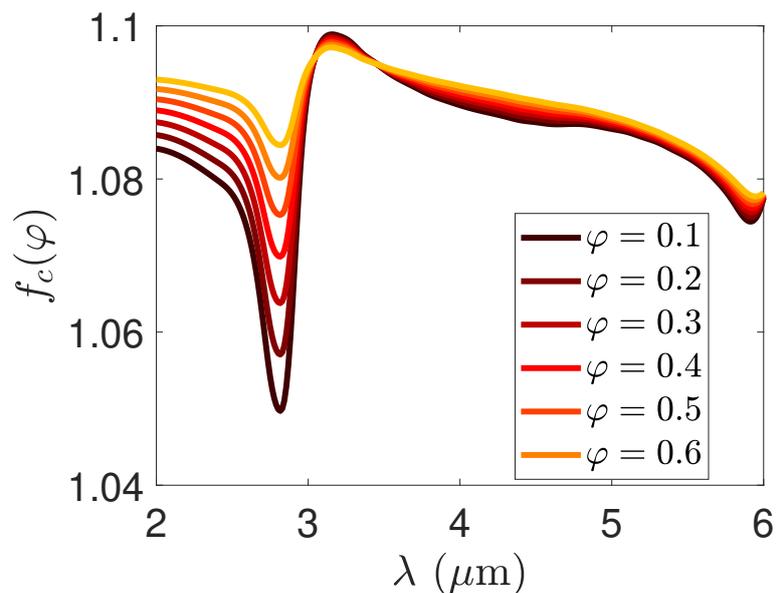


FIGURE B.3 – Fonction de correction calculée à partir des indices de réfraction de la figure B.2 à partir de l'équation (B.4).

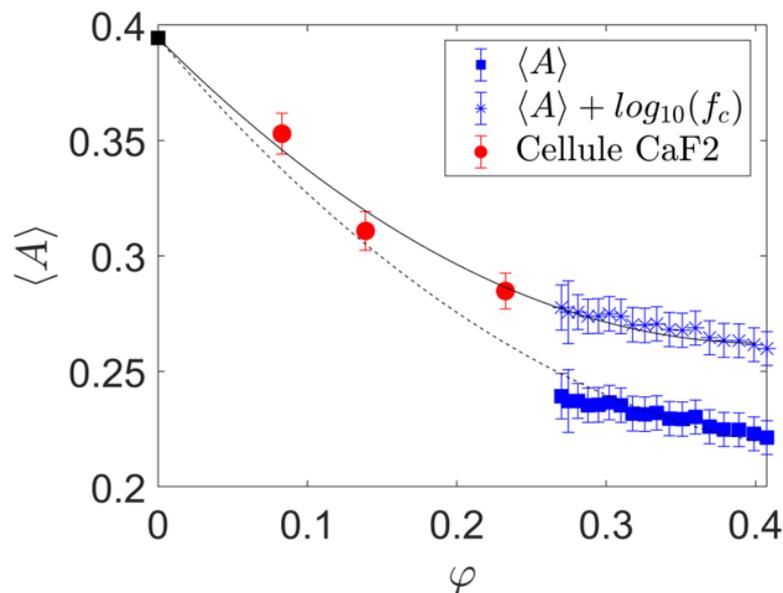


FIGURE B.4 – Évolution de  $\langle A \rangle$  en fonction de  $\langle \phi \rangle$  à une longueur d'onde  $\lambda = 3.5 \mu\text{m}$ . Les points rouges correspondent aux mesures réalisées pour 3 dilutions de la dispersion de Ludox pour une cellule de  $\text{CaF}_2$ . Les carrés bleus correspondent aux mesures de séchage confiné dans la cellule Si/PDMS et les étoiles bleues correspondent à ces mêmes mesures corrigées par la fonction de correction.

Cette étude théorique s'est révélée riche en informations sur la nature des images acquises par la caméra IR mais n'a cependant pas été utilisée sur les images du séchage confiné. En effet, ces altérations liées à la cellule interviennent principalement aux longueurs de résonance de l'eau (autour de  $3 \mu\text{m}$ ). La méthode d'imagerie IR permettant une

imagerie multispectrale, il est possible de s'affranchir des longueurs d'onde où les effets optiques décrits dans cette annexe interviennent. De plus, le calcul de la fonction de correction suppose la connaissance de la fraction  $\varphi$  en colloïdes, qui est justement une inconnue lors de l'acquisition des images d'absorbance. Un modèle effectif pour l'indice optique du mélange est également utilisé. Une procédure de calibration en absorbance est justement mise en place pour retrouver cette fraction volumique partout dans la goutte. Enfin, ce calcul repose également sur le spectre d'absorbance de la silice dans le moyen-infrarouge, qui est mal connu et dépendant de la méthode de réalisation des nanoparticules de silice.



## Annexe C

# Technique de tomographie 3D infrarouge

Afin d'étendre la sensibilité de notre montage de thermospectroscopie à l'épaisseur de l'échantillon, une technique de tomographie 3D infrarouge a été mise en place. Le principe de fonctionnement de cette technique s'inspire des méthodes de tomographie de fluorescence [215], où le plan focal d'un appareil de mesure optique est translaté à travers un échantillon étudié. À intervalles réguliers, une image de l'échantillon est acquise à plusieurs positions selon son épaisseur. Les images acquises en une certaine position de l'échantillon sont affectées d'un flou, d'autant plus élevé que l'échantillon est éloigné du plan focal de la caméra. Ce flou est un effet optique intrinsèque à l'instrument et est quantifiable par une grandeur appelée « fonction d'étalement » ou Point Spread Function (PSF) en anglais [216–218]. Cette PSF dépend de divers paramètres d'expérimentation (indice de réfraction du milieu environnant, de l'échantillon, longueur d'onde d'opération, ouverture numérique du détecteur, résolution spatiale selon  $x$ ,  $y$  et  $z$ , etc.). La fonction d'étalement d'un instrument de mesure est assez compliquée à mesurer expérimentalement [219] et peut être également évaluée numériquement ou analytiquement en calculant la fonction de transfert optique de l'objet dans l'espace de Fourier [220, 221]. Cette PSF peut s'exprimer dans l'espace de Fourier comme :

$$\mathfrak{F}[\text{PSF}] = \frac{e^{\frac{ik}{2f}|u^2+v^2|(1-\frac{d}{f})}}{i\lambda f} \quad (\text{C.1})$$

avec  $f$  la distance focale de l'appareil de détection,  $\lambda$  la longueur d'onde,  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ ,  $d$  la distance de l'échantillon au plan focal et  $u$ ,  $v$  les variables de Fourier. Les images  $I_{mes}$  floues acquises à une certaine profondeur  $z_0$  de l'échantillon sont alors dites *convoluées* par la fonction d'étalement de l'instrument.

$$I_{mes}(x, y, z_0) = I(x, y, z_0) \otimes \text{PSF} \quad (\text{C.2})$$

Une déconvolution peut alors être employée sur les images acquises (par division directe dans l'espace de Fourier ou à l'aide d'un algorithme de déconvolution itératif, par exemple de Richardson-Lucy [222]) pour éliminer le flou instrumental le plus possible, ainsi que l'influence des sections optiques voisines. Ces images nettes peuvent ainsi être empilées pour récupérer des pseudo-tomographies de l'échantillon.

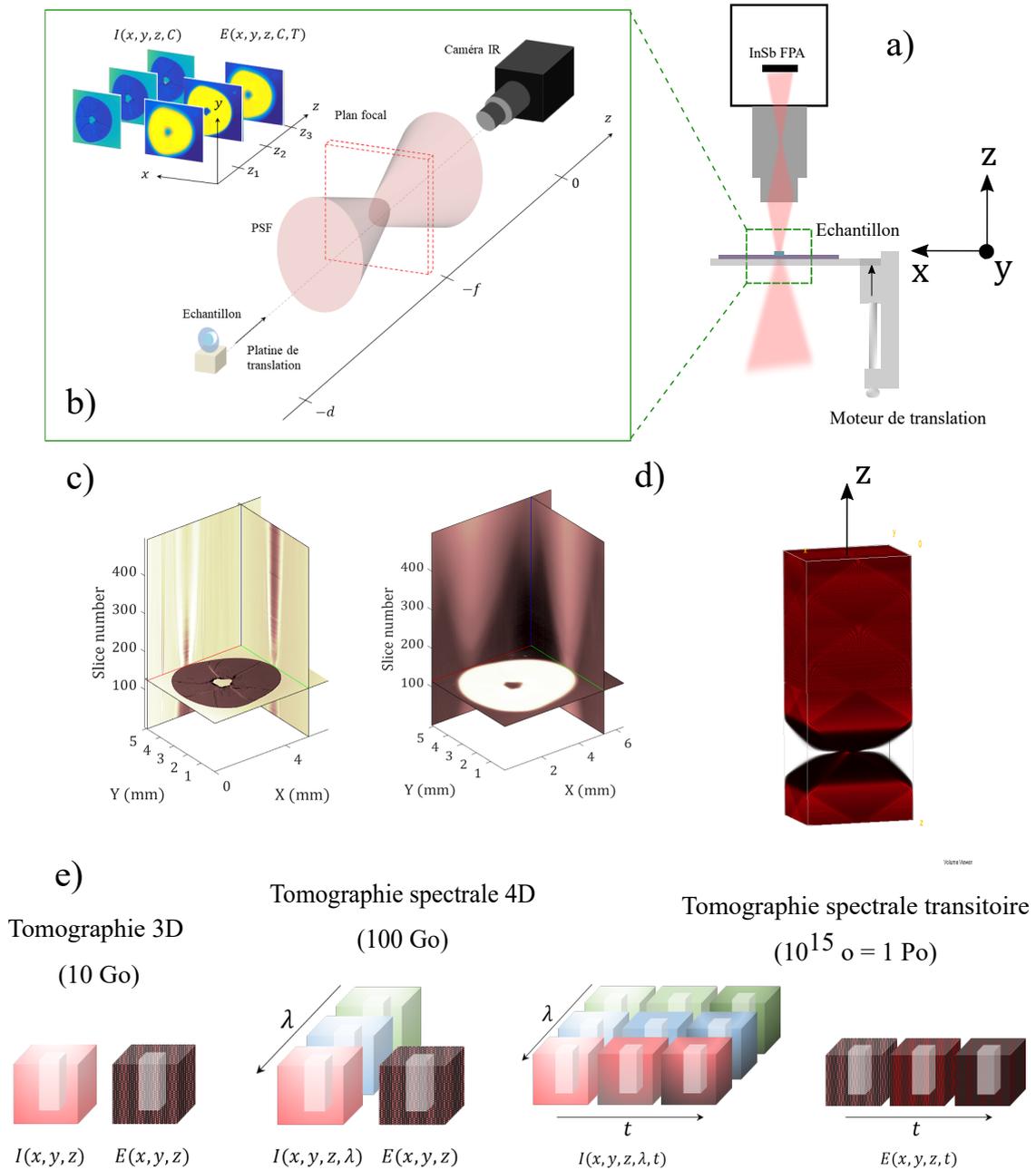


FIGURE C.1 – Schéma global de la procédure de tomographie IR.

Cette procédure a été appliquée ici sur le résultat final du séchage confiné d'une dispersion de Ludox. Un matériau poreux composé de nanoparticules de silice en contact est alors obtenu, avec des zones où de l'eau résiduelle peut être enfermée. La figure C.1 présente une vue globale de la procédure de tomographie sur l'échantillon de silice. La cellule de séchage est ouverte et l'échantillon de silice reposant sur un substrat de silicium est placé face à la caméra infrarouge sur un moteur de translation (montré en figure C.1, a). L'échantillon a un diamètre d'environ 2 mm et une épaisseur d'environ 250  $\mu\text{m}$ . Le moteur déplace l'échantillon à travers le plan focal de la caméra infrarouge à pas de l'ordre de quelques de  $\mu\text{m}$ . Le déplacement se fait sur une distance de 1 mm (500  $\mu\text{m}$  avant l'échantillon et 500  $\mu\text{m}$  après). L'échantillon est illuminé par l'arrière avec une longueur d'onde fixée ( $\lambda = 4 \mu\text{m}$  dans cette étude). La caméra acquiert des images de l'échantillon pour chaque pas du moteur de translation : une image spectroscopique et une image d'émission thermique (comme montré en figure C.1, b). Ces images sont alors affectées par la fonction d'étalement correspondant au montage de thermospectroscopie (figure C.1, c). Une projection des 500 images acquises sur les plans parallèles à la direction de translation  $z$ , en un point au bord de l'échantillon, permet de mettre en lumière la fonction d'étalement instrumentale correspondant aux deux différents types d'images acquises par notre instrument. Cette fonction d'étalement peut être évaluée analytiquement selon les paramètres expérimentaux pour imiter au mieux cet effet (figure C.1, d). Cette fonction d'étalement analytique est alors utilisée pour déconvoluer les images acquises. Pour plusieurs longueurs d'ondes et plusieurs itérations de cette procédure dans le temps, la quantité de données engendrée par cette technique peut se révéler très élevée, comme illustré en figure C.1, d. Les tomographies obtenues sur l'échantillon poreux de silice en cours d'étude sont montrées en figure C.2, pour un longueur d'onde de 4  $\mu\text{m}$ . Ces tomographies sont présentées à l'aide du logiciel Volume Viewer de ImageJ. Les tomographies spectroscopiques indiquent l'hétérogénéité en composition selon l'épaisseur de l'échantillon, et peuvent être illuminée par une lumière « artificielle » pour révéler la rugosité évaluée. Des « coupes » numériques peuvent être réalisées selon plusieurs axes pour révéler l'intérieur de l'objet étudié. Enfin l'émission thermique de l'échantillon peut être représentée, montrant de faibles variations selon l'épaisseur. La fonction d'étalement de l'instrument n'est pas affectée par l'origine du rayonnement parvenant au détecteur (émis ou transmis par l'échantillon), mais la fonction d'étalement est plus compliquée à décrire dans le cas de l'émission thermique car ils s'agit d'un rayonnement polychromatique. Dans le cas présent, la fonction d'étalement calculée pour  $\lambda = 4 \mu\text{m}$  est utilisée pour déconvoluer les images thermiques. Ces images restent tout de même qualitatives car une certaine moyenne locale s'opère par la déconvolution, et que la fonction d'étalement calculée représente de façon imparfaite l'altération des images acquises. Cela accentue certainement la rugosité visible sur les tomographies spectrales. Mesurer expérimentalement une fonction d'étalement permettrait d'éliminer le flou instrumental des images de façon plus précise et nécessiterait des mesures de calibration à l'aide d'un corps noir sphérique, sans aucune influence externe. Cette méthode serait utile pour l'étude *in situ* d'un matériau en cours de réalisation et serait compatible aux algorithmes développées dans le domaine du Big Data, au vu des quantités de données engendrées. Les résultats de cette technique de tomographie IR sont une perspective d'amélioration de la sensibilité du montage de thermospectroscopie.

Avant cette étude, le montage ne permettait pas de sonder l'épaisseur d'un échantillon. Ce travail, certes qualitatif, a permis de mettre en lumière l'utilisation de méthodes em-

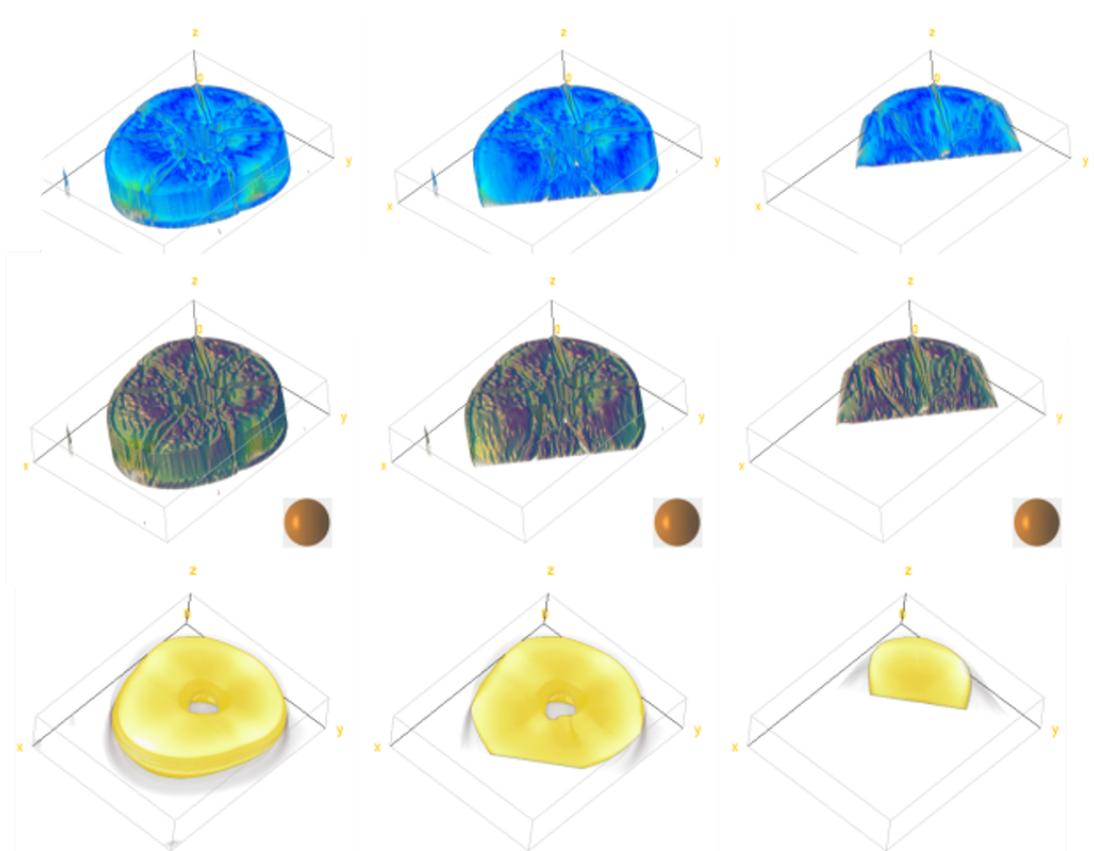


FIGURE C.2 – (Haut) Tomographies spectrales obtenues pour  $\lambda = 4 \mu\text{m}$  avec plusieurs coupes numériques. Le plan de coupe est réalisée selon un plan parallèle à l'axe  $z$  et déplacé régulièrement vers le centre de l'échantillon. (Centre) Mêmes tomographies illuminées artificiellement. La sphère en bas à droite est illuminée de la même façon que les tomographies, indiquant de quel côté provient la lumière (Bas) Tomographies thermiques du même échantillon.

pruntée à la tomographie de fluorescence sur des données thermiques. La suite des travaux sur cette technique portent sur l'application de ces méthodes à des flammes issues de mélange de combustibles gazeux différents, par une méthode de tomographie différente appelée tomographie Radon. Cette méthode consiste à acquérir des images d'un échantillon en plusieurs positions angulaires de ce dernier et de déconvoluer ces images par une transformée de Radon [223]. Cette méthode, quoique non adaptées à des échantillons de taille inférieure au millimètre, offre une plus grande facilité de déconvolution et permet de s'affranchir de l'utilisation d'une fonction d'étalement. De plus, la compatibilité de cette méthode avec des algorithmes issus du domaine du Deep Learning a été démontrée dans de précédents travaux [224].

## Annexe D

### Films fins composites SOLVAY

Des inclusions alternatives ont été étudiées dans le cadre d'un consortium initié par SOLVAY et regroupant plusieurs laboratoires dont l'I2M et le LOF. Ce consortium est axé sur l'étude de technologies de revêtements d'intérêt pour la gestion du rayonnement infrarouge sur vitrages. Ces systèmes sont similaires à ceux étudiés dans le cadre de cette thèse, des inclusions sont dispersées dans une matrice polymérique transparente, la dotant de la fonctionnalité visée. La nature des matériaux et dimensions des inclusions ne seront pas spécifiées ici pour des raisons de confidentialité. Des solutions de PVP + inclusions sont réalisées et déposées sur des substrats de verre par blade-coating, pour une épaisseur visée de  $50 \mu\text{m}$ . La figure D.1 présente des photographies des deux films obtenus aux densités  $\rho_1$  et  $\rho_2$  en  $\text{part}.\mu\text{m}^{-3}$  ( $\rho_1 < \rho_2$ ). Le film à gauche correspond à un film fin de PVP seul. Les trois films possèdent une épaisseur d'environ  $50 \mu\text{m}$ , confirmée par profilométrie contact. On peut constater sur ces photographies que la teinte de ces films évoluent légèrement avec la densité d'inclusions. Le film avec la plus haute densité d'inclusions  $\rho_2$  présente une teinte grisée et celui avec la plus faible densité d'inclusions  $\rho_1$  n'en possède pas. La figure D.2 présente des images prises au MEB de la tranche du film film avec des inclusions SOLVAY (de densité  $\rho_2$ ), confirmant une bonne homogénéité d'épaisseur. Les spectres de ces films fins sont mesurés à l'aide du microspectrophotomètre UV/Vis/PIR et normalisés par celui du PVP seul. Ces spectres sont présentés dans la figure D.3. Une augmentation de la densité d'inclusions augmente l'absorption dans la gamme du PIR, avec un contraste de transparence entre la gamme du visible et du PIR. Dans le cas  $\rho_2$ , le film présente une transmittance moyenne d'environ 82 % dans le visible contre 73 % dans la gamme du PIR. Ces systèmes présentent donc des propriétés de blocage du rayonnement infrarouge couplée à des propriétés de transparence dans le visible. Il est cependant nécessaire de connaître l'impact de l'élévation de température du substrat de verre causée par l'absorption du film fin sur tout le spectre solaire sur les performances d'isolation de ces films fins.

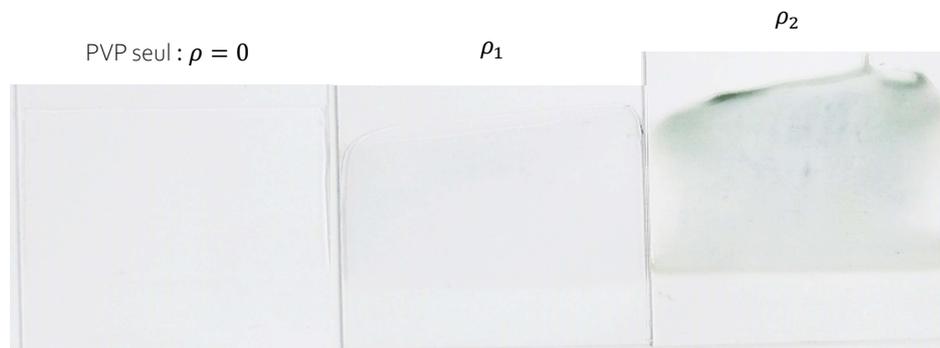


FIGURE D.1 – Photographies des films déposés par blade-coating. (Gauche) PVP seul. (Centre et Droite) Films de PVP chargés en inclusions SOLVAY aux densités  $\rho_1$  (centre) et  $\rho_2$  (droite).

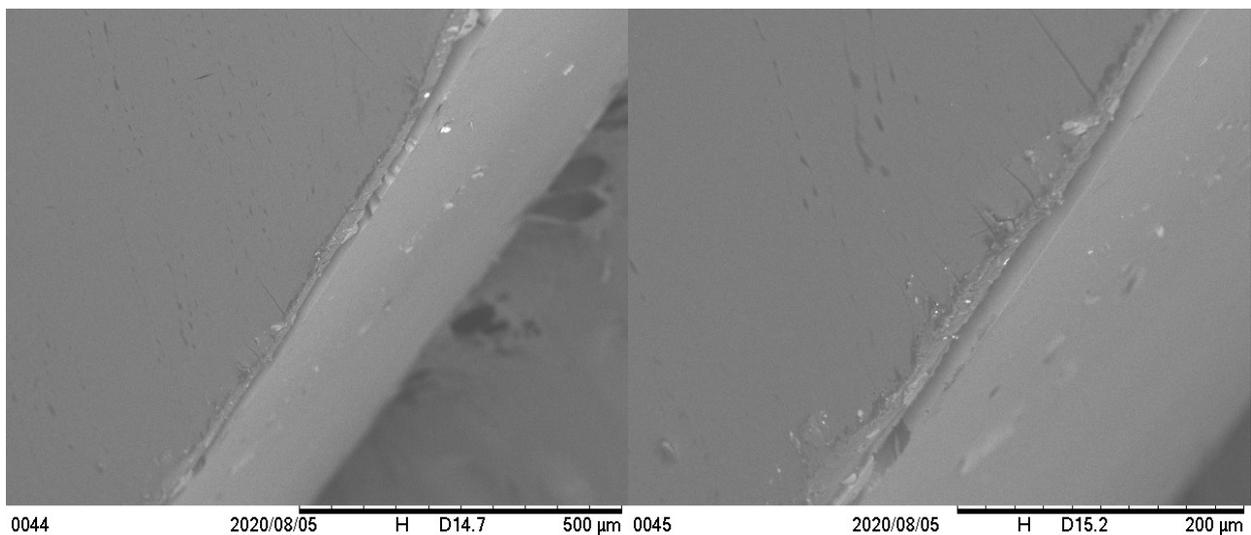


FIGURE D.2 – Images prises au MEB de la surface du film fin chargé en inclusions à la densité  $\rho_2$ .

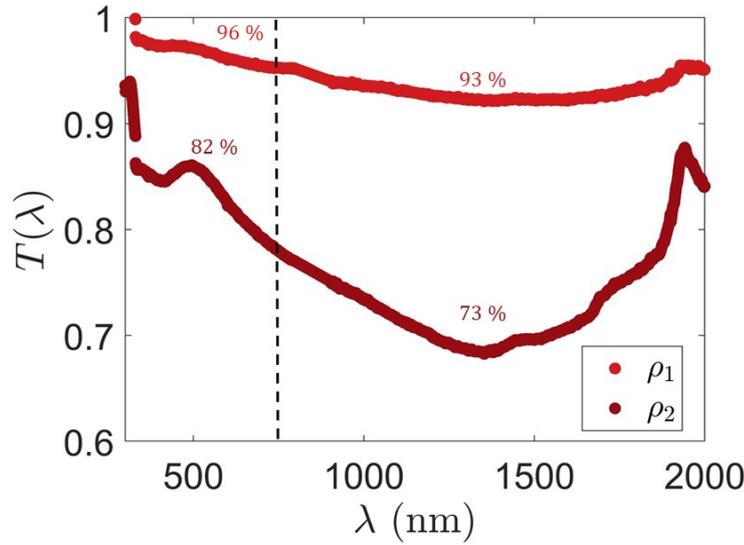


FIGURE D.3 – Spectres des films fins PVP + inclusions IRMA mesurés à l’aide du microspectrophotomètre UV/Vis/PIR.

Les films fins PVP + inclusions SOLVAY sont caractérisés à l’aide de l’enceinte de mesures thermiques, sous illumination solaire complète (sans filtre passe-haut) et dans le PIR seulement (avec filtre passe-haut). L’élévation de température, le SHGC et la puissance transmise dans le PIR sont évalués à l’aide de ces mesures thermiques. Les résultats pour les films  $\rho_1$  et  $\rho_2$  sont présentés en figure D.4 et D.5. Une augmentation de la densité d’inclusion induit une augmentation de la température du verre et une réduction du SHGC jusqu’à 60 % dans la gamme solaire complète. Dans le cas  $\rho_2$ , l’élévation de température du substrat de verre atteint environ 14 °C. Avec le filtre passe-haut, l’élévation de température atteint environ 6 °C, pour une puissance transmise d’environ 70 % de la puissance incidente dans le PIR, soit un blocage de cette gamme spectrale d’environ 30 %. La puissance incidente  $P_{\text{PIR}}$  sur l’échantillon étant calculée comme  $P_{\text{PIR}} = I_0 \times S_{\text{verre}} = 380 \text{ W.m}^{-2} \times 5 \times 7 \text{ cm}^2 \approx 1.33 \text{ W}$ , la puissance bloquée par le film fin dans le PIR est donc d’environ 0.4 W. Cet échantillon avec la densité  $\rho_2$  présente donc bien des propriétés de blocage du rayonnement incident dans le PIR avec des propriétés de transparence dans le visible (environ 82 % de transmission). Cependant, pour pouvoir réellement estimer les performances d’isolation de cet échantillon, il faut comparer cette puissance bloquée dans le PIR à la puissance qui sera ré-émise par le verre (et donc redistribuée à la pièce) du fait de l’augmentation de sa température sous un flux solaire complet. La puissance émise par le substrat de verre s’écrit d’après la loi de Stefan comme :

$$P_{\text{émis}} = \sigma \varepsilon S_{\text{verre}} \Delta T^4 \sim 7.5 \cdot 10^{-6} \text{ W}, \quad (\text{D.1})$$

avec  $\varepsilon \approx 1$  pour le verre et  $\Delta T = 14 \text{ °C}$ . La puissance ré-émise par l’élévation de température du verre est donc nettement plus faible que la puissance bloquée dans la gamme du PIR, confirmant une propriété d’isolation thermique dans la gamme du PIR couplée à une transparence relative dans le visible. Ce système est donc adaptée à une application à des vitrages. Ces travaux sont l’objet d’un brevet avec SOLVAY en cours de rédaction.

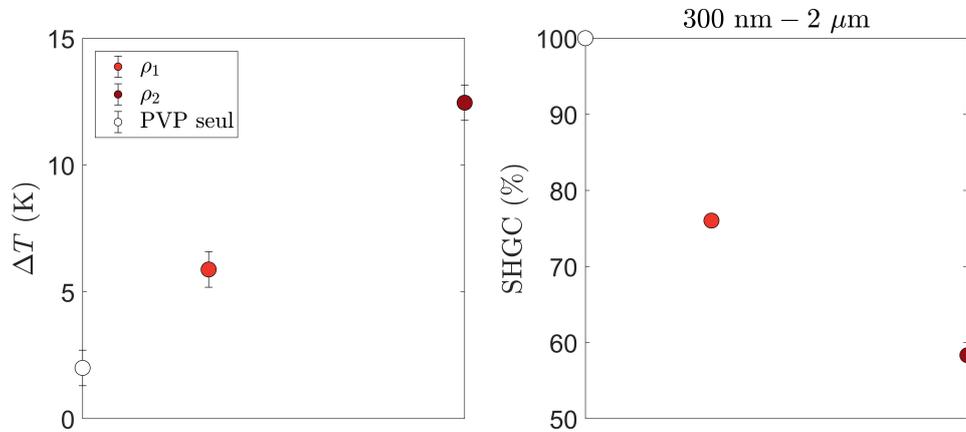


FIGURE D.4 – (Gauche) Élévation de température du substrat de verre sous illumination solaire complète (pas de filtre). (Droite) SHGC évalué pour le film de PVP seul et les films de PVP chargés en inclusions.

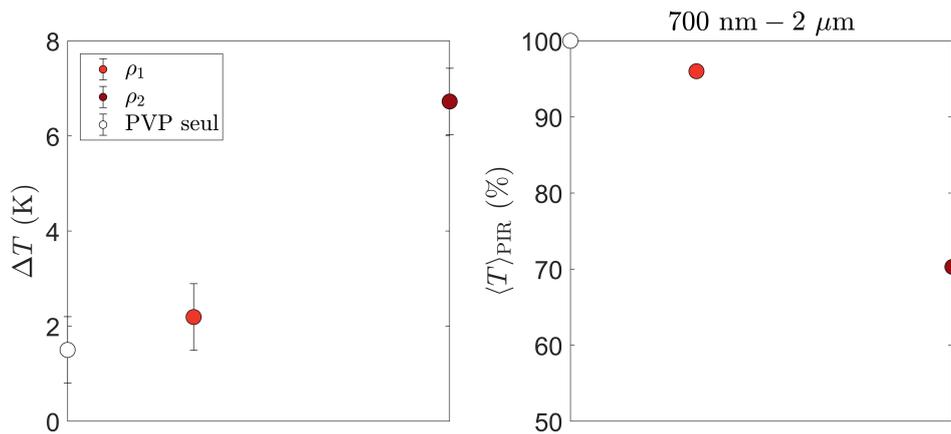


FIGURE D.5 – (Gauche) Élévation de température du substrat de verre sous illumination PIR seulement (avec filtre). (Droite) Puissance transmise dans le PIR évaluée pour le film de PVP seul et les films de PVP chargés en inclusions, exprimée en pourcentage de la puissance incidente.

# Bibliographie

- [1] C. J. Cleveland and C. Morris, *Handbook of energy*. Elsevier, 2016.
- [2] F. Morinière, R. Alderliesten, M. Tooski, and R. Benedictus, “Damage evolution in GLARE fibre-metal laminate under repeated low-velocity impact tests,” *Open Engineering*, vol. 2, Jan. 2012.
- [3] J. D. Verhoeven, A. H. Pendray, W. E. Dauksch, and S. R. Wagstaff, “Damascus Steel Revisited,” *JOM*, vol. 70, pp. 1331–1336, July 2018.
- [4] J. M. K. Väisänen, Timo; Martikainen, “Scattering of light by dense particulate media in the geometric optics regime,” *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 241, 01 2020.
- [5] L. Rayleigh, “X. on the electromagnetic theory of light,” Aug. 1881.
- [6] J. W. Strutt, *Scientific Papers // On the Light from the Sky, its Polarization and Colour*, vol. 10.1017/CBO9780511703966. 2009.
- [7] D. R. H. Craig F. Bohren, *Absorption and scattering of light by small particles*. Wiley science paperback series, Wiley-VCH, 1998.
- [8] J. G. I. Striebel, Moritz; Wrachtrup, “Absorption and extinction cross sections and photon streamlines in the optical near-field,” *Scientific Reports*, vol. 7, 12 2017.
- [9] F. Zagury, “The Color of the Sky,” *Atmospheric and Climate Sciences*, vol. 02, no. 04, pp. 510–517, 2012.
- [10] J. Rayleigh, “Xxxiv. on the transmission of light through an atmosphere containing small particles in suspension, and on the origin of the blue of the sky,” *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 47, no. 287, pp. 375–384, 1899.
- [11] L. Turner, “Rayleigh-Gans-Born Light Scattering by Ensembles of Randomly Oriented Anisotropic Particles,” *Applied Optics*, vol. 12, p. 1085, May 1973.
- [12] Dimitrios Tzarouchis and Ari Sihvola, “Light Scattering by a Dielectric Sphere: Perspectives on the Mie Resonances,” *Applied Sciences*, vol. 8, p. 184, Jan. 2018.
- [13] G. Mie, “Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen,” *Annalen der Physik*, vol. 330, no. 3, pp. 377–445, 1908.
- [14] D. B. P. Werner O. Amrein, Andreas M. Hinz, *Sturm-Liouville Theory: Past and Present*. Birkhäuser Basel, 1 ed., 2005.
- [15] W. Hergert and T. Wriedt, eds., *The Mie Theory*, vol. 169 of *Springer Series in Optical Sciences*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- [16] Q. Fu and W. Sun, “Mie theory for light scattering by a spherical particle in an absorbing medium,” *Applied Optics*, vol. 40, p. 1354, Mar. 2001.

- 
- [17] M. I. Mishchenko, L. D. Travis, and D. W. Mackowski, "T-matrix computations of light scattering by nonspherical particles: A review," *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 55, pp. 535–575, May 1996.
- [18] C. Maetzler, "MATLAB Functions for Mie Scattering and Absorption," p. 19.
- [19] J. C. Maxwell-Garnett, "Colours in metal glasses, in metallic films and in metallic solutions.—ii," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, vol. 76, no. 511, p. 370–373, 1905.
- [20] V. A. Markel, "Introduction to the Maxwell Garnett approximation: tutorial," *Journal of the Optical Society of America A*, vol. 33, p. 1244, July 2016.
- [21] D. A. G. Bruggeman, "Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen," *Annalen der Physik*, vol. 416, no. 7, pp. 636–664, 1935.
- [22] W. S. Weiglhofer, A. Lakhtakia, and B. Michel, "Maxwell garnett and bruggeman formalisms for a particulate composite with bianisotropic host medium," *Microwave and Optical Technology Letters*, vol. 15, no. 4, p. 263–266, 1997.
- [23] R. Ruppin, "Evaluation of extended Maxwell-Garnett theories," *Optics Communications*, vol. 182, pp. 273–279, Aug. 2000.
- [24] W. T. Doyle, "Optical properties of a suspension of metal spheres," *Phys. Rev. B*, vol. 39, pp. 9852–9858, May 1989.
- [25] B. Shanker and A. Lakhtakia, "Extended Maxwell Garnett Formalism for Composite Adhesives for Microwave-Assisted Adhesion of Polymer Surfaces," *Journal of Composite Materials*, vol. 27, pp. 1203–1213, Dec. 1993.
- [26] K. Busch and C. M. Soukoulis, "Transport Properties of Random Media: A New Effective Medium Theory," *Physical Review Letters*, vol. 75, pp. 3442–3445, Nov. 1995.
- [27] J. R. Frisvad, N. J. Christensen, and H. W. Jensen, "Computing the scattering properties of participating media using Lorenz-Mie theory," *ACM Transactions on Graphics*, vol. 26, p. 60, July 2007.
- [28] V. K. Pustovalov, "Light-to-heat conversion and heating of single nanoparticles, their assemblies, and the surrounding medium under laser pulses," *RSC Advances*, vol. 6, no. 84, pp. 81266–81289, 2016.
- [29] N. J. Hogan, A. S. Urban, C. Ayala-Orozco, A. Pimpinelli, P. Nordlander, and N. J. Halas, "Nanoparticles Heat through Light Localization," *Nano Letters*, vol. 14, pp. 4640–4645, Aug. 2014.
- [30] M. L. Meretska, R. Uppu, G. Vissenberg, A. Legendijk, W. L. Ijzerman, and W. L. Vos, "Analytical modeling of light transport in scattering materials with strong absorption," *Optics Express*, vol. 25, p. A906, Oct. 2017.
- [31] A. A. Karabutov, I. M. Pelivanov, N. B. Podymova, and S. E. Skipetrov, "Direct measurement of the spatial distribution of light intensity in a scattering medium," *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, vol. 70, pp. 183–188, Aug. 1999.

- 
- [32] R. Mupparapu, K. Vynck, T. Svensson, M. Burrese, and D. S. Wiersma, "Path length enhancement in disordered media for increased absorption," *Optics Express*, vol. 23, p. A1472, Nov. 2015.
- [33] F. Riboli, N. Caselli, S. Vignolini, F. Intonti, K. Vynck, P. Barthelemy, A. Gerardino, L. Balet, L. H. Li, A. Fiore, M. Gurioli, and D. S. Wiersma, "Engineering of light confinement in strongly scattering disordered media," *Nature Materials*, vol. 13, pp. 720–725, July 2014.
- [34] P.-E. Wolf and G. Maret, "Weak localization and coherent backscattering of photons in disordered media," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 55, pp. 2696–2699, Dec 1985.
- [35] M. P. V. Albada and A. Lagendijk, "Observation of weak localization of light in a random medium," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 55, pp. 2692–2695, Dec 1985.
- [36] A. A. Chabanov, M. Stoytchev, and A. Z. Genack, "Statistical signatures of photon localization," *Nature*, vol. 404, pp. 850–853, Apr. 2000.
- [37] D. S. Wiersma, P. Bartolini, A. Lagendijk, and R. Righini, "Localization of light in a disordered medium," *Nature*, vol. 390, pp. 671–673, Dec. 1997.
- [38] J. X. Zhu, D. J. Pine, and D. A. Weitz, "Internal reflection of diffusive light in random media," *Phys. Rev. A*, vol. 44, pp. 3948–3959, Sep 1991.
- [39] L. Wang, "CML - Monte Carlo modeling of light transport in multi-layered tissues," *Computer Methods and Programs in Biomedicine*, p. 16, 1995.
- [40] T. Svensson, K. Vynck, M. Grisi, R. Savo, M. Burrese, and D. S. Wiersma, "Holey random walks: Optics of heterogeneous turbid composites," *Physical Review E*, vol. 87, Feb. 2013.
- [41] P. Lalanne, W. Yan, K. Vynck, C. Sauvan, and J.-P. Hugonin, "Light Interaction with Photonic and Plasmonic Resonances," *Laser & Photonics Reviews*, vol. 12, p. 1700113, May 2018.
- [42] F. Pratesi, M. Burrese, F. Riboli, K. Vynck, and D. S. Wiersma, "Disordered photonic structures for light harvesting in solar cells," *Optics Express*, vol. 21, p. A460, May 2013.
- [43] S. Chandrasekhar, *Radiative Transfer*. Dover Books on Intermediate and Advanced Mathematics, Dover Publications, 1960.
- [44] D. G. Cahill, W. K. Ford, K. E. Goodson, G. D. Mahan, A. Majumdar, H. J. Maris, R. Merlin, and S. R. Phillpot, "Nanoscale thermal transport," *Journal of Applied Physics*, vol. 93, pp. 793–818, Jan. 2003.
- [45] D. G. Cahill, P. V. Braun, G. Chen, D. R. Clarke, S. Fan, K. E. Goodson, P. Keblinski, W. P. King, G. D. Mahan, and A. Majumdar, "Nanoscale thermal transport. II. 2003–2012," *Applied Physics Reviews*, vol. 1, no. 1, p. 011305, 2014.
- [46] B. Gotsmann and M. A. Lantz, "Quantized thermal transport across contacts of rough surfaces," *Nature Materials*, vol. 12, pp. 59–65, Oct. 2012.
- [47] A. O. Govorov and H. H. Richardson, "Generating heat with metal nanoparticles," *Nano Today*, vol. 2, pp. 30–38, Feb. 2007.
- [48] A. O. Govorov, W. Zhang, T. Skeini, H. Richardson, J. Lee, and N. A. Kotov, "Gold nanoparticle ensembles as heaters and actuators: melting and collective plasmon resonances," *Nanoscale Research Letters*, vol. 1, pp. 84–90, Nov. 2006.

- 
- [49] W.-L. Ong, S. M. Rupich, D. V. Talapin, A. J. H. McGaughey, and J. A. Malen, "Surface chemistry mediates thermal transport in three-dimensional nanocrystal arrays," *Nature Materials*, vol. 12, pp. 410–415, Mar. 2013.
- [50] M. D. Losego, M. E. Grady, N. R. Sottos, D. G. Cahill, and P. V. Braun, "Effects of chemical bonding on heat transport across interfaces," *Nature Materials*, vol. 11, pp. 502–506, Apr. 2012.
- [51] A. Every, Y. Tzou, D. Hasselman, and R. Raj, "The effect of particle size on the thermal conductivity of ZnS/diamond composites," *Acta Metallurgica et Materialia*, vol. 40, pp. 123–129, Jan. 1992.
- [52] J. Ordóñez-Miranda, J. J. Alvarado-Gil, and R. Medina-Ezquivel, "Generalized Bruggeman Formula for the Effective Thermal Conductivity of Particulate Composites with an Interface Layer," *International Journal of Thermophysics*, vol. 31, pp. 975–986, May 2010.
- [53] K. Pietrak and T. S. Wisniewski, "A review of models for effective thermal conductivity of composite materials," p. 11, 2015.
- [54] R. E. Peterson and A. C. Anderson, "The Kapitza thermal boundary resistance," *Journal of Low Temperature Physics*, vol. 11, no. 5, pp. 639–665, 1973.
- [55] J. H. Lienhard, IV, *A Heat Transfer Textbook*. Cambridge, MA: Phlogiston Press, 5th ed., Aug. 2019. Version 5.00.
- [56] D. Maillat, *Thermal quadrupoles: solving the heat equation through integral transforms*. Wiley, 2000.
- [57] A. Salazar and R. Celorrio, "Propagation of thermal waves in multilayered cylinders using the thermal quadrupole method," *The European Physical Journal Special Topics*, vol. 153, no. 1, p. 383–386, 2008.
- [58] N. Madariaga and A. Salazar, "Propagation of thermal waves in multilayered spheres," *Journal of Applied Physics*, vol. 101, no. 10, p. 103534, 2007.
- [59] R. Celorrio, A. Mendioroz, E. Apiñaniz, A. Salazar, C. Wang, and A. Mandelis, "Reconstruction of radial thermal conductivity depth profile in case hardened steel rods," *Journal of Applied Physics*, vol. 105, no. 8, p. 083517, 2009.
- [60] J.-L. Battaglia and J.-C. Batsale, "Estimation of heat flux and temperature in a tool during turning," *Inverse Problems in Engineering*, vol. 8, no. 5, p. 435–456, 2000.
- [61] J. Pailhes, C. Pradere, J.-L. Battaglia, J. Toutain, A. Kusiak, A. Aregba, and J.-C. Batsale, "Thermal quadrupole method with internal heat sources," *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 53, pp. 49–55, Mar. 2012.
- [62] C. Jain, "The cvd coating of fibers for composite materials," *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, vol. 42, 11 1990.
- [63] D. Grosso, C. Boissière, and M. Faustini, "Thin Film Deposition Techniques," in *The Sol-Gel Handbook* (D. Levy and M. Zayat, eds.), pp. 277–316, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Aug. 2015.
- [64] S. V. Nitta, V. Pisupatti, A. Jain, P. C. Wayner, W. N. Gill, and J. L. Plawsky, "Surface modified spin-on xerogel films as interlayer dielectrics," *Journal of Vacuum Science Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 17, no. 1, p. 205, 1999.

- 
- [65] G. Ravel, "Optical coatings for high power lasers," *Optical Interference Coatings*, 2004.
- [66] L. A. Dorfman, "Flow and heat transfer in a film of viscous liquid on a rotating disk," *Journal of Engineering Physics*, vol. 12, no. 3, p. 162–166, 1967.
- [67] "Dragging of a liquid by a moving plate," *Collected Papers of L.D. Landau*, p. 355–364, 1965.
- [68] B. G. Higgins, W. J. Silliman, R. A. Brown, and L. E. Scriven, "Theory of meniscus shape in film flows. a synthesis," *Industrial Engineering Chemistry Fundamentals*, vol. 16, no. 4, p. 393–401, 1977.
- [69] C. Y. Lee and J. A. Tallmadge, "Meniscus shapes in withdrawal of flat sheets. 3. a quasi-one-dimensional flow model using a stretch boundary condition," *Industrial Engineering Chemistry Fundamentals*, vol. 15, no. 4, p. 258–266, 1976.
- [70] P. R. Schunk, A. J. Hurd, and C. J. Brinker, "Free-meniscus coating processes," *Liquid Film Coating*, p. 673–708, 1997.
- [71] R. Spiers, C. Subbaraman, and W. Wilkinson, "Free coating of a newtonian liquid onto a vertical surface," *Chemical Engineering Science*, vol. 29, no. 2, p. 389–396, 1974.
- [72] B. Derjaguin, "On the thickness of the liquid film adhering to the walls of a vessel after emptying," *Progress in Surface Science*, vol. 43, no. 1-4, p. 134–137, 1993.
- [73] A. J. Soroka and J. A. Tallmadge, "A test of the inertial theory for plate withdrawal," *AIChE Journal*, vol. 17, no. 2, p. 505–508, 1971.
- [74] D. A. White and J. A. Tallmadge, "A theory of withdrawal of cylinders from liquid baths," *AIChE Journal*, vol. 12, no. 2, p. 333–339, 1966.
- [75] Y. Kamotani, S. Ostrach, and J. P. Kizito, "Experimental free coating flows at high capillary and reynolds number," *Experiments in Fluids*, vol. 27, no. 3, p. 235–243, 1999.
- [76] M. Le Berre, Y. Chen, and D. Baigl, "From Convective Assembly to LandauLevich Deposition of Multilayered Phospholipid Films of Controlled Thickness," *Langmuir*, vol. 25, pp. 2554–2557, Mar. 2009.
- [77] M. Faustini, "Preparation of solgel films by dip-coating in extreme conditions," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, 2010.
- [78] E. Rio and F. Boulogne, "Withdrawing a solid from a bath: How much liquid is coated?," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 247, p. 100–114, 2017.
- [79] M. Faustini, "Engineering functionality gradients by dip coating process in acceleration mode," *ACS Applied Materials Interfaces*, vol. 6, 10 2014.
- [80] F. Doumenc, J.-B. Salmon, and B. Guerrier, "Modeling Flow Coating of Colloidal Dispersions in the Evaporative Regime: Prediction of Deposit Thickness," *Langmuir*, vol. 32, pp. 13657–13668, Dec. 2016.
- [81] F. Doumenc and B. Guerrier, "Drying of a Solution in a Meniscus: A Model Coupling the Liquid and the Gas Phases," *Langmuir*, vol. 26, pp. 13959–13967, Sept. 2010.
- [82] F. Doumenc and B. Guerrier, "Self-patterning induced by a solutal Marangoni effect in a receding drying meniscus," *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 103, p. 14001, July 2013.

- 
- [83] T. Minamiyama, "Effects of free stream turbulence on turbulent boundary layer on a flat plate with zero pressure gradient (part v: The calculation of heat transfer)," *Heat Transfer - Asian Research*, vol. 26, 1997.
- [84] F. Miller, A. Vandome, and M. John, *Flory-Huggins Solution Theory*. VDM Publishing, 2010.
- [85] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, and T. A. Witten, "Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops," *Nature*, vol. 389, pp. 827–829, Oct. 1997.
- [86] H. Wedershoven, J. Zeegers, and A. Darhuber, "Polymer film deposition from a receding solution meniscus: The effect of laminar forced air convection," *Chemical Engineering Science*, vol. 181, pp. 92–100, May 2018.
- [87] M. Dey, F. Doumenc, and B. Guerrier, "Numerical simulation of dip-coating in the evaporative regime," *The European Physical Journal E*, vol. 39, Feb. 2016.
- [88] R. K. Z. e. Manuel Garcia Velarde, *Interfacial Phenomena and the Marangoni Effect*. International Centre for Mechanical Sciences 428, Springer-Verlag Wien, 1 ed., 2002.
- [89] F. G. B. Bodiguel, Hugues; Doumenc, "Stick–slip patterning at low capillary numbers for an evaporating colloidal suspension," *Langmuir*, vol. 27, 12 2011.
- [90] A. S. Dimitrov and K. Nagayama, "Continuous convective assembling of fine particles into two-dimensional arrays on solid surfaces," *Langmuir*, vol. 12, no. 5, pp. 1303–1311, 1996.
- [91] R. A. Horne, *Water and aqueous solutions: Structure, thermodynamics, and transport processes*. Wiley-Interscience, 1972.
- [92] M. Zheng, M. Gu, Y. Jin, and G. Jin, "Optical properties of silver-dispersed pvp thin film," *Materials Research Bulletin*, vol. 36, no. 5-6, p. 853–859, 2001.
- [93] T. Tański and W. Matysiak, "Optical properties of pvp/zno composite thin films," *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, vol. 1, no. 82, p. 5–11, 2017.
- [94] M. A.-F. Basha, "Magnetic and optical studies on polyvinylpyrrolidone thin films doped with rare earth metal salts," *Polymer Journal*, vol. 42, no. 9, p. 728–734, 2010.
- [95] J. E. Mark, *Polymer Data Handbook*. Oxford University Press, USA, 2 ed., 2009.
- [96] Z. Bao, "The meniscus-guided deposition of semiconducting polymers," *Nature Communications*, vol. 9, 12 2018.
- [97] A. P. Popov, A. V. Priezhev, J. Lademann, and R. Myllylä, "Effect of multiple scattering of light by titanium dioxide nanoparticles implanted into a superficial skin layer on radiation transmission in different wavelength ranges," *Quantum Electronics*, vol. 37, pp. 17–21, Jan. 2007.
- [98] M. N. Mustafa, S. Shafie, M. H. Wahid, and Y. Sulaiman, "Light scattering effect of polyvinyl-alcohol/titanium dioxide nanofibers in the dye-sensitized solar cell," *Scientific Reports*, vol. 9, Dec. 2019.
- [99] S. Amirkhani, "Impact of low-e window films on energy consumption and co2 emissions of an existing uk hotel building," *Sustainability*, vol. 11, 08 2019.

- 
- [100] B. Mempoou, E. Cooper, and S. B. Riffat, “Novel window technologies and the code for sustainable homes in the uk,” *International Journal of Low-Carbon Technologies*, vol. 5, no. 4, p. 167–174, 2010.
- [101] L. V. Besteiro, X.-T. Kong, Z. Wang, F. Rosei, and A. O. Govorov, “Plasmonic Glasses and Films Based on Alternative Inexpensive Materials for Blocking Infrared Radiation,” *Nano Letters*, p. 29.
- [102] B. P. Jelle, “Electrochromic smart windows for dynamic daylight and solar energy control in buildings,” *Electrochromic Materials and Devices*, p. 419–502, 2015.
- [103] A. Balakrishnan and P. Pattathil, “Types, properties, applications, and emerging technologies of smart windows,” *Nanostructured Electrochromic Materials for Smart Switchable Windows*, p. 1–27, 2018.
- [104] R. Baetens, B. P. Jelle, and A. Gustavsen, “Properties, requirements and possibilities of smart windows for dynamic daylight and solar energy control in buildings: A state-of-the-art review,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 94, no. 2, p. 87–105, 2010.
- [105] K. Allen, K. Connelly, P. Rutherford, and Y. Wu, “Smart windows—dynamic control of building energy performance,” *Energy and Buildings*, vol. 139, p. 535–546, 2017.
- [106] D.-I. D. S. S. (auth.), *Analysis and Simulation of Semiconductor Devices*. Springer-Verlag Wien, 1 ed., 1984.
- [107] P. B. Johnson, “Optical constants of noble and transition metals.”
- [108] G. M. Hale and M. R. Querry, “Optical constants of water in the 200-nm to 200- $\mu$ m wavelength region,” *Applied Optics*, vol. 12, no. 3, p. 555, 1973.
- [109] A. Meinel and M. Meinel, *Applied Solar Energy*. Addison Wesley Publishing Co., 1976.
- [110] J. M. Vaughan, “Practical operation of plane fabry–perot interferometers,” *The Fabry–Perot Interferometer*, p. 135–183, 2017.
- [111] T. H. Geballe and G. W. Hull, “Seebeck effect in germanium,” *Physical Review*, vol. 94, no. 5, p. 1134–1140, 1954.
- [112] S. E. Ghasemi, M. Hatami, and D. Ganji, “Thermal analysis of convective fin with temperature-dependent thermal conductivity and heat generation,” *Case Studies in Thermal Engineering*, vol. 4, p. 1–8, 2014.
- [113] A. Adams, F. Nicol, S. Mchugh, J. Moore, G. Matis, and G. A. Amparan, “Vantablack properties in commercial thermal infrared imaging systems,” *Infrared Imaging Systems: Design, Analysis, Modeling, and Testing XXX*, 2019.
- [114] H. Lee, *Thermal design heat sinks, thermoelectrics, heat pipes, compact heat exchangers, and solar cells*. John Wiley Sons, 2010.
- [115] F. Cardarelli, *Materials Handbook: a concise desktop reference*. Springer, 2019.
- [116] M. Rubin, “Optical properties of soda lime silica glasses,” *Solar Energy Materials*, vol. 12, no. 4, p. 275–288, 1985.
- [117] T. E. Kuhn, “Calorimetric determination of the solar heat gain coefficient  $g$  with steady-state laboratory measurements,” *Energy and Buildings*, vol. 84, p. 388–402, 2014.

- [118] X. He, Y. Li, L. Wang, Y. Sun, and S. Zhang, "High emissivity coatings for high temperature application: Progress and prospect," *Thin Solid Films*, vol. 517, pp. 5120–5129, July 2009.
- [119] P. Jain, "Greenhouse effect and climate change: scientific basis and overview," *Renewable Energy*, vol. 3, no. 4-5, p. 403–420, 1993.
- [120] A. K. Srivastava, R. Yadav, V. N. Rai, T. Ganguly, and S. K. Deb, "Surface plasmon resonance in gold nanoparticles," 2012.
- [121] M. Devi and S. Awasthi, "Gold nanoparticles in drug delivery systems: Therapeutic applications," *Advances In Basic Science (Icabs 2019)*, 2019.
- [122] N. S. Abadeer and C. J. Murphy, "Recent progress in cancer thermal therapy using gold nanoparticles," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 9, p. 4691–4716, 2016.
- [123] C. J. Murphy, A. M. Gole, J. W. Stone, P. N. Sisco, A. M. Alkilany, E. C. Goldsmith, and S. C. Baxter, "Gold nanoparticles in biology: Beyond toxicity to cellular imaging," *Accounts of Chemical Research*, vol. 41, no. 12, p. 1721–1730, 2008.
- [124] E. D. Fabrizio, S. Schlücker, J. Wenger, R. Regmi, H. Rigneault, G. Calafiore, M. West, S. Cabrini, M. Fleischer, N. F. V. Hulst, and et al., "Roadmap on biosensing and photonics with advanced nano-optical methods," *Journal of Optics*, vol. 18, no. 6, p. 063003, 2016.
- [125] L. A. Austin, B. Kang, and M. A. El-Sayed, "Probing molecular cell event dynamics at the single-cell level with targeted plasmonic gold nanoparticles: A review," *Nano Today*, vol. 10, no. 5, p. 542–558, 2015.
- [126] J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres, N. C. Shah, J. Zhao, and R. P. V. Duyne, "Biosensing with plasmonic nanosensors," *Nature Materials*, vol. 7, no. 6, p. 442–453, 2008.
- [127] X. Sun, "Plasmonic au nanostructures for surface-enhanced raman spectroscopy,"
- [128] S. Schluecker, "Cheminform abstract: Surface-enhanced raman spectroscopy: Concepts and chemical applications," *ChemInform*, vol. 45, no. 28, 2014.
- [129] X.-J. Chen, G. Cabello, D.-Y. Wu, and Z.-Q. Tian, "Surface-enhanced raman spectroscopy toward application in plasmonic photocatalysis on metal nanostructures," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 21, p. 54–80, 2014.
- [130] E. S. Cho, J. Kim, B. Tejerina, T. M. Hermans, H. Jiang, H. Nakanishi, M. Yu, A. Z. Patashinski, S. C. Glotzer, F. Stellacci, and et al., "Ultrasensitive detection of toxic cations through changes in the tunnelling current across films of striped nanoparticles," *Nature Materials*, vol. 11, no. 11, p. 978–985, 2012.
- [131] R. Barsotti, M. Vahey, R. Wartena, Y.-M. Chiang, J. Voldman, and F. Stellacci, "Assembly of metal nanoparticles into nanogaps," *Small*, vol. 3, no. 3, p. 488–499, 2007.
- [132] M. Hentschel, B. Metzger, B. Knabe, K. Buse, and H. Giessen, "Linear and nonlinear optical properties of hybrid metallic–dielectric plasmonic nanoantennas," *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 7, p. 111–120, 2016.
- [133] S. A. Maier, *Plasmonics: fundamentals and applications*. Springer, 2007.

- 
- [134] N. M. V. R. Rothschild, *The Lycurgus Cup*. N.M.V. Rothschild, 1954.
- [135] P. Colombari, “The use of metal nanoparticles to produce yellow, red and iridescent colour, from bronze age to present times in lustre pottery and glass: Solid state chemistry, spectroscopy and nanostructure,” *Journal of Nano Research*, vol. 8, pp. 109–132, 10 2009.
- [136] A. Ruivo, C. Gomes, A. Lima, M. L. Botelho, R. Melo, A. Belchior, and A. Pires de Matos, “Gold nanoparticles in ancient and contemporary ruby glass,” *Journal of Cultural Heritage*, vol. 9, pp. e134–e137, Dec. 2008.
- [137] J. P. Oliveira, A. R. Prado, W. J. Keijok, M. R. Ribeiro, M. J. Pontes, B. V. Nogueira, and M. C. Guimarães, “A helpful method for controlled synthesis of monodisperse gold nanoparticles through response surface modeling,” *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 13, no. 1, p. 216–226, 2020.
- [138] H. Zhang, H.-J. Chen, X. Du, and D. Wen, “Photothermal conversion characteristics of gold nanoparticle dispersions,” *Solar Energy*, vol. 100, pp. 141–147, Feb. 2014.
- [139] O. A. Yeshchenko, N. V. Kutsevol, and A. P. Naumenko, “Light-Induced Heating of Gold Nanoparticles in Colloidal Solution: Dependence on Detuning from Surface Plasmon Resonance,” *Plasmonics*, vol. 11, pp. 345–350, Feb. 2016.
- [140] “X. the bakerian lecture. —experimental relations of gold (and other metals) to light,” *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 147, p. 145–181, 1857.
- [141] N. Zohar, L. Chuntonov, and G. Haran, “The simplest plasmonic molecules: Metal nanoparticle dimers and trimers,” *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 21, p. 26–39, 2014.
- [142] S. K. Ghosh and T. Pal, “Interparticle coupling effect on the surface plasmon resonance of gold nanoparticles: From theory to applications,” *Chemical Reviews*, vol. 107, no. 11, p. 4797–4862, 2007.
- [143] T. Hendel, M. Wüthrich, F. Kettmann, A. Birnbaum, K. Rademann, and J. Polte, “In Situ Determination of Colloidal Gold Concentrations with UV–Vis Spectroscopy: Limitations and Perspectives,” *Analytical Chemistry*, vol. 86, pp. 11115–11124, Nov. 2014.
- [144] Y. Lu, L. Wang, D. Chen, and G. Wang, “Determination of the concentration and the average number of gold atoms in a gold nanoparticle by osmotic pressure,” *Langmuir*, vol. 28, no. 25, p. 9282–9287, 2012.
- [145] X. Liu, M. Atwater, J. Wang, and Q. Huo, “Extinction coefficient of gold nanoparticles with different sizes and different capping ligands,” *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 58, pp. 3–7, July 2007.
- [146] K. K. Fu, J. Cheng, T. Li, and L. Hu, “Flexible batteries: From mechanics to devices,” *ACS Energy Letters*, vol. 1, no. 5, p. 1065–1079, 2016.
- [147] L. Li, Z. Wu, S. Yuan, and X.-B. Zhang, “Advances and challenges for flexible energy storage and conversion devices and systems,” *Energy Environmental Science*, vol. 7, no. 7, p. 2101, 2014.
- [148] M. N. Gueye, A. Carella, R. Demadrille, and J.-P. Simonato, “All-polymeric flexible transparent heaters,” *ACS Applied Materials Interfaces*, vol. 9, no. 32, p. 27250–27256, 2017.

- [149] Y. Zang, F. Zhang, C.-A. Di, and D. Zhu, “Advances of flexible pressure sensors toward artificial intelligence and health care applications,” *Materials Horizons*, vol. 2, no. 2, p. 140–156, 2015.
- [150] Kenry, J. C. Yeo, and C. T. Lim, “Emerging flexible and wearable physical sensing platforms for healthcare and biomedical applications,” *Microsystems Nanoengineering*, vol. 2, no. 1, 2016.
- [151] Y. Khan, A. E. Ostfeld, C. M. Lochner, A. Pierre, and A. C. Arias, “Monitoring of vital signs with flexible and wearable medical devices,” *Advanced Materials*, vol. 28, no. 22, p. 4373–4395, 2016.
- [152] A. Håkansson, M. Shahi, J. W. Brill, S. Fabiano, and X. Crispin, “Conducting-Polymer Bolometers for Low-Cost IR-Detection Systems,” *Advanced Electronic Materials*, vol. 5, p. 1800975, June 2019.
- [153] K. Sun, S. Zhang, P. Li, Y. Xia, X. Zhang, D. Du, F. H. Isikgor, and J. Ouyang, “Review on application of PEDOTs and PEDOT:PSS in energy conversion and storage devices,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 26, pp. 4438–4462, July 2015.
- [154] M. N. Gueye, A. Carella, J. Faure-Vincent, R. Demadrille, and J.-P. Simonato, “Progress in understanding structure and transport properties of PEDOT-based materials: A critical review,” *Progress in Materials Science*, vol. 108, p. 100616, Feb. 2020.
- [155] J. Gasiorowski, R. Menon, K. Hingerl, M. Dachev, and N. S. Sariciftci, “Surface morphology, optical properties and conductivity changes of poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) by using additives,” *Thin Solid Films*, vol. 536, pp. 211–215, June 2013.
- [156] Argiris Laskarakis, Varvara Karagkiozaki, Despoina Georgiou, Christoforos Gravalidis, and Stergios Logothetidis, “Insights on the Optical Properties of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate) Formulations by Optical Metrology,” *Materials*, vol. 10, p. 959, Aug. 2017.
- [157] S. Tsukada, Y. Nakanishi, H. Kai, T. Ishimoto, K. Okada, Y. Adachi, I. Imae, and J. Ohshita, “NIR-shielding films based on PEDOT-PSS/polysiloxane and polysil-sesquioxane hybrid,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 137, p. 48367, Feb. 2020.
- [158] “The pn junction diode,” *Principles of Solar Cells, LEDs and Diodes: The role of the PN junction*, p. 69–122, 2011.
- [159] “Characterization of indium tin oxide (ito) thin film fabricated by indium-tin-organic sol including ito nanoparticle,” *Solid State Phenomena*, vol. 121-123, p. 877–884, 2007.
- [160] Y. S. Rim, S.-H. Bae, H. Chen, N. D. Marco, and Y. Yang, “Recent progress in materials and devices toward printable and flexible sensors,” *Advanced Materials*, vol. 28, no. 22, p. 4415–4440, 2016.
- [161] A. M. Nardes, R. A. J. Janssen, and M. Kemerink, “A Morphological Model for the Solvent-Enhanced Conductivity of PEDOT:PSS Thin Films,” *Advanced Functional Materials*, vol. 18, pp. 865–871, Mar. 2008.

- 
- [162] S. Ihnatsenka, “Activated hopping transport in anisotropic systems at low temperatures,” *Physical Review B*, vol. 94, Nov. 2016.
- [163] J. Liu, X. Wang, D. Li, N. E. Coates, R. A. Segalman, and D. G. Cahill, “Thermal Conductivity and Elastic Constants of PEDOT:PSS with High Electrical Conductivity,” *Macromolecules*, vol. 48, pp. 585–591, Feb. 2015.
- [164] Q. Wei, M. Mukaida, K. Kirihara, Y. Naitoh, and T. Ishida, “Recent Progress on PEDOT-Based Thermoelectric Materials,” *Materials*, vol. 8, pp. 732–750, Feb. 2015.
- [165] Q. Li, Q. Zhou, L. Wen, and W. Liu, “Enhanced thermoelectric performances of flexible PEDOT:PSS film by synergistically tuning the ordering structure and oxidation state,” *Journal of Materiomics*, vol. 6, pp. 119–127, Mar. 2020.
- [166] A. M. Nardes, M. Kemerink, and R. A. J. Janssen, “Anisotropic hopping conduction in spin-coated PEDOT:PSS thin films,” *Physical Review B*, vol. 76, Aug. 2007.
- [167] “Tunneling effect,” *Encyclopedia of Computational Chemistry*, 2002.
- [168] C.-W. Chen, S.-Y. Hsiao, C.-Y. Chen, H.-W. Kang, Z.-Y. Huang, and H.-W. Lin, “Optical properties of organometal halide perovskite thin films and general device structure design rules for perovskite single and tandem solar cells,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, no. 17, p. 9152–9159, 2015.
- [169] D. K. Schroder, *Semiconductor material and device characterization*. Wiley, 1998.
- [170] D.-L. Kwong, “Silicon device processing,” *Silicon Devices*, p. 113–193.
- [171] A. Ishitani, H. Kitajima, K. Tanno, H. Tsuya, N. Endo, N. Kasai, and Y. Kurogi, “Selective silicon epitaxial growth for device-isolation technology,” *Microelectronic Engineering*, vol. 4, no. 1, p. 3–33, 1986.
- [172] D. E. Aspnes and A. A. Studna, “Dielectric functions and optical parameters of si, ge, gap, gaas, gasb, inp, inas, and insb from 1.5 to 6.0 ev,” *Physical Review B*, vol. 27, no. 2, p. 985–1009, 1983.
- [173] D. T. Pierce and W. E. Spicer, “Electronic structure of amorphous si from photoemission and optical studies,” *Physical Review B*, vol. 5, no. 8, p. 3017–3029, 1972.
- [174] A. I. Kuznetsov, A. E. Miroshnichenko, M. L. Brongersma, Y. S. Kivshar, and B. Luk’yanchuk, “Optically resonant dielectric nanostructures,” *Science*, vol. 354, p. aag2472, Nov. 2016.
- [175] Y. Li, X. Yang, Y. Yang, B. Wang, X. Li, and R. Salas-Montiel, “Optical nanoheating of resonant silicon nanoparticles,” *Optics Express*, vol. 27, no. 21, p. 30971, 2019.
- [176] R. R. Jones, D. C. Hooper, L. Zhang, D. Wolverson, and V. K. Valev, “Raman Techniques: Fundamentals and Frontiers,” *Nanoscale Research Letters*, vol. 14, Dec. 2019.
- [177] R. D. Deegan, “Pattern formation in drying drops,” *Physical Review E*, vol. 61, pp. 475–485, Jan. 2000.
- [178] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, and T. A. Witten, “Contact line deposits in an evaporating drop,” *Physical Review E*, vol. 62, pp. 756–765, July 2000.

- 
- [179] H. Hu and R. G. Larson, “Analysis of the Effects of Marangoni Stresses on the Microflow in an Evaporating Sessile Droplet,” *Langmuir*, vol. 21, pp. 3972–3980, Apr. 2005.
- [180] W. D. Ristenpart, P. G. Kim, C. Domingues, J. Wan, and H. A. Stone, “Influence of substrate conductivity on circulation reversal in evaporating drops,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, p. 234502, Dec 2007.
- [181] D. J. Harris, H. Hu, J. C. Conrad, and J. A. Lewis, “Patterning Colloidal Films via Evaporative Lithography,” *Physical Review Letters*, vol. 98, Apr. 2007.
- [182] D. J. Harris and J. A. Lewis, “Marangoni Effects on Evaporative Lithographic Patterning of Colloidal Films,” *Langmuir*, vol. 24, pp. 3681–3685, Apr. 2008.
- [183] L. Daubersies and J.-B. Salmon, “Evaporation of solutions and colloidal dispersions in confined droplets,” *Physical Review E*, vol. 84, Sept. 2011.
- [184] N. Tsapis, E. R. Dufresne, S. S. Sinha, C. S. Riera, J. W. Hutchinson, L. Mahadevan, and D. A. Weitz, “Onset of Buckling in Drying Droplets of Colloidal Suspensions,” *Physical Review Letters*, vol. 94, Jan. 2005.
- [185] A. D’Arrigo, R. L. Franco, G. Benenti, E. Paladino, and G. Falci, “Hidden entanglement in the presence of random telegraph dephasing noise,” *Physica Scripta*, vol. T153, p. 014014, Mar. 2013.
- [186] G. Marty and N. Tsapis, “Monitoring the buckling threshold of drying colloidal droplets using water-ethanol mixtures,” *The European Physical Journal E*, vol. 27, Oct. 2008.
- [187] J. Leng, “Drying of a colloidal suspension in confined geometry,” *Physical Review E*, vol. 82, Aug. 2010.
- [188] C. Loussert, A. Bouchaudy, and J.-B. Salmon, “Drying dynamics of a charged colloidal dispersion in a confined drop,” *Physical Review Fluids*, vol. 1, Dec. 2016.
- [189] F. Boulogne, F. Giorgiutti-Dauphiné, and L. Pauchard, “The buckling and invagination process during consolidation of colloidal droplets,” *Soft Matter*, vol. 9, no. 3, pp. 750–757, 2013.
- [190] L. Daubersies, J. Leng, and J.-B. Salmon, “Confined drying of a complex fluid drop: phase diagram, activity, and mutual diffusion coefficient,” *Soft Matter*, vol. 8, no. 21, p. 5923, 2012.
- [191] F. Clément and J. Leng, “Evaporation of liquids and solutions in confined geometry,” *Langmuir*, vol. 20, no. 16, 2004.
- [192] J. Crank, *Free and Moving Boundary Problems (Oxford Science Publications)*. Oxford Science Publications, Oxford University Press, 1984.
- [193] S. H. Giuseppe Buttazzo, Mariano Giaquinta, *One-dimensional variational problems: An introduction*. Oxford Lecture Series in Mathematics and Its Applications, Oxford University Press, USA, 1999.
- [194] S. Gupta, *The classical Stefan problem: basic concepts, modelling and analysis with quasi-analytical solutions and methods*. Elsevier, new edition ed., 2018.
- [195] M. Romano, M. Ryu, J. Morikawa, J. Batsale, and C. Pradere, “Simultaneous microscopic measurements of thermal and spectroscopic fields of a phase change material,” *Infrared Physics & Technology*, vol. 76, pp. 65–71, May 2016.

- 
- [196] J. A. Curcio and C. C. Petty, "The near infrared absorption spectrum of liquid water," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 41, pp. 302–304, May 1951.
- [197] S. Kirchner, S. Narinsamy, A. Sommier, M. Romano, M. Ryu, J. Morikawa, J. Leng, J. C. Batsale, and C. Pradere, "Calibration procedure for attenuation coefficient measurements in highly opaque media with infrared focal plane array (IRFPA) spectroscopy," p. 31.
- [198] E. N. L. R. Byron Bird, Warren E. Stewart, *Transport phenomena*. J. Wiley, 2nd, wiley international ed ed., 2002.
- [199]
- [200] T. G. Mayerhöfer and J. Popp, "Beer's Law - Why Absorbance Depends (Almost) Linearly on Concentration," *ChemPhysChem*, vol. 20, pp. 511–515, Feb. 2019.
- [201] "Uncertainty in modern spectrophotometers," *Analytical Chemistry*, vol. 79, no. 13, pp. 4763–4767, 2007.
- [202] A. Bouchaudy and J.-B. Salmon, "Drying-induced stresses before solidification in colloidal dispersions: in situ measurements," *Soft Matter*, vol. 15, pp. 2768–2781, 2019.
- [203] C. Pradere, C. Hany, J. Toutain, and J.-C. Batsale, "Thermal Analysis for Velocity, Kinetics, and Enthalpy Reaction Measurements in Microfluidic Devices," *Experimental Heat Transfer*, vol. 23, pp. 44–62, Dec. 2009.
- [204] C. Hany, C. Pradere, J. Toutain, and J.-C. Batsale, "A millifluidic calorimeter with infrared thermography for the measurement of chemical reaction enthalpy and kinetics," *Quantitative InfraRed Thermography Journal*, vol. 5, pp. 211–229, Dec. 2008.
- [205] M. Bamford, J. C. Batsale, and O. Fudym, "Nodal and modal strategies for longitudinal thermal diffusivity profile estimation: Application to the non destructive evaluation of SiC/SiC composites under uniaxial tensile tests," *Infrared Physics & Technology*, vol. 52, pp. 1–13, Jan. 2009.
- [206] C. Ravey, C. Pradere, N. Regnier, and J.-C. Batsale, "New temperature field processing from IR camera for velocity, thermal diffusivity and calorimetric non-intrusive measurements in microfluidics systems," *Quantitative InfraRed Thermography Journal*, vol. 9, pp. 79–98, June 2012.
- [207] B. Selva, L. Daubersies, and J.-B. Salmon, "Solutal Convection in Confined Geometries: Enhancement of Colloidal Transport," *Physical Review Letters*, vol. 108, May 2012.
- [208] M. F. Modest, *Radiative Heat Transfer*. Academic Press, 2 ed., 2003.
- [209] A. Turani-i Belloto, N. Meunier, P. Lopez, and J. Leng, "Diffusion-limited dissolution of calcium carbonate in a hydrogel," *Soft Matter*, vol. 15, pp. 2942–2949, 2019.
- [210] M. Lehtihet, E. Abisset, S. Chevalier, A. Sommier, C. Pradere, and J. Leng, "Thermospectroscopic infrared imaging of a confined drying process," *Chemical Engineering Journal*, vol. 403, p. 126167, 2021.
- [211] P. Wormell and A. Rodger, *Absorbance Spectroscopy: Spectral Artifacts and Other Sources of Error*, pp. 26–29. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013.

- [212] K. Raman, T. S. Murthy, and G. Hegde, “Fabrication of Refractive Index Tunable Polydimethylsiloxane Photonic Crystal for Biosensor Application,” *Physics Procedia*, vol. 19, pp. 146–151, 2011.
- [213] I. H. Malitson, “Interspecimen comparison of the refractive index of fused silica\*,†,” *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 55, pp. 1205–1209, Oct 1965.
- [214] G. M. Hale and M. R. Querry, “Optical constants of water in the 200-nm to 200- $\mu$ m wavelength region,” *Appl. Opt.*, vol. 12, pp. 555–563, Mar 1973.
- [215] J. Li, F. Xue, and T. Blu, “Fast and accurate three-dimensional point spread function computation for fluorescence microscopy,” *Journal of the Optical Society of America A*, vol. 34, p. 1029, June 2017.
- [216] M. C. Martin, C. Dabat-Blondeau, M. Unger, J. Sedlmair, D. Y. Parkinson, H. A. Bechtel, B. Illman, J. M. Castro, M. Keiluweit, D. Buschke, B. Ogle, M. J. Nasse, and C. J. Hirschmugl, “3D spectral imaging with synchrotron Fourier transform infrared spectro-microtomography,” *Nature Methods*, vol. 10, p. 861, Aug. 2013.
- [217] V. Prasad, D. Semwogerere, and E. R. Weeks, “Confocal microscopy of colloids,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 19, p. 113102, Mar. 2007.
- [218] M. J. Nasse, J. C. Woehl, and S. Huant, “High-resolution mapping of the three-dimensional point spread function in the near-focus region of a confocal microscope,” *Applied Physics Letters*, vol. 90, p. 031106, Jan. 2007.
- [219] H. Kirshner, F. Aguet, D. Sage, and M. Unser, “3-D PSF fitting for fluorescence microscopy: implementation and localization application: 3-D PSF Fitting For Fluorescence Microscopy,” *Journal of Microscopy*, vol. 249, pp. 13–25, Jan. 2013.
- [220] S. B. Colak, D. G. Papaioannou, G. W. ’t Hooft, M. B. van der Mark, H. Schomberg, J. C. J. Paasschens, J. B. M. Melissen, and N. A. A. J. van Asten, “Tomographic image reconstruction from optical projections in light-diffusing media,” *Applied Optics*, vol. 36, p. 180, Jan. 1997.
- [221] R. D. Fiete and B. D. Paul, “Modeling the optical transfer function in the imaging chain,” *Optical Engineering*, vol. 53, p. 083103, Aug. 2014.
- [222] L. B. Lucy, “An iterative technique for the rectification of observed distributions,” *The Astronomical Journal*, vol. 79, p. 745, June 1974.
- [223] D. S.R., *The Radon transform and some of its applications*. Wiley, 1983.
- [224] J. He and J. Ma, “Radon inversion via deep learning,” *CoRR*, vol. abs/1808.03015, 2018.