



**HAL**  
open science

# À l'origine des couleurs des images photochromatiques d'Edmond Becquerel : étude par spectroscopies et microscopies électroniques

Théa De Seauve

► **To cite this version:**

Théa De Seauve. À l'origine des couleurs des images photochromatiques d'Edmond Becquerel : étude par spectroscopies et microscopies électroniques. Autre. Université Paris sciences et lettres, 2018. Français. NNT : 2018PSLEE023 . tel-02444741

**HAL Id: tel-02444741**

**<https://theses.hal.science/tel-02444741>**

Submitted on 19 Jan 2020

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

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

**THÈSE DE DOCTORAT**  
**DE L'UNIVERSITÉ PSL**

Préparée à l'École Normale Supérieure

**À l'origine des couleurs des images photochromatiques  
d'Edmond Becquerel : étude par spectroscopies  
et microscopies électroniques**

Soutenue par

**Victor DE SEAUVE**

Le 21 décembre 2018

Ecole doctorale n° 540

**Transdisciplinaire**

**Lettres/Sciences**

Spécialité

**Épistémologie, histoire des  
sciences et des techniques**

Composition du jury :

Valérie BRIOIS Directrice de recherche, Synchrotron SOLEIL, Saint-Aubin	<i>Rapporteuse</i>
Odile STÉPHAN Professeure des universités, Laboratoire de physique des solides, Orsay	<i>Rapporteuse</i>
Jacqueline BELLONI Directrice de recherche émérite, Laboratoire de chimie physique, Orsay	<i>Présidente du jury</i>
Austin NEVIN Chercheur, Istituto di fotonica e nanotecnologie, Milan	<i>Examineur</i>
Ina REICHE Directrice de recherche, Institut de recherche de chimie Paris – C2RMF	<i>Examinatrice</i>
Bertrand LAVÉDRINE Professeur du MNHN, Centre de recherche sur la conservation, Paris	<i>Directeur de thèse</i>
Marie-Angélique LANGUILLE Ingénieure de recherche, Centre de recherche sur la conservation, Paris	<i>Directrice de thèse</i>
Éric POITEVIN Professeur de l'École nationale supérieure des beaux-arts, Paris	<i>Encadrant artistique</i>
Jean-Paul GANDOLFO Professeur de l'École nationale supérieure Louis-Lumière, Paris	<i>Membre invité</i>



*Cependant, il manque une chose à la reproduction la plus parfaite : l'ici-et-maintenant de l'œuvre d'art – le caractère absolument unique de son existence, au lieu même où elle se trouve. Mais c'est à cette présence unique, et uniquement à elle, que l'histoire doit de s'accomplir, et cette existence, à son tour, se soumet à elle. Non seulement doivent être prises en compte les transformations connues par l'œuvre au fil du temps dans sa structure physique, mais les divers rapports de propriété dont elle put être l'objet doivent l'être aussi.*

WALTER BENJAMIN

L'œuvre d'art à l'époque de sa reproductibilité technique, 1955.



# Avant-propos

---

Pour la direction de cette thèse, ainsi que son accueil au Centre de Recherche sur la Conservation, je remercie Bertrand Lavédrine. Merci pour ces nombreuses discussions sur la photographie et pour tout ce que j'ai pu apprendre au laboratoire. De même, je remercie ma directrice de thèse Marie-Angélique Languille pour son soutien et ses encouragements. Je suis heureux d'avoir appris auprès d'elle ces trois dernières années et cela marquera ma vision de la recherche et de la science. Par ailleurs, j'aimerais remercier Éric Poitevin, professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Beaux-Arts de Paris pour avoir accepté d'être mon encadrant artiste, pour son accueil dans son atelier ainsi que sa générosité.

A celles et ceux qui ont accepté de faire partie du jury de cette thèse, j'adresse mes remerciements : les rapporteuses, mesdames Valérie Briois du synchrotron SOLEIL et Odile Stéphan du Laboratoire de physique des solides d'Orsay, ainsi que mesdames Jacqueline Belloni du Laboratoire de chimie physique d'Orsay, Ina Reiche de l'Institut de Recherche de Chimie Paris, monsieur Austin Nevin de l'Istituto di Fotonica e Nanotecnologie, Politecnico di Milano, et monsieur Jean-Paul Gandolfo de l'Ecole nationale supérieure Louis Lumière.

Cette thèse a pu voir le jour grâce au soutien du programme *Sciences, Arts, Création, Recherche*, à qui j'adresse mes remerciements, et en particulier à Nadeije Laneyrie-Dagen, pour tous ses conseils durant ces trois années ainsi que son engagement dans le programme SACRe.

Le comité de suivi composé de Christine Andraud, Jean-Pascal Rueff et de Jean-Marc Frigerio a été attentif aux développements de cette thèse et a été de bon conseil lors de plusieurs rencontres. Merci à vous trois pour avoir pris le temps d'être à l'écoute et pour votre intérêt pour ce sujet.

Au Centre de Recherche sur la Conservation, j'aimerais remercier Saskia Vanpeene pour avoir contribué à la réplification du procédé Becquerel et pour avoir mis en place les premiers protocoles expérimentaux. Edouard de Saint-Ours pour son étude du contexte historique et de la réception du procédé. Chantal Garnier pour l'aide sur le suivi de la coloration des plaques sensibles en spectrométrie UV-visible. Aurélie Tournié, Anne Michelin, Maëlle Vilbert, pour leur assistance sur les instruments d'optique et le microdécolorimètre. Marie Radepont et Laurianne Robinet pour le prêt de feuilles d'argent, et pour les résultats d'analyses de celles-ci. Françoise Viénot pour le test de vision à l'anomaloscope, ainsi que pour tous ses renseignements sur la colorimétrie. Mylène Viard pour sa bienveillance et sa patience face aux montagnes administratives. J'aimerais aussi remercier Fabien Pottier de son aide, ainsi que pour les discussions drôles, enrichissantes et colorées. Et enfin je remercie Céline Daher, pour une liste non exhaustive : les multiples répétitions de présentations, les conseils avisés, les discussions scientifiques et moins scientifiques... Ravi d'avoir partagé ce bureau avec toi !

Pas moins de trois *runs* ont été effectués au synchrotron SOLEIL dans le cadre de cette thèse. Pour leur aide au cours de ces expériences, je remercie James Ablett, de la ligne GALAXIES ainsi qu'Emiliano Fonda, de la ligne SAMBA. Je remercie également Stéphanie Belin, de la ligne ROCK pour sa disponibilité et pour toutes les discussions enrichissantes que nous avons eues autour de la XAS. Pour leur accueil au laboratoire de chimie du synchrotron, je remercie Karine Chaouchi et Stéphanie Blanchandin.

Dans le cadre du réseau METSA, que je remercie, nous avons pu accéder au microscope VG HB501 du Laboratoire de physique des solides d'Orsay. Pour les tests de faisabilité en EELS réalisés avant mon arrivée, je remercie Odile Stéphan. Pour son accueil au LPS lors des expériences, son aide et sa sympathie, j'adresse un grand merci à Mathieu Kociak. De même, je remercie Hugo Lourenço-Martins pour avoir pris le temps de nous apprendre à traiter ces données.

De longues sessions de microscopie ont eu lieu à l'Institut de minéralogie, de physique des matériaux et de cosmochimie. Pour leur aide sur le fonctionnement des microscopes, pour leur disponibilité ainsi que pour toutes les réponses à mes nombreuses questions, j'aimerais remercier ici Imène Esteve et Béatrice Doisneau pour le MEB et Jean-Michel Guignier et Nicolas Menguy pour le MET. Un grand merci à Dario Taverna pour les séances de STEM-EELS et pour ses conseils avisés sur cette technique. Enfin, pour l'accès à un ultramicrotome parfaitement situé, je remercie Karim Benzerara.

Au Muséum national d'Histoire naturelle, j'ai pu m'initier à la préparation d'échantillons pour le MET grâce à Chakib Djediat, que je remercie de son aide et de son humour. Je remercie également Marie-Madeleine Blanc-Valleron pour les tests en XRD, ainsi que Simon Puaud pour les tests de granulométrie.

Je remercie aussi Stéphane Chenot, de l'Institut des nanosciences de Paris INSP pour les dépôts d'argent, Michaël Trichet de l'Institut de biologie Paris Seine pour les dépôts de carbone, Christophe Méthivier du Laboratoire de réactivité de surface pour les expériences en XPS, ainsi que Frédéric Gilleron de LFG distribution pour ses conseils sur l'ultramicrotomie. Enfin, merci à Dominique Genty du Laboratoire des sciences du climat et de l'environnement pour les tests de prises de vue à la *camera obscura* et à Martin Becka pour ses conseils et son aide dans le choix d'une *camera*.

Je souhaite maintenant remercier ceux et celles qui m'ont entouré ces trois dernières années.

Merci à ma famille, qui m'a toujours aidé et encouragé. Un grand merci spécialement à mes grands-parents qui m'ont accueilli en Normandie ou en Bretagne pour y rédiger ce tapuscrit.

Aux collègues qui ont partagé mon bureau ou des bons moments au laboratoire j'adresse un grand merci pour l'accueil et l'entraide au CRCC.

J'aimerais ensuite remercier les colocataires et affilié-e-s de la rue Bizet : les dîners, les soirées, les après-midi dans le jardin, tous ces moments passés en votre compagnie ont été pour moi d'une grande valeur, que les péripéties de la vie collective n'ont pas entamée ! Avec vous j'ai pu rencontrer des gens qui partagent cette envie de collectif, de mettre en commun talents et pratiques aussi bien qu'humeurs et personnalités pour le plaisir d'offrir un spectacle-comète éclectique, un festival beau et onirique, une fête foraine magistrale et déglinguée. Avec tout ce monde-là, certains projets ont vu le jour et ont grandi, font maintenant partie de moi. J'aimerais donc remercier ici mes compères du trio Première valeur et de la compagnie du Niok, les Madistanais, le collectif des gueux et la rue des Miracles. Merci aussi à celles qui ont fait appel à moi pour les divers projets d'exposition. Merci enfin à celles et ceux qui n'oublient pas de combattre *les pires des salauds que tu peux imaginer, et qui nous font la vie qu'on a*. Je n'oublie pas mes ami-e-s de tout horizon, SACRe, Paris, Annecy, avec qui j'ai pu être lié régulièrement ou non ces dernières années, mais pour qui j'ai de l'attachement et une grande estime. Je les remercie ici de l'amitié et la sympathie qu'ils et elles ont eues pour moi.

Merci enfin à Marion pour tout : ta bienveillance, ta sensibilité et ton intensité.

Alexandra, Antoine, Ariane, Aurélien, Bilal, Bruce, Camille R., Camille B., Carmen, Caroline, Céline B., Céline L., Chantale, Chloé, Chris, Claire, Claudine, Clément D., Clément H., Colin, Coline, Constance, Danica, Dante, Diane, Ekaterina, Eliès, Etienne, Florian, Gael, Gaby, Gaspard C., Gaspard d., Gomar, Grégoire, Hanako, Héloïse, Jade, Jean-Yves, Jeune, Jérôme, Jo, Judith, Kalev, Laetitia, Laure G. Laure T., Laurent, Lelio, Lia, Lise-Marie, Lola, Lolo, Maddalena, Manon, Manu, Marguerite, Marie-Luce, Marie, Martial, Mathilde G., Mathilde L., Mathilde S., Mathieu, Matthieu, Max, Melchior, Mihai, Mika, Nina, Paul, Pierre d., Pierre La., Pierre Lu., Quentin, Raphaël G., Raphaël V., Rémy, Sacha, Salomon, Sarah, Seb, Simon P., Simon T., Sylvie, Timo, Tom, Ugo, Vanessa, Victor, Yassin, Yoann, Zoé C., Zoé F.

Un grand merci.

# Table des matières

---

Avant-propos .....	1
Table des matières .....	3
Introduction .....	7
<b>1 Réplication du procédé Becquerel et propriétés optiques des images photochromatiques ....</b>	<b>11</b>
1.1 Le procédé Becquerel d'obtention des images photochromatiques .....	12
1.1.1 Travaux antérieurs sur le chlorure d'argent AgCl et études préliminaires d'Edmond Becquerel .....	12
1.1.2 Les méthodes de sensibilisation des plaques d'argent décrites par Edmond Becquerel .....	15
1.1.3 L'exposition des plaques sensibles : obtention d'images photochromatiques .....	18
1.2 Réplication du procédé en laboratoire, réalisation d'images photochromatiques.....	22
1.2.1 Matériaux, échantillons et protocoles de sensibilisation .....	22
1.2.2 Propriétés optiques et couleurs des plaques sensibilisées par immersion et par électrochimie .....	24
1.2.3 Obtention d'images photochromatiques par contact ou par exposition en <i>camera obscura</i> .....	27
1.3 Etude de la coloration des surfaces sensibles en spectroscopie visible .....	29
1.3.1 Suivi par spectroscopie UV-visible de la coloration des échantillons sensibles .....	29
1.3.2 Evolution de la couleur des images photochromatiques lors de l'exposition .....	35
1.3.3 Etude de la coloration de plaques différemment sensibilisées en référence aux textes d'Edmond Becquerel .....	39
<b>2 Composition chimique de la couche sensible et sensibilité aux rayons X.....</b>	<b>43</b>
2.1 Composition élémentaire des couches sensibles .....	44
2.1.1 Composition élémentaire du volume de la couche sensible.....	44
2.1.2 Sensibilité des couches aux rayons X lors des analyses en photoémission.....	46
2.1.3 Composition élémentaire de surface de la couche sensible .....	51
2.2 Composition chimique de la couche sensible.....	54
2.2.1 Composition chimique de surface de la couche sensible .....	54
2.2.2 Propriétés d'absorption dans le visible des couches sensibles .....	56
2.3 Structure fine du chlorure d'argent dans le volume de la couche sensible .....	59
2.3.1 Sensibilité des couches aux rayons X lors des analyses de XAS en transmission et en fluorescence .....	60
2.3.2 Choix du standard de chlorure d'argent .....	64
2.3.3 Standards XAS d'argent, de chlorure d'argent et d'oxyde d'argent (I) .....	67
2.3.4 Effets d'auto-absorption lors de l'étude en fluorescence d'échantillons réels.....	72
2.3.5 Profondeur sondée lors de l'étude en fluorescence d'échantillons réels.....	73
2.3.6 Structure fine du chlorure d'argent des couches sensible.....	74

<b>3</b>	<b>Morphologie de la couche sensible et sensibilité sous faisceaux électroniques .....</b>	<b>77</b>
3.1	Préparation des échantillons et sensibilité sous faisceaux électroniques des couches.....	78
3.1.1	Préparation d'échantillons pour la microscopie électronique et conditions expérimentales.....	78
3.1.2	Bibliographie sur la sensibilité au faisceau électronique des halogénures d'argent et calculs de doses .....	80
3.1.3	Calculs de doses électroniques et de doses en MEB, STEM et TEM .....	83
3.1.4	Limitation des effets de faisceau en MEB.....	84
3.1.5	Limitation des effets de faisceau en TEM.....	87
3.1.6	Comparaison des doses mises en jeu en MEB, STEM et TEM et conclusions.....	90
3.2	Etude de la morphologie des couches sensibles en vue plane en microscopie électronique à balayage .....	91
3.2.1	Bibliographie sur la morphologie des cristaux de chlorure d'argent .....	91
3.2.2	Observations en MEB en vue plane d'échantillons sensibles.....	93
3.3	Etude de coupes transversales de couches sensibles en microscopie électronique en transmission .....	99
3.3.1	Morphologie des couches sensibles en coupe transversale.....	99
3.3.2	Nanoparticules présentes dans le volume des couches sensibles .....	103
3.3.3	Discussion des résultats d'analyses chimiques à la lumière des observations en coupe transversale.....	107
<b>4</b>	<b>Confrontation des hypothèses interférentielle et pigmentaire sur l'origine des couleurs.....</b>	<b>109</b>
4.1	Les travaux expérimentaux et hypothèses sur l'origine des couleurs dans les images photochromatiques.....	110
4.1.1	Les observations d'Edmond Becquerel et les procédés Niépce de Saint-Victor et Poitevin .....	110
4.1.2	L'hypothèse interférentielle et l'hypothèse pigmentaire .....	112
4.2	Etude de l'hypothèse interférentielle.....	119
4.2.1	Caractéristiques morphologiques des échantillons colorés en vue plane .....	119
4.2.2	Recherche de structures périodiques dans le volume des couches colorées .....	122
4.2.3	Propriétés d'absorption dans le visible des couches colorées.....	124
4.3	Etude de l'hypothèse pigmentaire .....	126
4.3.1	Composition élémentaires des couches colorées .....	126
4.3.2	Composition chimique des couches colorées.....	127
4.3.3	Structure fine des couches colorées .....	129
4.3.4	Etude en spectroscopie d'absorption X <i>in situ</i> de la coloration d'échantillons modèles.....	130

---

<b>5</b>	<b>Rôle des nanoparticules d'argent dans les couleurs .....</b>	<b>133</b>
5.1	Origine plasmonique des couleurs dans les systèmes photochromiques AgCl photolysé, Ag-AgCl et Ag-TiO <sub>2</sub> ..	134
5.1.1	Blanchiment de cristaux de chlorure d'argent photolysés lors de l'exposition à la lumière visible.....	134
5.1.2	Propriétés d'adaptation spectrale du système Ag-AgCl.....	136
5.1.3	Propriétés photochromiques de systèmes Ag-TiO <sub>2</sub> .....	138
5.1.4	Comparaison de systèmes photochromiques modernes avec l'image photochromatique.....	141
5.2	Caractérisation statistique des nanoparticules d'argent observées dans les couches sensibles et colorées.....	143
5.2.1	Corpus d'échantillons et conditions expérimentales.....	143
5.2.2	Nombre, localisation, distributions de taille et de forme des nanoparticules dans les couches colorées.....	146
5.2.3	Modifications des cortèges de nanoparticules et introduction à l'hypothèse plasmonique.....	152
5.3	Propriétés plasmoniques des nanoparticules d'argent dans les échantillons colorés étudiés en EELS .....	156
5.3.1	Conditions expérimentales et traitement des données.....	156
5.3.2	Résonances plasmon de surface localisées autour de nanoparticules d'argent incluses et en bord de grains.....	158
5.3.3	Interpretation des résultats et discussion de l'hypothèse plasmonique .....	163
	<b>Conclusions et perspectives .....</b>	<b>167</b>
	<b>Récits d'une rencontre art/science.....</b>	<b>175</b>



<b>Annexes .....</b>	<b>183</b>
Annexe 1. Glossaire et acronymes .....	183
Annexe 1.1 Glossaire .....	183
Annexe 1.2 Acronymes .....	185
Annexe 2. Matériaux et réalisation des échantillons.....	187
Annexe 2.1 Matériaux utilisés pour la réalisation d'échantillons sensibles .....	187
Annexe 2.2 Protocole de sensibilisation en laboratoire .....	193
Annexe 2.3 Précipitation du chlorure d'argent .....	195
Annexe 3. Principes des techniques d'analyse mises en œuvre et conditions expérimentales.....	197
Annexe 3.1 Spectroscopie UV-visible et colorimétrie .....	197
Annexe 3.2 Spectroscopie de photoélectrons excités par rayons X .....	201
Annexe 3.3 Spectroscopie d'absorption des rayons X .....	203
Annexe 3.4 Microscopie électronique à balayage, en transmission, spectroscopies EDX et EELS .....	211
Annexe 4. Bibliographie sélective.....	223
Annexe 4.1 Éléments de Biographie d'Edmond Becquerel .....	223
Annexe 4.2 Calcul de l'épaisseur sensibilisée par Becquerel .....	224
Annexe 4.3 Le procédé de réalisation des héliochromies d'Abel Niépce de Saint-Victor.....	225
Annexe 4.4 Procédés de photographie inspirés de ceux de Becquerel, Niépce de Saint-Victor et Poitevin .....	226
Annexe 4.5 Sensibilité sous faisceau X du chlorure d'argent .....	228
Annexe 4.6 Structure de bandes du chlorure d'argent .....	229
Annexe 4.7 Structure cristalline du chlorure d'argent.....	232
Annexe 4.8 Propriétés optiques du chlorure d'argent .....	232
Annexe 4.9 Etude bibliographique sur la Photosensibilité du chlorure d'argent .....	237
Annexe 4.10 Etude en lumière polarisée du système photochromique Ag-AgCl .....	244
Annexe 5. Résultats d'analyses complémentaires .....	247
Annexe 5.1 Séries de spectres UV-visibles obtenus lors de la coloration des échantillons sensibles.....	247
Annexe 5.2 Evolution des points caractéristiques des spectres de réflectance lors de la coloration.....	256
Annexe 5.3 Phases cristallines dans le volume de la couche sensible.....	260
Annexe 5.4 Comparaison des spectres XAS des standards de chlorure d'argent avec les spectres issus de la littérature	261
Annexe 5.5 Affinement des signaux EXAFS des standards de chlorure d'argent et d'argent .....	262
Annexe 5.6 Profondeur de pénétration des RX en fonction de l'angle d'incidence autour du seuil K de l'argent ....	263
Annexe 5.7 Echantillons sensibilisés par emploi de vapeurs d'hypochlorite de sodium.....	264
Annexe 5.8 Présence d'impuretés en surface d'échantillons mal rincés.....	265
Annexe 5.9 Spectre EEL du plasmon de volume du chlorure d'argent.....	266
Annexe 5.10 Variations localisées de distribution de tailles des nanoparticules .....	267
<b>Liste des tableaux.....</b>	<b>269</b>
<b>Liste des illustrations .....</b>	<b>271</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>284</b>

# Introduction

---

Si les premiers procédés photographiques en couleurs populaires ne voient le jour qu'à l'aube du XX<sup>ème</sup> siècle et font appel aux principes de synthèse additive puis soustractive des couleurs [1], [2], le XIX<sup>ème</sup> siècle voit se succéder de nombreuses tentatives d'apporter une solution au problème posé par François Arago (1786 – 1853) de découvrir « UNE substance que les rayons rouges coloreraient en rouge, que les rayons jaunes coloreraient en jaune, sur laquelle les rayons bleus laisseraient une empreinte bleue etc., etc. » [3]. Cette évocation d'Arago qui accompagne en 1839 l'annonce de l'invention du daguerréotype<sup>†</sup>, procédé photographique positif sur plaque d'argent [4], orienteront les recherches à venir vers des procédés de photographie directs, ne faisant pas intervenir de restitution des couleurs par synthèse [5]–[7]. En 1848, Alexandre Edmond Becquerel (1820 – 1891) adresse à l'Académie des Sciences un mémoire apportant une solution à ce problème [8]. Quelques années plus tôt, Edmond Becquerel montre la continuité spectrale entre les domaines de l'ultraviolet, du visible et de l'infrarouge [9], [10]. Il met également au point dès 1840 un méthode de développement des daguerréotypes, en substituant à la phase d'exposition au mercure une insolation à la lumière rouge [11]. Ce double intérêt pour la physique – il est à l'époque suppléant à la chaire de physique du Muséum d'Histoire naturelle au Jardin des Plantes<sup>1</sup> [12] – et la photographie en fait le créateur de la première photographie couleur. En 1848 il obtient sur une plaque d'argent sensibilisée par l'action du chlore une reproduction colorée du spectre solaire [13]. Rapidement, il applique ce procédé pour « peindre avec la lumière » [14], [15] c'est-à-dire utiliser une *camera obscura*<sup>†</sup> pour produire des photographies en couleurs qu'il nomme « images photochromatiques ». Toutefois les temps d'exposition très longs et l'impossibilité de stabiliser les couleurs de ces images empêchèrent toute application pratique du procédé et Becquerel délaisse les recherches sur ce sujet en 1854.

Plusieurs questions restent en suspens, elles alimenteront un long débat durant la seconde moitié du XIX<sup>ème</sup> siècle : la nature de la couche sensible issue de la réaction du chlore et de l'argent reste indéterminée, tout comme l'origine des couleurs qui s'y forment. Pour Becquerel, elles sont « en dehors de tout ce que l'on sait sur l'optique » [8]. Le débat qui s'ensuit oppose les partisans d'une origine pigmentaire de la couleur, c'est-à-dire liée directement à la composition chimique de la couche colorée, à ceux d'une origine interférentielle, liée à une couche d'épaisseur donnée<sup>2</sup> ou bien périodiquement organisée. L'invention en 1891 par Gabriel Lippmann d'un procédé de photographie interférentielle [17] réactive ce débat quelques décennies plus tard, même si ni Lippmann, ni Becquerel (père et fils) ne croient à une origine interférentielle [17]–[19].

---

<sup>1</sup> Des éléments de biographie d'Edmond Becquerel sont rapportés en annexe page 221.

<sup>2</sup> Thomas Young a postulé au début du siècle la nature ondulatoire de la lumière et a expliqué les couleurs de lames minces par un phénomène d'interférences lumineuses, inspirant en partie cette dernière hypothèse [16].

En partant des hypothèses pigmentaire et interférentielle, l'objectif des travaux présentés ici est d'**identifier l'origine des couleurs des images photochromatiques** par la caractérisation optique, chimique et morphologique des couches sensibles et colorées.

En raison de leur grande sensibilité à la lumière, nous n'avons pas travaillé sur les originaux d'Edmond Becquerel. Nous avons reproduit le procédé à partir de ses écrits et nous avons étudié la coloration des couches sensibles en spectroscopie UV-visible afin de créer des jeux d'échantillons colorés destinés aux analyses. Notre approche a ensuite été d'identifier des différences entre les couleurs dans la composition chimique et dans la morphologie des échantillons afin de déterminer ce qui les distingue, et d'en déduire l'origine des couleurs.

Nous avons déterminé la composition élémentaire, les espèces chimiques et la structure fine de l'espèce majoritaire des couches sensibles et colorées. Cette caractérisation a principalement fait appel à des techniques de spectroscopie de rayons X. La morphologie, c'est-à-dire l'organisation relative du chlorure d'argent et de l'argent au sein des couches, a été caractérisée en vue plane et en vue en coupe par microscopies électroniques associées à des spectroscopies électroniques et de rayons X.

La sensibilité des échantillons aux photons (UV-visible et X) ainsi qu'aux électrons a rendu nécessaire une étude approfondie des effets de sonde. Nous avons décrits et quantifiés ces effets et étudiés s'ils étaient caractéristiques des différentes couches colorées. Nous avons établi des conditions expérimentales originales pour minimiser les doses<sup>†</sup> mises en jeu et ainsi limiter, voire supprimer, ces effets de sonde. De plus, les échantillons étant sensibles à toutes les longueurs d'onde visibles, il a été nécessaire de développer une méthode de préparation contrôlée. Aussi nous détaillerons ces contraintes expérimentales tout au long du tapuscrit, contraintes qu'il a fallu surmonter pour étudier des échantillons qui ne soient modifiés ni lors de la préparation ni lors de leur caractérisation.

Nous avons choisi de présenter nos résultats en répondant pas à pas à la question de l'origine des couleurs. Dans les trois premiers chapitres, nous nous appliquons à caractériser pleinement les couches sensibles : leur coloration, leur composition chimique, leur morphologie et les effets de sonde. Nous abordons la question des couleurs dans les deux derniers chapitres, dont la lecture sera facilitée par les définitions posées aux chapitres précédents<sup>3</sup>.

---

<sup>3</sup> Un glossaire pour les mots signalés par le signe <sup>†</sup> ainsi qu'une liste des acronymes sont présentés en annexe p. 183.

## Chapitre 1 : présentation du procédé Becquerel et réplcation en laboratoire

Le procédé historique est décrit à l'aune des textes d'Edmond Becquerel. Sont ensuite détaillés les matériaux et outils pour la réplcation du procédé en laboratoire ainsi que la caractérisation des propriétés optiques et de la couleur des échantillons sensibles réalisés. Enfin, la coloration des échantillons sensibles fait l'objet d'une étude en spectroscopie visible, ce qui permet de comparer nos observations aux textes d'Edmond Becquerel, ainsi que de produire des échantillons colorés.

## Chapitre 2 : quelle est la composition chimique des couches sensibles ?

La composition élémentaire des couches a été caractérisée, les espèces chimiques qui les forment identifiées et la structure fine de l'espèce chimique majoritaire a été étudiée. Les analyses mises en œuvre requièrent des faisceaux de rayons X : leurs effets sur les échantillons sont étudiés et des conditions expérimentales sont déterminées pour les réduire.

## Chapitre 3 : comment les couches sensibles sont-elles organisées ?

La sensibilité des couches aux faisceaux électroniques et les conditions expérimentales permettant de la limiter sont présentées. Ainsi, les couches sensibles protégées des faisceaux électroniques sont étudiées en microscopies électroniques en vue plane et en coupe transversale. Ce chapitre permet de comprendre la morphologie des couches sensibles et l'organisation relative des espèces chimiques identifiées au sein des couches.

## Chapitre 4 : les hypothèses pigmentaire et interférentielle sont-elles valides ?

Les deux hypothèses principales formulées au XIX<sup>ème</sup> siècle et soutenues encore au XX<sup>ème</sup> sont présentées et remises dans le contexte du débat sur l'origine des couleurs des images photochromatiques. A la lumière des résultats présentés dans les chapitres précédents, ainsi que de résultats de caractérisations chimiques et morphologiques d'échantillons colorés, ces deux hypothèses sont discutées et remises en question.

## Chapitre 5 : des nanoparticules d'argent sont-elles responsables des couleurs ?

Différents systèmes photochromiques<sup>†</sup> à matrice semi-conductrice faisant intervenir des nanoparticules d'argent sont présentés et comparés aux images photochromatiques. Les cortèges de nanoparticules contenus dans les couches sensibles et colorées sont caractérisés en microscopie électronique en transmission (en coupe transversale) et leurs propriétés plasmoniques sont explorées en spectroscopie de perte d'énergie des électrons en pertes proches. Les résultats amènent à formuler une hypothèse plasmonique sur l'origine des couleurs des images photochromatiques.

Des éléments de bibliographie extensifs sur les propriétés du chlorure d'argent sont rassemblés en annexe, ainsi que les protocoles de réalisation d'échantillons et les protocoles expérimentaux.



# 1 Réplication du procédé Becquerel et propriétés optiques des images photochromatiques

---

Edmond Becquerel décrit le procédé qu'il met au point dans trois mémoires publiés dans les Annales de chimie et de physique [13]–[15] et adressés à l'Académie des sciences en 1848, 1849 et en 1854 [8], [20], [21] et dans le chapitre IV de son livre *La lumière, ses causes et ses effets* [22]. Dans ce procédé, l'image positive finale est obtenue directement sur la plaque exposée sans traitement chimique de développement. Les deux étapes principales du procédé sont la sensibilisation et l'exposition. Dans la première étape, une plaque d'argent est rendue sensible à la lumière à l'aide de solutions chlorurées ; dans la seconde, la plaque sensible est exposée à la lumière. Par la suite le terme *plaque d'argent* sera utilisé pour désigner la plaque initiale, polie et préparée, les termes *plaque sensible* ou *surface sensible* désigneront la plaque passée par l'étape de sensibilisation ou sa surface et le terme *image photochromatique* indiquera une plaque sensible qui a été impressionnée par la lumière.

Afin de mettre au point ce procédé, Edmond Becquerel s'est appuyé sur des travaux antérieurs sur la photolyse<sup>†</sup> du chlorure d'argent, que nous exposerons dans un premier temps avant de présenter ses propres travaux expérimentaux. Nous avons pu répliquer le procédé en laboratoire et ainsi produire aussi bien des plaques sensibles que des images photochromatiques destinées à être analysées ultérieurement afin de tenter de répondre à la question de l'origine des couleurs. Nous présenterons dans un second temps la réplication du procédé en laboratoire ainsi que la caractérisation des plaques sensibles. Enfin, nous avons également étudié l'étape d'exposition à la lumière des plaques sensibles, ce qui nous a permis de produire des échantillons couvrant une large palette de couleurs. Les résultats obtenus seront confrontés à ceux de Becquerel en ce qui concerne les couleurs et la sensibilité des plaques.

# 1.1 Le procédé Becquerel d'obtention des images photochromatiques

## 1.1.1 TRAVAUX ANTERIEURS SUR LE CHLORURE D'ARGENT $\text{AgCl}$ ET ETUDES PRELIMINAIRES D'EDMOND BECQUEREL

Dans la présentation du daguerréotype faite à l'Académie des sciences le 13 août 1839, François Arago (1785 – 1853) mentionne une des plus anciennes sources décrivant les propriétés de l'argent corné, « ou, comme on dit aujourd'hui, [...] chlorure d'argent » [4]. Il s'agit du mémoire en latin de l'alchimiste allemand Georg Fabricius (1516 – 1571) publié en 1566 et qui traite des propriétés de certains métaux [23]. Dans ce mémoire, il est fait mention « d'une sorte de *mine d'argent* qu'on appelait *argent corné*, ayant la couleur et la transparence de la corne, la fusibilité et la mollesse de la cire. Cette substance, exposée à la lumière, passait du *gris jaunâtre au violet*, et, par une action plus longtemps prolongée, *presque au noir* » [4]. En 1757, le naturaliste italien Giacomo Bartolomeo Beccari (1682 – 1766) rapporte que le chlorure d'argent fraîchement préparé est coloré en violet par la lumière du soleil, tandis que la même substance non exposée reste blanche [24] (lu dans [25]). Par la suite, la première étude sur la photolyse du chlorure d'argent est réalisée par le chimiste suédois Carl Wilhelm Scheele (1742 – 1786), qui s'intéressait aux propriétés de l'air et du feu. Dans un contexte d'intenses recherches sur la théorie phlogistique – qui explique la combustion de certains corps par leur teneur en élément *phlogistón* (du grec  $\varphi\lambda\acute{o}\xi$ , flamme) – il entreprend des travaux sur la lumière car « on ne sauroit admettre du feu sans lumière » [26]. Il entend prouver la présence dans la lumière du *phlogistón* et s'appuie pour ce faire sur plusieurs expériences dont l'une fait intervenir la *lune cornée*, terme désignant le chlorure d'argent [27]. Celui-ci est obtenu par Scheele en précipitant une solution acide d'argent par une solution de chlorure d'ammonium. Le précipité est ensuite déposé sur un morceau de papier et exposé pendant plusieurs jours à la lumière du soleil qui le noircit. Pour Scheele le noircissement est dû à l'apparition d'« argent réduit » dans le précipité [26]. Pour le prouver il dissout le précipité dans de l'ammoniaque et obtient ainsi une « poudre noire » [26] ; cette poudre est soluble dans l'acide nitrique et la solution obtenue peut être utilisée pour obtenir du chlorure d'argent par précipitation avec une solution de chlorure d'ammonium. Scheele prouve donc ici que le chlorure d'argent exposé à la lumière est réduit en argent métallique. Il explique aussi la nature de la réaction, à savoir la dissociation de l'argent et du chlore : « il se sépare autant d'acide marin de la lune cornée, qu'il y a de particules de sa superficie converties en argent » [26] – ici l'acide marin désigne l'atome de chlore du chlorure de sodium  $\text{NaCl}$ . Finalement, Scheele observe en utilisant un prisme pour décomposer la lumière du soleil que le chlorure d'argent « exposé aux rayons violets [...] noirci[t] bien plus promptement que dans les autres rayons » [26]. Cette première expérience est répétée en 1782 par le naturaliste et météorologue suisse Jean Senebier (1742 – 1809), qui considère que les données présentées par Scheele n'étaient pas assez précises. Il travaille dans une chambre « assez brune pour empêcher l'action de la lumière du soleil sur elle » et précise les temps nécessaires à chaque



couleur du spectre solaire pour noircir le chlorure d'argent par beau temps et en employant un « prisme excellent fait en Angleterre » [25] (tableau 1).

*Tableau 1 : temps d'exposition nécessaires pour noircir le chlorure d'argent selon la couleur de la lumière utilisée selon Senebier [25].*

Couleur	Durée d'exposition
Violet	15 s
Pourpre	23 s
Bleu	29 s
Verd ( <i>sic</i> )	37 s
Jaune	5,5 min
Orangé	12 min
Rouge	20 min

En 1801, l'astronome britannique William Herschel (1738 – 1822) publie une observation sur la nature des rayons infrarouges (IR) et sur leur nature calorifique [28] ; réagissant à cette découverte, le physicien allemand Johann Wilhelm Ritter (1776 – 1810) met en évidence l'existence, de l'autre côté du spectre visible, des rayons ultraviolets (UV), invisibles à l'œil nu mais qui néanmoins agissent sur le chlorure d'argent [29] (commenté par [30], [31]). Ayant eu connaissance des travaux de Scheele, Ritter met au point l'expérience suivante. Il étale du chlorure d'argent « fraîchement préparé », blanc, sur un papier qu'il expose dans une pièce sombre (« im dunkeln Zimmer » [32]) à la lumière du soleil décomposée par un prisme ; le noircissement du chlorure d'argent intervient d'abord dans une zone correspondant aux UV, puis dans la zone violette et enfin dans la zone bleu-vert ; le chlorure d'argent exposé à la lumière jaune, rouge ou infrarouge ne noircit jamais [30]–[32]. Cette expérience sera répétée par la suite par le physicien allemand Thomas Johann Seebeck (1770 – 1831) qui étudie l'action chimique des lumières bleue et violette, probablement dès 1803 (commenté par [30]). Il confirme ainsi les résultats obtenus par Ritter, mais de surcroît met en évidence la capacité du chlorure d'argent pré-exposé aux rayonnements UV à prendre la couleur de la lumière incidente. Il rapporte en 1810 dans le *Traité des couleurs* [33] de Johann Wolfgang von Goethe (1749 – 1832) son expérience : une bande de papier est recouverte de chlorure d'argent et pré-exposée à la lumière du soleil jusqu'à en devenir grise avant d'être exposée à un spectre solaire ou bien à travers des verres colorés. Il observe ainsi que le chlorure d'argent pré-exposé prend des teintes différentes en

fonction de la couleur de la lumière et que ces teintes semblent être celles des lumières d'exposition. Il note aussi que de toutes les lumières, le chlorure d'argent semble être le moins sensible à celle orangée [30], [33]. Les travaux effectués jusqu'alors n'utilisent le chlorure d'argent que pour l'étude des propriétés du spectre solaire et en particulier des rayonnements UV. Par la suite les propriétés intrinsèques de ce composé contribueront à l'invention de la photographie. En 1803, le physicien et chimiste Humphry Davy (1778 – 1821) publie avec le potier Thomas Wedgwood (1771 – 1805) un article sur une méthode utilisée pour copier des peintures sur verre en utilisant le nitrate d'argent [34]. Si le nitrate d'argent est le composé principalement utilisé et décrit par Davy et Wedgwood, ceux-ci rapportent que le chlorure d'argent est plus sensible à la lumière que le nitrate mais très peu soluble dans l'eau. En 1816, Nicéphore Niépce (1765 – 1833) tente d'obtenir des images à l'aide d'une *camera obscura* sur un papier enduit de chlorure d'argent ; il y parviendra mais échouera à la fixer durablement [35]. Quelques années plus tard, en 1835, William Henry Fox Talbot (1800 – 1877) propose une méthode de fixation des photographies obtenues dans la *camera obscura* sur du papier sensibilisé au chlorure d'argent [36]. Dans cet article, Talbot décrit une méthode qu'il a appliquée en 1834 pour obtenir le chlorure d'argent directement à la surface du papier : il trempe celui-ci dans une solution diluée de chlorure de sodium puis il projette sur l'une des faces une solution concentrée de nitrate d'argent. Pour fixer l'image après l'étape d'exposition, il immerge le papier dans une solution concentrée de chlorure de sodium ou une solution diluée d'iodure de potassium qui n'élimine pas les sels sensibles, mais « photo-stabilise » l'image obtenue. En 1840, peu après l'invention du daguerréotype, le minéralogiste Robert Hunt et l'astronome John Frederick William Herschel (1792 – 1871), fils de Frederick William Herschel, étudient les propriétés photochromiques du chlorure d'argent en entrevoyant une possible application à la photographie en couleurs. Ils appliquent la méthode décrite par Talbot pour obtenir le chlorure d'argent directement à la surface d'un papier. Herschel [37] observe les teintes obtenues par l'action du spectre solaire (figure 2a) tandis que Hunt [38] utilise des verres colorés en bleu, vert, jaune et rouge et étudie l'effet de différentes solutions chlorurées utilisées pour obtenir le chlorure d'argent par précipitation (figure 2b).

1. Colours of the luminous spectrum.		2. Colours impressed on the paper.	
Extreme red †	None.		
Mean red	None.		
Orange	Faint brick-red.		
Orange-yellow	Brick-red, pretty strong.		
Yellow	Undecided; red passing into green.		
Yellow-green	Dull bottle-green.		
Green	Dull bottle-green, passing into blueish.		
Blue-green	Very sombre blue, almost black.		
Blue	Black, but when the exposure was long continued, metallic yellow, like an imperfect gilding.		
Violet	Black, passing into the same metallic yellow by long exposure in the less refrangible portions of the violet ray.		
Beyond the violet	Violet-black, or purplish-black.		

Salt used.	Colour of Glass.			
	Blue.	Green.	Yellow.	Red.
a. Chlor. of sodium.	Purple.	Blue.	Violet.	Chocolate.
b. Chlor. of potassa.	Light purple.	Sky blue.	Light violet.	Tinted red.
c. Muriate of lime.	Rich violet.	Faint blue.	Blue.	Reddish.
d. Muriate of iron.	Red.	Colourless.	Faint red.	Lead hue.
e. Mur. of peroxide of iron.	Blue.	Yellowish.	Straw color.	Yellow brown.
f. Mur. of baryta	Purple red.	Lilac.	Chocolate.	Pink.
g. Muriate of manganese.	Rich brown.	Reddish.	Rose hue.	Yellow.
h. Mur. of ammonia	Olive brown.	Pale brown.	Brown.	Dull orange.

Figure 1 a) teintes prises par le papier sensibilisé au chlorure d'argent par Herschel lorsqu'il est exposé à un spectre solaire. Extrait de [37]. b) couleurs prises par exposition aux lumières colorées par des papiers sensibilisés par Hunt en utilisant différentes solutions chlorurées. Extrait de [38].

Les travaux d'Edmond Becquerel sur les propriétés du chlorure d'argent prolongent ceux de Seebeck, Hunt et Herschel. Il confirme les effets décrits par ces derniers ; ces résultats ainsi que ses premières observations l'amènent à « préparer le chlorure d'argent par tous les procédés possibles » [13].

### 1.1.2 LES METHODES DE SENSIBILISATION DES PLAQUES D'ARGENT DECRIRES PAR EDMOND BECQUEREL

Becquerel tente donc d'obtenir du chlorure d'argent directement à la surface d'une plaque d'argent, afin de la rendre photosensible<sup>†</sup>. Plusieurs méthodes de sensibilisation sont introduites par Becquerel ; nous les appellerons par la suite sensibilisation aux *vapeurs de chlore*, *par immersion* et *par électrochimie*. Avant de la sensibiliser, il faut préparer la plaque d'argent : Becquerel choisit des plaques d'argent ou des plaqués argent « d'une très grande pureté et même préalablement chauffées jusqu'à 300 ou 400° » avant d'être « bien polie » [13]–[15], « au rouge d'Angleterre et au tripoli »<sup>4</sup> [14].

#### *Utilisation des vapeurs de chlore*

Cherchant à obtenir du chlorure d'argent directement sur la plaque d'argent, Becquerel recourt à l'action de vapeurs chlorées ; le dichlore n'ayant pas permis d'obtenir de couleurs<sup>5</sup> [22], il utilise les vapeurs d'*eau chlorée* – c'est-à-dire d'une solution d'hypochlorite de sodium NaClO. Ce procédé consiste à placer la plaque d'argent préparée « quelques centimètres au-dessus d'une couche d'eau chlorée » [13] « saturée à la température de 10 degrés » [14] ; « [...] elle prend, au bout de plusieurs minutes, une teinte blanchâtre » [13]. Les plaques sensibles obtenues par ce procédé sont ensuite aptes à reproduire les différentes couleurs du spectre visible. Si ce procédé permet d'enregistrer des couleurs, l'inhomogénéité de la couche sensible et la qualité médiocre des couleurs obtenues conduisent Becquerel à procéder autrement.

#### *Sensibilisation des plaques d'argent par immersion*

Il utilise ensuite l'eau chlorée pour y plonger directement les plaques d'argent [13]. Il parvient ainsi à produire des plaques capables d'enregistrer les couleurs du spectre visible, cela donne des résultats insatisfaisants car en fonction de la durée d'immersion les images obtenues exhibent différentes teintes : « tantôt c'est le rouge qui prédomine dans l'image photographique, tantôt c'est le vert, tantôt le bleu [...] ». Il teste donc d'autres solutions, et c'est finalement l'usage d'une solution de chlorure de cuivre (II) (CuCl<sub>2</sub>), qui s'avère la plus satisfaisante [14], [15].

<sup>4</sup> Respectivement de l'oxyde de fer et de la diatomite, utilisés à l'époque pour le polissage des plaqués argent pour les daguerréotypes.

<sup>5</sup> Notons que l'adsorption de dichlore et la création de chlorure d'argent en surface de l'argent métallique a été étudiée plus récemment [39].

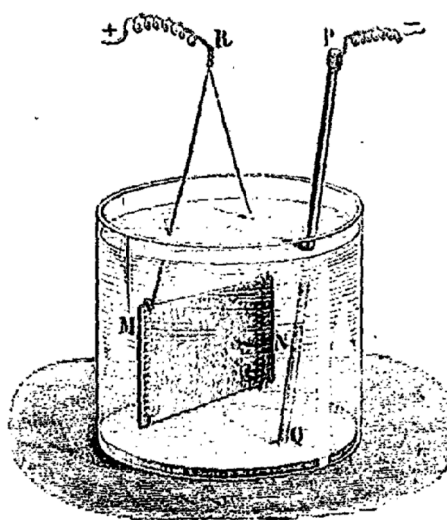
Tableau 2 : concentrations massique et molaire en sulfate de cuivre et en chlorure de sodium des solutions d'immersion. Pour effectuer ces calculs, le « sulfate de cuivre du commerce » [22] est considéré dans sa forme la plus courante, c'est-à-dire hydraté  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  et « eau salée » [13] est compris comme de l'eau saturée en sel.

Mémoire	Concentration $\text{CuSO}_4$		Concentration $\text{NaCl}$	
	$\text{g L}^{-1}$	$\text{mol L}^{-1}$	$\text{g L}^{-1}$	$\text{mol L}^{-1}$
D'après le 1 <sup>er</sup> mémoire [13]	100	0,4	300	5,1
	25	0,1	190	3,2
D'après le 2 <sup>ème</sup> mémoire [14]	50	0,2	150	2,6
D'après <i>La lumière</i> [22]	39	0,2	90	2

Elle est obtenue en mélangeant du chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ) et du sulfate de cuivre ( $\text{CuSO}_4$ ). Les concentrations calculées à partir des textes de Becquerel sont détaillées dans le tableau 2. La plaque d'argent est plongée dans la solution et prend rapidement « une teinte violette ». Elle est ensuite rincée à l'eau et séchée. Ces plaques sensibles donnent de « très-belles (*sic*) images photographiques du spectre » et permettent d'obtenir des reproductions fidèles d'estampes colorées, même si les couleurs de ces dernières « ne sont pas très-vives (*sic*) » [13]. Dans un souci de contrôle de l'uniformité de la couche sensible, de répétabilité et de rendu des couleurs, Becquerel introduit une autre méthode de sensibilisation, par électrochimie.

### *Sensibilisation des plaques d'argent par électrochimie*

Le procédé électrochimique est enfin décrit par Becquerel comme celui qui « présent[e] les meilleurs effets » [14]. Ici, la plaque d'argent est suspendue à l'aide de fil de cuivre et liée au pôle positif d'une pile électrique « formée d'un ou plusieurs couples azotiques, suivant l'étendue de la lame et la disposition de l'appareil » [22] tandis que le pôle négatif est lié à une tige de cuivre ou de platine (figure 2). La plaque d'argent et la tige sont plongées dans un récipient contenant une solution d'acide chlorhydrique de  $1,4 \text{ mol L}^{-1}$  en considérant que l'« acide chlorhydrique ordinaire » [14], [15] est à 37 % en masse.



*Figure 2 : principe de la sensibilisation par électrochimie ; la plaque d'argent branchée au pôle positif et la tige de platine branchée au pôle négatif de la pile plongent dans la solution d'acide chlorhydrique séparés de 8 à 10 cm. Extrait de [22].*

Lorsque le circuit électrique est fermé et alimenté la tige est promenée parallèlement à la surface de la plaque, à 8 à 10 cm de cette dernière pour obtenir une surface sensible homogène. Des bulles de dihydrogène se forment à la surface de la tige tandis que la plaque prend plusieurs teintes successives à mesure que l'épaisseur sensibilisée augmente. Le contrôle de la teinte permet de savoir quand arrêter la sensibilisation mais la durée ne doit pas être supérieure à une minute. Si la sensibilisation se poursuit, la plaque prend une teinte noire et est inapte à enregistrer les couleurs [14], [15]. Dans son troisième mémoire, Becquerel introduit l'utilisation d'un « voltamètre à eau » interposé dans le circuit électrique dont le fonctionnement est résumé en annexe p. 224. Il peut ainsi contrôler l'épaisseur de la surface sensible sans avoir à retirer la plaque de la solution pour observer sa teinte. Pour obtenir une plaque sensible apte à « donner de belles reproductions des spectres lumineux » [15], l'épaisseur de la couche sensible doit être comprise entre 0,97 et 1,7  $\mu\text{m}$  : « plus la couche est mince, plus la substance est impressionnable, mais aussi moins les nuances colorées sont belles » [15]. Enfin, la plaque sensible est rincée à l'eau et séchée en soufflant de l'air à sa surface tout en la chauffant. La surface sensible acquiert finalement une teinte violet foncé et est couverte d'une fine poussière blanche, qui peut être enlevée à l'aide d'un coton ou d'un polissoir en velours [14], [15]. Par la suite, Becquerel utilisera uniquement des plaques sensibles de  $106 \times 80 \text{ mm}^2$  préparées par le procédé électrochimique qui vient d'être décrit.

### *Le chauffage et la post-sensibilisation aux infrarouges des plaques sensibles*

Becquerel présente deux moyens d'améliorer le rendu des couleurs. En effet, les plaques sensibles obtenues par le procédé électrochimique reproduisent bien les couleurs violette, bleue, verte et rouge mais le jaune et l'orangé sont peu visibles [14]. Les étapes décrites interviennent immédiatement après l'étape de sensibilisation : il s'agit soit de chauffer la plaque sensible pendant un temps déterminé, soit de l'exposer au préalable aux infrarouges. Nous appellerons ces deux méthodes *chauffage* et *pré-exposition aux infrarouges*.

La plaque sensible acquiert sous l'action de la chaleur une teinte rose : plus la durée du chauffage augmente, plus elle s'éclaircit, mais moins les couleurs résultantes sont contrastées. La plaque sensible peut être chauffée à l'aide d'une lampe à alcool à 100 °C pendant quelques minutes [14], [22] ou bien elle peut être gardée dans une étuve à 30 – 35 °C pendant huit à dix jours, cette dernière solution donnant les meilleurs résultats, et notamment les plaques chauffées à l'étuve ne sont plus sensibles aux infrarouges, contrairement aux plaques chauffées à la lampe [15].

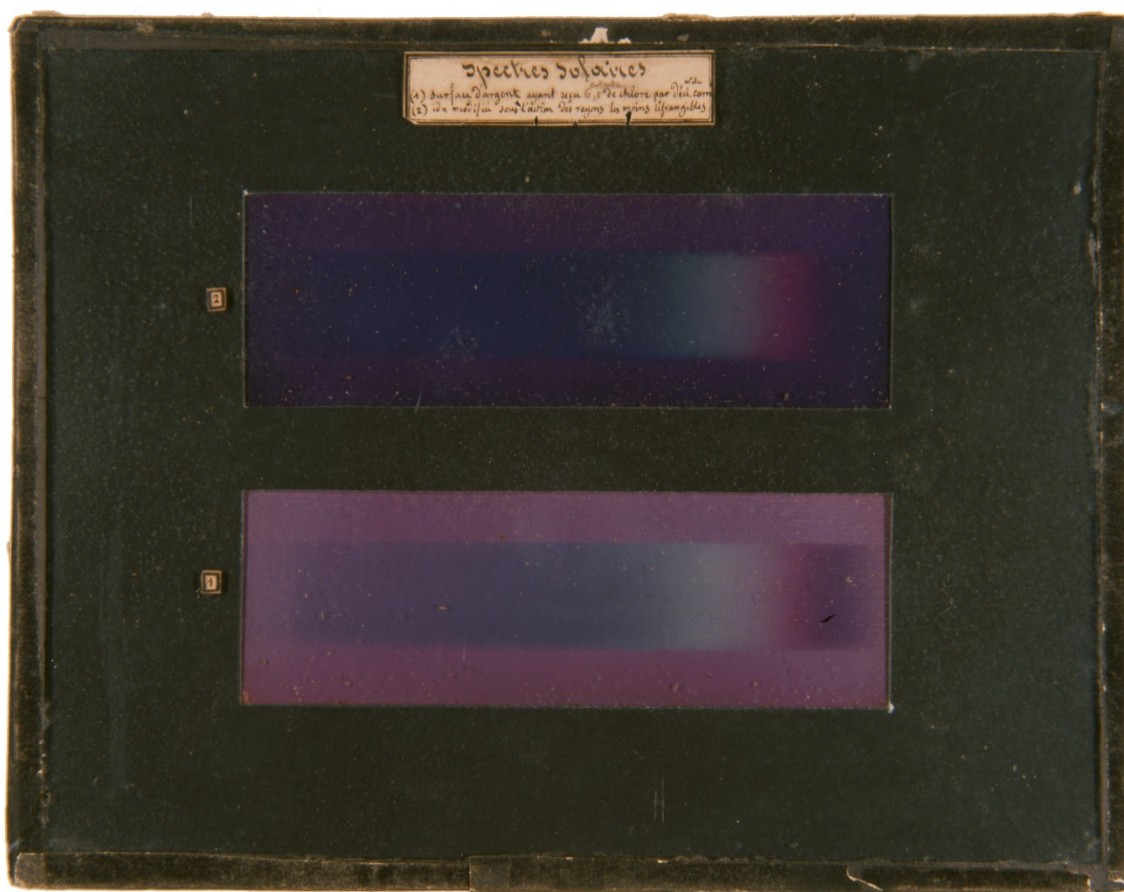
Dans le troisième mémoire, Becquerel introduit l'étape de pré-exposition aux « rayons rouges extrêmes » [15], qui noircit la plaque et permet comme le chauffage d'obtenir des couleurs plus claires. Par ailleurs la teinte noire du fond fait mieux ressortir les couleurs [15]. La figure 3 montre bien ces effets en présentant deux spectres solaires obtenus en pré-exposant (bas) ou non (haut) une plaque sensible. Becquerel prépare donc la plupart de ses plaques sensibles en les pré-exposant à travers « un écran mixte formé de la réunion d'un verre rouge foncé (coloré par le protoxyde de cuivre), et d'un verre bleu foncé (coloré avec le cobalt) » à la lumière du soleil « pendant une heure ou deux, suivant l'intensité lumineuse, ou bien à la lumière diffuse pendant un jour ou deux » [15].

### 1.1.3 L'EXPOSITION DES PLAQUES SENSIBLES : OBTENTION D'IMAGES PHOTOCHROMATIQUES

#### *L'exposition à la lumière colorée*

Afin d'étudier l'effet de chaque gamme de longueur d'onde sur les plaques sensibles, Becquerel obtient un spectre solaire en réfléchissant la lumière du soleil à l'aide d'un héliostat, puis en la dispersant à travers « un prisme de sulfure de carbone blanc, ou de flint blanc ». La lumière est ensuite concentrée à l'aide d'« une lentille achromatique de 30 centimètres de foyer » pour obtenir un spectre de « 80 millimètres de longueur sur 12 à 15 millimètres de largeur » et il faut pour obtenir un spectre exposer la plaque sensible pendant « plusieurs heures » [15].





*Figure 3 : Edmond Becquerel, Spectres solaires, 1848, images photochromatiques, musée Nicéphore Niépce, Chalon-sur-Saône.*

*Ces deux reproductions de spectres solaires ont été obtenues sur deux plaques sensibles préparées par électrochimie : celle du haut n'a pas subi d'étape de pré-exposition aux rayons infrarouges, contrairement à celle du bas comme décrit dans le cartouche.*

Les plaques sensibilisées par immersion par Becquerel sont sensibles aux UV [14], au contraire des plaques produites par électrochimie ; cela est dû selon Becquerel au fait que « la préparation électrochimique [...] ayant lieu rapidement, on évite la formation du chlorure blanc, qui est impressionné au-delà du violet » [22].

Sur les plaques n'ayant subi aucune étape de chauffage ni de pré-exposition, toutes les couleurs à l'exception du jaune et de l'orangé apparaissent mais sont très sombres [14], [15] (figure 3 en haut). L'orangé apparaît en premier, suivi du vert, du jaune, puis du rouge et enfin du bleu et du violet ; si l'exposition est prolongée, la plaque prend une teinte grise, quelle que soit la couleur d'exposition [15].

De même que par chauffage à température modérée, la pré-exposition des plaques sensibles aux rayons rouges et infrarouges permet d'obtenir une reproduction plus claire de toutes les couleurs (figure 3 en bas). L'apparition des couleurs commence aussi par l'orangé suivi du vert et du jaune mais dans ce cas, le bleu et le violet apparaissent avant le rouge. [15].



Becquerel a par ailleurs étudié l'effet de la lumière du soleil filtré par des verres colorés et constate que les plaques prennent la teinte de la lumière incidente ou du mélange de lumières incidentes quoique « les couleurs obtenues tendent à tourner au violet à cause de la teinte propre de la substance sensible » [14].

### *Obtention d'images photochromatiques figuratives*

Becquerel montre dans un premier temps qu'il est possible d'utiliser ces plaques sensibles pour la reproduction d'estampes colorées. Pour ce faire, il effectue un tirage par contact<sup>†</sup> : il place la face peinte de l'estampe contre la plaque sensible et recouvre le montage d'une plaque de verre pour assurer le contact lors de l'exposition. La lumière traverse ce dispositif et l'image en couleur s'imprime sur la surface de la plaque sensible (figure 4). Le temps d'exposition n'est pas précisé [14], [15].



*Figure 4 : Edmond Becquerel, v. 1848, image photochromatique, Bibliothèque centrale du Muséum national d'Histoire naturelle, Paris. Photographie par Bertrand Lavédrine.*

*Cette image a été obtenue en reproduisant par contact une gravure colorée.*

Après avoir obtenu des reproductions d'estampes colorées, Becquerel souhaite utiliser son procédé pour obtenir des photographies à l'aide d'une *camera obscura*. Les durées d'exposition des plaques sensibles sont longues, « eu égard à la paresse de la substance », c'est-à-dire sa faible sensibilité [14]. Il obtient de bons résultats avec des plaques sensibles ayant subi une étape de pré-exposition aux infrarouges qui nécessitent « plusieurs heures d'exposition » [15].

### *Altération des images photochromatiques*

Becquerel précise qu'il est possible de dissoudre une couche sensible, exposée à la lumière ou non, dans l'ammoniaque, ou bien une solution d'hyposulfite de sodium [13], [14]. Il indique par ailleurs que les plaques sensibles et les images peuvent se conserver à l'obscurité – les images photochromatiques redécouvertes à la bibliothèque du musée en 2005 par Lavédrine et Barthe [40] présentent encore des couleurs et peu de signes d'altération (figure 4). Par contre, elles s'altèrent à la lumière et Becquerel ne trouve aucun moyen de les fixer. En effet les plaques soumises à l'action de la lumière sont modifiées jusqu'à devenir « inhabile à donner les couleurs » et prendre une teinte grise [14], [15]. Claude Félix Abel Niépce de Saint-Victor (1805 – 1870) tentera vainement pendant plusieurs décennies de fixer ces images photochromatiques [41]–[46], un résumé de ses travaux est présenté en annexe page 225.

*Edmond Becquerel a mis au point un procédé direct positif : les couleurs ne sont pas le produit d'une synthèse trichrome et se forment sans étape de développement à la surface d'une plaque d'argent sensibilisée.*

## 1.2 Réplication du procédé en laboratoire, réalisation d'images photochromatiques

Nous avons répliqué en laboratoire les méthodes de sensibilisation par immersion et par électrochimie, sur plusieurs types d'échantillons qui seront présentés dans un premier temps. Nous discutons ensuite de la caractérisation des propriétés de réflectance et des couleurs des échantillons sensibles et enfin, des images réalisées en exposant des échantillons sensibles.

### 1.2.1 MATÉRIAUX, ÉCHANTILLONS ET PROTOCOLES DE SENSIBILISATION

#### *Matériaux de départ*

Les matériaux de départ sont décrits et caractérisés extensivement en annexe p. 187. Nous avons produit trois types d'échantillons, que nous avons sensibilisés par immersion ou par électrochimie.

- D'une part, ceux que nous nommerons les *échantillons réels* sont les plus proches des images photochromatiques d'Edmond Becquerel : il s'agit de plaquettes de laiton de quelques centimètres de côté avec un plaqué d'argent de 20 à 50  $\mu\text{m}$  que nous avons sensibilisées par immersion et par électrochimie.
- D'autre part, ceux que nous appellerons les *échantillons modèles*, que nous avons réalisés dans le but d'isoler la couche sensible du support en laiton et du substrat en argent métallique non sensibilisé. En effet la spectroscopie UV-visible en transmission ou la spectroscopie d'absorption de rayons X nécessitent des échantillons relativement fins, ce qui implique d'éliminer le support ; de surcroît, nous avons étudié l'état chimique de l'argent dans la couche sensible, et la présence d'argent métallique résiduel constituait une gêne. Nous avons donc sensibilisé intégralement, par électrochimie, des feuilles d'argent d'épaisseur micrométrique.
- Enfin, nous avons réalisé quelques dépôts d'argent sur support verre ou silicium que nous avons sensibilisés par immersion ou bien par électrochimie, dans le but d'améliorer la pureté du matériau de départ ou bien de diminuer sa rugosité.

#### *Sensibilisation des échantillons*

Les protocoles de sensibilisation sont détaillés en annexe p. 193. A partir de cette étape, toute la réalisation des échantillons s'effectue dans une pièce sombre dont l'ambiance lumineuse est quantifiée. L'éclairement énergétique<sup>†</sup> au niveau de l'échantillon, mesurée au spectroradiomètre<sup>6</sup> JETI Specbos 1211, est de l'ordre de  $10^{-3} \text{ W m}^{-2}$ , soit trois ordres de grandeur de moins que lors de l'exposition de l'échantillon (p. 29). De plus, il n'y a aucune source d'ultraviolets dans la pièce.

<sup>6</sup> Toutes les valeurs d'éclairement énergétique UV-visible indiquées par la suite ont été mesurées avec cet appareil.

Pour la sensibilisation par immersion, la concentration de la solution de chlorure de cuivre est adaptée de celle de Becquerel ; il est important d'immerger rapidement l'échantillon dans la solution et de le rincer longuement. Pour la sensibilisation par électrochimie, nous avons utilisé un générateur de courant continu, une grille de platine, et une solution d'acide chlorhydrique de concentration adaptée de celle de Becquerel. La grille et l'échantillon sont distants de quelques centimètres, plus proche que ce que décrit Becquerel car nos échantillons sont plus petits. Les conditions de sensibilisation (tension appliquée et temps) ont fait l'objet d'un plan d'expérience et doivent être adaptés à la dimension de l'échantillon. Pour les échantillons modèles, la sensibilisation se poursuit jusqu'à ce que tout l'argent constituant la feuille ait été transformé.

Pour des raisons pratiques, ces échantillons sont ensuite chauffés rapidement autour de 100 °C.

### *Présentation des échantillons réels*

Une photographie des échantillons réels après les deux étapes principales du procédé est présentée en figure 5 ; les échantillons du milieu sont les échantillons sensibilisés par électrochimie (en haut) et par immersion (en bas).

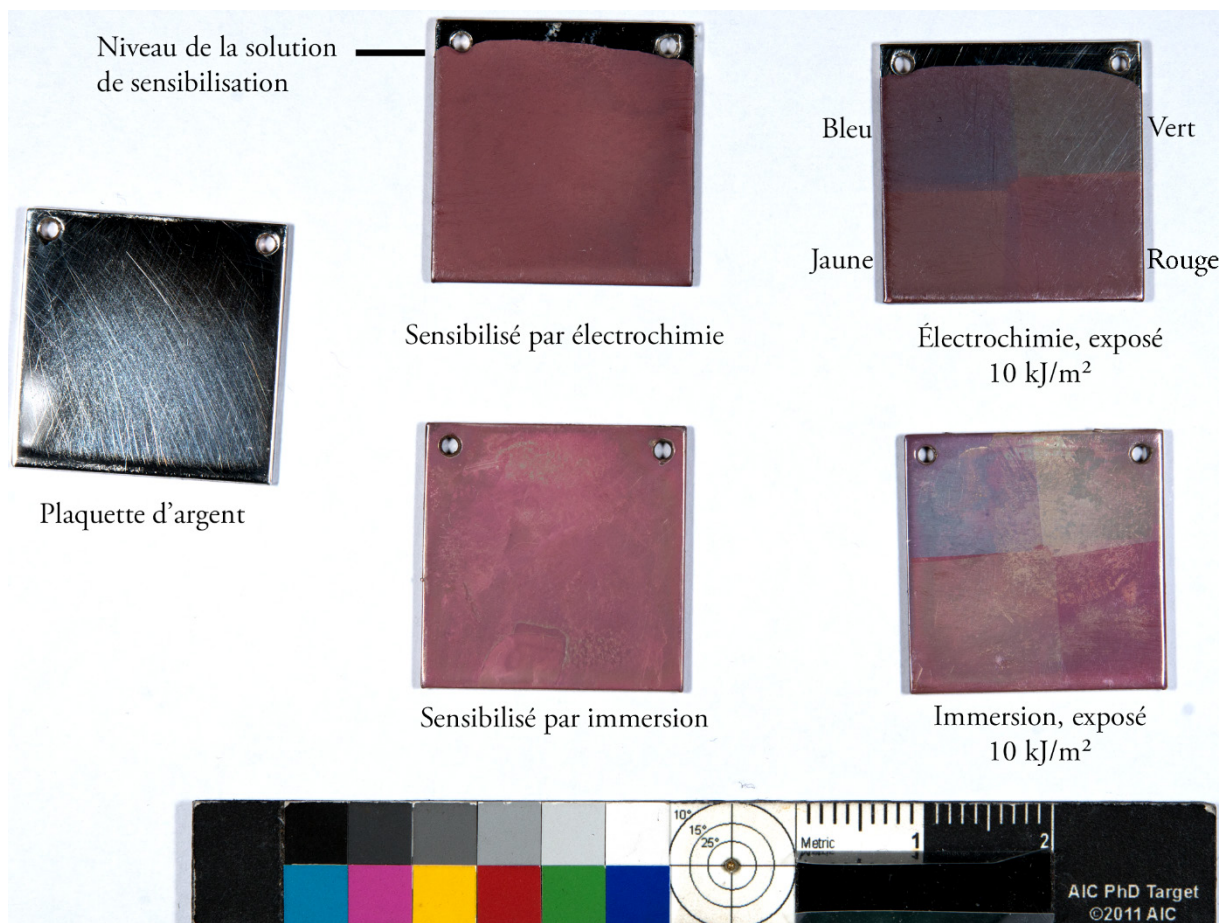


Figure 5 : de gauche à droite : plaquette d'argent de départ, échantillons sensibles et échantillons exposés à la lumière bleue, verte, jaune, et rouge (de gauche à droite, de haut en bas). Les échantillons du haut ont été sensibilisés par électrochimie, les échantillons du bas par immersion. Après balance des blancs.

Sur la plaquette de départ pour les échantillons réels (figure 5 à gauche), les traces de polissage sont visibles, mais elles n'influencent pas sur l'apparence des échantillons sensibles (figure 5 au milieu). Il y a une certaine inhomogénéité inhérente à la surface des échantillons sensibilisés par immersion (figure 5 en bas).

## 1.2.2 PROPRIETES OPTIQUES ET COULEURS DES PLAQUES SENSIBILISEES PAR IMMERSION ET PAR ELECTROCHIMIE

### *Echantillons et conditions expérimentales*

Nous avons caractérisé les propriétés optiques des échantillons réels et modèles sensibles en spectroscopie de réflexion UV-visible et en colorimétrie. Ces techniques sont détaillées en annexe p. 197. Les conditions expérimentales sont détaillées p. 198.

Nous avons enregistré la réflectance et la transmittance diffuse seule et totale – diffuse et spéculaire. Nous avons constaté que la réflectance spéculaire des échantillons est très faible, notamment en raison de leur rugosité et de leur porosité. Nous avons donc par la suite utilisé les valeurs de réflectance et de transmittance totale. A partir de ces mesures, nous avons calculé les coordonnées dans l'espace colorimétrique  $L^*a^*b^*$  CIE 1976 [47], [48] défini en annexe p. 198. Une cinquantaine d'échantillons sensibles ont été caractérisés ; nous présentons ici les mesures effectuées sur les échantillons sensibles dont nous étudions dans la partie suivante l'exposition (p. 29), c'est-à-dire 8 échantillons réels sensibilisés par immersion, 8 échantillons réels sensibilisés par électrochimie et 8 échantillons modèles sensibilisés par électrochimie.

### *Discussion autour de la sensibilité des échantillons aux photons UV-visible lors de la mesure en spectroscopie de réflexion*

La mesure de réflectance consiste à exposer l'échantillon à différentes longueurs d'onde, du proche infrarouge aux UV : la mesure a-t-elle un effet sur les propriétés de réflectance des échantillons sensibles ? L'éclairement énergétique du faisceau lumineux produit par le spectrophotomètre est de 3 à  $5 \cdot 10^{-3} \text{ W m}^{-2}$ , soit le même ordre de grandeur que l'ambiance lumineuse de la pièce dans laquelle l'échantillon est sensibilisé (p. 15) ou 2 à 3 ordres de grandeur de moins que les éclairagements énergétiques auxquelles nous avons étudié la coloration (p. 199). De plus, un spectre est acquis en quelques minutes ; or nous étudions par la suite la coloration lors de l'exposition à la lumière pendant plusieurs heures. Enfin, nous avons vérifié l'absence d'effet sur les spectres de réflectance UV-visible de l'éclairement par le spectrophotomètre par l'acquisition successive d'une dizaine de spectres sur un échantillon sensible. Ainsi, nous estimons que l'effet de la mesure sur les propriétés de réflectance UV-visible, est négligeable en comparaison de l'exposition lors de la sensibilisation et par la suite, lors de la coloration des échantillons.

### *Spectres de réflectance des échantillons sensibles*

La figure 6 présente les moyennes des spectres de réflectance obtenus dans la gamme [200 – 800 nm] sur chacun des lots de 8 échantillons réels sensibilisés par immersion, réels sensibilisés par électrochimie et



modèles sensibilisés par électrochimie. Nous avons calculé des écarts-types sur la réflectance dans cette gamme de l'ordre de quelques pourcents. Becquerel précisait lui-même : « des lames préparées ensemble, de la même manière, donnent l'une de très-bon effets, l'autre de mauvais » [14]. Plusieurs raisons peuvent expliquer cette variabilité lors de la sensibilisation. D'une part, il y a la durée entre le dernier polissage de la plaquette et sa sensibilisation, que nous n'avons pas toujours contrôlée, et qui influe sur l'épaisseur de la couche de passivation se formant en surface de l'argent métallique ; nous avons fini par polir tous les échantillons réels juste avant leur sensibilisation. D'autre part la distance entre le décapeur et l'échantillon peut légèrement fluctuer lors de l'étape de chauffage des échantillons sensibles. Enfin la distance entre la grille de platine et l'échantillon peut varier de quelques millimètres lors de la sensibilisation par électrochimie.

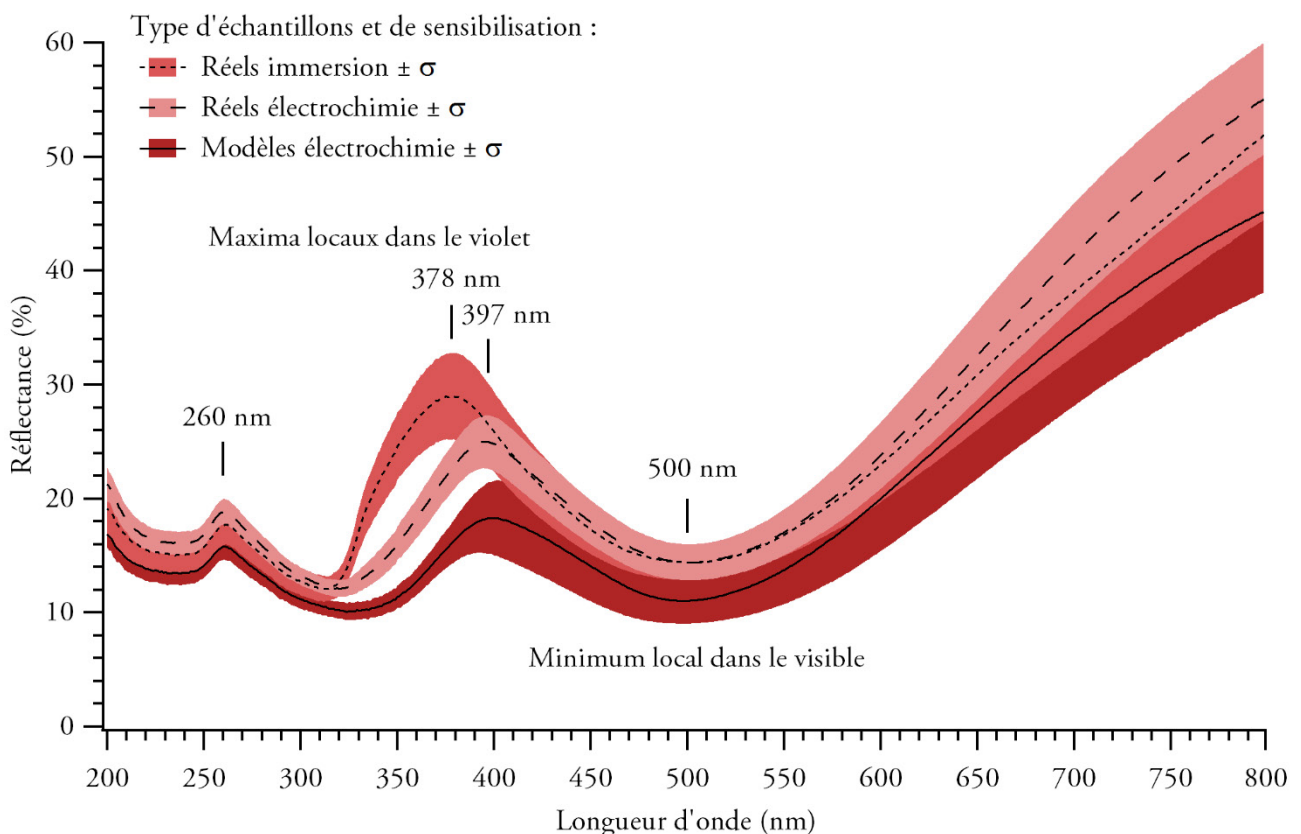


Figure 6 : moyennes plus ou moins les écarts-types de 8 spectres de réflectance obtenus sur des échantillons réels sensibilisés par immersion, par électrochimie, et modèles sensibilisés par électrochimie.

Plusieurs caractéristiques sont communes à ces spectres : un maximum local à 260 nm ; un maximum local de réflectance situé à 378 nm pour les échantillons sensibilisés par immersion, 397 nm  $\pm$  1 nm pour les échantillons sensibilisés par électrochimie ; un minimum de réflectance dans le visible situé à 500 nm  $\pm$  1 nm ; la réflectance augmente enfin à partir de ce minimum jusqu'à l'infrarouge.

La principale différence entre les échantillons réels sensibilisés par immersion et par électrochimie est la forme du maximum local dans le violet, plus intense en réflectance pour l'immersion et sa position, à plus grande longueur d'onde dans le cas de l'électrochimie ; aux grandes longueurs d'onde (> 600 nm), la réflectance est

légèrement plus élevée dans le cas de l'électrochimie mais cela reste compris dans les limites des écarts-types. Les spectres de réflectance moyens des échantillons réels et modèles sensibilisés par électrochimie ont la même allure, mais la réflectance des échantillons réels est plus élevée que celle des modèles dans toute la gamme étudiée, ici de 5 à 10 %.

*Couleurs des échantillons sensibles*

Les moyennes des coordonnées L\*a\*b\* des échantillons sensibles sont reportées dans le tableau 3 avec les écarts-types correspondant et une représentation des couleurs à partir des valeurs RVB.

Tableau 3 : coordonnées L\*a\*b\* moyennes et écarts-types calculées à partir des spectres de réflectance (moyennes et écarts-types présentés en figure 6) des échantillons sensibles et couleurs résultantes affichées dans le système RVB.

	Réels ( $\Delta E^* = 1,4$ )		Modèles
	Immersion	Electrochimie ( $\Delta E^* = 4,8$ )	
<b>L*</b>	50,2 ± 2,9	50,7 ± 2,5	46,1 ± 4,2
<b>a*</b>	14,5 ± 2,4	15,8 ± 2	16,0 ± 1,7
<b>b*</b>	2,8 ± 1,5	2,7 ± 1,7	4,1 ± 0,5
<b>Couleur</b>			

Nous constatons donc que les couleurs des échantillons réels sont très proches, et sont légèrement plus claires que celle des échantillons modèles. La différence entre deux couleurs dans l'espace L\*a\*b\* CIE 1976, notée  $\Delta E^*$ , est égale à la distance euclidienne entre les deux points :  $\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}}$  [47], [48]. Elle est de 1,4 entre les deux types d'échantillons réels et de 4,8 entre les échantillons réels et modèles sensibilisés par électrochimie. Ainsi, la différence de couleur entre les échantillons réels sensibilisés par immersion et par électrochimie est à peine perceptible, tandis que la différence entre les échantillons réels et modèles se voit à l'œil nu. Enfin, la différence de couleur calculé entre deux cas extrêmes (de couleurs égales à la moyenne plus ou moins l'écart-type) est de 8,1 pour les échantillons réels sensibilisés par immersion, 7,2 pour les échantillons réels sensibilisés par électrochimie et 9,1 pour les échantillons modèles sensibilisés par électrochimie ; c'est-à-dire que la différence de couleur entre deux échantillons sensibilisés de la même manière peut être perceptible à l'œil nu. Comme Becquerel l'avait remarqué, il y a effectivement une plus grande répétabilité dans la sensibilisation des échantillons réels par électrochimie que par immersion (p. 16).



Nous constatons ici que la couleur affichée est semblable à celles que nous observons au milieu de la photographie présentée en figure 5. Enfin, nous pouvons comparer la couleur obtenue sur les échantillons réels sensibilisés par électrochimie à celle que Becquerel observait : lors du chauffage à la lampe à alcool autour de 100 °C, il précise que les plaques sensibilisées par électrochimie deviennent rosâtres puis roses [14], [22]<sup>7</sup>.

### 1.2.3 OBTENTION D'IMAGES PHOTOCHROMATIQUES PAR CONTACT OU PAR EXPOSITION EN *CAMERA OBSCURA*

Hormis la production d'échantillons, dont l'étude de la coloration est présentée ci-après (p. 29), nous avons tenté d'obtenir des reproductions du spectre visible et des images photochromatiques par contact ou bien à la *camera obscura*. La reproduction du spectre d'une source xénon est étudiée par la suite (p. 121). La figure 7b montre une image photochromatique prise avec le concours de Dominique Genty le 31/08/2016<sup>8</sup> avec une *camera* Gilles Faler équipée d'un objectif Tesar 25 cm avec une ouverture de f/4.5 et un temps d'exposition de 3 h. Les piqures blanches observées sur cette image ont aussi été observées ponctuellement sur des échantillons gardés longtemps au noir et sont inexplicables. Nous voyons sur cette image que les couleurs ressortent sur un fond rose foncé ; le bleu du bol à droite sort bien, les rouges et orangés des fruits aussi. Le vert de l'artichaut paraît jaune, presque comme le jaune des pommes.

*Le procédé d'obtention des images photochromatiques a été répliqué en laboratoire et deux types d'échantillons ont été mis au point : des réels (au plus proche des images de Becquerel) et des modèles (dont la couche sensible est isolée du substrat d'argent).*

<sup>7</sup> Il est impossible de faire cette comparaison avec les échantillons sensibilisés par immersion, dont Becquerel n'a pas étudié l'état après chauffage.

<sup>8</sup> Selon Météo France, il y eut ce jour-là un temps ensoleillé le matin, des éclaircies l'après-midi et 8 h d'ensoleillement dans la journée [49].



*Figure 7 a) photographie numérique du sujet de la prise de vue inversée selon un axe vertical b) image photochromatique du sujet ci-dessus prise à la camera obscura avec Dominique Genty le 10/09/2016.*

## 1.3 Etude de la coloration des surfaces sensibles en spectroscopie visible

Nous avons étudié la coloration des échantillons sensibles avec plusieurs objectifs. D'une part afin de caractériser le procédé photographique en décrivant le comportement de la plaque sensible exposée à diverses gammes de longueur d'onde. D'autre part, il importe de maîtriser l'étape d'exposition de manière à créer un jeu d'échantillons couvrant la plus large palette de couleurs possible, en vue d'analyses par spectroscopies et microscopies. Nous présentons dans un premier temps le corpus d'échantillons et les conditions expérimentales, avant de montrer les résultats obtenus en termes d'évolution des propriétés de réflectance lors de l'exposition, puis en termes de changement de couleur. Enfin, nous comparons les méthodes de sensibilisation en se référant aux textes de Becquerel. Nous reviendrons au chapitre 5 sur certains aspects de la coloration présentés ici, à la lumière des résultats de ces analyses. La coloration a été étudiée par spectroscopie de réflexion UV-visible sur trois types d'échantillons, réels sensibilisés par immersion et par électrochimie, ainsi que les modèles sensibilisés par électrochimie. Chaque type d'échantillon a été exposé aux huit gammes de longueur d'onde sélectionnées dans le visible dans les conditions détaillées p. 199. L'éclairement énergétique au niveau de l'échantillon, de l'ordre de  $1 \text{ W m}^{-2}$ , est mesuré au début de l'exposition, qui a lieu dans une pièce sombre. Nous pouvons ainsi calculer l'exposition énergétique<sup>†</sup>, l'éclairement énergétique intégré dans le temps. L'échantillon est mesuré régulièrement au cours de l'exposition, qui dure de l'ordre de 24 h. Nous avons calculé à partir de chaque spectre les coordonnées colorimétriques de l'échantillon dans l'espace colorimétrique  $L^*a^*b^*$  CIE 1976 ; défini en annexe p. 198, ainsi que la valeur du chroma  $C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$  [47], [48].

### 1.3.1 SUIVI PAR SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE DE LA COLORATION DES ECHANTILLONS SENSIBLES

Nous discutons ici des changements dans les spectres de réflectance des échantillons sensibles en étudiant l'évolution des points caractéristiques cités précédemment lors de l'exposition (p. 24) : le maximum local de réflectance autour de 380 ou 395 nm, le minimum de réflectance dans le visible et la gamme des grandes longueurs d'onde visibles. De plus, nous étudions les variations de réflectance propres à chaque longueur d'onde d'exposition. Cette étude est illustrée par plusieurs séries de spectres de réflectance ; les autres séries obtenues peuvent être trouvées en annexe p. 247. D'autre part, les évolutions des points caractéristiques ont été tracées et sont présentées en annexe p. 256 ; nous énonçons ici uniquement les conclusions en terme de comportement des couches sensibles en fonction de leur mode de sensibilisation et de la longueur d'onde d'exposition. Cette dernière sera dénommée par rapport au minimum de réflectance dans le visible des échantillons sensibles, initialement situé autour de 500 nm : les *courtes longueurs d'onde* sont donc les longueurs d'onde d'exposition inférieures ou égales à 502 nm et les *grandes longueurs d'onde* sont les longueurs d'onde d'exposition supérieures ou égales à 550 nm.

*Evolution du maximum local de réflectance situé dans le violet*

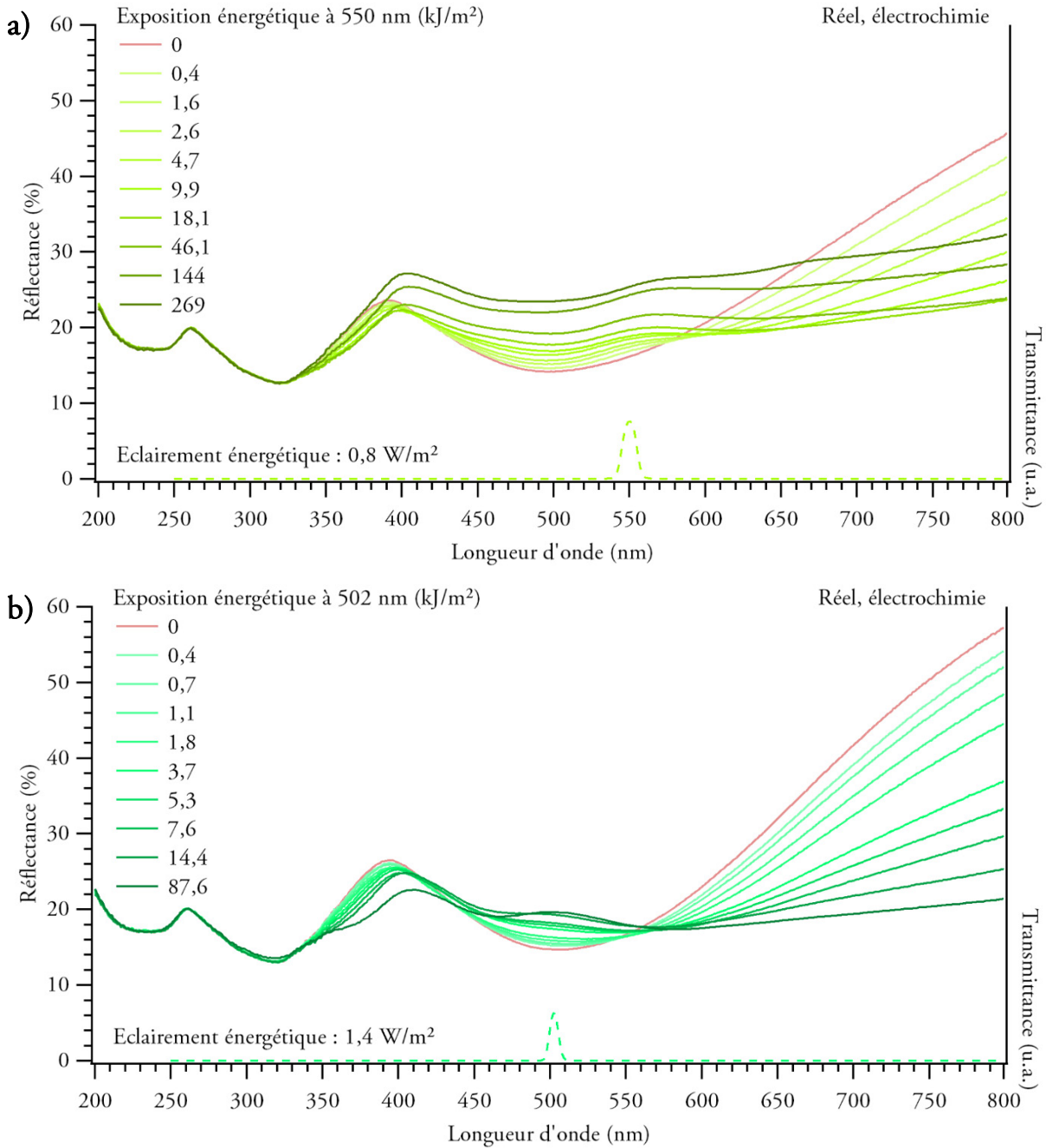


Figure 8 : spectres de réflectance successifs obtenus sur deux échantillons réels sensibilisés par électrochimie lors de l'exposition à des filtres interférentiels de transmittance centrées sur 550 nm (a) et 502 nm (b).

Les figures 8a et b présentent deux séries de spectres obtenus lors de l'exposition d'échantillons réels sensibilisés par électrochimie à des rayonnements centrés sur 550 nm (a) et 502 nm (b). Nous observons sur la figure 8a une diminution de la réflectance au niveau du maximum local initialement situé autour de 395 nm suivie d'une augmentation pour des exposition énergétiques supérieures à 20 kJ m<sup>-2</sup>. Cette évolution s'accompagne d'un déplacement du maximum local vers les grandes longueurs d'ondes. Sur la figure 8b nous observons aussi ce déplacement du maximum local vers les grandes longueurs d'onde et la réflectance au niveau du maximum local ne fait que décroître.



### Evolution du minimum de réflectance dans le visible

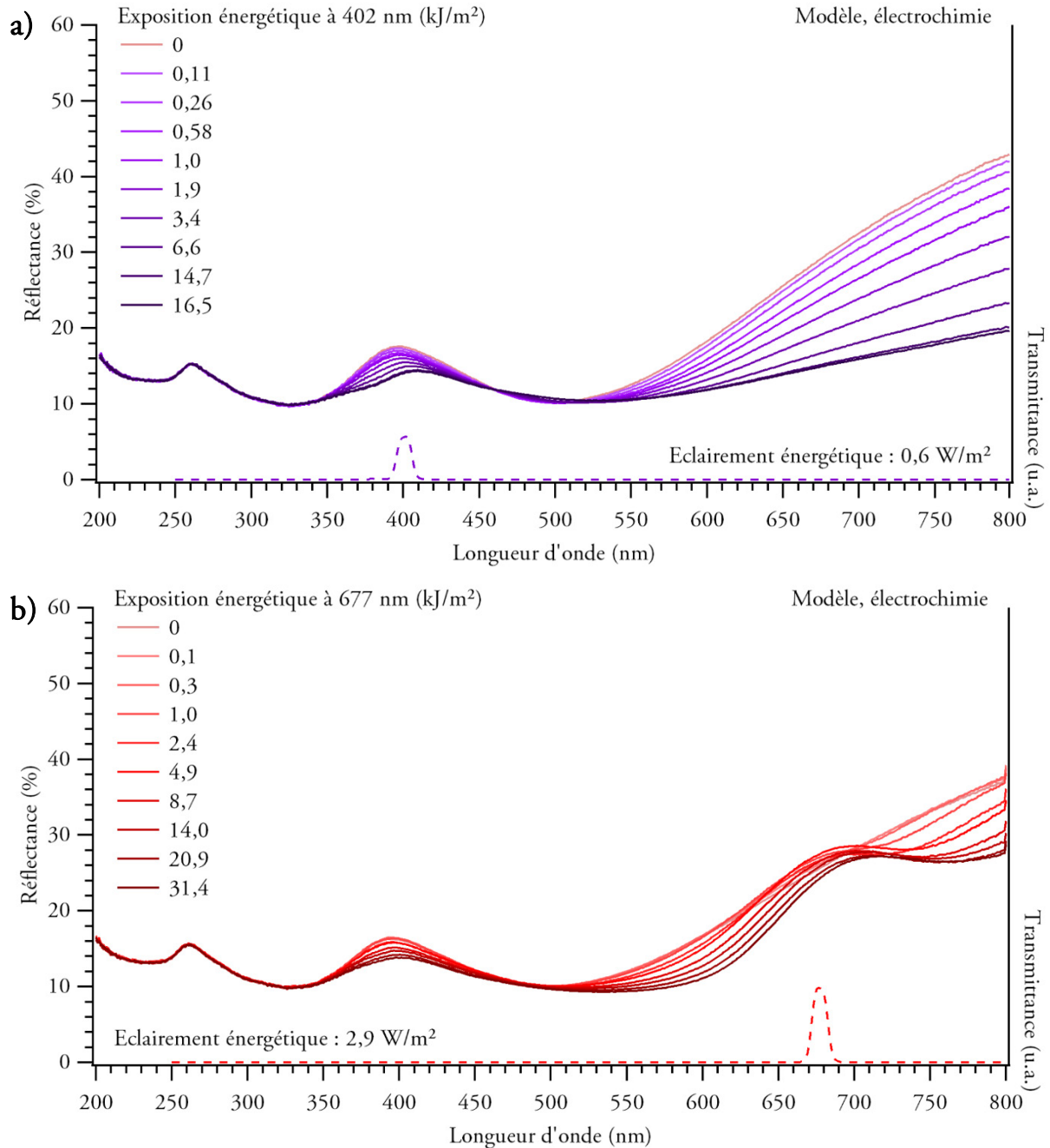


Figure 9 : spectres de réflectance successifs obtenus sur deux échantillons modèles sensibilisés par électrochimie lors de l'exposition à des filtres interférentiels de transmittance centrées sur 402 nm (a) et 677 nm (b).

Les figures 9a et b présentent des séries de spectres obtenus lors de l'exposition d'échantillons modèles sensibilisés par électrochimie à des rayonnements centrés sur 402 nm (a) et 677 nm (b). Sur la figure 9a nous observons une augmentation et un déplacement du minimum local de réflectance dans le visible vers les grandes longueurs d'onde. Sur la figure 9b, nous observons une diminution et un déplacement vers les grandes longueurs d'onde du minimum local ; nous constatons aussi l'apparition d'un second minimum local situé à plus grande longueur d'onde que le premier, autour de 760 nm.

*Evolution de la réflectance dans la gamme des longueurs d'onde supérieures à 600 nm*

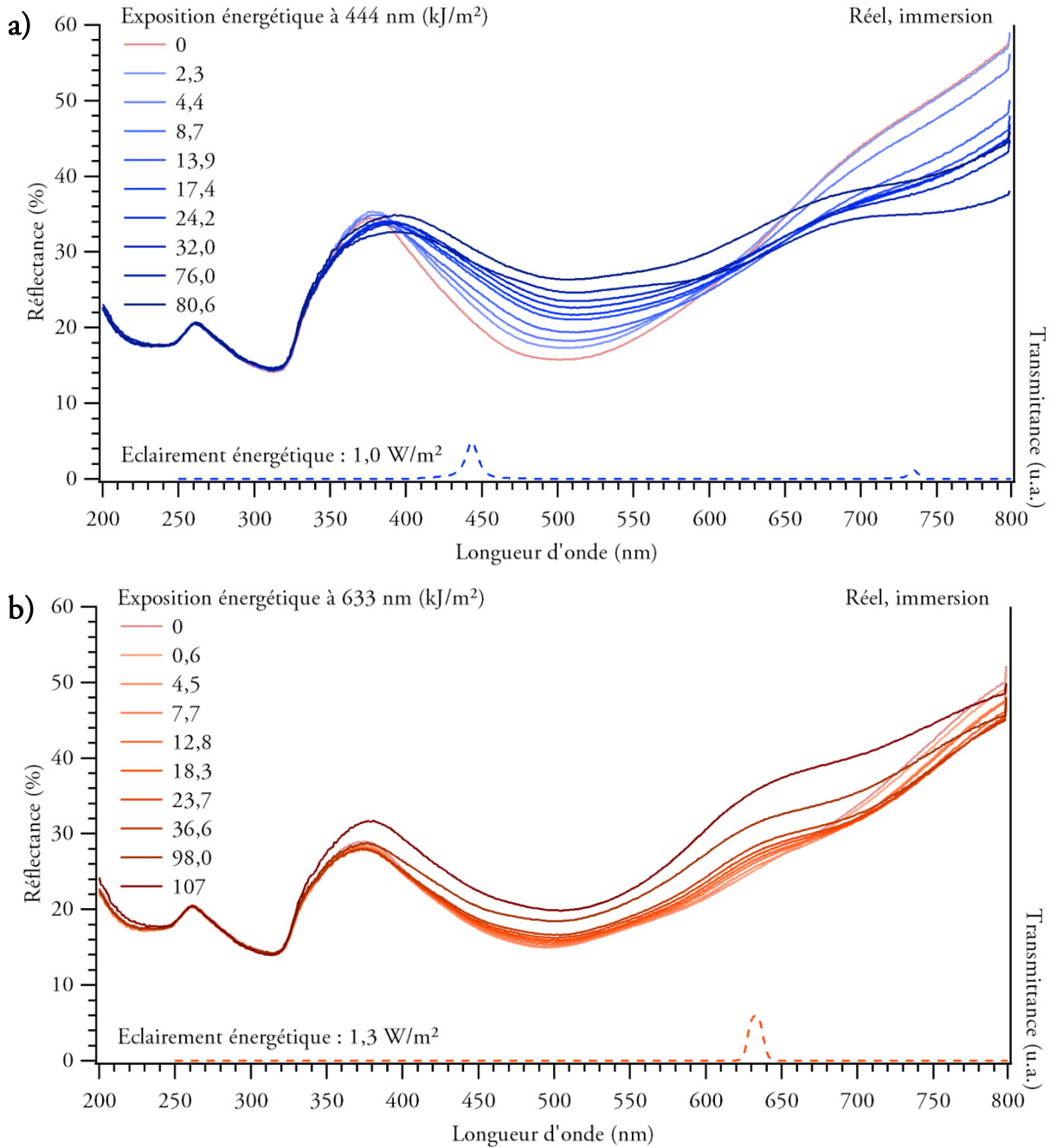


Figure 10 : spectres de réflectance successifs obtenus sur deux échantillons réels sensibilisés par immersion lors de l'exposition à des filtres interférentiels de transmittance centrées sur 444 nm (a) et 633 nm (b).

Sur la figure 10a, qui présente une série de spectres obtenus lors de l'exposition d'un échantillon modèle sensibilisé par électrochimie à un rayonnement centré sur 444 nm et sur la figure 10b qui présente les mêmes résultats pour un même type d'échantillon exposé à un rayonnement centré sur 633 nm, nous observons que la réflectance dans le domaine des grandes longueurs d'onde, supérieures à 600 nm, diminue dans un premier temps avant d'augmenter lentement à des exposition énergétiques supérieures à 50 kJ m<sup>-2</sup>.

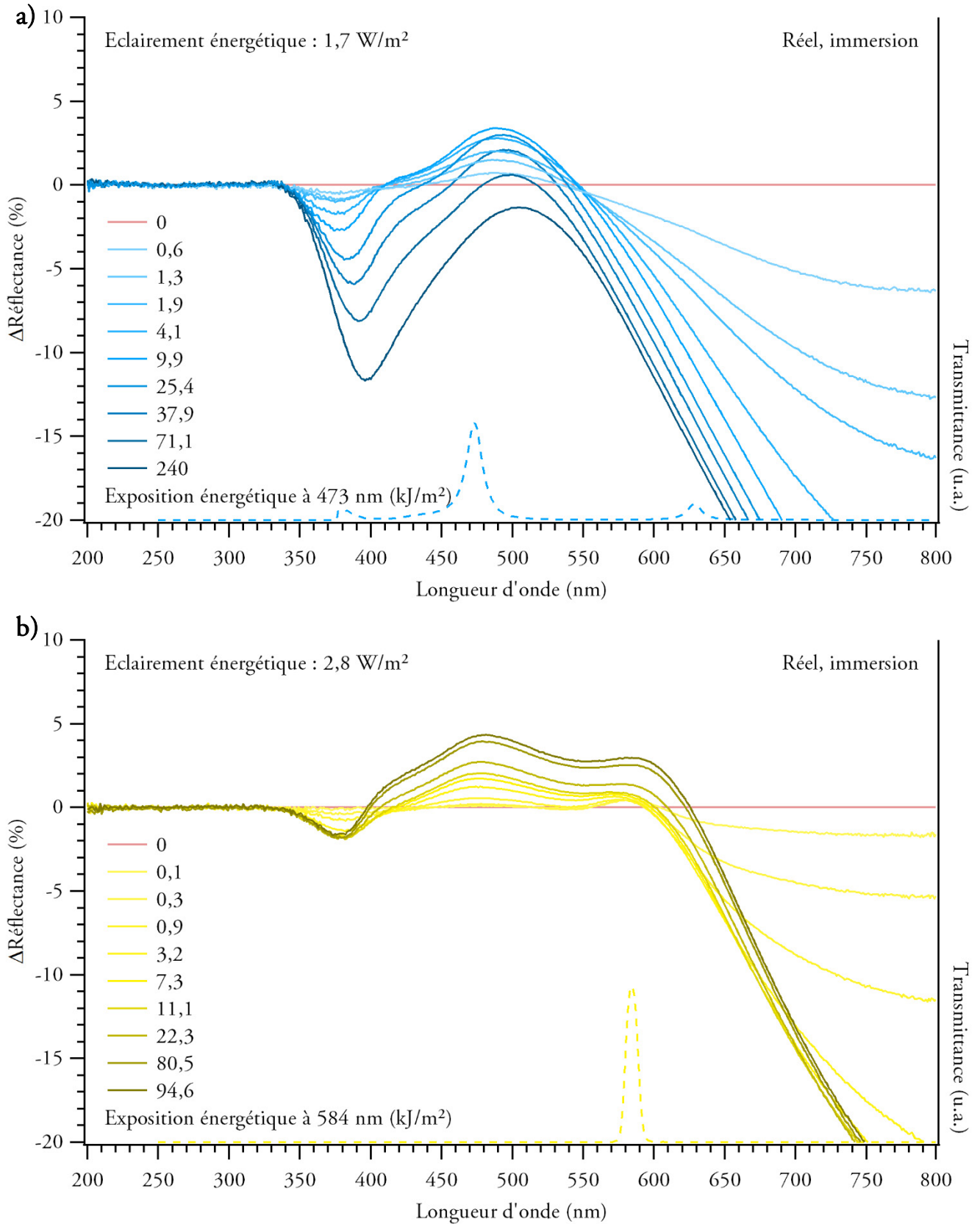
*Evolution de la réflectance autour de la longueur d'onde d'exposition*


Figure 11 : spectres de variation de réflectance successifs obtenus sur deux échantillons réels sensibilisés par immersion lors de l'exposition à des filtres interférentiels de transmittance centrées sur 473 nm (a) et 584 nm (b).

La figure 11 présente la variation des spectres de réflectance  $\Delta R$  au cours de l'exposition d'échantillons réels sensibilisés par électrochimie à des filtres de transmittances centrées sur 473 nm (a) et 584 nm (b). Sur ces figures, nous constatons une diminution de la réflectance autour de 395 nm, une augmentation de la réflectance autour de 500 nm suivie d'une diminution dans le cas de l'exposition au rayonnement centré sur 473 nm (figure 11a) et une diminution générale de la réflectance à partir de 650 nm. Ces trois changements dans les spectres de réflectance correspondent respectivement à la diminution du maximum local de réflectance situé initialement autour de 395 nm, au déplacement du minimum de réflectance initialement situé autour de 500 nm vers les grandes longueurs d'onde et à la diminution de réflectance générale à partir de 650 nm.

L'affichage des spectres de réflectance successifs en  $\Delta R$  ( $R - R_{\text{initiale}}$ ) permet de faire ressortir l'effet de l'exposition aux diverses longueurs d'onde : nous constatons à l'étude de la figure 11b l'apparition d'un épaulement situé autour de 584 nm. L'apparition de cet épaulement à la longueur d'onde d'exposition est observée pour toutes les grandes longueurs d'onde d'exposition. Sur la figure 11a, il y a apparition d'un épaulement situé autour de 420 – 430 nm, qui disparaît aux expositions énergétiques élevées ; l'apparition de cet épaulement à 420 – 430 nm est observée pour toutes les courtes longueurs d'onde d'exposition et dans une moindre mesure pour certaines grandes longueurs d'onde d'exposition.

### *Comportement des échantillons sensibles pendant l'exposition*

Nous concluons ici sur les comportements des échantillons sensibles exposés dans le visible en résumant l'étude de l'évolution des points caractéristiques développée en annexe p. 256.

- D'une part, quelle que soit la longueur d'onde d'exposition il y a un déplacement du maximum local de réflectance situé dans la gamme [370 ; 420 nm] vers les grandes longueurs d'onde ; ce déplacement s'accompagne d'une diminution de la réflectance au niveau du maximum local, particulièrement pour les courtes longueurs d'onde d'exposition.
- D'autre part, un second minimum local de réflectance dans le visible apparaît, en plus du minimum initialement situé autour de 500 nm, à plus courte longueur d'onde pour les courtes longueurs d'onde d'exposition et à plus grande longueur d'onde pour les grandes longueurs d'onde d'exposition. Le minimum local initial est déplacé vers les grandes longueurs d'onde lors de l'exposition à la plupart des longueurs d'onde.
- Il y a pour la plupart des grandes longueurs d'onde d'exposition une augmentation générale de la réflectance dans le visible (et notamment dans le domaine des grandes longueurs d'onde) au-delà d'une certaine exposition énergétique.



- Lors de l'exposition aux courtes longueurs d'onde (respectivement aux grandes longueurs d'onde) il y a apparition d'un épaulement dans le spectre de variation de réflectance à 430 nm (respectivement à la longueur d'onde d'exposition) : à ces longueurs d'onde, la réflectance « diminue relativement moins » ou bien « augmente relativement plus » qu'aux autres longueurs d'onde. Cette augmentation est plus rapide lors de l'exposition à 502 nm.

Nous avons donc mis en évidence des changements dans le spectre de réflectance caractéristiques des longueurs d'onde d'exposition, et notamment pour les grandes longueurs d'onde, particulièrement l'apparition d'un épaulement localisé à la longueur d'onde d'exposition, large de 50 à 100 nm.

### 1.3.2 EVOLUTION DE LA COULEUR DES IMAGES PHOTOCHROMATIQUES LORS DE L'EXPOSITION

#### *Evolution des coordonnées $L^*$ , $a^*$ , $b^*$ , $C^*$ des échantillons lors de la coloration*

Dans cette sous-partie, nous nous intéressons à l'évolution des coordonnées colorimétriques des échantillons exposés. Nous avons effectué un changement de repère pour chaque série ( $b^*$ ,  $a^*$ ), en plaçant l'origine aux coordonnées moyennes des échantillons sensibles. La figure 12 représente les séries de coordonnées lors de l'exposition dans le plan ( $a^*$ ,  $b^*$ ) tandis que la figure 13 représente la variation des coordonnées  $L^*$  et  $C^*$  en fonction de l'exposition énergétique lors de l'exposition.

Nous constatons, à l'étude de la figure 12, une diminution des coordonnées  $a^*$  et  $b^*$  au cours de l'exposition pour toutes les longueurs d'onde, selon une pente de la droite  $b^* = f(a^*)$  qui décroît avec la longueur d'onde d'exposition. Cette diminution est suivie dans le cas des échantillons réels (a et b) d'une stabilisation des coordonnées  $a^*$  et d'une augmentation des coordonnées  $b^*$  pour la plupart des longueurs d'onde d'exposition. Il est possible que nous n'ayons pas observé cet effet dans le cas des échantillons modèles (c) en raison des plus faibles expositions énergétiques auxquelles nous avons étudié ces échantillons (d). Nous interprétons ces résultats de la manière suivante : lors de l'exposition, les échantillons exposés en violet et bleu prennent une teinte bleue avant de jaunir ; les échantillons exposés en bleu-vert et en vert prennent une teinte verte avant de jaunir ; les échantillons exposés en jaune jaunissent dans le cas de l'immersion virent au gris dans le cas de l'électrochimie ; les échantillons exposés en orangé et rouge changent peu de couleurs : ils rougissent très peu puis virent au gris.

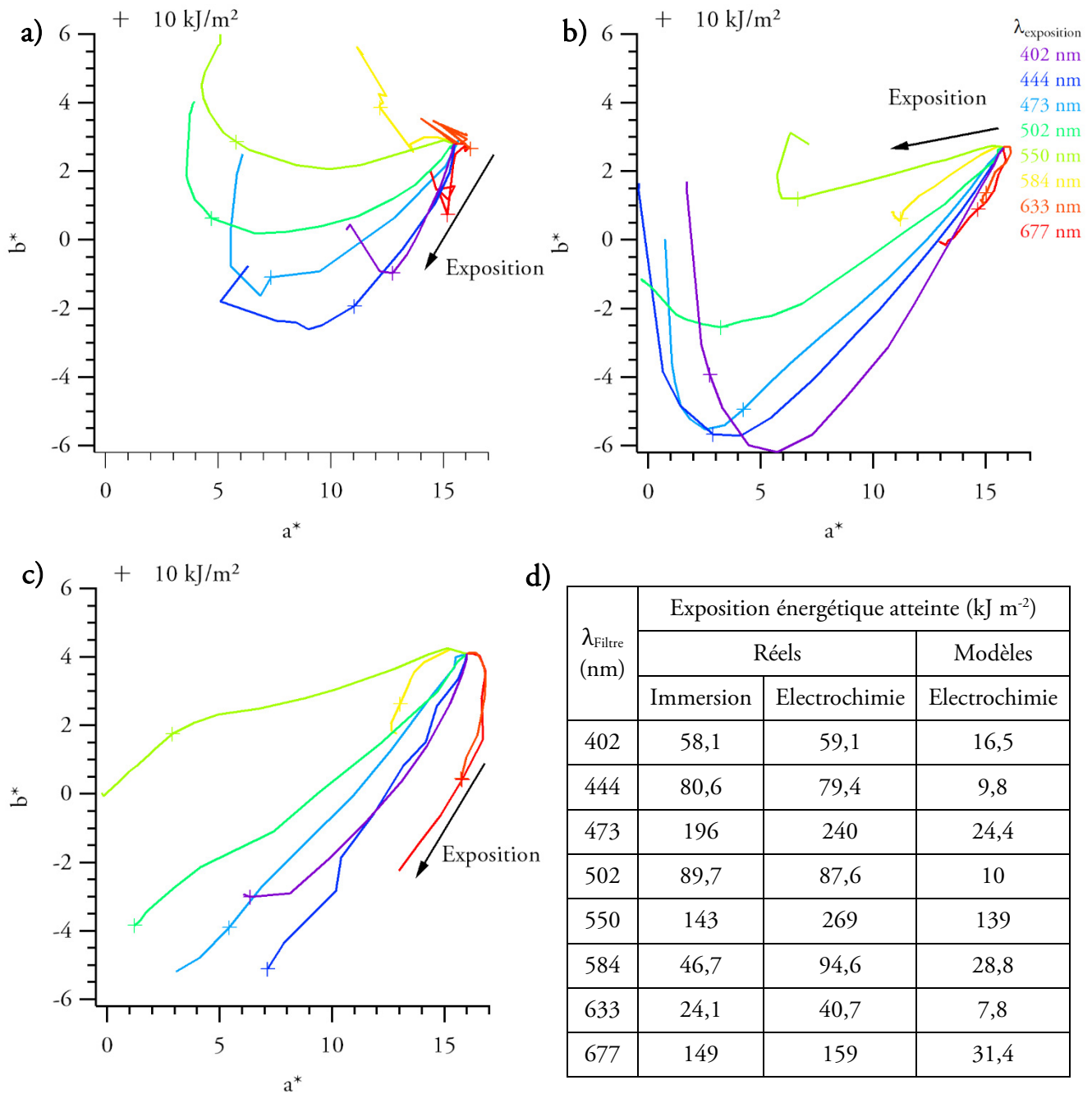


Figure 12 : évolution de la teinte dans le plan ( $a^*$ ,  $b^*$ ) lors de l'exposition d'échantillons réels sensibilisés par immersion (a), par électrochimie (b) et d'échantillons modèles sensibilisés par électrochimie (c) jusqu'aux expositions énergétiques regroupées dans le tableau (d). Les séries ont subi un changement de repère en plaçant l'origine aux coordonnées moyennes de chaque échantillon sensible de départ. Les marqueurs en forme de croix indiquent les coordonnées pour une exposition de  $10 \text{ kJ m}^{-2}$ . Les couleurs des axes représentent les gammes  $[-128 ; 128]$  des coordonnées  $a^*$  et  $b^*$  pour  $L = 49$ .

Ces variations de coordonnées  $a^*$  et  $b^*$  se retrouvent dans la variation du chroma  $C^*$ . Ce dernier ne fait que diminuer lors de l'exposition aux courtes longueurs d'onde (figure 13d, e, f), diminue et augmente lors de l'exposition d'échantillons réels en vert (figure 13d et e) et augmente puis diminue lors de l'exposition d'échantillons modèles sensibilisés par électrochimie à la lumière orangée et rouge (figure 13f). Hormis ce dernier cas pour lequel la variation de chroma est légèrement positive pendant un temps court d'exposition, elle est toujours négative, c'est-à-dire que les couleurs des échantillons sensibles voient leur saturation diminuer lors de l'exposition.

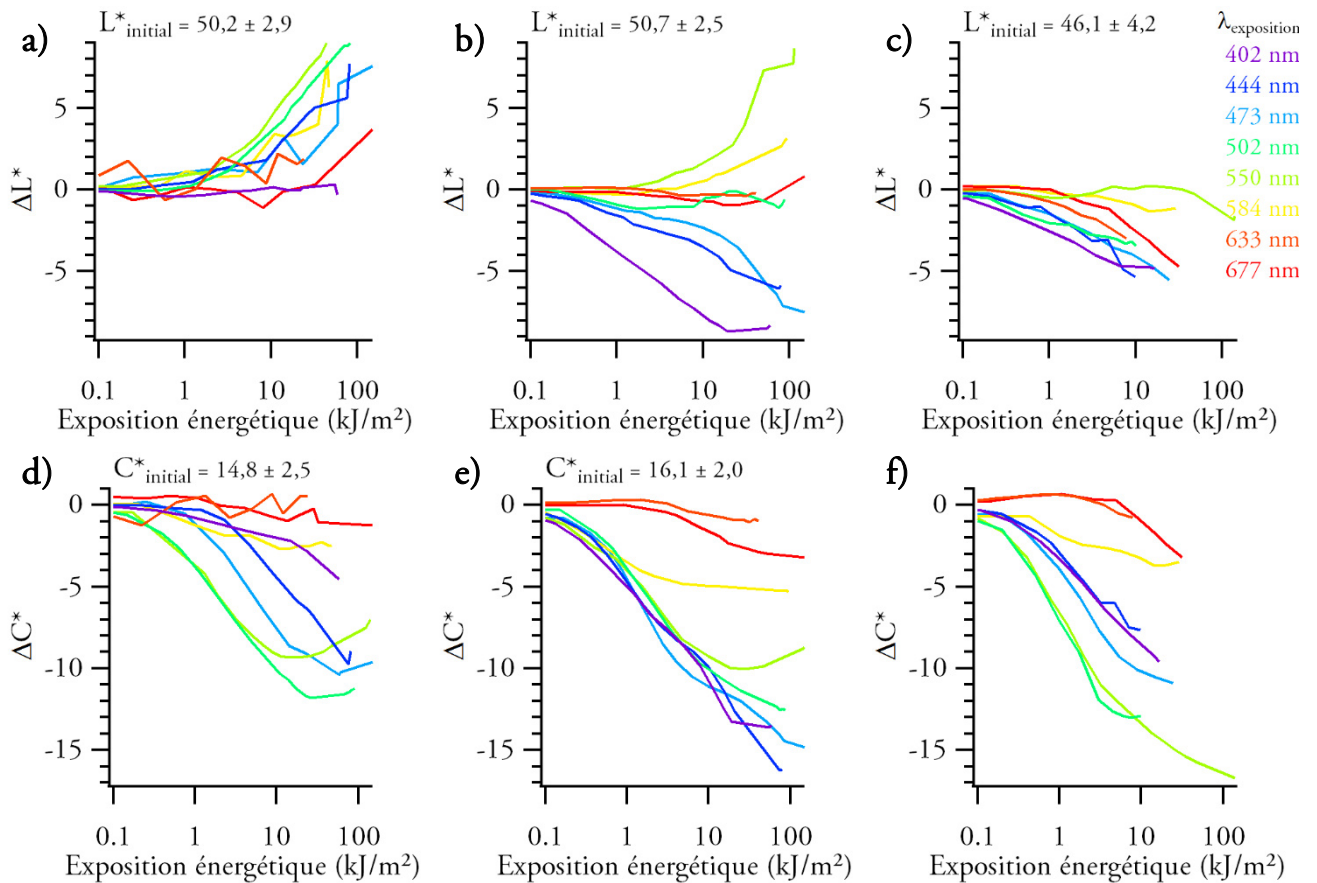


Figure 13 : variation des coordonnées  $L^*$  (a, b, c) et  $C^*$  (d, e, f) par rapport à l'échantillon sensible de départ lors de l'exposition d'échantillons réels sensibilisés par immersion (a, d), réels sensibilisés par électrochimie (b, e) et modèles sensibilisés par électrochimie (c, f). Les valeurs de coordonnées initiales affichées sont des moyennes sur les échantillons sensibles de départ.

Enfin, nous constatons que les échantillons réels sensibilisés par immersion stagnent ou bien gagnent en clarté lors de l'exposition (figure 13a), que les échantillons réels sensibilisés par électrochimie gagnent en clarté lors de l'exposition à la lumière verte mais stagnent ou perdent en clarté lors de l'exposition aux autres longueurs d'onde (figure 13b) et que les échantillons modèles sensibilisés par électrochimie perdent tous en clarté lors de l'exposition (figure 13c).

*Couleurs mesurées des échantillons exposés à 10 kJ m<sup>-2</sup>*

Nous avons calculé les valeurs RVB à partir des spectres de réflectance des échantillons exposés à 10 kJ m<sup>-2</sup> (situés par des croix sur les courbes des figures 12a, b et c) d’après les données de la CIE [47] et les valeurs RVB des lumières d’exposition à partir de l’outil fourni par Kuntzelman et Jacobson [50], [51]. Ces couleurs sont affichées dans le Tableau 4, qui présente la couleur obtenue après 10 kJ m<sup>-2</sup> d’exposition pour les huit rayonnements et pour les trois types d’échantillon. Nous voyons que ces couleurs sont comparables aux couleurs des échantillons photographiés pour les échantillons réels (figure 5, p. 23).

*Tableau 4, ligne 1 : couleurs affichées à partir de la longueur d’onde maximale des lumières utilisées. Lignes 2, 3, 4 : couleurs affichées à partir des spectres de réflectance des échantillons sensibles de départ (fonds) et de ceux des échantillons exposés à 10 kJ m<sup>-2</sup> (carrés colorés).*

$\lambda_{\text{exposition}}$ (nm)	402	444	473	502	550	584	633	677
Réel, immersion								
Réel, électrochimie								
Modèle, électrochimie								

Sur les échantillons réels, le dégradé de couleurs de violet à rouge se devine, même si les couleurs obtenues sont éloignées de celle de la longueur d’onde d’exposition. En effet, comme l’avait déjà noté Becquerel, il y a une contribution importante de la teinte violette de la couche sensible [22]. Toutefois, le contraste avec la couleur de la surface sensible (entourant chaque case) induit une perception colorée qui permet de reconnaître la teinte comme étant du bleu, du jaune, du rouge etc. Ainsi, même si la surface sensible contribue à la couleur résultante, toutes les gammes colorées du spectre visible peuvent être perçues sur les images photochromatiques<sup>9</sup>.

<sup>9</sup> Trois observateurs du laboratoire ont testé leurs visions à l’aide d’un anomaloscope et peuvent effectivement reconnaître les teintes isolées bleues, vertes, jaune et rouge des images photochromatiques.

Land [52] et Judd [53] ont montré qu'une combinaison de deux couleurs suffisent à rendre perceptibles toutes les couleurs du spectre visible. Nous avons montré ici que les spectres de réflectance de tous ces échantillons présentaient des caractéristiques propres aux longueurs d'onde d'exposition, et ainsi que les couleurs obtenues sont individuelles et ne procèdent pas d'une combinaison de deux couleurs. Enfin, nous confirmons donc la possibilité de créer un jeu d'échantillons présentant des propriétés optiques bien distinctes, même si leurs couleurs sont proches.

### 1.3.3 ETUDE DE LA COLORATION DE PLAQUES DIFFÉREMENT SENSIBILISÉES EN RÉFÉRENCE AUX TEXTES D'EDMOND BECQUEREL

#### *Différences de comportement observées selon les méthodes de sensibilisation*

Nous avons observé plusieurs différences sur l'évolution des spectres de réflectance pendant la coloration selon la méthode de sensibilisation des échantillons réels. Ces différences sont résumées dans le tableau 5.

*Tableau 5 : comportements observés sur les spectres de réflectance lors de la coloration des échantillons réels selon la méthode de sensibilisation.*

	<b>Immersion</b>	<b>Électrochimie</b>
<b>Réflectance minimale dans le visible</b>	Augmente pour toutes les $\lambda$	Diminue pour les courtes $\lambda$
<b>Réflectance à 430 nm</b>	Augmente pour les courtes $\lambda$	Diminue pour les courtes $\lambda$
<b>Réflectance à <math>\lambda_{\text{exposition}}</math></b>	Augmente pour les grandes $\lambda$	Diminue pour 633 et 677 nm

Ces différences de comportement se retrouvent dans l'évolution de la clarté, qui augmente au cours de la coloration pour toutes les longueurs d'onde d'exposition pour les échantillons sensibilisés par immersion (figure 13b), et diminue pour les échantillons sensibilisés par électrochimie – sauf pour 550 nm.

#### *Saturation des couleurs obtenues selon la méthode de sensibilisation*

La figure 14 présente les valeurs de  $C^*$  atteintes par les échantillons réels à une exposition énergétique de  $10 \text{ kJ m}^{-2}$  en fonction de la longueur d'onde d'exposition.

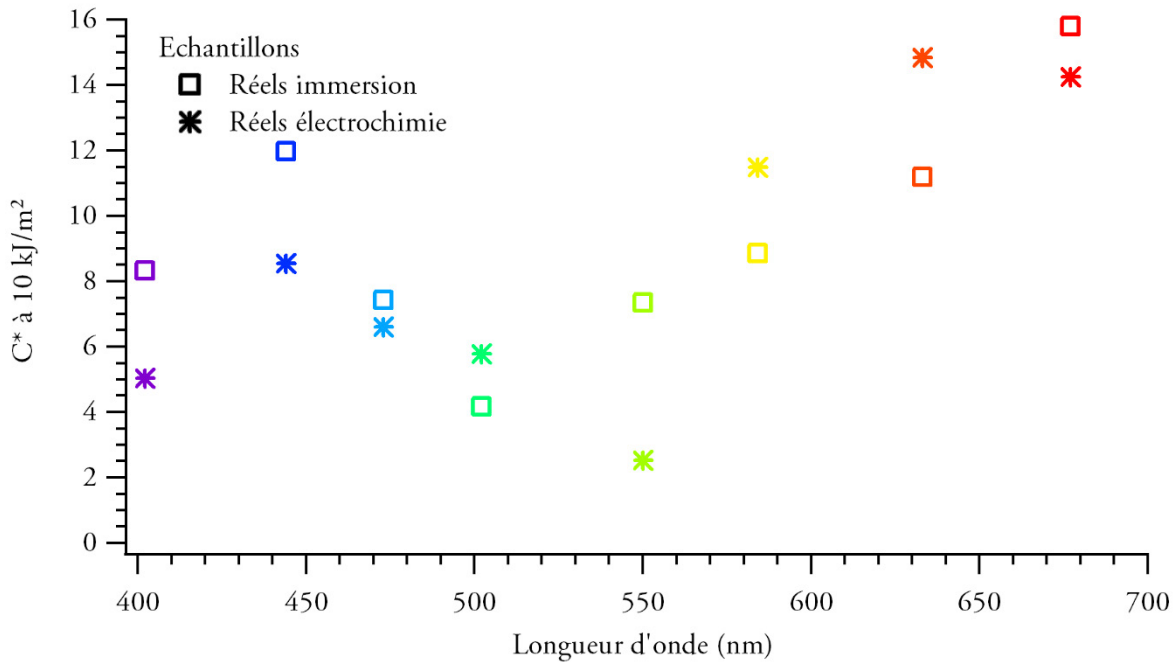


Figure 14 : chroma  $C^*$  des échantillons réels sensibilisés par immersion (carrés) et par électrochimie (étoiles) à une exposition énergétique de  $10 \text{ kJ m}^{-2}$  en fonction de la longueur d'onde d'exposition.

Nous constatons à l'étude de la figure 14 que le chroma des échantillons exposés à  $10 \text{ kJ m}^{-2}$  est supérieur dans le cas des échantillons sensibilisés par immersion pour 402, 444, 476, 550 et 677 nm, et supérieur dans le cas des échantillons sensibilisés par électrochimie pour les autres longueurs d'onde d'exposition. Becquerel écrivait que les couleurs obtenues sur les plaques sensibilisées par immersion étaient « toujours grises » [14], tout en précisant que « la comparaison des nuances est très difficile à faire » [15]. Cette assertion est difficile à interpréter au vu de nos résultats, qui montrent des valeurs chroma finalement relativement proches.

#### *Changement de couleur des échantillons obtenus par électrochimie et par immersion*

Nous avons par ailleurs calculé la différence de couleurs  $\Delta E^*_{1976}$  entre les échantillons colorés à  $10 \text{ kJ m}^{-2}$  pour chaque longueur d'onde et l'échantillon sensible avant sensibilisation ; la figure 15 présente le résultat pour les échantillons réels. Les différences de couleur à  $10 \text{ kJ m}^{-2}$  sont supérieures ou égales pour les échantillons sensibilisés par électrochimie pour toutes les longueurs d'onde, sauf 550 nm.

L'exposition à la lumière provoque un changement de couleur plus rapide sur les plaques sensibilisées par électrochimie que sur les plaques sensibilisées par immersion. Au contraire Becquerel indique que les plaques sensibilisées par immersion sont « dix fois » [22] plus sensibles que les plaques sensibilisées par électrochimie – il parle ici du temps nécessaire à obtenir des reproductions des couleurs qu'il juge fidèles. Ainsi, les plaques sensibilisées par électrochimie changeraient rapidement de couleur, mais seraient plus lentes à reproduire fidèlement la couleur de la lumière d'exposition.

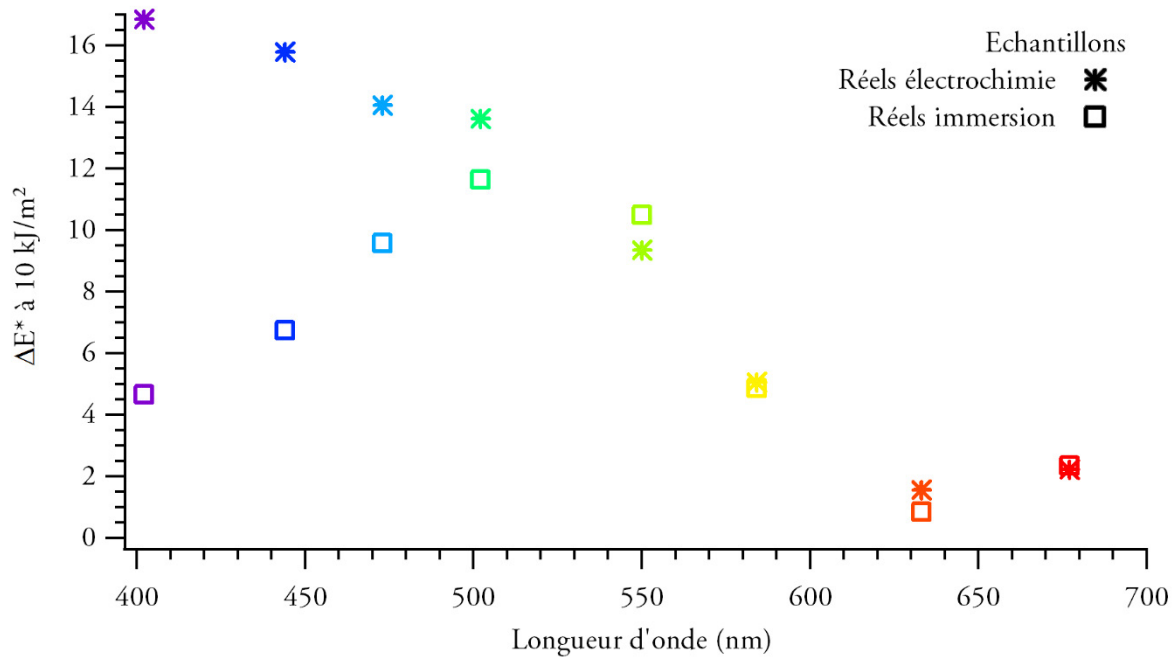


Figure 15 : différence de couleur  $\Delta E^*$  entre les échantillons colorés à  $10 \text{ kJ m}^{-2}$  pour huit longueurs d'onde d'exposition et les échantillons sensibles de départ pour des échantillons réels sensibilisés par immersion (carrés) et par électrochimie (étoiles).

Enfin, cette figure nous renseigne sur la vitesse à laquelle les couches changent de couleur sous l'action d'un rayonnement, sans considérer la direction de ce changement de couleurs ; ceci ne tient pas compte de la fidélité des couleurs. Nous voyons ici que les hautes longueurs d'ondes d'exposition changent plus lentement la couleur des plaques préparées par électrochimie, tandis que pour les plaques préparées par immersion, il semble y avoir une longueur d'onde plus efficace, située approximativement à 500 nm. Au-delà, les différences de couleurs sont similaires pour les deux procédés. Ces résultats viennent interroger les observations de Becquerel qui indique que pour les plaques préparées par électrochimie « l'action se limite à l'extrême violet visible et ne s'étend pas beaucoup au-delà de H » [22], c'est-à-dire plus bas que 397 nm ; nous avons constaté qu'à 407 nm, les plaques sont justement très sensibles.

*L'étude de l'étape de coloration a permis de créer des échantillons aux propriétés de réflectance caractéristiques de la méthode de sensibilisation et de la longueur d'onde d'exposition.*





## 2 Composition chimique de la couche sensible et sensibilité aux rayons X

La composition chimique de la couche formée lors de la sensibilisation – que nous appellerons « couche sensible » qu'il y ait ou non un substrat – a peu fait l'objet de publications relativement à la question de l'origine des couleurs qui s'y forment. Afin d'apporter des éléments de compréhension sur l'origine des couleurs des images photochromatiques, nous avons cherché à caractériser cette couche. Ce chapitre se propose de rappeler les observations effectuées par Edmond Becquerel à ce sujet et de décrire cette couche en répondant successivement aux questions suivantes : quels éléments chimiques la composent, sous quelles espèces chimiques sont-ils présents et que peut-on dire de la structure fine de ces espèces ? Cette caractérisation multi-échelle fait appel à des spectroscopies photoniques – rayons X (RX) et UV-visible – et électroniques, pouvant avoir un effet sur les échantillons ; c'est pourquoi préalablement aux résultats d'une analyse nous discuterons de la sensibilité de la couche étudiée à la sonde utilisée. Nous distinguerons dans ce qui suit la composition de volume de la couche sensible de sa composition surfacique, volume et surface étant définis par les épaisseurs sondées par les techniques mises en œuvre représentées sur la figure 16.

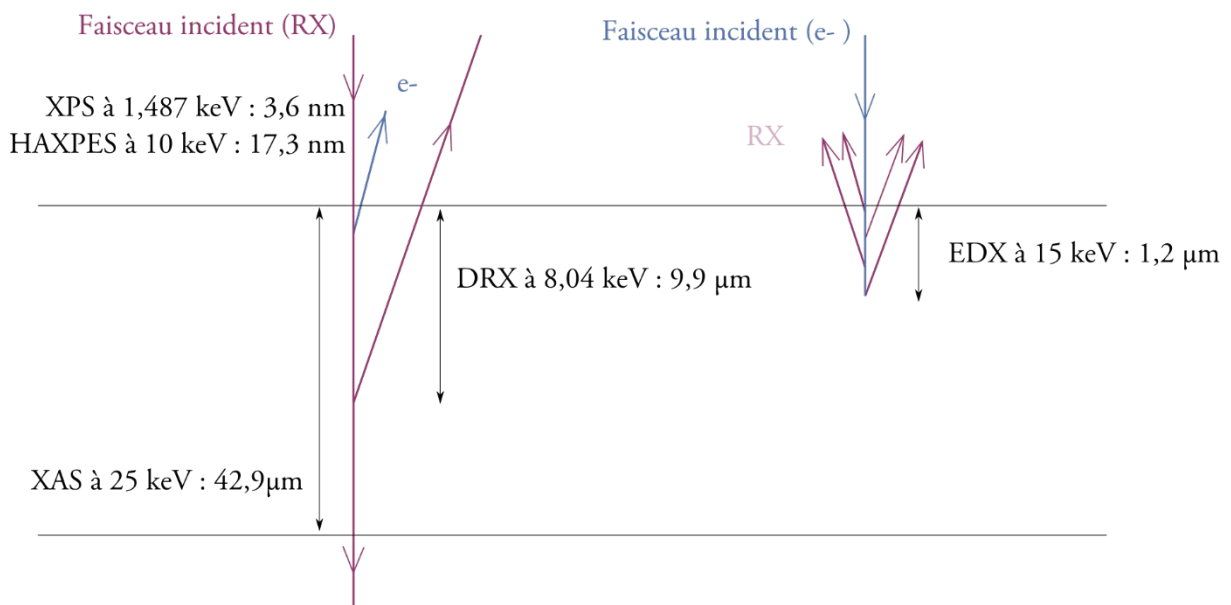


Figure 16 : ordres de grandeur des épaisseurs sondées selon la composition de la couche et les conditions d'analyse. Les conditions expérimentales et les calculs permettant d'obtenir les épaisseurs sondées seront décrits dans les sous-parties suivantes.

## 2.1 Composition élémentaire des couches sensibles

La composition de volume a été déterminée par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (*Energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDX) dans un microscope électronique à balayage sur des couches sensibles protégées du faisceau électronique (*cf.* p. 84). La composition de surface de la couche sensible a quant à elle été déterminée par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X de laboratoire ou à haute énergie (*X-ray photoemission spectroscopy*, XPS et *Hard X-ray photoemission spectroscopy*, HAXPES). La sensibilité des couches aux rayons X sera discutée dans cette partie avant de présenter les résultats de composition élémentaire de surface. Les techniques et instruments utilisés sont détaillés en annexe p. 214 (EDX) et p. 201 (XPS et HAXPES).

### 2.1.1 COMPOSITION ELEMENTAIRE DU VOLUME DE LA COUCHE SENSIBLE

#### *Corpus d'échantillons et conditions expérimentales*

Nous avons analysé en EDX dans les conditions détaillées p. 215 des échantillons réels sensibilisés par immersion, un échantillon réel sensibilisé par électrochimie et un échantillon modèle sensibilisé par électrochimie sur lesquels quelques nanomètres de carbone ont été déposés dans les conditions données p. 215 afin de les protéger du faisceau électronique. Les éléments identifiés ont été quantifiés par la méthode PB-ZAF [54] et par la méthode  $\varphi(\rho z)$  [55].

Pour AgCl à 15 keV, une simulation Monte-Carlo faite avec le logiciel CASINO [56] nous permet d'estimer que seuls 1 % des électrons dépassent 1,05  $\mu\text{m}$  de profondeur, ce qui constitue un ordre de grandeur de l'épaisseur analysée en accord avec l'approximation usuelle de 1,2  $\mu\text{m}$  dans ces conditions [57].

#### *Résultats et discussions*

La figure 17 montre les spectres EDX des échantillons réels et modèles sensibilisés par immersion et électrochimie. Deux pics intenses correspondant aux raies Cl  $K\alpha$  et Ag  $L\alpha$  indiquent que les couches sont majoritairement composées de Ag et Cl. Le rapport d'intensité entre ces pics est différent selon les échantillons ; les proportions de ces éléments sont donc variables. Le pic vers 1,5 keV correspond au pic d'échappement [58] de la raie  $L\beta_1$  de l'argent, mal corrigé par le logiciel ; en effet, 3,15 (Ag  $L\beta_1$ ) - 1,74 (Si  $K\alpha$ ) = 1,41 keV.

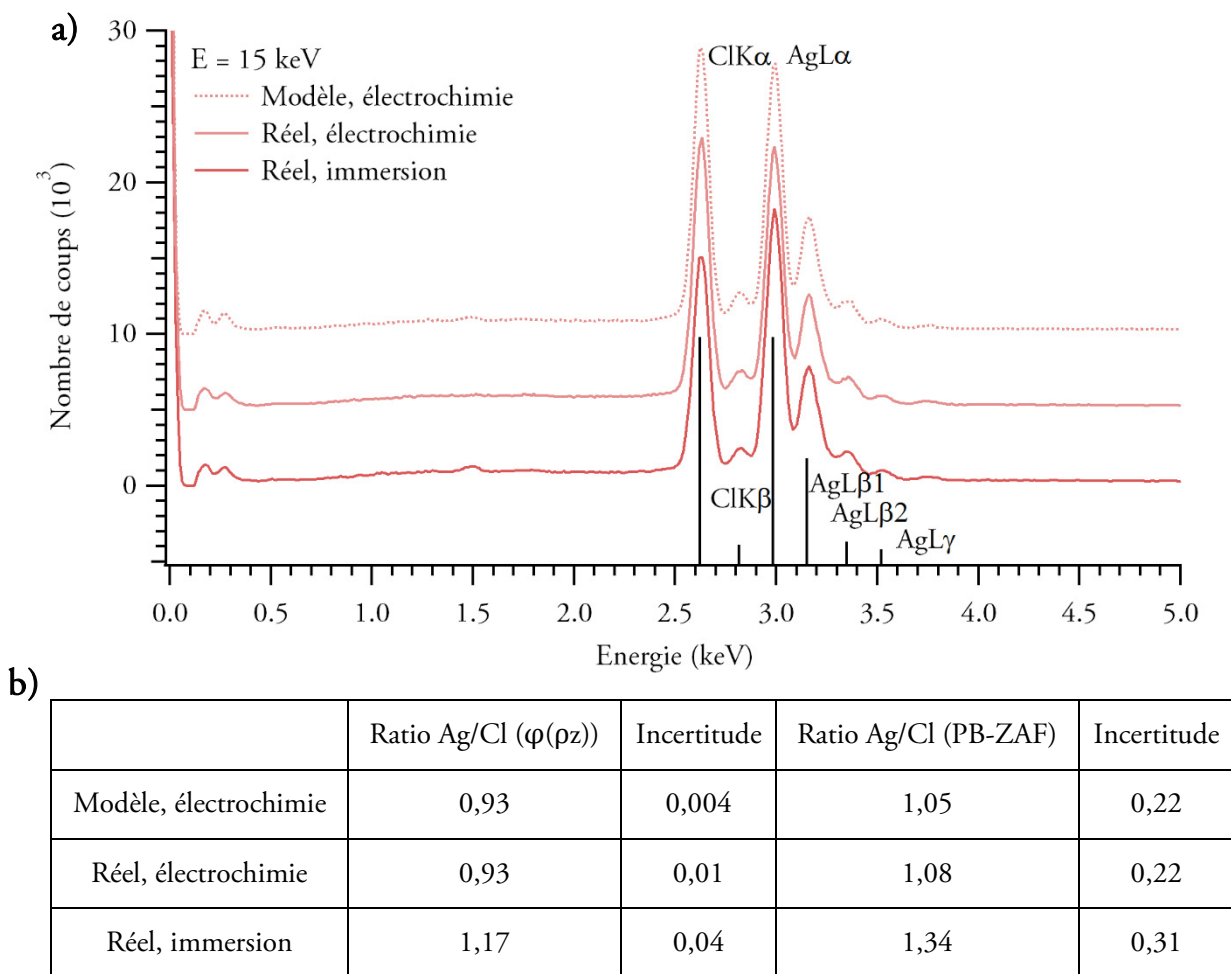


Figure 17 a) spectres EDX obtenus sur un échantillon réel sensibilisé par immersion, un réel sensibilisé par électrochimie (décalé de 5 kcps) et un modèle sensibilisé par électrochimie (décalé de 10 kcps) avec les attributions des transitions ; au-delà de 5 keV, aucune raie n'est observées. b) Ratios Ag/Cl calculés à partir des résultats de semi-quantification  $\varphi(\rho z)$  et PB-ZAF (moyenne de 3 quantifications). L'incertitude est prise comme l'écart-type des ratios calculés additionné de l'incertitude estimée par le logiciel (en  $3\text{-}\sigma$ )

La quantification  $\varphi(\rho z)$ , plus juste que la quantification PB-ZAF parce qu'elle prend en compte l'absorption des rayons X par le volume de l'échantillon [54], [55], fait apparaître un rapport Ag/Cl légèrement supérieur à 1 pour les échantillons réels sensibilisés par immersion et légèrement inférieur à 1 pour les échantillons sensibilisés par électrochimie. Les ratios calculés par la méthode PB-ZAF sont rangés dans le même ordre, mais une augmentation de la proportion d'argent quantifiée amène à un ratio Ag/Cl supérieur à 1 dans tous les cas. Etant données les incertitudes de quantification, nous ne commenterons que l'écart relatif entre les ratios calculés pour l'immersion et l'électrochimie, qui est observé quelle que soit la méthode de quantification. Deux raisons peuvent expliquer cet écart : la couche sensible obtenue par immersion peut être moins épaisse que celle obtenue par électrochimie et ainsi le substrat d'argent sous-jacent a pu être sondé. Il est aussi possible que de l'argent soit présent dans le volume de la couche sensible en plus grande quantité dans le cas de la sensibilisation par immersion.

## 2.1.2 SENSIBILITE DES COUCHES AUX RAYONS X LORS DES ANALYSES EN PHOTOEMISSION

### *Bibliographie sur la sensibilité aux rayons X des halogénures d'argent*

Dès les années 1980, le daguerréotype, dont la couche sensible est constituée d'iodure d'argent, a été proposé comme support pour la microradiographie X, en raison de sa sensibilité aux rayons X ; l'irradiation à un rayonnement d'énergie 1,5 keV à des expositions énergétiques de quelques dizaines de  $\text{kJ m}^{-2}$  suivie d'une étape de développement de l'image permet d'obtenir une image du faisceau de rayons X [59]. Cette sensibilité des halogénures d'argent aux rayons X constitue une contrainte pour l'étude du chlorure d'argent en XPS. Ainsi, Sesselmann et Chuang ont étudié en XPS l'effet des rayons X sur des films de chlorure d'argent et proposent le mécanisme suivant : lors de l'irradiation par les rayons X, le chlorure d'argent est réduit en argent métallique dans le volume de la couche ; en surface,  $\text{Cl}_2^-$  est formé et ne désorbe pas ; la proportion de chlore dans l'épaisseur sondée par XPS augmente donc à mesure que le cristal est irradié par les rayons X [60]. Plus de détail sur les expériences ayant permis de mettre au jour ce mécanisme sont donnés en annexe p. 228.

Si refroidir l'échantillon permet de ralentir ce processus, Strydom *et al.* observent un effet sur les niveaux du chlore à 77 K, quoique beaucoup moins rapide qu'à température ambiante [61]. Saijo *et al.* [62] n'observent aucun effet dû au faisceau à 77 K ; Copperthwaite et Steinberg [63] n'observent aucun effet au-dessous de 193 K et Mason non plus à 222 K [64].

### *Conditions expérimentales et flux photonique*

Nous avons analysé en XPS des échantillons réels sensibilisés par immersion et par électrochimie dans les conditions indiquées p. 202.

Les analyses HAXPES ont été effectuées sur la ligne de lumière GALAXIES du synchrotron SOLEIL<sup>10</sup> dans les conditions détaillées p. 202. Le flux photonique<sup>†</sup> a été réduit en utilisant la troisième harmonique du monochromateur et par l'emploi de filtres de transmittance 1, 5 et 13 %. Le flux mesuré à 10 keV avec un filtre de 5,841 % est de  $7 \cdot 10^9 \text{ ph s}^{-1}$ . Pour comparaison, le flux mesuré avec la première harmonique du même monochromateur et sans filtre est de  $1,5 \cdot 10^{12} \text{ ph s}^{-1}$  [65]. De plus, le faisceau, de taille  $20 \times 80 \mu\text{m}^2$  [66], a été étalé en orientant l'échantillon à un angle  $\alpha = 20^\circ$  par rapport au faisceau incident ; l'éclairement photonique<sup>†</sup>, c'est-à-dire la densité de flux photonique, est ainsi réduit afin de limiter les effets dus aux rayons X sur l'échantillon [67]. Nous avons étudié la sensibilité sous faisceau X de trois échantillons obtenus en sensibilisant par immersion des dépôts d'argent de  $1 \mu\text{m}$  sur silicium, dont deux colorés, en bleu et en rouge. Un dépôt d'argent sur silicium non sensibilisé a aussi été analysé après un bombardement ionique à l'argon à 1 keV à une pression de  $1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$  pendant 9 min.

---

<sup>10</sup> Proposal n° 20150273, correspondant : James Ablett.

L'épaisseur sondée par cette technique est généralement estimée à trois fois le libre parcours moyen inélastique des photoélectrons, qui dépend du matériau analysé et de leur énergie cinétique. A une énergie d'excitation de 1,487 keV, le libre parcours moyen inélastique des électrons Ag3d dans l'argent est donc de 1,15 nm [68] ; A une énergie d'excitation de 10 keV, le libre parcours moyen inélastique des électrons Ag2s dans l'argent métallique est donc de 5,77 nm [68]. Les épaisseurs sondées ici sont donc approximativement 3,6 nm en XPS et 17,3 nm en HAXPES.

### *Caractérisation des effets dus aux rayons X observables pendant l'analyse*

L'éclairement énergétique (*irradiance* en anglais), exprimé en  $W m^{-2}$ , et l'exposition énergétique (en anglais *fluence*), exprimée en  $J m^{-2}$ , peuvent être calculées grâce aux relations suivantes.

$$Eclairement\ énergétique\ (W\ m^{-2}) = \frac{Flux\ (ph\ s^{-1}) \times E_{photon}\ (J) \times \sin(\alpha)}{Surface\ faisceau\ (m^2)}$$

$$Exposition\ énergétique\ (J\ m^{-2}) = Irradiance\ (W\ m^{-2}) \times t_{irradiation}(s)$$

L'épaisseur du dépôt d'argent initial des échantillons étudiés en HAXPES est de 1  $\mu m$  ; si tout l'argent réagit pour former du chlorure d'argent lors de la sensibilisation, la couche sensible a une épaisseur de 2,5  $\mu m$ , qui transmet 87 % des rayons X de 10 keV [69]. En admettant que les rayons X non transmis sont absorbés, la dose en Gy, définie comme l'énergie absorbée par unité de masse [70], peut être calculée grâce à la formule suivante.

$$Dose\ (Gy) = \frac{Exposition\ énergétique\ (J\ m^2) * 0,13}{d_{AgCl}(kg\ m^{-3}) * 2,5 \cdot 10^{-6}\ (m)}$$

L'éclairement énergétique calculé lors de l'expérience menée sur la ligne GALAXIES avec un filtre de 5,841 % est de 2400  $W m^{-2}$  à 10 keV ; pour un spectre obtenu en 12 minutes, l'exposition calculée est 1700  $kJ m^{-2}$  et la dose 16 MGy. Par la suite, l'exposition et la dose indiquées correspondent à l'exposition énergétique de l'échantillon *après* acquisition du spectre.

Sur la figure 18a, qui montre les spectres des pics Ag3d en XPS en début et en fin d'analyse sur un échantillon sensible, nous constatons que ces pics décroissent et sont décalés vers les basses énergies cinétiques<sup>11</sup> ; sur la figure 18b, qui montre les spectres du pic Ag2p<sub>3/2</sub> obtenus successivement en HAXPES, nous constatons que ce pic croît et s'élargit du côté des basses énergies cinétiques sous irradiation par les RX. Nous attribuons les déplacements des pics vers les hautes énergies de liaison à la création d'une espèce de l'argent moins électronégative, probablement de l'argent métallique provenant de la réduction du chlorure d'argent<sup>12</sup>. Il est aussi possible que l'irradiation par le faisceau de rayons X ait réduit une partie du chlorure d'argent présent dans la couche sensible. En XPS, la décroissance du pic est cohérente avec les observations de Sesselmann et Chuang, qui l'expliquent par l'augmentation de la proportion, en surface, de chlore non désorbé [60].

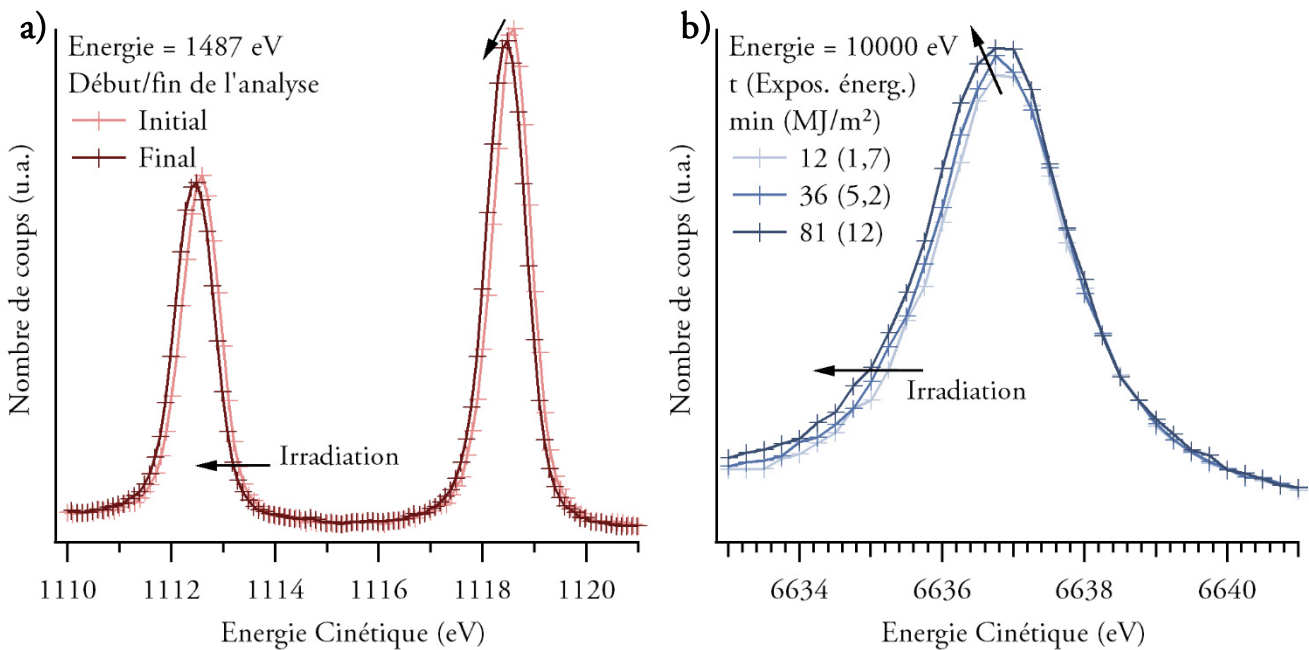


Figure 18 a) spectres XPS dans la gamme d'énergie des électrons Ag 3d mesurés sur le même point d'un échantillon réel sensibilisé par immersion en début et en fin d'analyse (2h20 d'irradiation par les RX).  $E = 1487$  eV,  $E_{\text{pass}} = 20$  eV. b) spectres HAXPES dans la gamme d'énergie des électrons Ag 2p<sub>3/2</sub> mesurés successivement sur le même point d'un échantillon bleu à température ambiante, en utilisant un filtre de transmittance 13,467 % (dépôt d'argent sur silicium sensibilisé par immersion et coloré en bleu). Les doses calculées sont 16 MGy, 48,4 MGy, 109 MGy.  $E = 10000$  eV,  $E_{\text{pass}} = 100$  eV.

<sup>11</sup> Notons que le déplacement des pics Ag 3d en XPS n'a pas été observé systématiquement lors de l'analyse d'autres échantillons sensibles.

<sup>12</sup> La liaison AgCl présente un caractère ionique marqué dû à la différence d'électronégativité entre les deux atomes (1,4 pour l'argent, 2,8 pour le chlore) [71] sans être tout à fait dénuée d'un caractère covalent [72]–[74]. Une diminution des énergies de liaison des électrons de l'argent dans AgCl par rapport à son état métallique est donc attendue.



Au contraire, la proportion d'argent mesurée en HAXPES semble augmenter. Deux hypothèses peuvent expliquer cette croissance. Il est possible qu'à l'énergie incidente de 10 keV utilisée ici, l'espèce chlorée issue de la réduction du chlorure d'argent soit désorbée de la surface de la couche, ce qui expliquerait la croissance des pics de l'argent ; il est aussi possible que l'effet soit le même qu'en XPS à 1,487 keV, mais que dans l'épaisseur sondée en HAXPES, la proportion d'argent augmente.

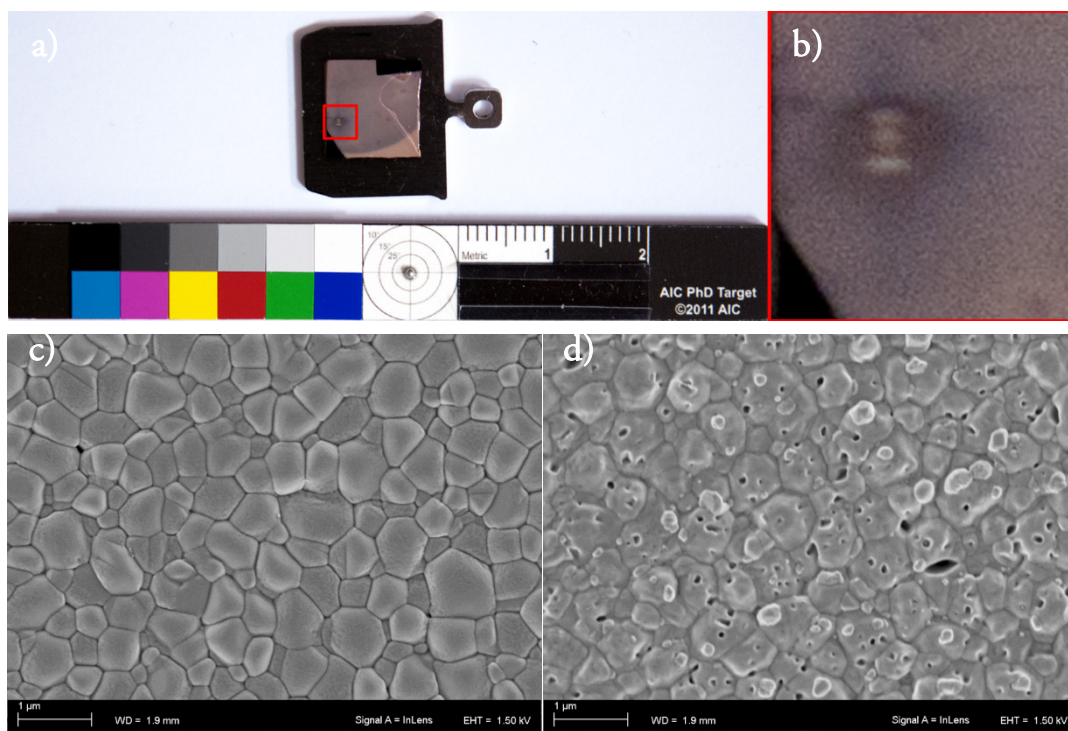


Figure 19 a) échantillon bleu analysé à température ambiante (après balance des blancs et augmentation de la luminosité) b) agrandissement de la zone de l'échantillon encadré en rouge sur la figure 19a ; la zone irradiée pendant 4h correspond à la tâche. c) et d) images en électrons secondaires d'une zone non irradiée (c) et de la zone irradiée par le faisceau de rayons X (d).

Après 4 h d'analyse dans une zone réduite de  $0,3 \times 1,3 \text{ mm}^2$ , visible à l'œil nu (figure 19a et b), l'échantillon a été observé en microscopie électronique à balayage : des pores ouverts de 100 à 200 nm sont apparus dans les grains et aux joints de grain. De plus, des grains de quelques centaines de nanomètres sont déposés sur la surface (figure 19d). Pores et grains forment une rugosité et un état de surface très différent de ceux de la surface avant analyse en HAXPES (figure 19c). Les échantillons analysés en XPS présentent aussi une trace visible à l'œil due au faisceau nettement moins marquée en intensité ; aucune modification de la morphologie n'a été observée en MEB.

*En HAXPES, analyses à basse température sur un échantillon mouvant*

Pour limiter l'effet du faisceau pendant l'analyse en HAXPES, nous avons abaissé la température de l'échantillon à 200 K, utilisé un filtre de transmittance 5,841 %, et imposé à l'échantillon un mouvement continu selon le chemin décrit par la figure 20a. L'exposition énergétique est moindre en chaque point [67] mais il n'est pas possible de l'estimer avec précision pour un spectre donné.

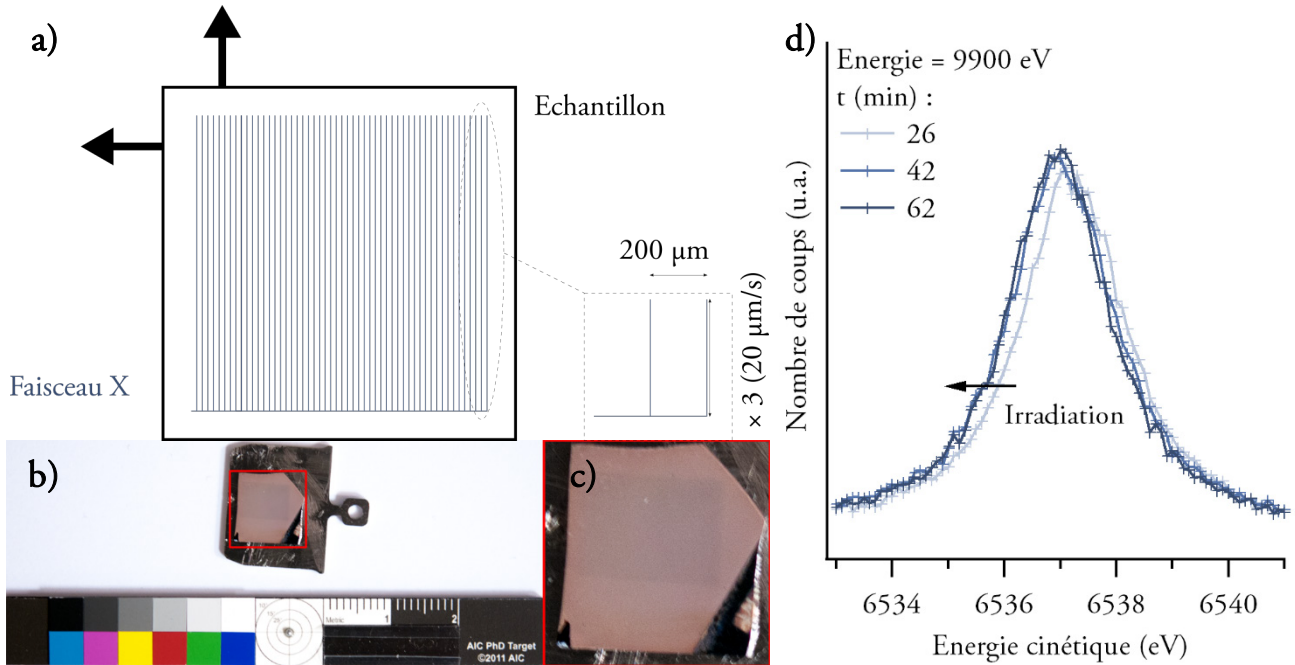


Figure 20 a) schéma de principe du mouvement continu de l'échantillon ; l'échantillon bouge et le tracé du faisceau RX est représenté en bleu b) échantillon rouge analysé à 200 K en mouvement continu (après balance des blancs et augmentation de la luminosité) c) agrandissement de l'échantillon présenté sur la figure b ; la zone irradiée correspond au rectangle foncé. d) spectres HAXPES des photoélectrons Ag 2p<sub>3/2</sub> mesurés successivement sur un dépôt d'argent sur silicium sensibilisé par immersion et coloré en bleu en mouvement à 200 K en utilisant un filtre de transmittance 5,841 %. E<sub>pass</sub> = 100 eV.

La figure 20d montre l'évolution du pic Ag2p<sub>3/2</sub> lors de l'analyse d'un échantillon bleu refroidi et en mouvement : nous constatons que ce pic est décalé vers les basses énergies durant les premières 40 minutes puis aucune modification n'est observée après 40 minutes d'irradiation sur cet échantillon bleu. Ce déplacement a aussi été observé sur un échantillon sensible dans les premiers temps de l'analyse. Les analyses ont été effectuées sur les échantillons en mouvement sur des plages de quelques dizaines de mm<sup>2</sup> ; la zone irradiée se voit aussi à l'œil nu (figure 20b et c) sans être toutefois aussi contrastée que sur l'échantillon fixe analysé à température ambiante. Sur ces échantillons, aucune différence de morphologie à l'échelle microscopique n'a été constatée.



Les échantillons ont été gardés dans l'obscurité et nous avons constaté, deux ans et demi après l'analyse, que les traces de faisceau avaient disparu. Il est possible que cette disparition soit due au « mécanisme de remplacement » cité par Sharma *et al.* : le chlore neutre créé lors de la réduction du chlorure d'argent reste présent dans le volume de la couche et se réassocie à l'argent métallique créé lors de l'irradiation par les RX.

Nous concluons donc de ces observations que de l'argent photolytique<sup>†</sup> est créé pendant les mesures en XPS et en HAXPES en surface et dans le volume de la couche ; à l'inverse des études menées sur cette photolyse, nous observons un accroissement de la quantité d'argent dans le volume sondé ; cet effet peut être limité en diminuant la température et en faisant bouger l'échantillon. Par la suite, pour effectuer des comparaisons entre plusieurs échantillons, nous ne comparerons que des spectres obtenus au même stade d'irradiation : premiers spectres obtenus sur chaque échantillon d'un côté et spectres obtenus après quelques dizaines de minutes d'irradiation de l'autre.

### 2.1.3 COMPOSITION ELEMENTAIRE DE SURFACE DE LA COUCHE SENSIBLE

Nous avons mesuré la composition de la surface des couches sensibles en XPS et en HAXPES dans les conditions détaillées p. 202. La figure 21 montre un spectre prospectif obtenu en HAXPES sur un échantillon bleu avec attribution des pics. Nous constatons sur ce spectre la présence majoritaire de Ag et Cl.

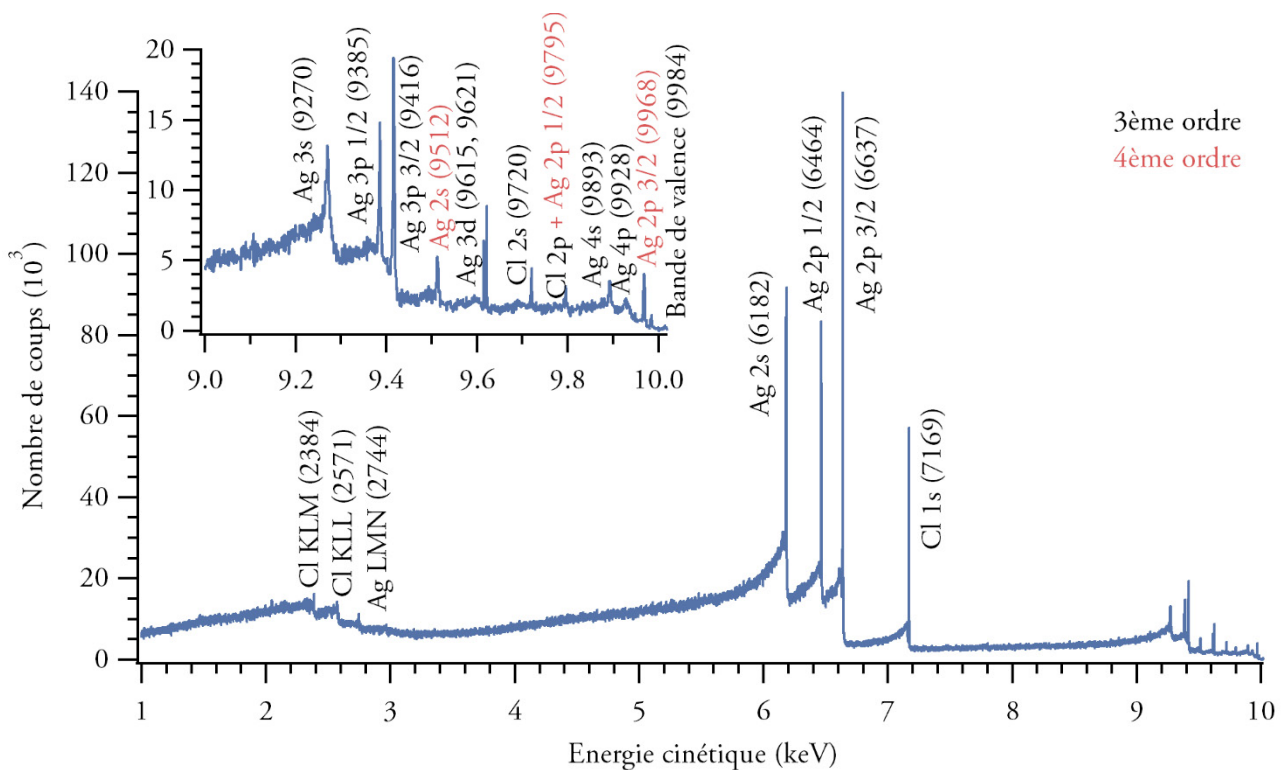


Figure 21 : spectre HAXPES prospectif obtenu sur un dépôt d'argent sur silicium sensibilisé par immersion et coloré en bleu fixe à température ambiante à 10 keV en utilisant un filtre de transmittance 5,841 %. Encart : zoom sur la plage [9 – 10 keV du spectre].  $E_{pass} = 100$  eV.

Nous avons testé spécifiquement la présence d'autres éléments en HAXPES et en XPS en collectant des spectres mieux résolus à plus faible énergie de passage centrés sur les niveaux des éléments testés (tableau 6).

*Tableau 6 : résultats de tests de présence d'éléments en HAXPES et en XPS pour des échantillons réels sensibilisés par immersion et par électrochimie. Une case vide correspond à un élément non testé.*

Elément	Sensibilisation par électrochimie		Sensibilisation par immersion	
	HAXPES	XPS	HAXPES	XPS
Ag	Majoritaire	Majoritaire	Majoritaire	Majoritaire
Cl	Majoritaire	Majoritaire	Majoritaire	Majoritaire
C		Traces	Traces	Traces
O		Traces	Traces	Traces
S		Traces		Traces
N		Traces		Traces
Na		Traces		Traces
Cu		Non détecté		Traces
Zn		Traces		
Ni		Traces		

Nous expliquons la présence de soufre par la sulfuration à l'air de l'argent initial et la présence d'azote par l'adsorption en surface des échantillons de composés azotés provenant de l'air. Nous verrons par la suite que des cristaux identifiés comme NaCl sont présents en surface d'échantillons sensibilisés par immersion et non rincés (*cf.* p. 265), ce qui peut expliquer la présence de Na en surface des échantillons sensibilisés par immersion qui seraient insuffisamment rincés. Il peut aussi venir de la graisse déposée lors de la manipulation de l'échantillon, ce qui explique pourquoi il est détecté à la surface des échantillons sensibilisés par électrochimie. D'autre part, la solution de sensibilisation par immersion contient du cuivre, qui peut être détecté si les échantillons ont été mal rincés. Cette explication est cohérente avec l'absence de cuivre et de sodium dans les échantillons sensibilisés par électrochimie<sup>13</sup>.

<sup>13</sup> Nous avons aussi vérifié l'absence de cuivre dans les couches modèles sensibilisées par électrochimie par spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil L du cuivre en détection « *total electron yield* » sur la ligne GALAXIES et au seuil K du cuivre sur la ligne ROCK dans les conditions détaillées p. 206.

La présence de Zn et Ni à la surface des échantillons réels sensibilisés par immersion peut être due à la diffusion de ces éléments présents dans le support en laiton – accessible pendant la sensibilisation par les trous percés dans les échantillons – dans la couche sensible ; une autre hypothèse peut être le contact entre la pince crocodile fixant l'échantillon et la solution de sensibilisation. Enfin, l'oxygène peut provenir de l'argent de départ, qui serait partiellement oxydé, ou bien, comme le carbone, d'espèces présentes dans l'air ambiant.

Nous concluons donc que certains éléments sont présents en surface d'échantillons sensibilisés par immersion et sont absents des échantillons modèles sensibilisés par électrochimie et *vice versa*. Nous voyons aussi que les échantillons modèles sensibilisés par électrochimie sont les moins susceptibles de contenir d'éléments traces. Enfin, hormis C et O, nous avons vu que Ag et Cl peuvent seuls constituer une couche sensible apte à être colorée.

*En volume comme en surface des couches sensibles, de l'argent, du chlore ainsi que des éléments traces sont détectés. Ag et Cl sont nécessaires et suffisants à la composition de la couche sensible.*

## 2.2 Composition chimique de la couche sensible

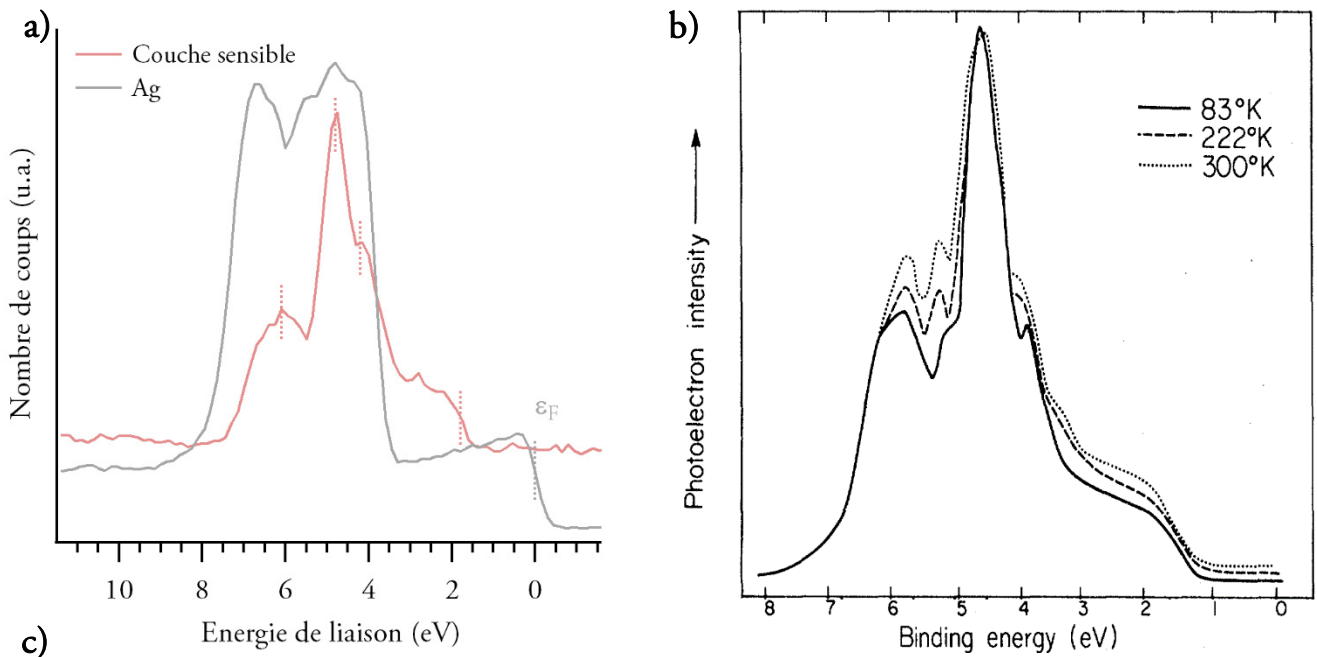
Becquerel rapporte deux observations sur la nature de la couche sensible. D'une part, quand il rince une plaque sensible ou colorée avec une solution de thiosulfate de sodium ou d'ammoniaque – solutions dans lesquelles le chlorure d'argent est soluble – il observe qu'« il se dissout du chlorure blanc et il reste de l'argent métallique » (p. 12 de [75]). Il en conclut que le composé violet formant la couche sensible contient plus d'argent que le chlorure d'argent  $\text{AgCl}$  (appelé *chlorure blanc*) [13], [14], [75]. D'autre part, il observe que le chlorure d'argent n'est pas sensible à la lumière visible, est uniquement sensible aux UV et, s'il est pré-exposé à la lumière diffuse ou aux UV il se colore légèrement en violet et devient sensible aux longueurs d'ondes visibles [13], [14]. Cette dernière observation a préalablement été rapportée par Seebeck [30]. Ces deux expériences lui font penser que la couche sensible est constituée du « sous-chlorure d'argent [...]  $\text{Ag}_2\text{Cl}$  » ou bien « d'un mélange de chlorure blanc et de sous-chlorure » (p.457 de [13]). Le chimiste américain Mathew Carey Lea (1823 – 1897), auteur d'un grand nombre de publications sur la chimie de la photographie, développe en 1887 une idée similaire au cours de son étude sur le *photochlorure d'argent*, composé qu'il définit comme un mélange en proportions variables de sous-chlorure d'argent  $\text{Ag}_2\text{Cl}$  et de chlorure d'argent  $\text{AgCl}$ . Cette substance peut prendre une grande variété de teintes et c'est selon Carey Lea la substance qui compose les plaques sensibles obtenues par Becquerel [76], [77].

Nous avons étudié les espèces chimiques formées par l'argent et le chlore dans la couche sensible par HAXPES et spectroscopie UV-visible pour l'étude des espèces absorbantes dans le visible. Nous discutons des résultats obtenus dans cet ordre et présentons en annexe page 260 les résultats obtenus en diffraction des rayons X (*X-ray diffraction spectroscopy*, XRD).

### 2.2.1 COMPOSITION CHIMIQUE DE SURFACE DE LA COUCHE SENSIBLE

La bande de valence d'une couche obtenue en sensibilisant par immersion un dépôt d'argent de  $1\ \mu\text{m}$  a été mesurée en HAXPES dans les conditions détaillées p. 202. Nous mesurons sur la figure 22a le haut de la bande de valence à 1,8 eV du niveau de Fermi de l'argent ; nous observons un pic intense à 4,8 eV avec un épaulement à 4,2 eV et enfin, un second pic moins intense à 6,1 eV.

Les études du chlorure d'argent en photoémission font aussi apparaître ce pic intense à 4,5 eV au-dessous du niveau de Fermi de l'argent [64], [78]. Les attributions proposées par Mason pour les contributions des différentes orbitales à la bande de valence ainsi que leurs positions mesurées (figure 22c) sont concordantes avec celles effectuées par Tejeda, Bauer *et al.* [78]–[80]. Des calculs théoriques de la structure de bande du chlorure d'argent présentés en annexe p. 229 confirment ces attributions (notamment la figure 115 p. 231).



Energies (eV) [64]	Attribution	Mesure sur la couche sensible
1,55 eV	Haut de la bande de valence	1,8 eV
Massif à $2,7 \pm 0,4$	3p(Cl) avec une forte contribution de 4d(Ag)	
Epaule à $3,8 \pm 0,2$	3p (Cl) moins hybridée avec 4d(Ag)	4,2 eV
$4,5 \pm 0,1$	$T_{2g}$ de 4d(Ag)	4,8 eV
$5,2 \pm 0,2$	4d(Ag) avec une forte contribution 3p(Cl)	
$5,7 \pm 0,2$	4d(Ag) avec une forte contribution 3p(Cl)	6,1 eV

Figure 22 a) spectres HAXPES ( $E = 9900$  eV, sommes de 10 spectres,  $E_{pass} = 100$  eV) dans la gamme de la bande de valence obtenus à température ambiante, sans filtre sur un dépôt d'argent après bombardement ionique (gris, intensité mesurée divisée par 2) ; à 200 K avec un filtre de transmittance 5,841 % sur un dépôt d'argent de  $1 \mu\text{m}$  sur silicium sensibilisé par immersion mouvant sous faisceau (rose)

b) spectre XPS haute-résolution ( $<0,5$  eV) de la bande de valence de chlorure d'argent évaporé in situ. L'origine de l'énergie de liaison, l'axe des abscisses, correspond au niveau de Fermi de l'argent  $\epsilon_F$ . Extrait de [64].

c) contributions à la bande de valence mesurées et attribuées par Mason [64] sur le chlorure d'argent et par nous sur la couche sensible. Les énergies sont données ici par rapport au niveau de Fermi de l'argent.

La bande de valence mesurée en HAXPES sur la couche sensible (figure 22a) présente les mêmes positions caractéristiques que la bande de valence obtenue par Mason *et al.* à 1487 eV (figure 22b) et celle mesurée pour l'argent métallique est comparable à celle obtenue par Panaccione *et al.* à 10 keV [81]. Les positions caractéristiques que nous avons déterminées par rapport au niveau de Fermi de l'argent<sup>14</sup> sont concordantes avec celles qui ont été mesurées par Mason *et al.* (figure 22c), mais nous observons un décalage systématique de 0,3 à 0,4 eV sur ces positions ; ce décalage peut-être dû au caractère isolant de notre échantillon, beaucoup plus épais que le dépôt effectué *in situ* par Mason *et al.*, qui précisent avoir préparé des échantillons fins (< 40 nm) pour éviter les effets de charge [64]. Il ne semble pas y avoir de contribution de la bande de valence de l'argent métallique dans l'échantillon sensible ; nous en concluons que les 17 premiers nanomètres de couche sensible sont composés de chlorure d'argent. Cette attribution est cohérente avec l'énergie de liaison des électrons Ag3d<sub>5/2</sub> mesuré en XPS en début d'analyse (figure 18) à 368 eV en comparaison de la mesure effectuée par Kaushik à 368,3 eV sur un standard de chlorure d'argent [82].

### 2.2.2 PROPRIETES D'ABSORPTION DANS LE VISIBLE DES COUCHES SENSIBLES

Nous avons mis au point un protocole de précipitation de chlorure d'argent sous lumière inactinique<sup>†</sup> afin d'obtenir un chlorure d'argent de haut degré de pureté et non exposé. Nous avons ensuite réalisé des pastilles à partir de cette poudre ; ce protocole est présenté en annexe p. 195 et la poudre obtenue sera appelée par la suite *AgCl précipité*. Nous avons mesuré ces pastilles, ainsi que des échantillons modèles sensibilisés par électrochimie, en spectroscopie UV-visible dans les conditions détaillées p. 198. Nous avons déjà vu que les effets dus à cette mesure étaient négligeables (p. 24).

Le spectre d'absorption UV-visible de la pastille de chlorure d'argent précipité est présenté sur la figure 23a en bleu-gris. Il fait apparaître un seuil raide dans le violet suivi d'une queue d'absorption dans le visible, en cohérence avec les descriptions issues de la littérature [83], [84]. Les positions des transitions  $\Gamma \rightarrow \Gamma$  et  $L \rightarrow \Gamma$  que nous avons mesurées sur la pastille de chlorure d'argent précipité correspondent aux mesures effectuées par Brown, Moser *et al.* [85]. Ainsi, l'étape de presse de la pastille ne déplace pas le seuil d'absorption. Par ailleurs, l'absorbance est non nulle (autour de 25 % dans le visible) en raison de l'épaisseur et de l'état de surface de la pastille de chlorure d'argent. Une étude bibliographique présentée en annexe p. 232 apporte des détails sur les propriétés optiques du chlorure d'argent pur.

<sup>14</sup> Le niveau de Fermi a été pris comme le point d'inflexion de la pente en haut de la bande de valence. Dans nos conditions de mesure, il est égal à 9888,8 eV pour l'argent métallique. Notons que l'énergie cible monochromateur était de 9900 eV ; la différence de 11,2 eV est lié au monochromateur et au travail de sortie photoélectrique de l'argent.

Le spectre moyen obtenu sur les couches modèles sensibles est présenté sur la figure 23a en rose. Ce spectre a la même allure que le spectre obtenu sur la pastille de chlorure d'argent dans l'ultraviolet, mais fait en plus apparaître dans le visible une bande d'absorption large centrée autour de 500 nm ; d'autre part, le seuil est moins raide que sur la pastille de chlorure d'argent. Selon les auteurs ayant travaillé sur la photolyse du chlorure d'argent, dont les travaux sont détaillés en annexe p. 237, cette bande d'absorption dans le visible est caractéristique de la présence d'une dispersion de nanoparticules d'argent [86]–[89].

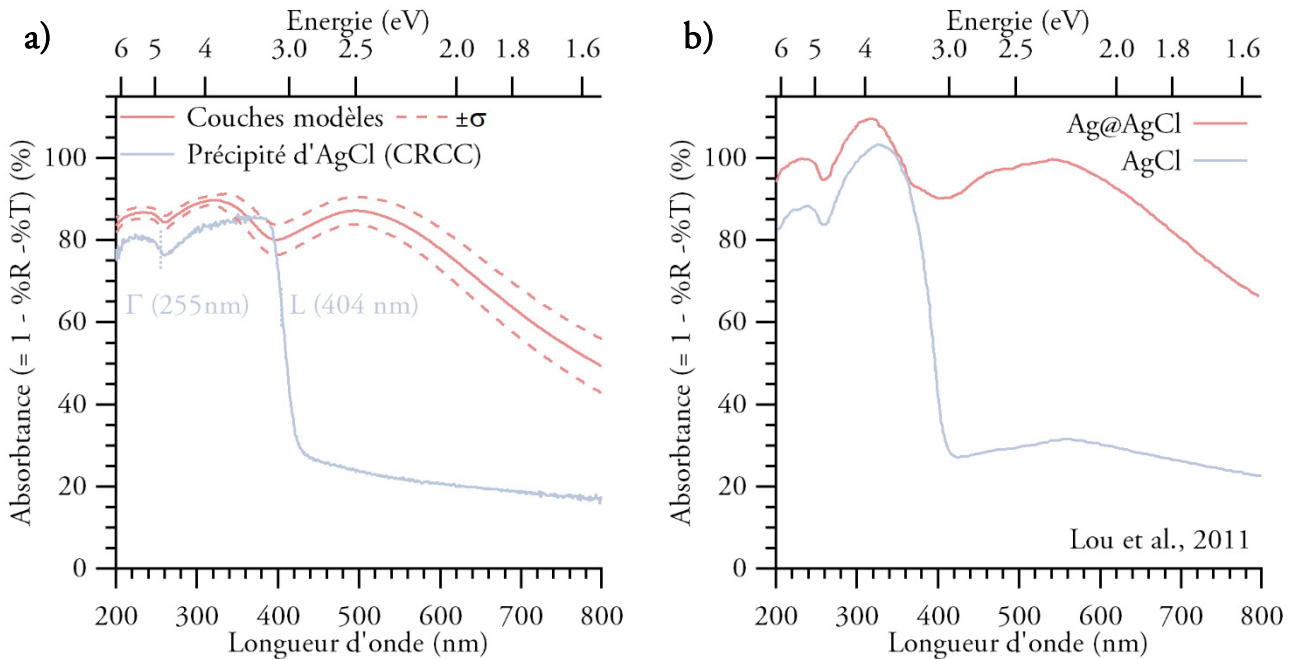


Figure 23 a) spectres d'absorption UV-visible d'une pastille de précipité de chlorure d'argent pur ; moyenne (ligne pleine) et écart type (pointillés) de 14 spectres d'absorption calculés d'échantillons modèles sensibilisés par électrochimie ; les positions des transitions  $\Gamma$  et L sont repérées par les points d'inflexion du spectre.

b) Spectres d'absorption de nanostructures cubiques de chlorure d'argent avant et après exposition aux UV. D'après [90]. Après exposition, le composé mesuré est le système photocatalytique Ag@AgCl. Les auteurs précisent que l'absorption dans le visible du chlorure d'argent est probablement due à une exposition accidentelle à la lumière.

Ainsi, la couche sensible serait composée de chlorure d'argent cristallisé et de nanoparticules d'argent. Son spectre d'absorption UV-visible est comparable à celui du système photocatalytique noté Ag/AgCl [91] ou Ag@AgCl [92]<sup>15</sup> (figure 23b).

<sup>15</sup> Notons que dans leur article de synthèse, Zhang *et al.*, réservent les notations des photocatalyseurs plasmoniques M/S et M@S (avec M le métal et S le semi-conducteur) respectivement à des systèmes où le métal est en surface du semi-conducteur pour la première et où le semi-conducteur forme une coquille autour d'un cœur métallique pour la seconde [93]. Ici, les photocatalyseurs plasmoniques auxquels nous faisons référence sont notés Ag/AgCl ou Ag@AgCl mais correspondent tous à la première notation.

Ces systèmes s'obtiennent à partir de structures de chlorure d'argent de taille de l'ordre de 100 nm par plusieurs moyens dont l'exposition aux UV [94]. Glaus et Calzaferri utilisent le système Ag/AgCl comme catalyseur de l'oxydation de l'eau en oxygène [91] tandis que Ag@AgCl fait l'objet de nombreuses recherches pour ses propriétés de photodégradation de composés organiques par Wang *et al.* et d'autres auteurs [90], [92], [94], [95].

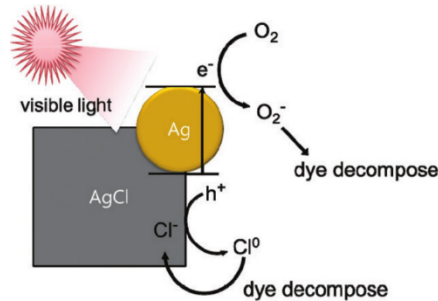


Figure 24 : schéma du processus de photocatalyse de la dégradation de polluants organiques par Ag@AgCl.  
Extrait de [95].

Le mécanisme associé à ce photocatalyseur, résumé sur la figure 24, est le suivant : « lors de l'exposition à la lumière visible, des paires électron-trou sont photogénérées ; les électrons migrent vers les particules d'argent et les trous vers les structures de chlorure d'argent ; les électrons peuvent réagir avec l'oxygène adsorbé pour former des espèces réactives, et les trous avec les ions  $\text{Cl}^-$  du chlorure d'argent pour former des atomes de chlore neutres. Dans les deux cas les espèces formées peuvent dégrader les espèces organiques ; après réaction, l'atome de chlore peut reformer du chlorure d'argent » (traduction par l'auteur de [95]). Ainsi, ces composés présentent plusieurs avantages typiques des systèmes photocatalytiques plasmoniques ; d'une part la barrière de Schottky<sup>†</sup> formée entre l'argent et le chlorure d'argent permet de séparer les paires électron/trous et l'argent métallique conduit l'électron loin de la barrière, ce qui évite sa recombinaison (ce que montrent les calculs théoriques de Ma *et al.* [96]) ; la plupart des photons sont absorbés par résonance de plasmons de surface<sup>†</sup> (*Surface Plasmon Resonance*, SPR) dans les quelques premiers nanomètres des composés, ce qui permet aussi d'éviter la recombinaison ; le champ électrique local créé par la SPR favorise la création de paires électrons/trous ; enfin, la SPR permet à ces composés d'absorber dans le visible, ce qui constitue un net avantage sur les photocatalyseurs efficaces uniquement dans le proche UV comme  $\text{TiO}_2$  [93].

*La surface des couches sensibles est composée principalement de chlorure d'argent ; dans le volume, il y a présence de chlorure d'argent et de nanoparticules d'argent métallique.*



## 2.3 Structure fine du chlorure d'argent dans le volume de la couche sensible<sup>16</sup>

Afin d'étudier la structure fine du chlorure d'argent des couches sensibles, nous avons mis en œuvre des expériences de spectroscopie d'absorption des rayons X (*X-ray Absorption Spectroscopy*, XAS) au seuil K de l'argent sur les lignes de lumière ROCK et SAMBA du synchrotron SOLEIL. Pour une description plus détaillée de cette technique, de l'analyse de structure fine (*Extended X-ray absorption fine structure*, EXAFS), se référer à l'annexe p. 203.

La longueur d'atténuation des RX par le chlorure d'argent est de 241  $\mu\text{m}$  avant le seuil et de 42,9  $\mu\text{m}$  après le seuil K de l'argent [69]. Nous avons mesuré 7 empilements d'échantillons modèles sensibilisés par électrochimie en transmission et 10 échantillons réels en fluorescence. Une feuille d'argent métallique est utilisée comme référence pour l'alignement des spectres et comme standard d'argent. Nous avons mesuré des standards de chlorure d'argent sous forme de pastilles de plusieurs provenances, deux commerciaux (« Ultra Dry » et « Premion ») et deux précipités selon le protocole décrit p. 195 (« CRCC » et « SOLEIL » selon le lieu de préparation). La préparation des échantillons est détaillée p. 206, les conditions expérimentales p. 208.

La sensibilité aux rayons X en XAS des échantillons n'est pas la même que lors de l'expérience en HAXPES (p. 44) : les mécanismes mis en jeu sont différents car les échantillons étudiés ici sont traversés par des rayons X de plus grande énergie, et le faisceau défocalisé permet de travailler à des éclaircissements énergétiques plus faibles. Nous détaillerons dans un premier temps l'étude de la sensibilité aux rayons X des échantillons sensibles à des durées d'acquisition très courtes auxquelles le monochromateur Quick-EXAFS de la ligne ROCK nous a permis d'accéder.

Nous avons par ailleurs étudié des standards de chlorure d'argent de diverses provenances, dont nous montrerons les spectres, et avons sélectionné une source de chlorure d'argent pour les expériences. Par la suite, nous discuterons des effets d'auto-absorption auxquels nous avons été confrontés lors de la détection en fluorescence sur des échantillons réels. Enfin, nous présenterons les résultats obtenus en transmission sur des échantillons modèles sensibles et nous les comparerons aux standards.

---

<sup>16</sup> Ces analyses ont été effectuées au synchrotron SOLEIL dans le cadre de deux allocations de temps de faisceau : n° 20160485 avec pour correspondante Stéphanie Belin sur la ligne ROCK et n° 20171570 avec pour correspondant Emiliano Fonda sur la ligne SAMBA.

### 2.3.1 SENSIBILITE DES COUCHES AUX RAYONS X LORS DES ANALYSES DE XAS EN TRANSMISSION ET EN FLUORESCENCE

Le chlorure d'argent ayant été peu étudié par cette technique, aucune étude n'a été publiée à notre connaissance sur les effets des rayons X sur ce composé dans ces conditions de mesure. Pour étudier ces effets à des faibles expositions énergétiques, nous avons travaillé pendant le mode 1-paquet du synchrotron à 16 mA et avons défocalisé les faisceaux de rayons X [67] ; sur la ligne ROCK, nous avons utilisé les possibilités offertes par le monochromateur Quick-XAS [97]. Le mécanisme du monochromateur Quick – le cristal channel-cut est monté sur une plate-forme basculante qui oscille sous l'action d'une came – permet de balayer la gamme d'énergies nécessaire à l'acquisition d'un spectre beaucoup plus rapidement qu'un monochromateur classique et ainsi d'obtenir jusqu'à 50 spectres par seconde [98]. Les possibilités offertes par ce monochromateur sont particulièrement intéressantes lors de l'étude de cinétiques de réaction, en catalyse hétérogène par exemple [99]. Les fréquences auxquelles nous avons acquis les spectres sur la ligne ROCK sont le fruit d'un compromis entre statistique et vitesse d'acquisition suffisante pour vérifier les effets dus aux rayons X à faible exposition énergétique ; les spectres sont ensuite moyennés pour améliorer la statistique.

En utilisant les valeurs de flux délivrées par les lignes sur lesquelles les expériences ont été effectuées<sup>17</sup>, nous calculons les éclairagements énergétiques suivants :  $25 \text{ W m}^{-2}$  sur la ligne ROCK et  $9,7 \text{ W m}^{-2}$  sur la ligne SAMBA à 25 keV. Lors des mesures en fluorescence sur la ligne ROCK, l'angle  $\alpha$  entre l'échantillon et le faisceau était de  $0,01$  à  $10^\circ$ , résultant en des éclairagements énergétiques de  $4,4 \text{ mW m}^{-2}$  à  $4,4 \text{ W m}^{-2}$ . Sur la ligne SAMBA, lorsque le faisceau est focalisé jusqu'à une taille approximative de  $100 \times 150 \mu\text{m}^2$  l'éclairage énergétique est de  $470 \text{ W m}^{-2}$ . Ces valeurs restent éloignées de l'éclairage énergétique lors des mesures en HAXPES, qui était de  $2400 \text{ W m}^{-2}$  (p. 46).

---

<sup>17</sup> Sur la ligne ROCK, le flux à 450 mA à 25 keV est de  $1,5 \cdot 10^{11} \text{ ph s}^{-1}$  [97] ; sur SAMBA à la même énergie, il est de  $7 \cdot 10^{10} \text{ ph s}^{-1}$  pour une acceptance verticale de  $3,9 \text{ mrad}$  [98], [100].

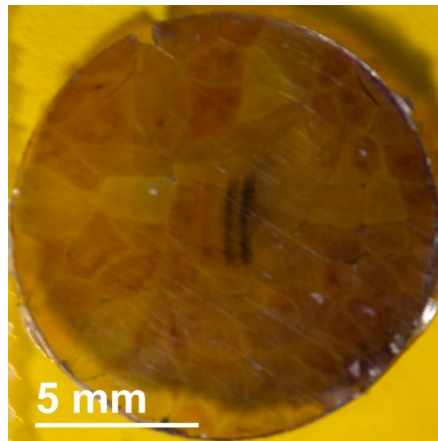
Afin de calculer une dose à partir de l'exposition énergétique lors des expériences en transmission<sup>18</sup>, nous considérons que les couches sensibles sont composée de chlorure d'argent ; nous calculons avec le logiciel Absorbix l'épaisseur  $e$  de l'empilement de couches sensibles à partir du saut au seuil [101] et à partir de cette épaisseur, la transmittance %T de l'échantillon après le seuil [69]. En considérant que tout ce qui n'est pas transmis est absorbé, la dose est donc calculée à partir de la formule suivante [70] :

$$Dose (Gy) = \frac{Exposition\ énergétique\ (kJ\ m^{-2}) \times (1 - \%T)}{d_{AgCl}(kg\ m^{-3}) * e\ (m)}$$

Pour un spectre obtenu en 12 minutes sur la ligne ROCK (figure 26b et e), l'exposition énergétique est de  $18\ kJ\ m^{-2}$  et la dose  $0,07\ MGy$ .

### *Effet des rayons X sur l'aspect des échantillons et sur les spectres mesurés*

Lors de l'analyse en transmission ou en fluorescence d'échantillons sensibles, une marque sombre créée par le faisceau apparaît en quelques dizaines de minutes. Cette marque est visible sur les pastilles de chlorure d'argent pur (figure 25), un peu moins sur les pastilles de chlorure d'argent diluées dans de la cellulose ou du nitrure de bore et peu visible sur les couches sensibles, qui sont opaques et enfermées dans l'adhésif Kapton®.



*Figure 25 : pastille de chlorure d'argent commercial de 13 mm de diamètre mesurée sur ROCK ; l'échantillon a été déplacé et est resté sur trois points respectivement pendant 36 minutes, 1h53 et 3h44, ce qui explique les trois marques observées de gauche à droite ; le verso de la pastille est collée à de l'adhésif Kapton® jaune.*

<sup>18</sup> Nous verrons plus tard que l'estimation de l'épaisseur sondée lors des analyses en fluorescence à des petits angles d'incidence est impossible du fait de la rugosité des échantillons (2.3.6, p. 77) ; le calcul de dose dans ce cas-là est donc impossible.

Si ces marques peuvent être dues au carbone provenant de la décomposition de matières organiques de l'air par les rayons X, elles peuvent aussi être expliquées par la création d'argent métallique. Elles sont aussi présentes sur les échantillons réels mesurés en fluorescence. Sur ces échantillons, aucune différence de morphologie n'a été constatée à la surface des zones irradiées et des zones non irradiées en microscopie électronique à balayage ; toutefois, il est possible que de l'argent photolytique ait été créé dans le volume de l'échantillon. De même que pour les échantillons analysés en HAXPES (p. 50), les traces de faisceau ont disparu avec le temps, les échantillons étant conservés au noir. Ici, nous avons constaté leur disparition moins de deux ans après l'analyse.

La figure 26 présente les spectres d'absorption (a, b, c) et leurs dérivées (d, e, f) obtenus sur plusieurs échantillons dans des conditions de mesures permettant d'illustrer plusieurs gammes d'expositions énergétiques. Les figures 26a et d présentent des résultats obtenus en mesurant en fluorescence à des petits angles d'incidence un échantillon réel, où les expositions énergétiques mises en jeu sont de l'ordre de quelques J à quelques dizaines de  $\text{J m}^{-2}$  ; Les figures 26b et e présentent des résultats obtenus en transmission sur la même ligne de lumière sur un échantillon modèle irradié au maximum à  $460 \text{ kJ m}^{-2}$  ; enfin, les figures 26c et f montrent les résultats obtenus en transmission sur la ligne SAMBA en focalisant le faisceau sur un échantillon sensible irradié au maximum à quelques milliers de  $\text{kJ m}^{-2}$ . En comparant entre eux les spectres obtenus au cours de l'irradiation dans chacune de ces conditions, nous constatons que les allures respectives des spectres d'absorption ne sont pas modifiées lors de l'irradiation par les rayons X (figure 26a, b et c) ; de même, nous constatons sur les figures 26d, e et f que les positions des seuils, prises comme les maxima des dérivées des spectres, n'évoluent pas lors de l'irradiation par les rayons X. Cette étude nous a permis de déterminer des expositions énergétiques et des doses acceptables pour la mesure de nos échantillons : de l'ordre de quelques milliers de  $\text{kJ m}^{-2}$  ou quelques MGy ; par la suite, nous nous permettrons donc de comparer entre elles des sommes de spectres acquis sur différents échantillons dans les mêmes conditions de mesure. Par ailleurs, nous avons fait la même observation sur des pastilles de chlorure d'argent : nous n'avons observé aucun changement dans les spectres d'absorption lors de l'irradiation par les rayons X, dans les mêmes conditions que celles des figures 26c et f, c'est-à-dire pour des expositions énergétiques de quelques milliers de  $\text{kJ m}^{-2}$  ou quelques MGy.

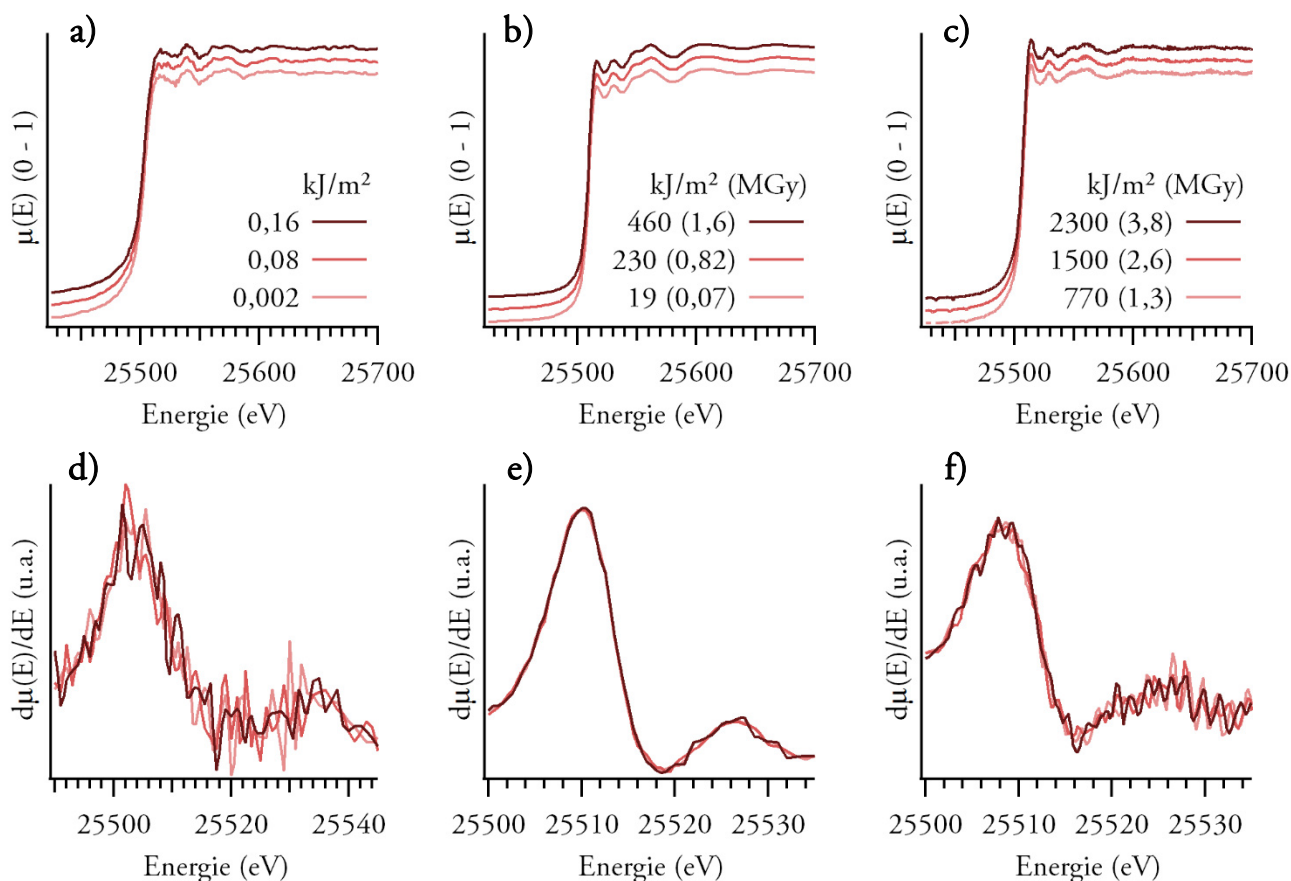


Figure 26 : spectres d'absorption normalisés (a, b, c, le nombre hors parenthèse est l'exposition énergétique, le nombre en parenthèses la dose) normalisés et leurs dérivées (d, e, f) obtenus sur :  
 un échantillon réel bleu en fluorescence à  $0,1^\circ$  d'incidence sur la ligne ROCK (a, d, moyennes sur 20 spectres) ;  
 un échantillon modèle sensible en transmission sur la ligne ROCK (b, e, moyennes sur 1500 spectres) ;  
 un échantillon modèle sensible en transmission sur la ligne SAMBA en focalisant le faisceau (c, f, moyennes de 10 spectres en détection à la volée obtenus en 160s avec des pas de  $0,25 \text{ eV}$  à  $5 \text{ eV s}^{-1}$ ).

Les marques observées sur les échantillons peuvent être dues à la création d'argent photolytique dans le volume des échantillons en quantité trop faible pour être détectée par cette technique.

### 2.3.2 CHOIX DU STANDARD DE CHLORURE D'ARGENT

#### *Caractérisation en UV-visible des standards de chlorure d'argent*

La figure 27 présente les spectres d'absorbance obtenus en spectroscopie UV-visible de pastilles de chlorure d'argent standard mesurées en XAS.

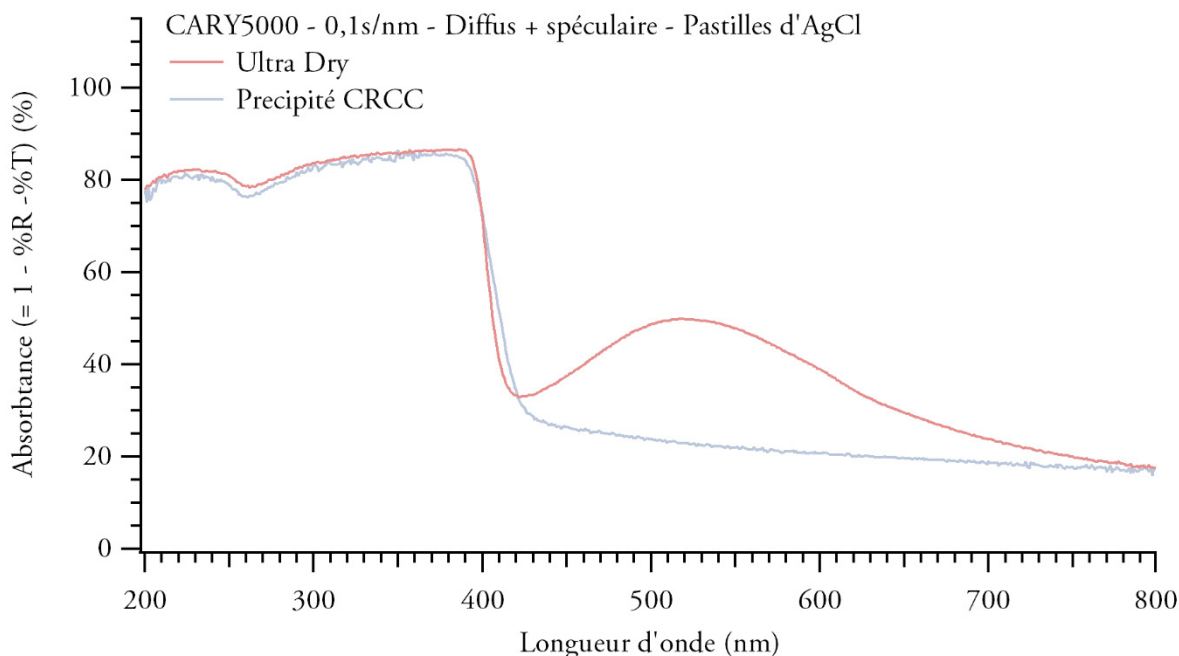


Figure 27 : spectres d'absorption UV-visible (1 – Réflectance – Transmittance) des pastilles de chlorure d'argent Ultra Dry et précipité au CRCC.

Le spectre d'absorbance du chlorure d'argent Ultra Dry fait apparaître une bande large dans le visible centrée autour de 510 nm, caractéristique de la présence d'argent sous forme de nanoparticules ; ceci explique la couleur violette des pastilles de chlorure d'argent Ultra Dry par rapport à la couleur blanche des pastilles de chlorure d'argent précipité. La pastille de chlorure d'argent précipité au CRCC n'absorbe pas dans le visible, et semble donc exempte d'argent photolytique. Nous avons constaté que le chlorure d'argent Premion contenait aussi de l'argent photolytique et que le chlorure d'argent précipité à SOLEIL n'en contenait pas.

#### *Spectres d'absorption X mesuré sur les standards de chlorure d'argent*

La figure 28 présente les spectres XAS des pastilles de chlorure d'argent standard. Nous observons sur cette figure, dans l'ordre CRCC – Premion – SOLEIL – Ultra Dry : un décalage du seuil vers les basses énergies, une diminution de la pente du seuil, une diminution de l'amplitude des oscillations résultant en une diminution de l'amplitude de la transformée de Fourier (TF) du signal EXAFS.

A part celle du seuil, les positions des pics caractéristiques du spectre d'absorption ne changent pas. Comme nous venons de le voir, (p. 63), la présence d'argent métallique dans les poudres détectée en UV-visible ne devrait pas perturber la mesure en XAS ; ainsi, une autre explication doit être cherchée pour expliquer les différences observées. Notons que des pastilles de chlorure d'argent dilués dans du graphite ont aussi été mesurées et l'effet observé est identique.

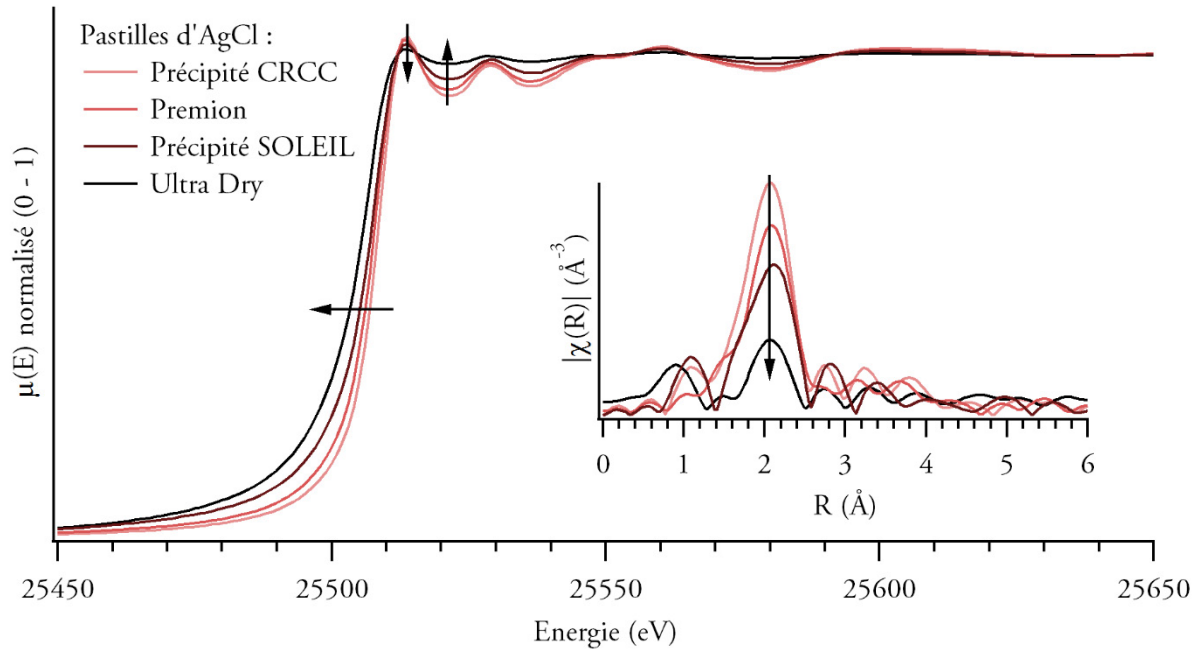


Figure 28 : spectres (détection pas à pas sur la ligne SAMBA) de pastilles de chlorure d'argent dans du nitrure de bore pour différentes sources de chlorure d'argent. Encart : TF des signaux EXAFS correspondant en  $k^3$ , fenêtre d'apodisation  $[3 ; 10] \text{ \AA}^{-1}$ .

Plusieurs points ont été enregistrés sur les pastilles présentant les différences les plus marquées (précipité au CRCC et Ultra Dry). Des différences notables sur les spectres XAS en termes de saut au seuil et de modulations sur le spectre d'absorption ont été observées entre plusieurs pastilles de chlorure d'argent Ultra Dry en transmission comme en fluorescence mais aussi entre différents points sur une même pastille, tandis que le seuil reste en même position (figure 29). En comparaison, les pastilles de chlorure d'argent précipité au CRCC apparaissent plus homogènes et seules des différences mineures sur le saut au seuil et l'amplitude des oscillations sont observées entre les pastilles.

Nous avons testé l'hypothèse selon laquelle l'hygrométrie des pastilles pouvait être la source des différences observées entre les AgCl de différentes provenances (figure 28) en chauffant à 110 °C pendant 12h et en laissant en atmosphère humide deux pastilles de chlorure d'argent précipité au CRCC. Nous n'avons pas mesuré de différence après chauffage ou bien après humidification de ces pastilles.



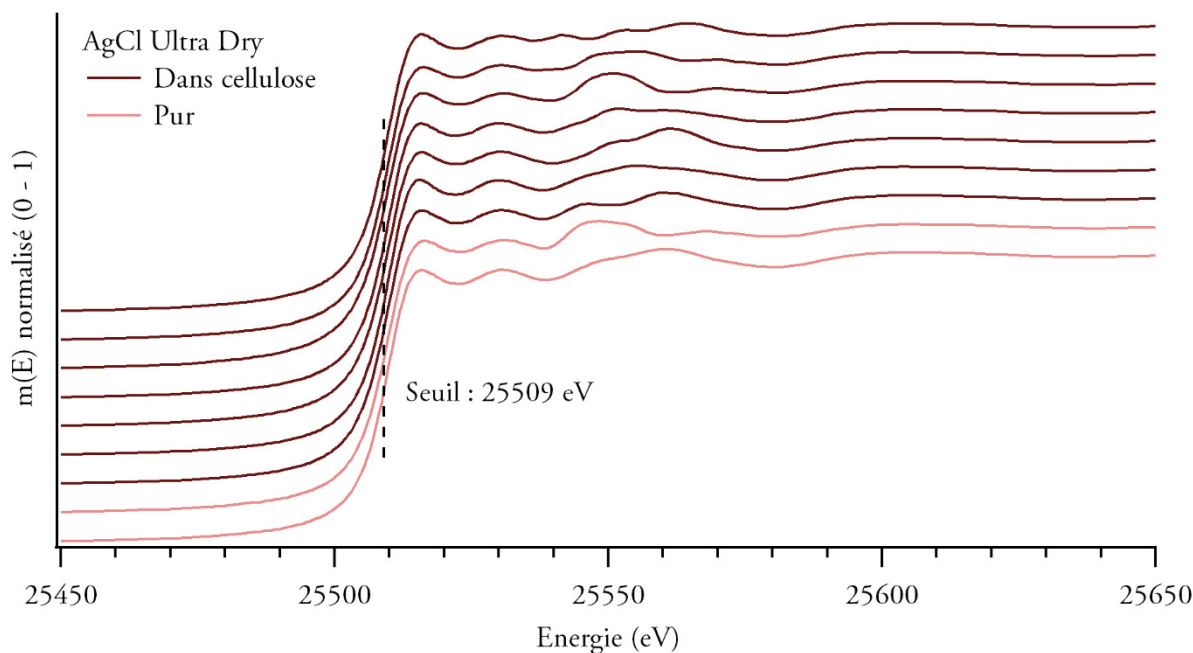


Figure 29 : moyennes sur 1500 spectres (en transmission sur la ligne ROCK) de deux pastilles de chlorure d'argent Ultra Dry, pure (2 points) et diluée dans de la cellulose (7 points).

La réalisation de pastilles de chlorure d'argent Ultra Dry est compliquée par la forme sphérique des billes et par leur dureté et celle de pastilles de chlorure d'argent précipité à SOLEIL et Premion par l'agglomération de la poudre. Les différences observées sont probablement dues à l'hétérogénéité des pastilles pressées : les pastilles les plus aisées à presser car de granulométrie fine sont les plus homogènes et leurs spectres d'absorption présentent les plus grandes oscillations.

Par la suite, le chlorure d'argent précipité au CRCC sera donc pris comme standard car il ne présente pas de traces d'argent photolytique, comme nous pouvons le voir sur son spectre d'absorption UV-visible (figure 27) et qu'il présente les plus grandes amplitudes d'oscillations sur le signal d'absorption X (figure 28) et la TF de son signal EXAFS est la plus intense (encart figure 28).

### 2.3.3 STANDARDS XAS D'ARGENT, DE CHLORURE D'ARGENT ET D'OXYDE D'ARGENT (I)

La figure 30 présente les spectres obtenus sur les standards de chlorure d'argent précipité au CRCC et d'argent métallique – la référence – avec les positions caractéristiques en énergie mesurées sur chaque spectre. Le seuil de l'argent de référence est pris comme le second maximum de la dérivée du spectre et est positionné à 25514 eV.

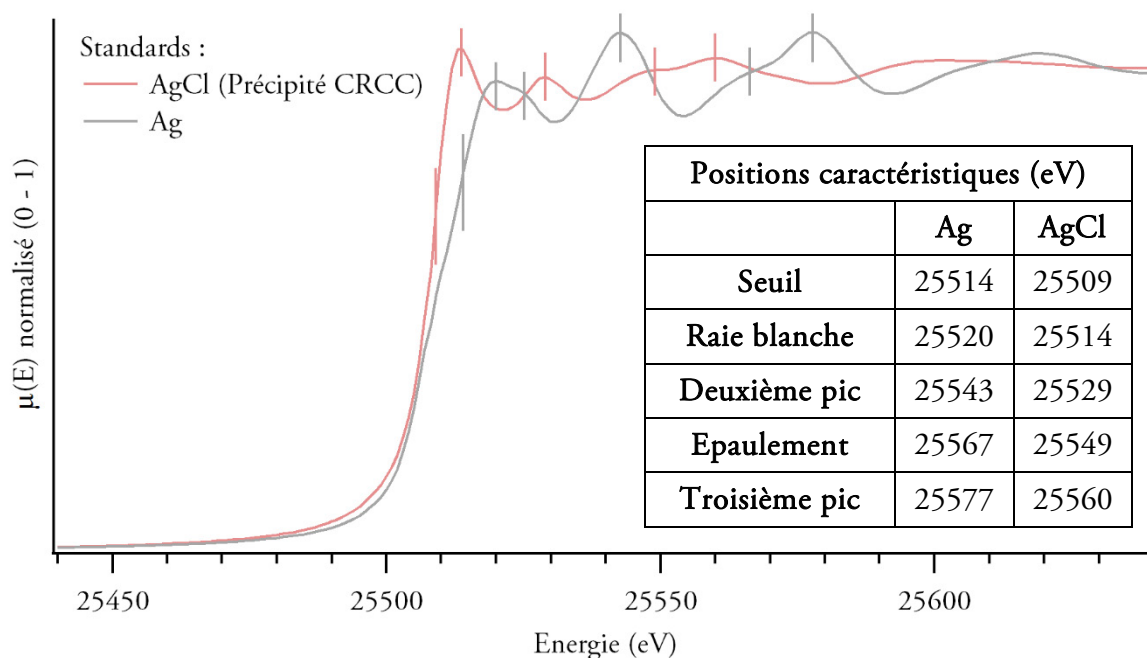


Figure 30 : moyennes de 23 spectres (détection pas à pas sur la ligne SAMBA) d'une pastille de chlorure d'argent précipité au CRCC dilué dans du nitrure de bore et de la référence d'argent métallique ; positions caractéristiques en énergie pour chaque spectre (encart).

La raie blanche du spectre de l'argent métallique est positionnée à 25520 eV ; ce pic fait apparaître un épaulement à 25524, à 4 eV du pic principal, en raison de transitions vers des niveaux d'énergie plus élevés. Le seuil à 25509 eV du chlorure d'argent, 5 eV au-dessous de celui de l'argent métallique, est pris comme le maximum principal de la dérivée du spectre ; la raie blanche est située à 25514 eV. Les spectres que nous avons obtenus sont similaires aux spectres obtenus par Sékine, Lombi *et al.* [102], [103] et présentent quelques différences avec celui de Veronesi *et al.* [104] (voir en annexe p. 260).

Les TF des signaux EXAFS des standards de chlorure d'argent précipité au CRCC et de sa référence d'argent ont été affinées à l'aide du logiciel ARTEMIS [105] utilisant la librairie FEFF6 [106] et les paramètres de maille du chlorure d'argent fournis par Hull et Keen [107] et de l'argent fournis par Wyckoff [108]. La figure 31 présente les deux premiers chemins de diffusion simples pour le chlorure d'argent et l'argent.

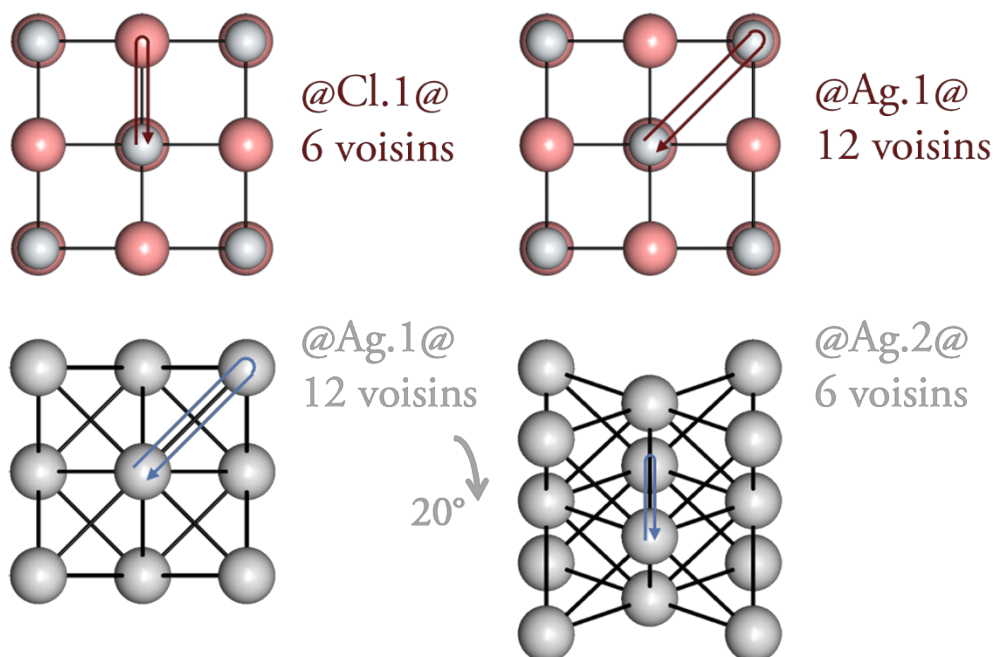


Figure 31 : schéma des chemins de diffusion @Cl.1@ (en haut à gauche) et @Ag.1@ (en haut à droite) dans AgCl et @Ag.1@ (en bas à gauche) et @Ag.2@ (en bas à droite) dans Ag. @ représente l'atome absorbeur et le numéro .n indique le *n*ème plus proche voisin.

Les TF ont été affinées entre 1,5 et 5,8 Å, dans un premier temps en utilisant seulement les chemins de diffusion simples, puis en intégrant les chemins de diffusion multiples pour l'argent. Nous avons lié toutes les variations de longueurs de chemins  $\Delta R$  à la variation du premier chemin par les relations imposées par la structure cubique à faces centrées (CFC) de l'argent et du chlorure d'argent, et les facteurs de Debye-Waller  $\sigma^2$  des chemins de diffusion multiples au facteur du premier chemin par les relations proposées par Poiarkova et Rehr [109]. Nous avons déterminé le facteur de réduction d'amplitude  $S_0^2$  sur l'argent métallique en le laissant libre lors des premiers affinements et l'avons ensuite fixé à 0,93 pour tous les affinements pour l'argent et pour le chlorure d'argent. Les facteurs de Debye-Waller trouvés pour le chlorure d'argent ainsi que le facteur de fiabilité R étant assez grand en fixant  $S_0^2$  à 0,93, nous avons effectué un second affinement en le laissant libre dans un premier temps, puis en le fixant à 0,71. Nous n'avons affiné que les deux premières sphères de coordination pour le chlorure d'argent dans la mesure où l'introduction du troisième chemin de diffusion simple dans l'affinement résultait en un facteur de Debye-Waller beaucoup trop grand, de 0,4, pour la troisième sphère.

La figure 32 présente les TF des signaux EXAFS des standards de chlorure d'argent (a) et de l'argent (b) que nous avons affinés avec les meilleurs affinements (en pointillés) et le tableau 7 donne les paramètres cristallographiques calculés ainsi que les paramètres structuraux obtenus par l'affinement. Les signaux EXAFS  $\chi(k)$  avec les meilleurs affinements sont donnés en annexe p. 262.

L'allure des TF sont cohérentes avec les observations de Kadono, Kelly *et al.* [110], [111] pour le chlorure d'argent et de Itoh, Bulut *et al.* et Krutkakov *et al.* [112]–[114] pour l'argent. D'autre part, quand la TF du

signal EXAFS de l'argent est tracé en  $k^2$ , le pic de la première sphère de coordination est dédoublé, comme l'observent Roese [115] et Agostini [116].

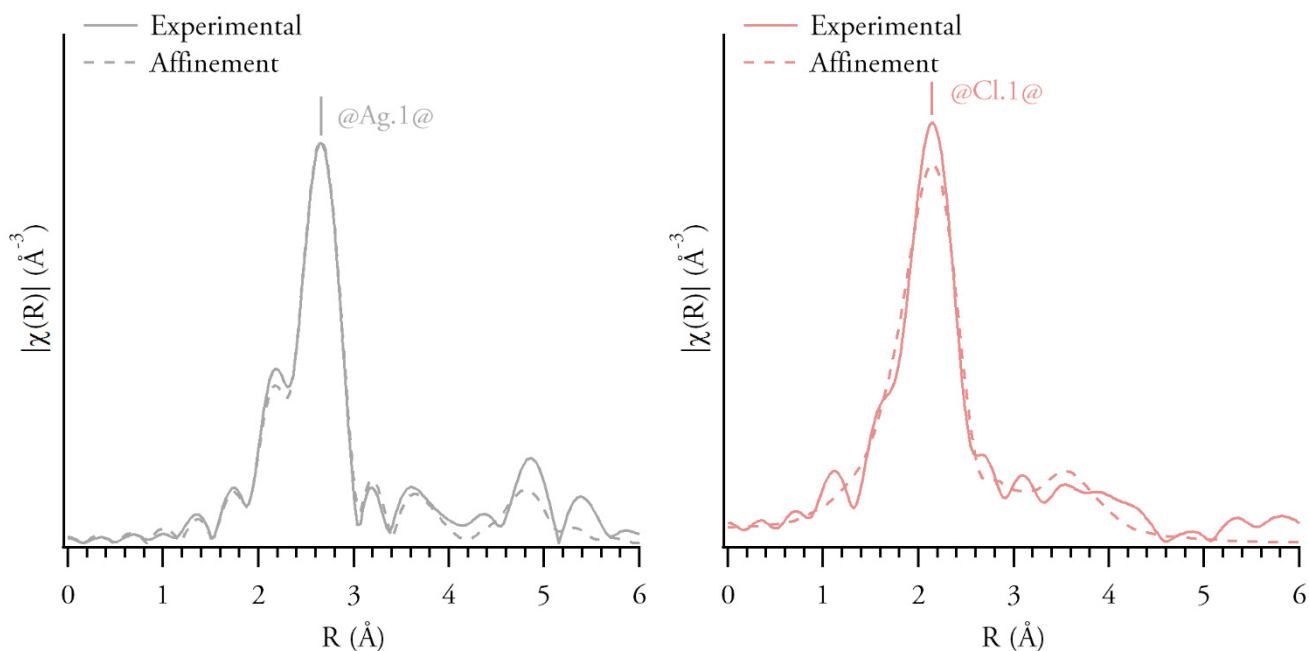


Figure 32 : TF des signaux EXAFS en  $k^3$  (fenêtre d'apodisation de type Hanning [3 ; 12]) des spectres présentés en figure 30 (en lignes pleines) avec résultats des meilleurs affinements (en pointillés). Pour le chlorure d'argent, le meilleur affinement est obtenu avec une valeur de  $S0^2$  de 0,71.

Tableau 7 : paramètres cristallographiques calculés à partir de [108] pour l'argent et [107] pour le chlorure d'argent et paramètres structuraux du meilleur affinement affiché sur la figure 32 (pointillés). Le facteur R est la moyenne des trois facteurs R associés aux affinements en  $k^1$ ,  $k^2$  et  $k^3$ .

	Facteur R	Sphère n°	Paramètres cristallographiques		Résultats de l'affinement			
			Coordinnence	Distance (Å)	$\Delta E_0$ (eV)	Coordinnence	Distance (Å)	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )
Ag	0,015	1	12	2,889	0,3	11,2	2,866 ± 0,004	0,0100 ± 0,0003
		2	6	4,086		5,6	4,053 ± 0,006	0,0160 ± 0,0042
		3	24	5,005		22,3	4,965 ± 0,007	0,0161 ± 0,0025
AgCl (N = 0,93)	0,036	1	6	2,773	-1,51	5,6	2,698 ± 0,015	0,0238 ± 0,0008
		2	12	3,922		11,2	3,816 ± 0,021	0,0385 ± 0,0033
AgCl (N = 0,71)	0,019	1	6	2,773	-1,62	4,3	2,692 ± 0,010	0,0184 ± 0,0006
		2	12	3,922		8,5	3,807 ± 0,014	0,0327 ± 0,0024

Les résultats de l'affinement pour l'argent font apparaître des facteurs de Debye-Waller au carré assez importants (0,01 pour la première sphère de coordination). Ces résultats sont similaires à ceux qu'obtiennent Bulut *et al.* sur une feuille d'argent [114]. Pour le chlorure d'argent, aucune donnée n'a été publiée à notre connaissance. Nous remarquons que les facteurs de Debye-Waller au carré sont très importants, même si  $S0^2$  est fixé à une valeur différente de celle de la référence d'argent métallique : 0,033 Å<sup>2</sup> pour la seconde sphère de coordination.

Dans certains systèmes photochromiques basés sur des nanoparticules d'argent dispersées dans un semi-conducteur, le mécanisme de changement de couleur fait intervenir de l'oxyde d'argent [117] ; nous avons donc mesuré le spectre d'absorption du standard d'oxyde d'argent sur la ligne ROCK. Ce dernier est présenté figure 33a, avec la TF de son signal EXAFS en figure 33b.

Le point d'inflexion du spectre d'absorption de l'oxyde d'argent (figure 33a) est situé à 25512 eV soit 2 eV au-dessous du seuil de l'argent métallique ; la raie blanche est située à 25521 eV. En accord avec les attributions de Beccara *et al.* [118] et Sarode *et al.* [119], nous attribuons (i) le pic intense à une distance pseudo-radiale de 1,66 Å à la première sphère de coordination (deux atomes d'oxygène) et (ii) le pic à 3,19 Å aux chemins de diffusion simples associés aux deuxième et troisième sphères de coordination (douze atomes d'argent et six atomes d'oxygène).

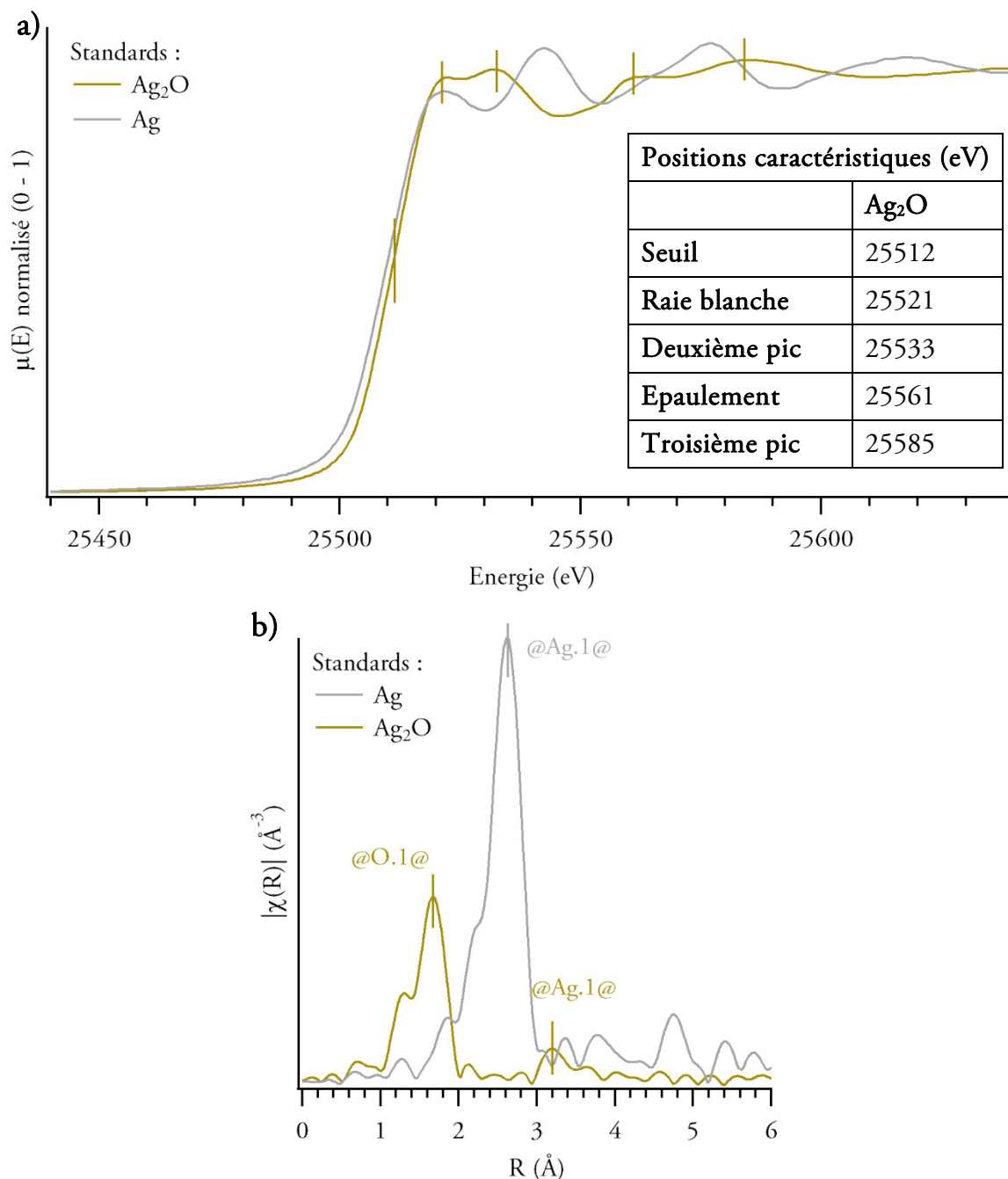


Figure 33 a) moyennes de 1500 spectres (en transmission sur la ligne ROCK) d'une pastille pure d'oxyde d'argent standard et de la référence d'argent métallique ; positions caractéristiques en énergie (encart). b) TF des signaux EXAFS des spectres ci-dessus en  $k^3$ , fenêtre d'apodisation [3 ; 14] Å.

### 2.3.4 EFFETS D'AUTO-ABSORPTION LORS DE L'ETUDE EN FLUORESCENCE D'ECHANTILLONS REELS

Nous avons par ailleurs effectué des analyses d'échantillons réels en fluorescence à plusieurs angles d'incidence, compris entre 0,01 et 10° sur la ligne ROCK dans le but de sonder la surface des échantillons. Ce mode de détection en choisissant un angle d'incidence de 0,080° a permis à Bulut *et al.* d'analyser les 2 à 3 premiers nanomètres d'un film d'argent évaporé [114]. Nous avons constaté que la diminution de l'angle d'incidence a pour effets de décaler le seuil vers les basses énergies (figure 34a) et d'augmenter l'intensité de la TF du signal EXAFS (figure 34b). Ces effets sont caractéristiques de l'auto-absorption par l'échantillon d'une partie de l'intensité de fluorescence émise qui a lieu sur les échantillons épais [120], [121].

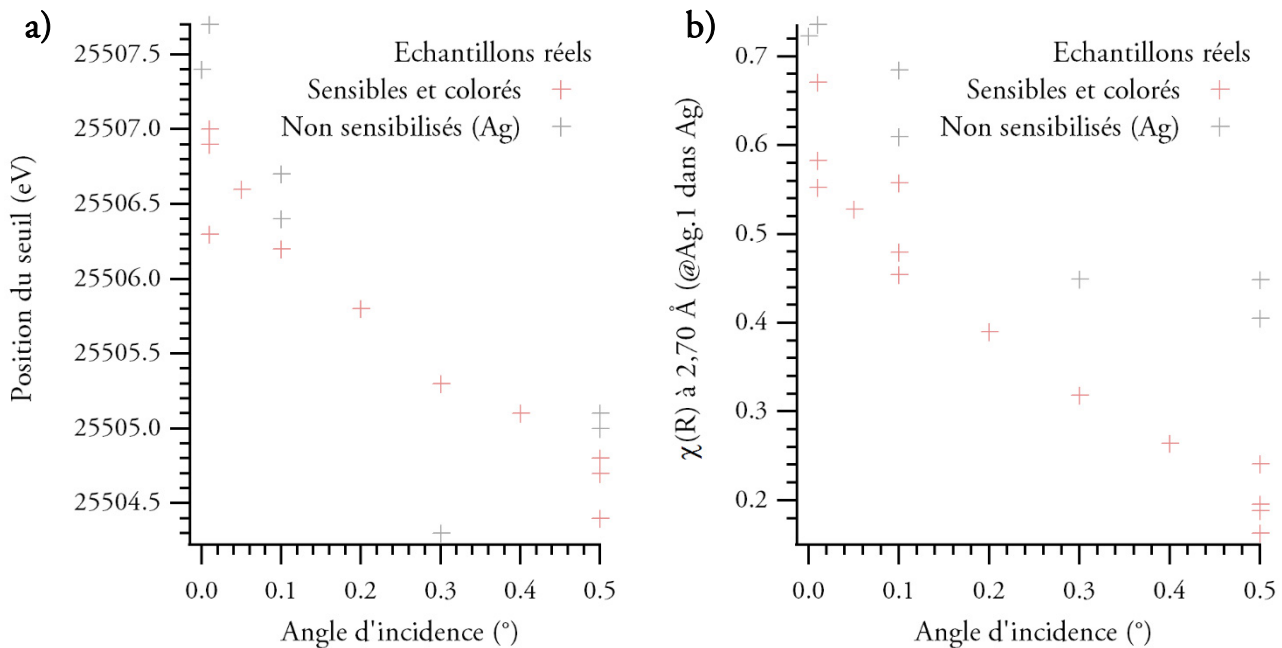


Figure 34 : position du seuil (a) et intensité du pic à 2,7 Å de la TF du signal EXAFS (b) de spectres obtenus à un angle d'incidence variable sur des échantillons sensibles et colorés (en rose) et sur une plaque d'argent avant et après polissage (en gris).

Nous avons essayé de corriger ces effets d'auto-absorption avec plusieurs algorithmes. Nous avons testé l'algorithme développé par Booth et Bridges implémenté sur ATHENA [105]. Cet algorithme permet d'effectuer une correction pour l'auto-absorption si la détection s'effectue selon une géométrie dans laquelle le détecteur fait avec l'échantillon un angle  $90 - \alpha$  avec  $\alpha$  l'angle d'incidence. Mais il n'est pas possible d'indiquer un angle d'incidence compris entre 0 et 1°, ce qui est notre cas ici [122]. L'algorithme développé par Pfälzer *et al.* – une extension de celui développé par Tröger *et al.* [120] aux rayons X durs et aux détecteurs à large angle solide – permet de prendre en compte une large gamme d'angles solides entre le détecteur et l'échantillon et pourrait se prêter à la configuration dans laquelle nous avons travaillé.



Toutefois, les auteurs se placent dans le cas d'un échantillon infiniment plus épais que la longueur d'atténuation des X du composé considéré [121] ; or, nous travaillons ici sur des échantillons réels, donc présentant une épaisseur contenant de l'argent de 20 à 30  $\mu\text{m}$  donc inférieure à la longueur d'atténuation qui est de 42,9  $\mu\text{m}$  après le seuil K de l'argent pour le chlorure d'argent [69]. De plus, cet algorithme n'était pas implémenté dans ATHENA.

### 2.3.5 PROFONDEUR SONDEE LORS DE L'ETUDE EN FLUORESCENCE D'ECHANTILLONS REELS

Nous constatons par ailleurs que les TF des signaux EXAFS obtenues à différents angles d'incidence font apparaître un pic dédoublé à 2,2 et 2,7  $\text{\AA}$  (figure 35) caractéristique de l'argent métallique (figure 32) ; ainsi, malgré les faibles angles utilisés lors de l'analyse, le substrat d'argent métallique sous-jacent a été sondé en même temps que la couche sensible et le signal résultant est presque entièrement celui de l'argent métallique.

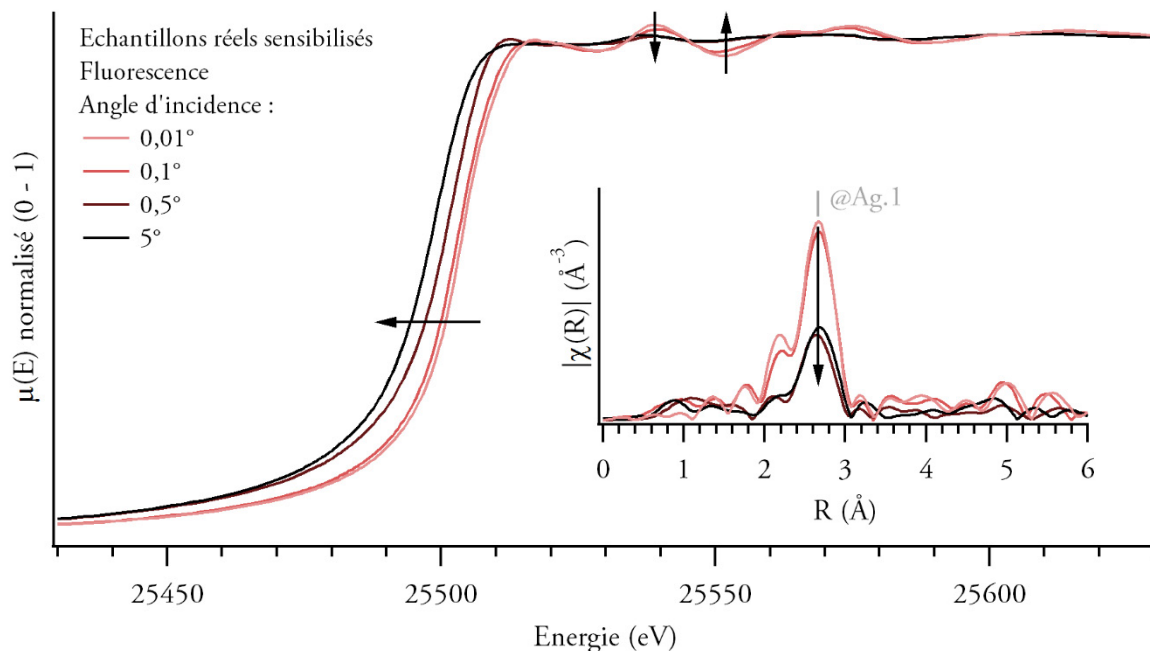


Figure 35 : moyennes 1200 spectres (en fluorescence sur la ligne ROCK) d'un échantillon réel sensibilisé par immersion pour différents angles d'incidence ; TF des signaux EXAFS en  $k^3$ , fenêtre d'apodisation [3 ; 12]  $\text{\AA}$  (encart).

La profondeur de pénétration des rayons X dans le chlorure d'argent autour de seuil K de l'argent en fonction de l'angle d'incidence est donnée en annexe p. 263. Au-dessous de 0,2° nous devrions sonder une épaisseur inférieure à celle de la couche sensible ; ainsi nous pensons que la rugosité de nos échantillons empêche de se mettre dans une configuration d'incidence rasante effective.

### 2.3.6 STRUCTURE FINE DU CHLORURE D'ARGENT DES COUCHES SENSIBLE

Nous n'avons pas observé de différences entre les spectres des échantillons modèles et ceux des standards de chlorure d'argent. Par ailleurs, nous constatons sur la figure 36a que les TF des signaux EXAFS d'un échantillon modèle et d'une pastille de chlorure d'argent Ultra Dry sont identiques.

Nous verrons que certaines couches modèles sensibilisées par électrochimie sont susceptibles de n'être pas sensibilisées intégralement dans leur épaisseur et de conserver une couche d'argent métallique d'épaisseur pouvant atteindre quelques centaines de nanomètres (p. 123). La TF du signal EXAFS obtenu sur un échantillon modèle sensibilisé en partie fait apparaître, en plus du signal du chlorure d'argent, un épaulement entre 2,5 et 2,7 Å, que nous associons à un signal de l'argent métallique (indiqué par une flèche sur la figure 36b).

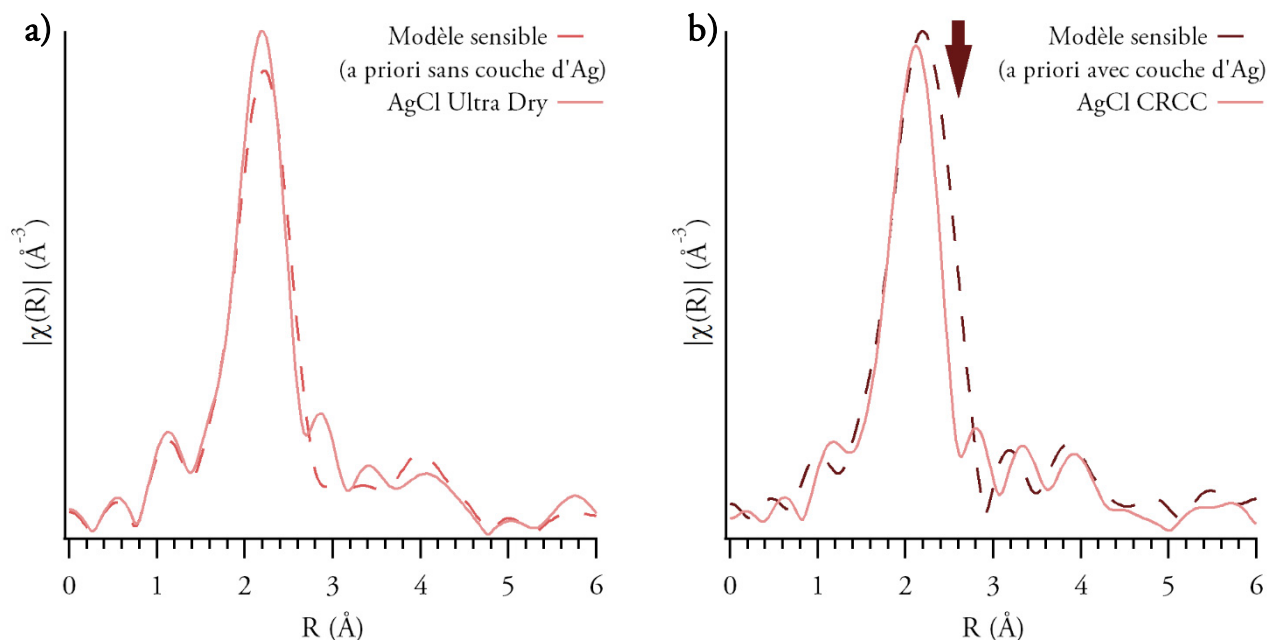


Figure 36 : TF des signaux EXAFS en  $k^3$ , fenêtre d'apodisation  $[3 ; 10]$  Å, obtenus sur des échantillons modèles sensibilisés par électrochimie (en pointillés) et sur des pastilles de chlorure d'argent (lignes pleines) sur ROCK (a, en transmission, moyenne sur 36000 spectres) et sur SAMBA (b, en détection pas à pas, moyenne sur 3 spectres). L'épaulement sur le spectre de l'échantillon modèle sensible à 2,6 Å, indiqué par une flèche sur (b), est associé à la présence d'une couche d'argent métallique.

Enfin, nous avons tenté d'approcher le spectre d'un échantillon modèle sensible par une combinaison linéaire des spectres expérimentaux des standards de Ag, AgCl et Ag<sub>2</sub>O grâce au logiciel ATHENA [105] ; seul le spectre du chlorure d'argent entre en jeu dans la combinaison linéaire, sans aucune composante des standards d'argent et d'oxyde d'argent.

Pour conclure, nous avons vu précédemment que la XAS ne permettrait pas de détecter la présence dans les échantillons modèles sensibles des nanoparticules d'argent métallique détectées en UV-visible (p. 63). Néanmoins, nous avons ici détecté la présence d'une couche d'argent métallique, qui peut occuper entre 5 et 10 % du volume de la couche sensible (p. 123), de la même manière que Krutyakov *et al.* détectent la présence de nanoparticules d'argent métallique dispersées dans le volume de nanoparticules de chlorure d'argent [112]. Nous en déduisons donc que la couche sensible est majoritairement constituée de chlorure d'argent, de structure fine identique à celle des standards de chlorure d'argent.

*La couche sensible est majoritairement constituée de chlorure d'argent, de structure fine identique à celle des standards de chlorure d'argent étudiés en XAS.*



### 3 Morphologie de la couche sensible et sensibilité sous faisceaux électroniques

---

Au chapitre précédent, nous avons caractérisé chimiquement la couche sensible ; ici, nous nous intéressons à sa morphologie, entendue comme les formes prises par le chlorure d'argent et les nanoparticules d'argent métallique détectées et leur organisation dans la couche. Sauf mention contraire, nous utiliserons ce mot pour parler de la morphologie de surface, observable en vue plane, aussi bien que de la morphologie interne, accessible en coupe transversale. Ceci nous permettra au chapitre suivant de déterminer si la morphologie des couches sensibles peut être responsable des couleurs qui s'y forment. Cette étude fait intervenir plusieurs techniques de microscopie électronique : à balayage (Microscope électronique à balayage, MEB) en transmission (*Transmission electron microscope*, TEM), en transmission à haute résolution (*High resolution TEM*, HRTEM) et à balayage en transmission (*Scanning transmission electron microscopy*, STEM), ainsi que les techniques d'analyse spectroscopiques associées : EDX et perte d'énergie des électrons (*Electron energy loss spectroscopy*, EELS). Ces techniques sont présentées en détails en annexe p. 211. Le MEB permet d'étudier des échantillons de grandes dimensions, tandis que le TEM et le STEM requièrent des échantillons transparents aux électrons d'énergie de l'ordre de la centaine de keV, donc d'épaisseur inférieure à 100 nm [123]. Nous avons utilisé le MEB pour étudier la morphologie des échantillons réels sensibles en vue plane et le TEM pour étudier des échantillons modèles en coupe transversale.

Nous discutons d'abord de la préparation des échantillons ainsi que des dégâts d'irradiation sous faisceau électronique. Nous présentons ensuite les résultats sur la morphologie d'échantillons étudiés en vue plane en MEB puis sur des coupes transversales d'échantillons modèles étudiés en TEM.

On utilisera le terme *grain* pour désigner une structure de taille comprise entre quelques centaines de nanomètres et quelques micromètres et le terme *nanoparticule* pour les structures de tailles inférieures à 200 nm.

## 3.1 Préparation des échantillons et sensibilité sous faisceaux électroniques des couches

Dans cette partie, nous nous intéressons aux effets ayant lieu lors de l'interaction d'un faisceau électronique avec des échantillons composés de chlorure d'argent. D'une part, cette étude nous permet de définir des conditions expérimentales dans lesquelles le résultat obtenu reflète l'état de l'échantillon non altéré par le faisceau ; d'autre part, la sensibilité sous faisceau pourrait éventuellement être dépendante de la couleur de l'échantillon et ainsi renseigner sur l'origine des couleurs des images photochromatiques.

Nous présentons dans un premier temps les échantillons étudiés ainsi que les conditions expérimentales. Ayant connaissance de la composition chimique des échantillons, nous discutons ensuite des effets de l'irradiation auxquels nous pouvons nous attendre au regard de la bibliographie. Ensuite, nous mettrons l'accent sur les calculs de dose et de dose électronique<sup>†</sup> dans la mesure où ces grandeurs sont, à notre connaissance, encore peu utilisées pour l'étude des dégâts d'irradiation dans les échantillons inorganiques, par rapport aux échantillons biologiques [124]–[126]. Enfin, nous montrerons les dégâts d'irradiation auxquels nous avons été confrontés et les moyens que nous avons mis en œuvre pour les limiter et nous comparerons les dégâts de radiolyse pour les différentes techniques.

### 3.1.1 PREPARATION D'ECHANTILLONS POUR LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

#### *MEB : échantillons et conditions expérimentales*

Les échantillons étudiés en microscopie électronique à balayage sont des échantillons réels ou modèles sensibilisés par immersion ou par électrochimie, exposés ou non, sur la plupart desquels un dépôt de carbone a été effectué dans les conditions détaillées p. 215 afin de limiter les effets de charge lors de l'étude en MEB mais aussi de limiter les dégâts dus au faisceau électronique (*cf. infra*). Nous avons utilisé un MEB Zeiss Ultra 55 équipé d'un canon à émission de champ (*Field emission gun*, FEG) dans les conditions détaillées p. 215. Nous avons fait le choix de travailler avec le détecteur d'électrons secondaires « In Lens » situé dans la colonne qui collecte préférentiellement les électrons secondaires SE<sub>1</sub>, conduisant ainsi à un meilleur pouvoir résolvant [127]. Pour utiliser ce détecteur, nous avons dû travailler à basse tension, ce qui diminue la profondeur de champ mais rend le contraste topographique plus sensible à la surface de l'échantillon [128]. Dans le but d'améliorer la résolution spatiale et de limiter les effets dus au faisceau électronique nous avons par ailleurs utilisé un petit diaphragme [124].

### *TEM et STEM : échantillons et conditions expérimentales*

La préparation des échantillons est une étape cruciale dans l'étude en microscopie électronique en transmission ; les échantillons doivent être suffisamment fins pour être transparents aux électrons pour une observation en STEM, c'est-à-dire de l'ordre de 100 nm dans nos conditions expérimentales [123], et pour être étudiés en spectroscopie de perte d'énergie des électrons en perte proches, technique que nous avons utilisée par la suite (*cf.* p. 156), les coupes doivent avoir une épaisseur de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres [129]. Réaliser des répliques nous aurait permis d'éviter les effets dus au faisceau électronique, mais nous n'aurions pu les étudier en haute résolution et en spectroscopies [123]. Nous avons donc essayé de préparer des échantillons par faisceau d'ion focalisé (Focused ion beam, FIB) et par ultramicrotomie. Si nous avons détecté les mêmes éléments chimiques constituant les couches sensibles et colorées préparées par FIB et par ultramicrotomie, la morphologie des coupes transversales extraites par FIB a été fortement modifiée par le faisceau d'ions ; nous avons notamment observé une porosité importante (voir en annexe p. 218). Le faisceau d'ion semble avoir réduit le chlorure d'argent en argent métallique. C'est pourquoi nous avons privilégié la préparation mécanique des échantillons. Les différentes étapes de la préparation, illustrées par un schéma, sont présentées en annexe p. 216.

Nous avons sélectionné les échantillons modèles afin de préparer des coupes ultrafines d'échantillons de petite taille, et de limiter la manipulation avant l'inclusion dans la résine. Toutes les étapes de préparation décrites ci-après ont été effectuées dans des pièces sans fenêtres, et l'ambiance lumineuse au niveau de l'échantillon a été mesurée par spectroradiométrie pour chaque étape, afin de déterminer l'exposition énergétique totale reçue par l'échantillon avant analyse. Notons que l'ultramicrotomie sous éclairage inactinique a déjà été utilisée une fois avec succès pour la découpe de cristaux d'halogénures d'argent [130] ; ici toutefois, aucune gamme lumineuse n'est particulièrement préférable dans la mesure où les couches sont sensibles dans tout le visible. Nous ne pouvons donc que minimiser le temps d'exposition à la lumière des échantillons et donc travailler rapidement : durant toute la préparation en ultramicrotomie, l'échantillon n'est éclairé directement que 15 minutes.

D'autre part, nous avons sélectionné une résine de dureté comparable à celle du chlorure d'argent pour limiter les contraintes sur les couches lors de la coupe en ultramicrotomie et nous avons étudié l'influence de l'orientation de la couche par rapport à la lame du couteau. Nous avons choisi de couper des couches en orientant le bloc à 45° et 90° et avons constaté en MEB que les coupes étaient écrasées et les grains orientés quand l'angle de coupe est non nul. Couper les couches parallèles au couteau limite cet effet, les contraintes étant mieux réparties. Nous avons par ailleurs étudié en MEB le bloc de résine après une centaine de coupes orientées à 90° ou 0° et n'avons observé aucune modification de la morphologie de l'échantillon inclus.



Enfin, si l'obtention de coupes de 100 nm par cette technique est relativement aisée, obtenir des coupes de quelques dizaines de nanomètres présente une difficulté supplémentaire. Nous avons optimisé les paramètres (épaisseur sélectionnée et vitesse de coupe) pour obtenir des coupes les plus fines possible sans détruire les couches. Nous avons calculé l'épaisseur de nos échantillons à partir du ratio d'électrons diffusés élastiquement et du libre parcours moyen inélastique calculé pour AgCl [131]. Nous estimons l'épaisseur de la coupe à 70 nm.

Les observations ont été effectuées sur un microscope JEOL 2100F équipé d'un canon à émission de champ par effet Schottky et d'un porte échantillon à réservoir d'azote liquide dans les conditions détaillées p. 220. Dans le but de réduire les effets dus au faisceau électronique et d'améliorer la résolution spatiale, nous avons travaillé avec un petit diaphragme et la plus petite taille de sonde.

### 3.1.2 BIBLIOGRAPHIE SUR LA SENSIBILITE AU FAISCEAU ELECTRONIQUE DES HALOGENURES D'ARGENT ET CALCULS DE DOSES

#### *Radiolyse induite par le faisceau électronique*

Plusieurs études font état de la sensibilité sous faisceau électronique des halogénures d'argent : Shi *et al.* montrent qu'il est possible d'utiliser le faisceau électronique d'un MEB équipé d'un canon à électron FEG pour faire germer des nanoparticules d'argent pouvant atteindre 100 nm de diamètre sur des grains de chlorure d'argent (figure 37a). Il semble y avoir une tension d'accélération seuil, en l'occurrence 3 keV, au-delà de laquelle ce phénomène peut être observé. Une augmentation de la tension d'accélération ne semble pas avoir d'effet sur la cinétique de croissance des nanoparticules d'argent au-delà de ce seuil ; au contraire, à tension d'accélération constante, les nanoparticules croissent plus vite lorsque la taille de sonde augmente. Ils constatent par ailleurs qu'un dépôt de 10 nm d'or sur les échantillons limite les effets dus au faisceau électronique [132].

La figure 37b montre une vue plane en électrons secondaires en MEB de grains de chlorure d'argent formés après une exposition d'un daguerréotype à du chlorure de sodium. A la surface de ces grains des particules d'argent se nanosont formées « en quelques secondes » lors de l'irradiation du faisceau d'électrons [133].

Le phénomène décrit ci-dessus peut aussi être observé en TEM [112], [134]. Goessens *et al.* l'ont décrit et précisent que plus les cristaux de chlorure d'argent sont gros, plus cette germination de nanoparticules d'argent métallique est marquée. D'autre part, ils montrent que l'orientation préférentielle de croissance des nanoparticules d'argent métallique est fonction de l'orientation de la surface du grain sur laquelle elles croissent. Enfin, ils n'observent aucun effet dû au faisceau en travaillant à la température de l'azote liquide [134].

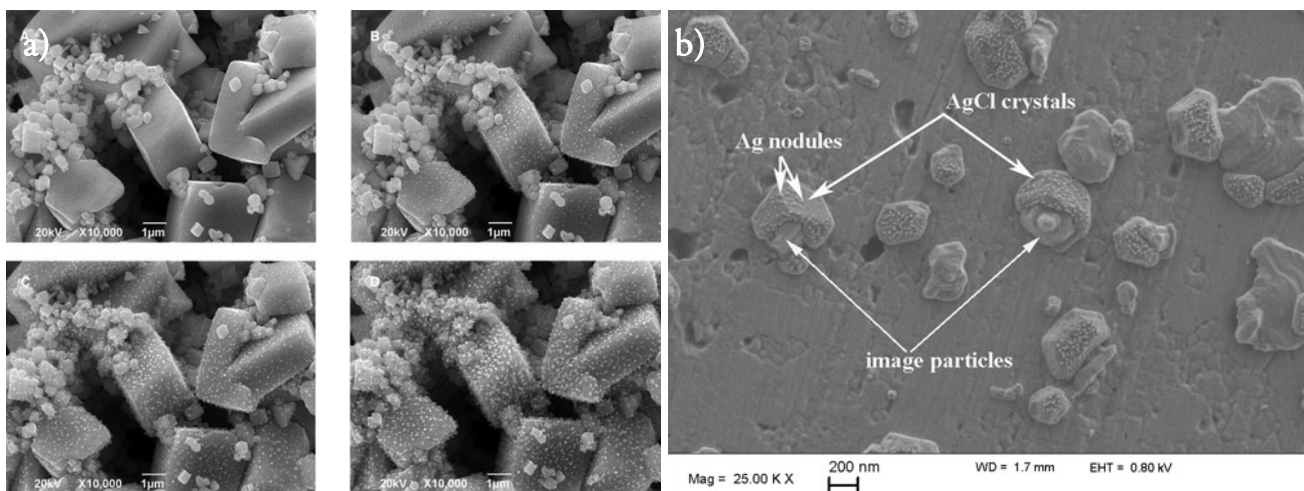


Figure 37 a) images en électrons secondaires (MEB-FEG, Jeol, 6700) de grains de chlorure d'argent irradiés par le faisceau électronique pendant 0, 10, 20 et 60 minutes. Extrait de [132]. b) Image en électrons secondaires (MEB-FEG, Zeiss Ultra, détecteur « In Lens ») de la surface d'un daguerréotype altéré présentant des cristaux de chlorure d'argent ; sur ces derniers, des nanoparticules d'argent (en blanc) sont apparues lors de l'irradiation au faisceau d'électrons. Extrait de [133].

Ce phénomène se classe dans la catégorie des dégâts d'irradiation de radiolyse : par exemple, la diffusion inélastique des électrons primaires par un halogénure alcalin MX peut mener à la création d'un état excitonique qui en se décomposant forme un double ion halogène  $X_2$  [124]. Ce mécanisme peut être transposé au chlorure d'argent et développé : les ions  $Ag^+$  résultant de la rupture de la liaison  $Ag - Cl$  piègent des électrons et les atomes d'argent créés s'agrègent en nanoparticules, qui coalescent afin de diminuer leur énergie de surface [130], [132]. Cette forme de dégâts d'irradiation présente une dépendance à la température et donc peut être limitée en refroidissant l'échantillon [124], [134]. Par ailleurs, ce phénomène ne dépend pas de la tension d'accélération, au-delà d'un certain seuil, mais plutôt de la densité de courant ; ainsi, il s'observe plus fréquemment dans les microscopes équipés d'un canon à électron FEG, du fait des densités de courant beaucoup plus élevées [124], [132]. En STEM, le faisceau est focalisé sur une très petite surface, alors qu'il est défocalisé sur la zone imagée en mode TEM ; ainsi l'effet de radiolyse pourrait être plus marqué en STEM qu'en TEM [124].

Notons enfin qu'entre 1 et 30 keV, une diminution de la tension d'accélération résulte en une forte augmentation de l'énergie transférée au matériau ; ainsi, réduire la tension d'accélération des électrons dans un MEB peut résulter en une augmentation des dégâts dus au faisceau électronique [128].

### *Mécanisme de déplacement de matière et pulvérisation électronique*

Lors de la diffusion à grand angle d'un électron primaire par un noyau atomique, l'électron cède une partie de son énergie au noyau ; si cette énergie excède l'énergie de déplacement propre au matériau analysée, l'atome peut être déplacé vers une position interstitielle de la maille cristalline. S'il s'agit d'un atome de surface, il peut être éjecté hors du cristal vers le vide moyennant une énergie inférieure à l'énergie de déplacement ; un cratère est formé par le faisceau électronique, ce phénomène est donc nommé pulvérisation électronique. Ces mécanismes sont donc gouvernés par l'énergie incidente du faisceau électronique ; l'énergie-seuil de déplacement est par exemple de 140 keV pour le graphite. Au-delà, le seul moyen de limiter ces effets est de limiter la dose électronique, en réduisant la densité de courant ou bien le temps d'acquisition des données [124], [126].

### *Dose électronique et dose*

Il faut pour étudier ces dégâts d'irradiation être capable de les relier à la durée d'irradiation et aux propriétés du faisceau électronique incident. Lors de l'étude des dégâts d'irradiation causés par les rayons X (*cf.* p. 60), la dose est définie comme l'énergie absorbée par une certaine masse d'échantillon ( $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J kg}^{-1}$ ), supposant ainsi que les dégâts d'irradiation sont proportionnels à l'énergie déposée sur l'échantillon [70], [124]. Comme nous venons de le voir, en microscopie électronique des effets de seuil d'énergie du faisceau électronique peuvent être observés [124], [132]. De plus le débit de dose<sup>†</sup> a un effet notable sur les cinétiques de dégâts d'irradiation et des effets de seuil peuvent aussi être observés [124], [125]. Ces considérations amène donc ici, comme dans la littérature, à utiliser une autre grandeur nommée dose électronique, qui désigne le nombre d'électrons incidents par unité de surface analysée. Elle se calcule en multipliant le débit de dose par le temps d'irradiation [124].

$$\text{Dose électronique (e}^{-} \text{ \AA}^{-2}\text{)} = \frac{I_{\text{faisceau}}(A) \times t_{\text{irradiation}}(s)}{e (C) \times \text{zone irradiée (}\text{\AA}^2\text{)}}$$

Précisions que cette dose ne concerne que la zone irradiée par le faisceau électronique, qui correspond à peu près à la zone imagée en TEM, où la zone irradiée par le faisceau électronique est circulaire et la zone imagée carrée.

En MEB ou bien en STEM à faible grandissement, la taille de sonde est plus petite que le pixel d'une image. Dans ce cas la surface irradiée correspond au chemin du faisceau électronique sur l'échantillon, qui représente une surface plus petite que la zone imagée. A fort grandissement la taille de sonde dépasse la taille du pixel et ainsi, la zone irradiée correspond à la zone imagée.

Afin de comparer la dose électronique à la dose mise en jeu lors de l'irradiation par les rayons X, Karuppasamy *et al.* calculent une dose en Gy en se basant sur l'énergie des électrons incidents, et le pouvoir stoppant de l'échantillon – l'énergie moyenne perdue par un électron traversant l'échantillon. Cette dose correspond donc effectivement à l'énergie déposée sur une certaine masse d'échantillon [125].

### 3.1.3 CALCULS DE DOSES ELECTRONIQUES ET DE DOSES EN MEB, STEM ET TEM

Nous allons ici donner les valeurs de courant et de temps d'intégration permettant de calculer les doses mises en jeu lors des prises de vue en MEB puis en STEM. Pour les calculs de dose en MEB-EDX, STEM-EDX et HRTEM, les détails permettant de refaire les calculs sont donnés dans la section expérimentale en annexe p. 215 pour le MEB et p. 220 pour le STEM et le TEM.

#### *Calcul de la dose électronique et de la dose en MEB*

Nous avons utilisé la valeur de courant de faisceau mesurée par le module « Optiprobe » de Zeiss ; dans nos conditions d'imagerie, elle est égale à 17 pA. Nous avons calculé la dose électronique en MEB en considérant que la taille de la zone irradiée est égale au nombre de lignes de pixels (ici 768) multiplié par la surface balayée par le faisceau sur une ligne : la taille de sonde (ici 3 nm) multipliée par la longueur de l'image.

La dose électronique mise en jeu pour obtenir une image en 15,4 s sur une zone de  $2,48 \times 3,3 \mu\text{m}^2$  est de  $2,1 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-2}$  (par exemple la figure 38a).

Nous avons par ailleurs calculé la dose en Gy, afin de pouvoir comparer les effets de faisceau électronique en STEM et en MEB. Ici, nous étudions des échantillons massifs à basse énergie ; toute l'énergie portée par l'électron est donc déposée sur l'échantillon. Une simulation effectuée avec le logiciel CASINO montre que les électrons à 1,5 keV sont totalement absorbés par les 23 premiers nanomètres d'une couche de chlorure d'argent [56]. Ainsi, nous pouvons calculer la dose en Gy par la formule suivante.

$$Dose (Gy) = \frac{I_{\text{émission}}(A) \times t_{\text{irradiation}}(s) \times E_{\text{électron}}(J)}{e (C) \times surface \text{ image } (m^2) \times \text{épaisseur sondée } (m) \times \text{densité AgCl } (kg m^{-3})}$$

La dose mise en jeu lors de l'acquisition d'une image est donc de 0,4 GGy.

#### *Calcul de la dose électronique et de la dose en STEM et en TEM*

Nous avons calculé le courant de faisceau en utilisant la valeur mesurée par le microampèremètre de l'écran phosphorescent, de  $0,2 \text{ pA cm}^{-2}$  dans les conditions d'imagerie en STEM. Nous avons ensuite multiplié cette valeur par la surface de l'écran, un disque de diamètre 19 cm, pour trouver un courant de faisceau de 57 pA. Cette valeur est assez haute, en comparaison d'autres études utilisant le même type de microscope [135], parce que nous n'utilisons pas le plus petit diaphragme.

Nous avons calculé la dose électronique en STEM en considérant que la surface de la zone irradiée est égale au nombre de lignes de pixels (ici 1024) multiplié par la surface balayée par le faisceau sur une ligne : la taille de sonde (ici 0,2 nm) multipliée par la longueur de l'image. Dans nos conditions, c'est pour des images plus petites que  $171 \times 171 \text{ nm}^2$  que la surface irradiée est égale à la surface imagée. Pour des images telles que la figure 51a, approximer la surface irradiée par la surface imagée divise la dose électronique calculée par 1,7, mais pour des images à plus faible grandissement (figure 40 par exemple), la dose électronique calculée est divisée par 21 et l'approximation n'est plus valable.

La dose électronique mise en jeu pour obtenir une image en 33,5 s sur une zone de  $341 \times 341 \text{ nm}^2$  est de  $1700 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-2}$  (par exemple la figure 51a). La dose électronique mise en jeu pour obtenir une image HRTEM (par exemple figure 50b) est de  $430000 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-2}$ .

Pour déterminer la dose en Gy, nous avons utilisé le pouvoir stoppant total – de collision et radiatif – fourni par Berger *et al.* [136], qui représente la quantité d'énergie perdue dans un medium par unité de longueur parcourue. Pour le chlorure d'argent il est de  $1,8 \text{ MeV cm}^2 \text{ g}^{-1}$  pour des électrons incidents d'énergie 200 keV, ce qui veut dire que chaque électron perd 70,06 eV en traversant 70 nm de chlorure d'argent. Nous pouvons maintenant calculer la dose avec la formule suivante.

$$Dose(Gy) = \text{Pouvoir stoppant total } (J \text{ \AA}^2 \text{ kg}^{-1}) \times \text{dose électronique } (e^- \text{ \AA}^{-2})$$

Nous obtenons donc une dose de 4,9 GGy pour une image STEM et de 1200 GGy pour une image HRTEM.

### 3.1.4 LIMITATION DES EFFETS DE FAISCEAU EN MEB

#### *Effets de faisceau en MEB*

Plusieurs images successives d'une même zone d'un échantillon bleu observé en MEB (figure 38) révèlent l'apparition, sur les grains constituant la couche, de nanoparticules plus claires de taille inférieure à 100 nm. Entre les figures 38b et c, la taille des nanoparticules a augmenté et leur nombre a diminué : les petites nanoparticules de la figure 38b se sont regroupées en nanoparticules de plus grande taille sur la figure 38c.

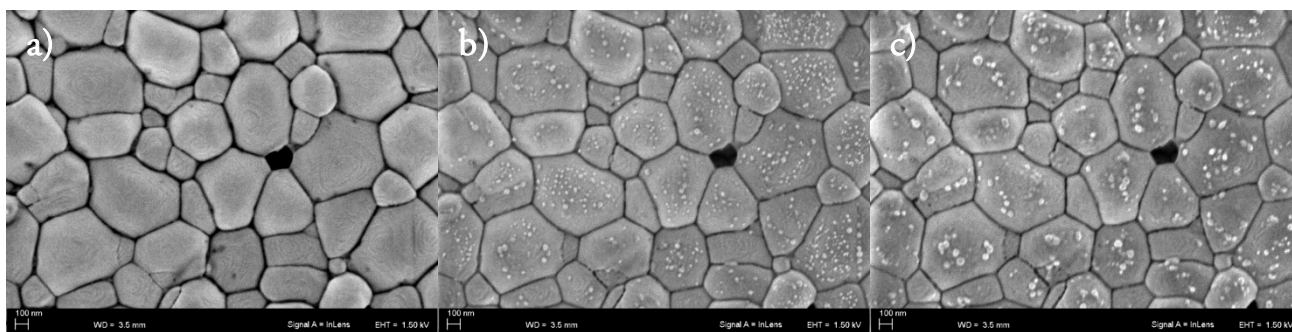


Figure 38 : images en électrons secondaires extraites d'une série d'images d'un dépôt d'argent sur silicium coloré en bleu : 1<sup>ère</sup> image (a,  $2,1 \text{ e } \text{Å}^{-2}$ ,  $0,4 \text{ GGy}$ ), 6<sup>ème</sup> image (b,  $13 \text{ e } \text{Å}^{-2}$ ,  $2,4 \text{ GGy}$ ), 11<sup>ème</sup> image (c,  $23 \text{ e } \text{Å}^{-2}$ ,  $4,4 \text{ GGy}$ ). La luminosité et le contraste des images (b) et (c) ont été corrigés pour que les dynamiques de niveau de gris soient comparables.

Lors de l'étude en microscopie électronique à balayage d'échantillons réels ou modèles sensibilisés par immersion ou par électrochimie et colorés ou non, nous observons toujours cet effet : le faisceau électronique crée des nanoparticules sur les grains constituant les couches sensibles. L'espace inter-grains peut s'élargir, suggérant la consommation de matière dans les grains lors de la formation des nanoparticules. Nous avons vu au chapitre 2 que les couches sensibles sont majoritairement constituées de chlorure d'argent. Nous associons donc le phénomène observé à la radiolyse du chlorure d'argent, évoquée ci-dessus (p. 80), et ces nanoparticules à de l'argent métallique issu de l'interaction du chlorure d'argent avec les électrons du faisceau [132]. Le fort contraste entre ces nanoparticules et les grains sur ces images en électrons secondaires est donc dû à la fois au contraste chimique obtenu en travaillant à basse tension d'accélération [128] et à leur petite taille, le détecteur « In Lens » étant très sensible à la topographie de surface [127]. D'autre part, ces nanoparticules apparaissent plus claires que les grains en détection d'électrons rétrodiffusés, indiquant un numéro atomique moyen plus élevé, en cohérence avec une composition d'argent métallique pour les nanoparticules et de chlorure d'argent pour les grains.

Notons que Shi *et al.*, n'ont pas observé ce phénomène lors de l'étude de grains de chlorure d'argent à des tensions d'accélération inférieures à 3 keV, tandis que nous travaillons ici à 1 ou 1,5 keV [132]. Le microscope qu'ils utilisent est peut-être doté d'un canon à électrons à émission thermoïonique, tandis que nous utilisons un canon à électrons FEG, permettant d'atteindre des débits de doses beaucoup plus importants, ce qui peut déplacer l'effet de seuil sur la tension d'accélération.

#### *Evolution de taille des nanoparticules créées lors de l'irradiation par le faisceau électronique*

Nous avons étudié la formation de nanoparticules sous l'effet du faisceau d'électrons sur plusieurs échantillons obtenus en sensibilisant par immersion des dépôts d'argent de  $1 \mu\text{m}$  sur silicium, certains colorés et d'autres non. Nous avons pris sur chaque échantillon une série de 20 images sur des zones de  $2,477 \times 3,302 \mu\text{m}^2$  en "scan speed" 7, résultant en un temps d'acquisition de 15,4 s par image.



Nous avons ensuite traité les images obtenues grâce au logiciel ImageJ [137] : les nanoparticules ont été repérées par seuillage et leur distribution de taille a été déterminée automatiquement grâce à la fonction « Analyze Particle ». Nous avons ainsi déterminé le nombre et la taille moyenne des nanoparticules créées par l’irradiation au faisceau électronique en fonction de la dose électronique et de la dose (figure 39).

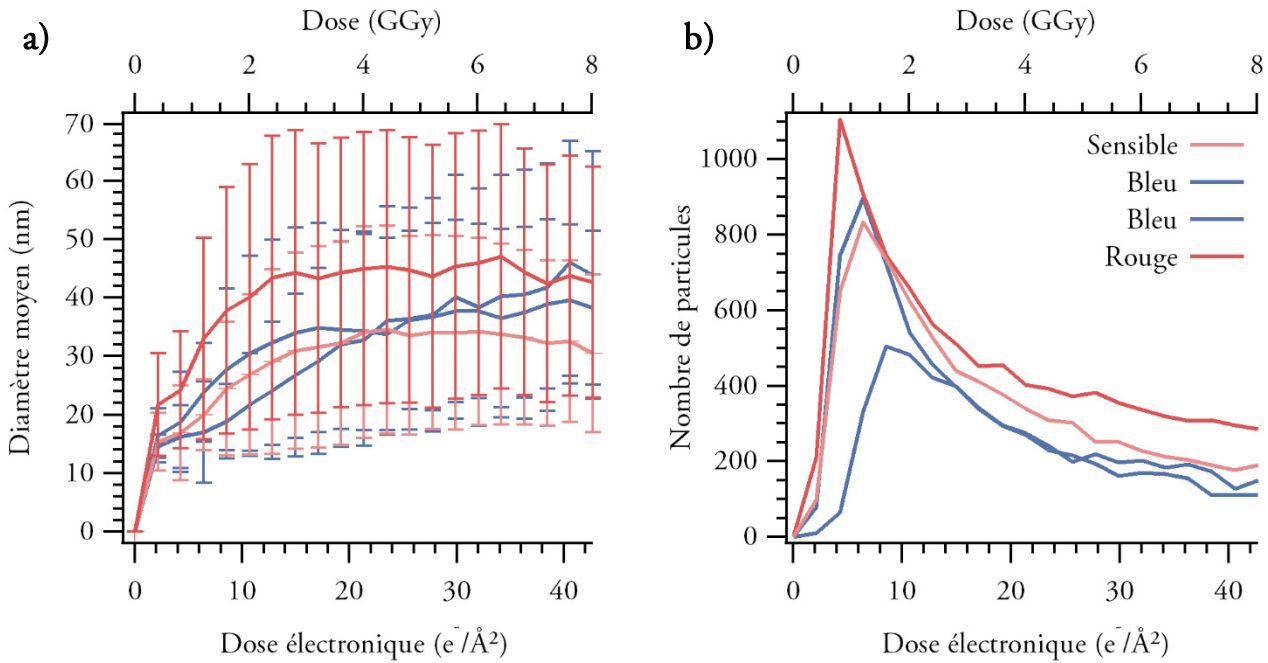


Figure 39 : diamètre moyen (a) et nombre (b) de nanoparticules créées lors de l’irradiation par le faisceau électronique d’échantillons obtenus en sensibilisant un dépôt d’argent de 1  $\mu\text{m}$  sur silicium par immersion puis colorés.

Nous voyons sur la figure 39a que le diamètre moyen des nanoparticules créées augmente rapidement dans un premier temps pour ensuite se stabiliser à une dose d’environ 30  $e^{-}/\text{\AA}^2$  ou 6 GGy ; d’autre part, nous voyons sur la figure 39b que le nombre de nanoparticules créées augmente très vite avant de diminuer rapidement, puis lentement. Nous interprétons ces résultats de la manière suivante : d’abord de petites nanoparticules sont créées, ensuite ces nanoparticules vont coalescer. Nous n’avons pas identifié de comportement spécifique à la couleur des échantillons en termes de sensibilité aux électrons.

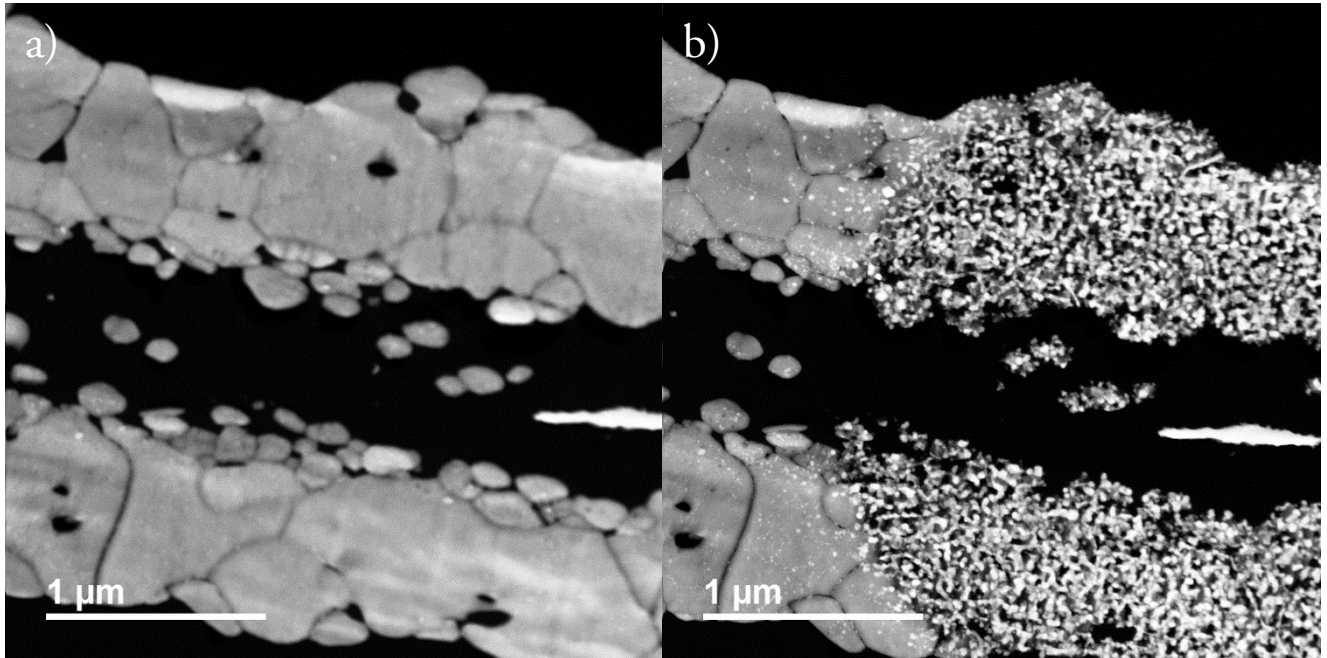
Finalement nous avons constaté qu’un dépôt de carbone tel qu’utilisé sur les échantillons isolants pour limiter les effets de charge, suffisait à protéger les couches sensibles du faisceau électronique. La fine couche de carbone déposée permet l’écoulement des électrons hors de la zone imagée et limite ainsi les interactions du faisceau avec le chlorure d’argent. Nous avons aussi vérifié que ce dépôt protégeait les échantillons lors des analyses EDX rapportées au chapitre 2 (p. 44). Tous les échantillons étudiés par la suite sont ainsi protégés du faisceau électronique.



### 3.1.5 LIMITATION DES EFFETS DE FAISCEAU EN TEM

#### *Effets dus au faisceau électronique sur les couches sensibles à température ambiante*

Une couche sensible a été observée dans un premier temps en mode STEM à faible grandissement (figure 40a). Nous l'avons ensuite observée en mode TEM, puis nous avons repris une image en mode STEM (figure 40b).



*Figure 40 : vue en coupe transversale d'une couche sensible en STEM avant irradiation (a) et après irradiation en mode TEM en focalisant le faisceau sur une autre zone de la couche (b).*

Avant irradiation (figure 40a), nous voyons que la couche est constituée de grains micrométriques (en gris) ainsi que de nanoparticules (en blanc). Le faisceau en mode TEM a induit une modification instantanée de la morphologie de la couche sensible, dont la zone irradiée apparaît poreuse et composée d'agrégats de quelques centaines de nanomètres (figure 40b).

Par ailleurs, une série d'images de la même zone d'une couche non irradiée ont été prises en mode STEM à un grandissement moyen en utilisant une vitesse de balayage rapide ( $20 \mu\text{s}/\text{pixel}$ ). Ces images sont donc prises en 20 s, soit une dose électronique de  $320 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-2}$  ou une dose de 0,9 Gy (figure 41).

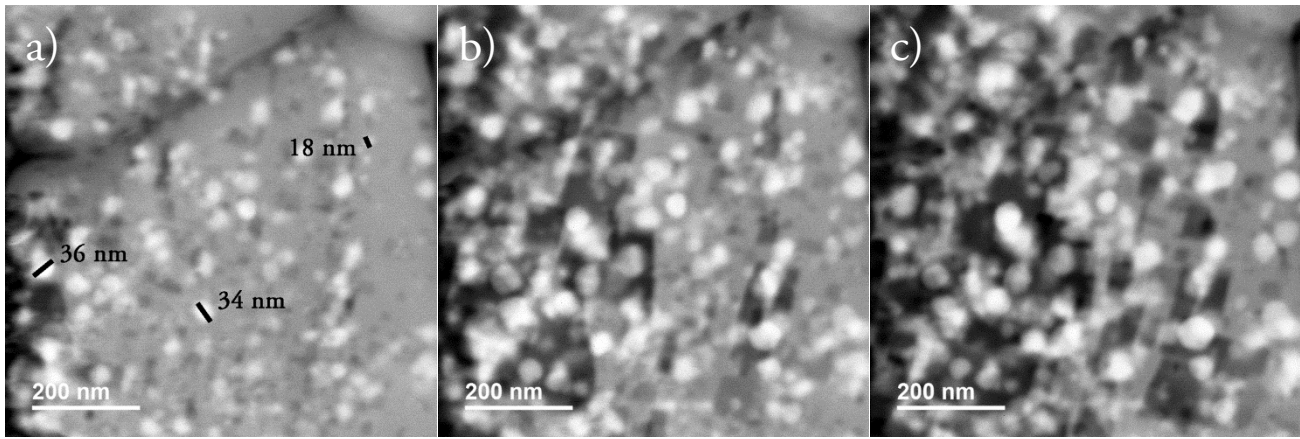


Figure 41 : images d'une couche sensible prises successivement en STEM (dose électronique par image :  $320 e \text{ \AA}^{-2}$ , dose par image : 0,9 GGy)

Des nanoparticules de quelques dizaines de nanomètres (en blanc) sont présentes initialement (figure 41a) dans les grains (en gris). Au cours de l'irradiation, le nombre et la taille de ces nanoparticules augmentent et des pores apparaissent (en sombre) les grains (figure 41b et c). Nous pouvons expliquer ce phénomène par la radiolyse sous faisceau électronique du chlorure d'argent évoquée ci-dessus (p. 80), et identifier les nanoparticules blanches comme étant de l'argent métallique. Ainsi, en mode STEM la morphologie de la couche est progressivement modifiée par le faisceau électronique.

#### *Protection des échantillons à basse température et par un dépôt de carbone*

Afin de protéger les échantillons du faisceau électronique lors des analyses, nous avons tenté de travailler à basse température. Les échantillons analysés à  $-177,5 \text{ }^\circ\text{C}$  sont beaucoup moins sensibles au faisceau électronique, la création de nanoparticules d'argent métallique ayant lieu pour des temps d'irradiation beaucoup plus longs, comme Goessens *et al.* l'ont déjà observé [138]. Nous avons effectué sur les grilles TEM un dépôt de carbone d'épaisseur contrôlée, 5 nm, dans les conditions détaillées p. 216. Les coupes sont donc prises en sandwich entre le film de carbone ultramince (3 à 4 nm) de la grille TEM et le dépôt de carbone. Sur ces échantillons analysés à basse température, nous n'avons pas observé de création de nanoparticules d'argent métallique, ni d'augmentation de la taille des nanoparticules existantes, quels que soit le grandissement, la taille de sonde, le diaphragme, en mode imagerie ou en EDX. Nous en concluons que le dépôt de carbone et le travail à basse température permettent de protéger l'échantillon des effets de radiolyse<sup>19</sup>. Nous avons vérifié l'absence de dégâts de radiolyse jusqu'à des doses de quelques milliers de GGy.

<sup>19</sup> Les premiers échantillons préparés en ultramicrotomie présentaient une grande densité de particules d'argent métalliques, en raison des longs temps de préparation occasionnant une photolyse du chlorure d'argent des couches. Ces premiers échantillons étaient insensibles au faisceau électronique à basse température ; les échantillons préparés par la suite avec un éclaircissement énergétique plus faible restaient, eux, sensibles au faisceau à basse température, et nécessitaient donc d'effectuer un dépôt de carbone.

Nous avons toutefois observé un autre effet dû au faisceau électronique, illustré par la figure 42. Cet effet a notamment été observé lors d'analyses longues en EELS, technique d'analyse nécessitant une forte densité de courant et donc un grand diaphragme.

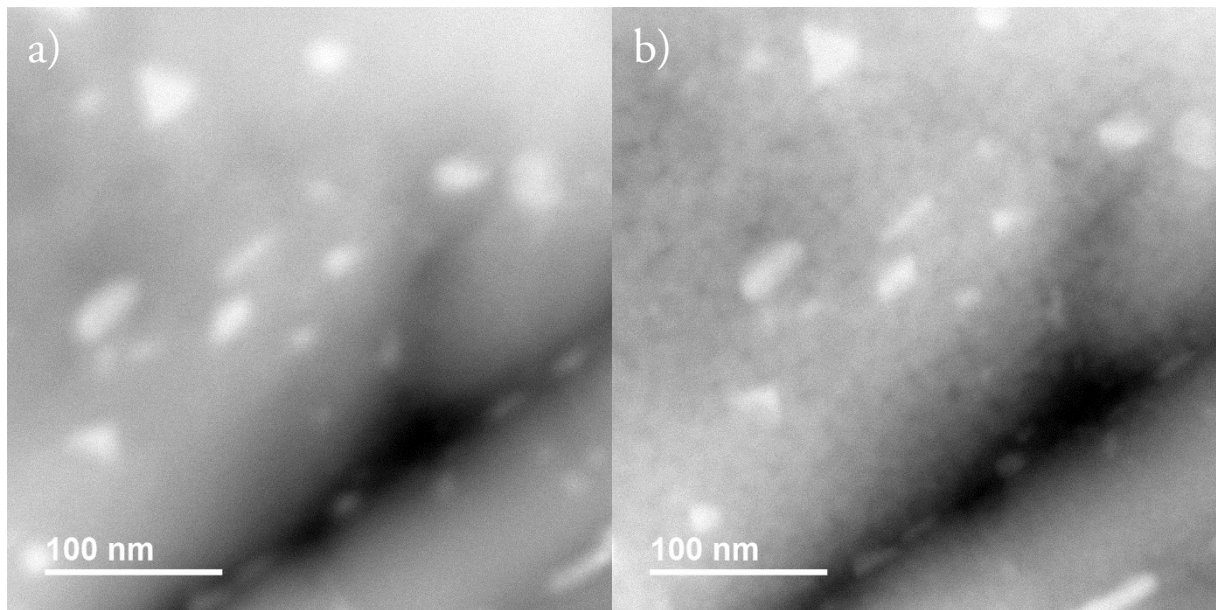


Figure 42 : images d'une couche sensible prises successivement en STEM. 12 minutes séparent la première image (a,  $300 e \text{ \AA}^{-2}$ , 4,9 GGy) de la dernière (b,  $40000 e \text{ \AA}^{-2}$ , 110 GGy). Sur cet échantillon, nous n'avons pas observé le phénomène de radiolyse mais nous avons observé le phénomène de pulvérisation électronique.

Nous voyons sur la figure 42a des nanoparticules de quelques dizaines de nanomètres (en blanc) dispersées dans des grains plus grands que la taille de l'image (en gris). Après irradiation (figure 42b), il n'y a pas eu de création de nanoparticules, ni d'agrandissement de la taille de ces dernières. Néanmoins, nous constatons une différence d'aspect avec l'apparition d'une texture plus marquée à la surface des grains traduisant l'apparition d'une rugosité. Il s'agit du phénomène de pulvérisation électronique évoqué ci-dessus (p. 82). Ce phénomène se caractérise par un effet de seuil sur la tension d'accélération ; or cette dernière est fixe sur le microscope utilisé pour l'imagerie et en EDX ; pour les mesures en EELS (chapitre 5), nous l'avons choisie pour obtenir un bon rapport signal/bruit. Le seul moyen d'éviter les effets de pulvérisation électronique est donc de travailler rapidement pour limiter la dose électronique mise en jeu [124].

### 3.1.6 COMPARAISON DES DOSES MISES EN JEU EN MEB, STEM ET TEM ET CONCLUSIONS

A taille d'image et durée d'acquisition équivalentes, la dose électronique en STEM est cinquante fois plus grande qu'en MEB dans nos conditions expérimentales, en raison du débit de dose, qui est plus grand, et de la taille de sonde, qui est plus petite en STEM. En comparant les figures 41 et 38, nous constatons que les dégâts d'irradiation par radiolyse se manifestent de la même manière : les échantillons étudiés en MEB et en STEM ont atteint un stade de radiolyse comparable entre les figures 38c et 41c. Notons que l'échantillon étudié en STEM apparaît plus poreux. Ceci s'explique par le fait que la quantité de chlorure d'argent disponible dans l'échantillon est moindre, une grande partie a déjà été radiolysée. Les doses électroniques mises en jeu sont beaucoup plus grandes dans le cas du STEM ( $950 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-2}$  en STEM contre  $23 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-2}$  en MEB) mais les doses sont comparables (2,8 GGy en STEM contre 4,4 GGy en MEB). Ainsi, nous en concluons qu'en STEM comme en MEB, nous travaillons au-delà des seuils d'énergie incidente des électrons (200 keV en STEM, 1,5 keV en MEB) et de débit de dose ( $15 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-2} \text{ s}^{-1}$  en STEM dans le cas de la figure 41,  $0,14 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-2} \text{ s}^{-1}$  en MEB dans le cas de la figure 38) et qu'ainsi, les dégâts d'irradiation sont proportionnels à l'énergie déposée par le faisceau électronique.

Il est difficile de quantifier les dégâts d'irradiation ayant eu lieu lors des observations en mode TEM. En effet, elles ont lieu instantanément, dès lors que le faisceau est focalisé ; ainsi, il est impossible de déterminer un temps d'irradiation ou bien même une surface irradiée. A même diaphragme, taille d'image et durée d'acquisition, la dose électronique en TEM est vingt fois plus grande qu'en STEM dans les conditions dans lesquelles nous travaillons. Pour une taille d'image telle que celle de la figure 41, la dose électronique en TEM est dix fois plus grande qu'en STEM. Ces rapports ne permettent pas d'expliquer pourquoi les dégâts d'irradiation sont instantanés en TEM et progressifs en STEM. Nous pouvons peut-être expliquer cela par le fait qu'en mode STEM, le faisceau balaye l'échantillon : chaque point n'est donc pas irradié en permanence, le faisceau passant  $32 \text{ \mu s}$  par pixel, contrairement au mode TEM où la totalité de la zone imagée est irradiée en permanence. Ainsi, la zone irradiée de manière très brève pourrait être relaxée et ainsi ne pas subir de dégâts d'irradiation.

*Nous avons obtenu des coupes transversales fines d'épaisseur 70 nm soumises à un faible éclairage énergétique par ultramicrotomie dans le noir et nous avons identifié des conditions pour limiter les effets du faisceau électronique sur les couches sensibles lors des analyses en TEM (dépôt de carbone et travail à  $-177,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ) et en MEB (dépôt de carbone). Dans ces conditions, nous avons vérifié l'absence de dégâts par radiolyse pour des doses allant jusqu'à quelques milliers de GGy.*



## 3.2 Etude de la morphologie des couches sensibles en vue plane en microscopie électronique à balayage

Dans cette partie, nous présentons l'étude en MEB en vue plane d'échantillons réels sensibilisés par immersion (au nombre de 6), par électrochimie (8), d'échantillons modèles sensibilisés par électrochimie (4) dans les mêmes conditions que précédemment (voir p. 215). Nous cherchons d'une part à faire un lien entre les morphologies de couches observées et les méthodes de sensibilisation. D'autre part, si nous avons détecté dans le volume de la couche sensible de l'argent métallique, sous forme de nanoparticules, nous n'avons détecté en surface de la couche que du chlorure d'argent. Ces premières observations en vue plane vont nous permettre d'expliquer ces résultats. Dans un premier temps, nous présentons les observations effectuées par différents auteurs sur des cristaux purs de chlorure d'argent puis nous décrivons les résultats obtenus en les illustrant aussi bien avec des images d'échantillons sensibles que d'échantillons colorés.

Les observations effectuées sur un échantillon unique sensibilisé par l'emploi de vapeurs d'hypochlorite de sodium sont présentées en annexe p. 264, de même que les observations effectuées sur des échantillons mal rincés ou bien non rincés après sensibilisation (p. 265).

### 3.2.1 BIBLIOGRAPHIE SUR LA MORPHOLOGIE DES CRISTAUX DE CHLORURE D'ARGENT

Des grains de chlorure d'argent de taille micrométrique obtenus par précipitation [139]–[141] peuvent entrer dans la composition des films photographiques, leur morphologie a donc fait l'objet d'études. Les halogénures d'argent font apparaître des plans cristallins  $\{1\ 0\ 0\}$  ou  $\{1\ 1\ 1\}$  [140], [141] et peuvent être cubiques [140] (figure 43a), cubo-octaédriques [142] (figure 43b et d), ou bien en aiguilles [142] (figure 43f). Des cristaux tabulaires en forme d'octaèdres [140], [141] (figure 43c) ou de rectangles [139], [140], [142] (figure 43e) peuvent aussi être obtenus selon le mode de préparation.

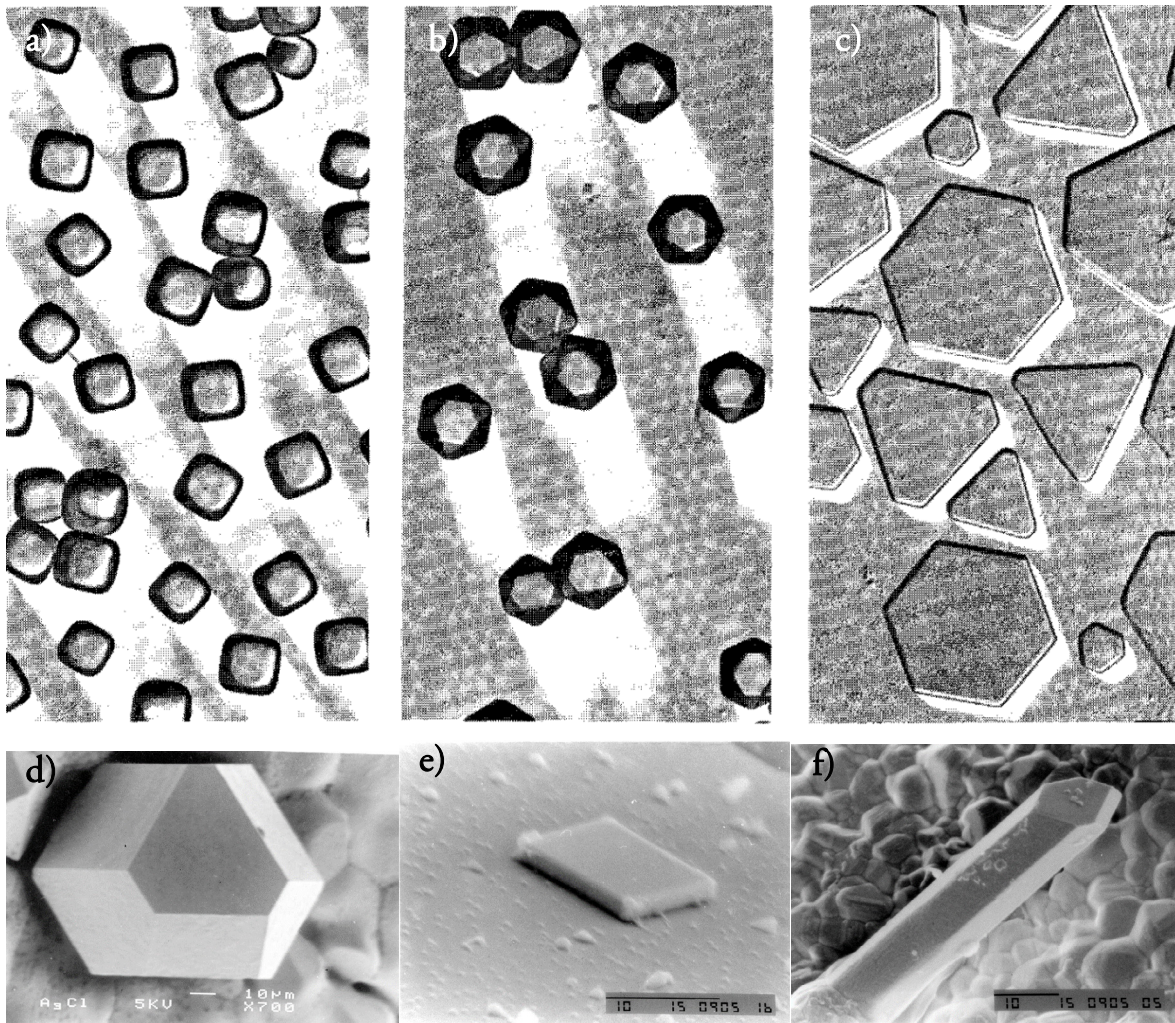


Figure 43 a, b, c) micrographies électroniques de grains de bromure d'argent aux formes cubiques (a), octaédriques (b) et tabulaires (c) ; les grains tabulaires sont de forme hexagonale régulière, hexagonale et triangulaire. Extrait de [141].

d, e, f) Images en électrons secondaires cristaux de chlorure d'argent en forme de cubo-octaèdre (d), tabulaire rectangulaire (e) et en forme d'aiguille (f). Extrait de [142].

Plus récemment, Song *et al.* [143], ont de leur côté obtenu un film de chlorure d'argent en plongeant une feuille d'argent métallique dans une solution de chlorure de fer (III) : l'image en électrons secondaires du film qu'ils obtiennent est présentée en figure 44.

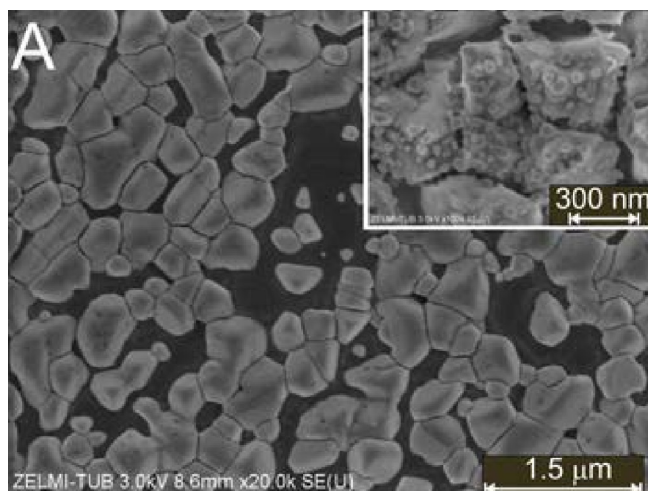


Figure 44 : images en électrons secondaires d'un film de chlorure d'argent obtenu en plongeant une feuille d'argent métallique dans une solution de chlorure de fer (III) ; l'encart est un agrandissement montrant la présence de nanoparticules d'argent métallique en surface des grains de chlorure d'argent. Extrait de [143].

A la surface des grains de chlorure d'argent, ils observent par ailleurs des nanoparticules d'argent métallique, comme le montre l'image à plus fort grandissement en encart de la figure 44.

### 3.2.2 OBSERVATIONS EN MEB EN VUE PLANE D'ÉCHANTILLONS SENSIBLES

#### *Echantillons réels sensibilisés par immersion*

La figure 45 présente des images en électrons secondaires obtenues sur plusieurs échantillons réels sensibilisés par immersion. Sur ces images, nous voyons des grains micrométriques de taille et de forme variable : ils peuvent se présenter sous forme de polyèdres non réguliers (en rouge sur les figures 45a et b) ou bien ils peuvent présenter des bords très arrondis (en bleu sur les figures 45b et c). Ces différences de morphologie au sein d'un même échantillon peuvent s'expliquer par divers facteurs, entre autres le séchage et le chauffage inhomogène de l'échantillon.



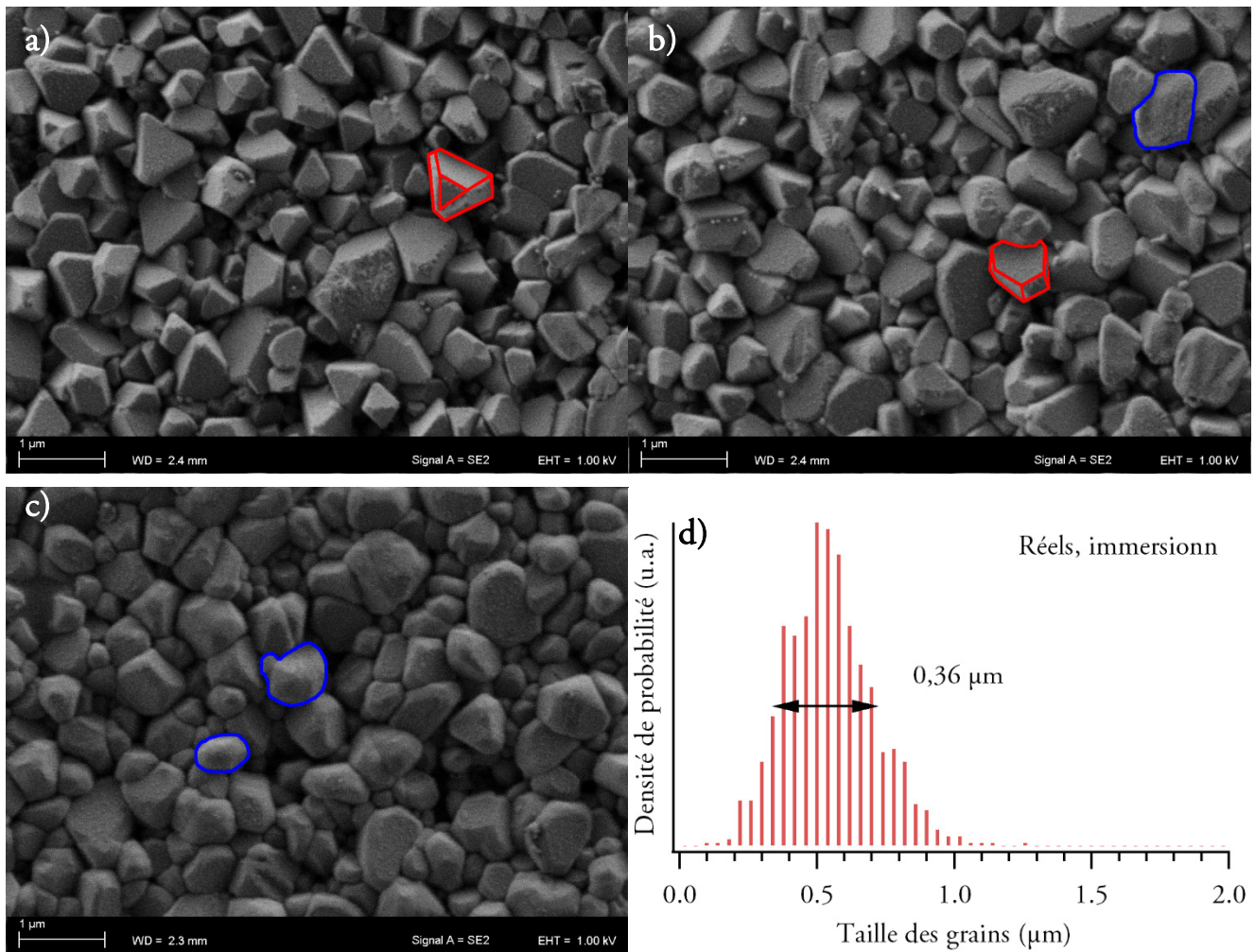


Figure 45 a, b, c) images en électrons secondaires d'échantillons réels sensibilisés par immersion et colorés. Certains grains caractéristiques sont entourés en bleu (grains arrondis) ou en rouge (grains facettés). d) Distribution de taille des grains observés sur les échantillons sensibilisés par immersion.

La distribution des niveaux de gris des images en électrons secondaires nous a empêché ici d'utiliser la fonction « Analyze Particle » d'ImageJ ; en effet, il arrive fréquemment que les bords de grains soient très clairs, l'espace inter-grain très sombre et les différentes faces des grains de teinte variable. Nous avons donc mesuré manuellement les tailles des grains. Pour un grain, la taille est prise comme le diamètre du disque de même surface que l'ellipse à laquelle nous assimilons le grain, soit comme la racine du plus long côté multiplié par le plus petit côté du grain, que nous mesurons sur les images.

La figure 45d présente la distribution de taille de grains observés en surface d'un jeu d'échantillons réels sensibilisés par immersion<sup>20</sup>. Ces grains ont une taille allant de 0,2 à 1 μm pour une taille moyenne de 0,55 μm. La largeur à mi-hauteur de la distribution gaussienne est de 0,36 μm.

<sup>20</sup> 880 grains mesurés sur 9 images de 5,458 × 7,278 μm<sup>2</sup> sur 3 échantillons.

### *Echantillons sensibilisés par électrochimie*

La figure 46 présente des images en électrons secondaires obtenues sur trois échantillons réels sensibilisés par électrochimie. Sur ces images, nous voyons des grains micrométriques de taille variable, dont les formes rappellent celles des échantillons sensibilisés par immersion. Certains sont facettés : ils présentent des plans de croissance cristalline (en bleu, rouge et vert sur les figures 46a, b) tandis que certains échantillons présentent des grains beaucoup plus arrondis avec des pores de quelques centaines de nanomètres, une surface apparemment moins rugueuse et aucun plan de croissance (en orange sur la figure 46c).

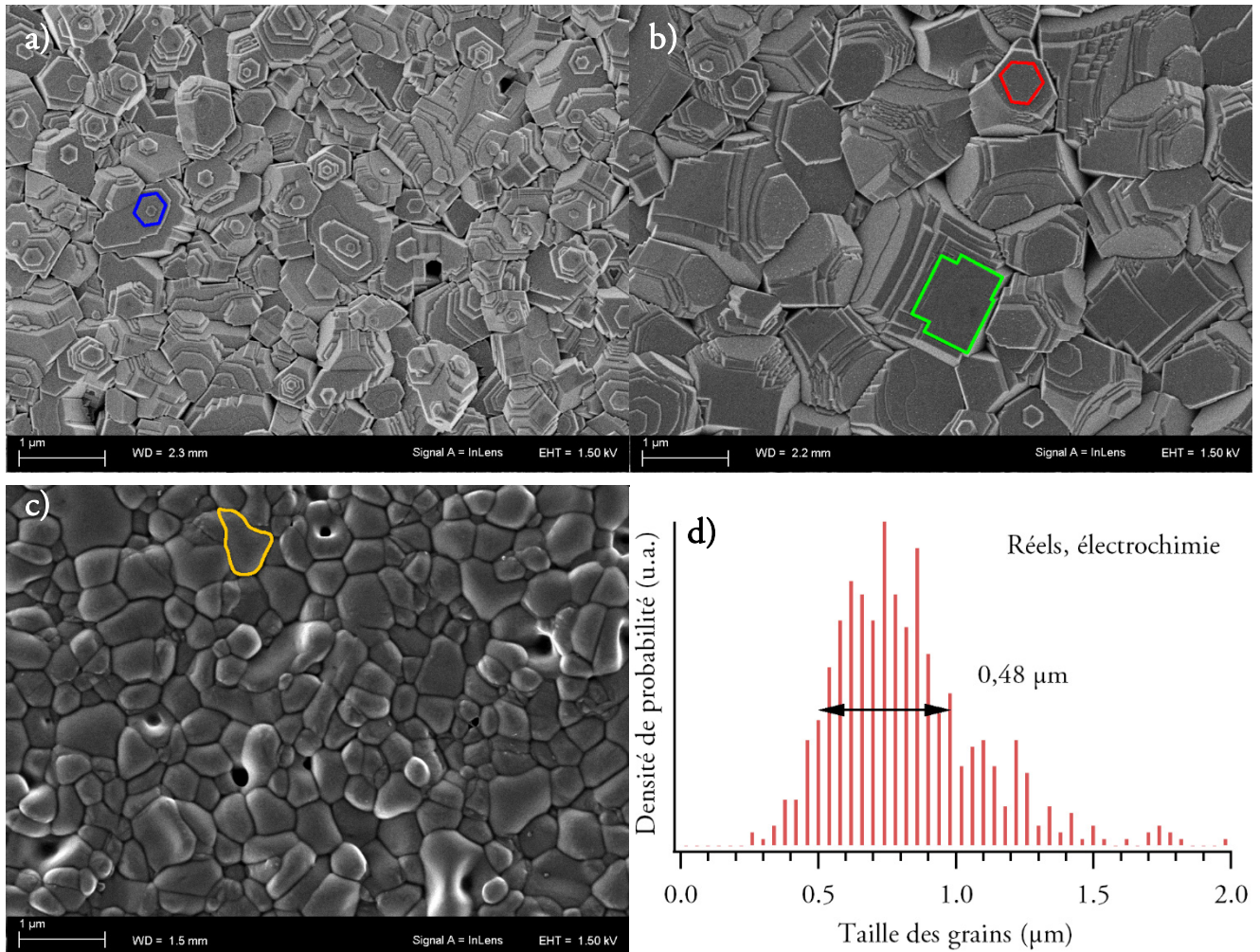


Figure 46 a, b, c) images en électrons secondaires d'échantillons réels sensibilisés par électrochimie et colorés.

Certains plans de croissances caractéristiques sont entourés en bleu (hexagonal régulier), rouge (hexagonal irrégulier) ou vert (rectangulaires). Un grain caractéristique est entouré en jaune. d) Distribution de taille des grains observés sur les échantillons sensibilisés par électrochimie.

Les plans de croissance peuvent être de trois formes : hexagone régulier (en bleu sur la figure 46a), hexagone irrégulier en forme de triangle équilatéral tronqué (en rouge sur la figure 46b) ou bien une forme constituée de rectangles imbriqués (en vert sur la figure 46b). Leur taille moyenne en vue plane est de 125 nm<sup>21</sup>. En étudiant la sensibilité au faisceau électronique de ces échantillons, nous avons constaté que les nanoparticules apparaissent préférentiellement aux arrêtes des plans de croissance lors de l'irradiation par le faisceau électronique, comme Shi *et al.* l'ont observé [132].

Nous avons invalidé plusieurs hypothèses formulées pour expliquer l'apparition ponctuelle de plans de croissance sur les échantillons réels sensibilisés par électrochimie, notamment la variabilité sur l'étape de rinçage de la grille de platine, sur la tension et la durée de sensibilisation, sur le temps de rinçage des plaques paramètres de sensibilisation et sur le temps écoulé entre la sensibilisation et l'observation des échantillons.

La figure 46d présente la distribution de taille des grains observés en surface d'un jeu d'échantillons réels sensibilisés par électrochimie<sup>22</sup>. Ces grains ont une taille allant de 0,4 à 1,9 µm pour une moyenne de 0,82 µm et la largeur à mi-hauteur de la distribution gaussienne est de 0,48 µm. Ces grains sont plus gros que ceux des échantillons sensibilisés par immersion et plus dispersés en taille.

### *Echantillons modèles*

La figure 47 présente une image en électrons secondaires obtenue sur un échantillon modèle sensibilisé par électrochimie<sup>23</sup>. Sur cette image, les grains micrométriques sont de taille variable et leurs formes rappellent celles de certains échantillons sensibilisés par immersion (par exemple, figure 46c). L'échantillon présente par ailleurs une porosité et nous pouvons constater en surface des grains quelques nanoparticules ; cet échantillon n'ayant pas été protégé par un dépôt de carbone, ces nanoparticules sont dues au faisceau électronique.

---

<sup>21</sup> Une dizaine de mesures sur des séries de plans provenant de 2 échantillons. Nous avons déterminé leurs tailles moyennes en effectuant des transformées de Fourier de profils de niveau de gris perpendiculaires.

<sup>22</sup> 577 grains mesurés sur 7 images de 5,458 × 7,278 µm<sup>2</sup> sur 3 échantillons.

<sup>23</sup> Pour rappel, la préparation de ces échantillons est résumée p. 22.



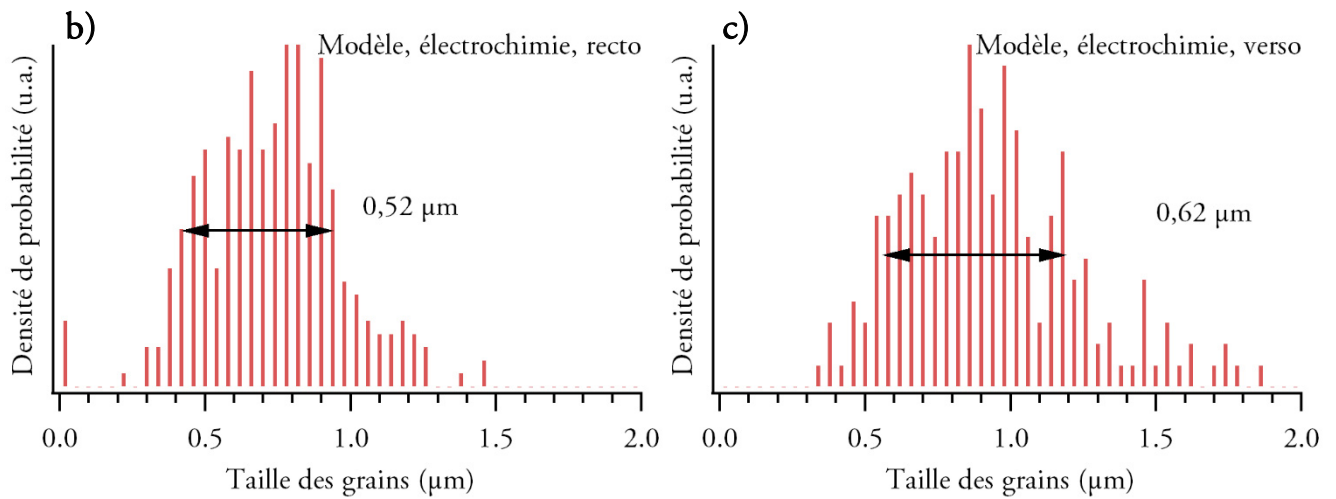
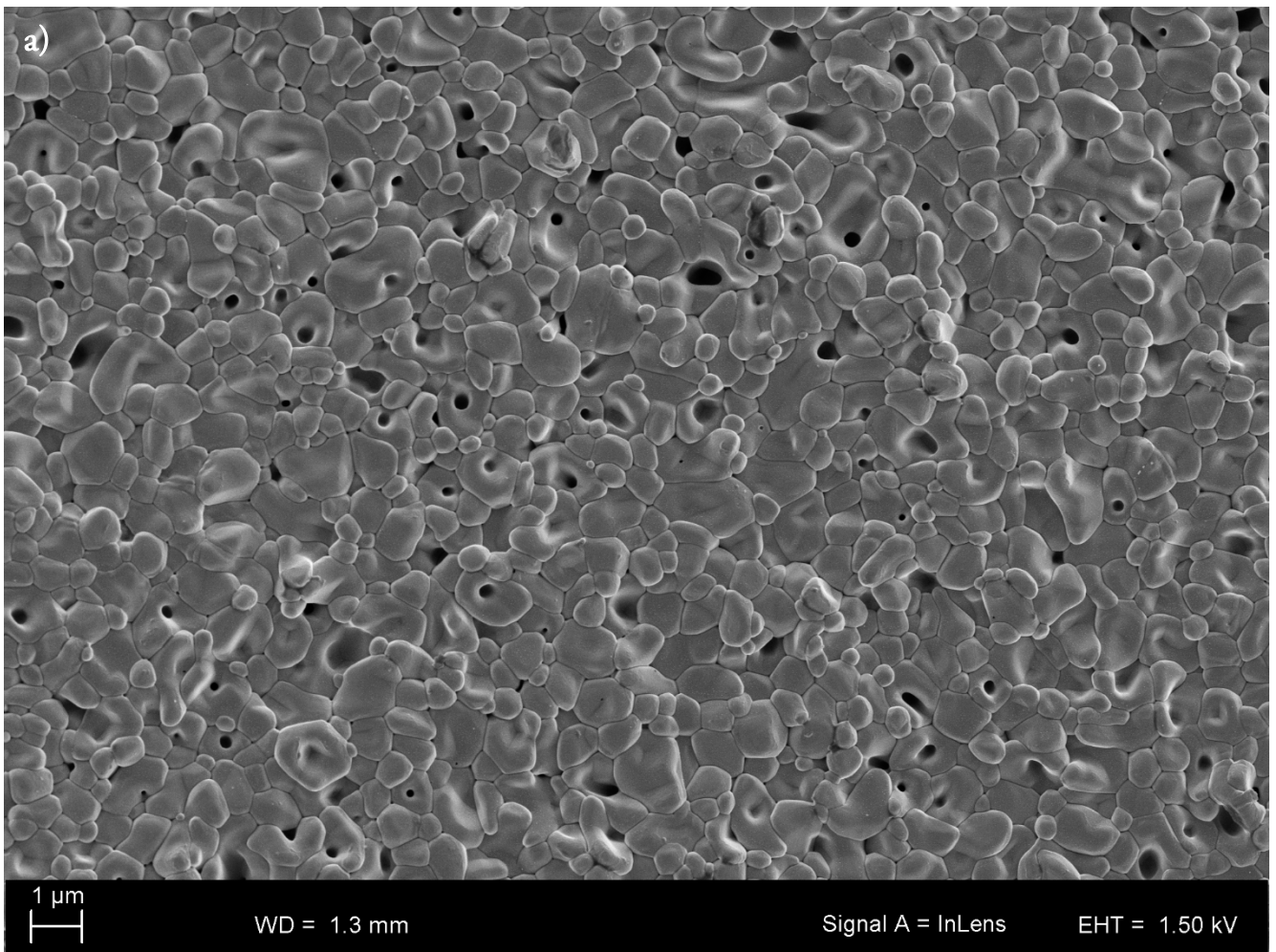


Figure 47 a) image en électrons secondaires d'un échantillon modèle sensibilisé par électrochimie. b, c) Distributions de taille des grains observés sur le recto (b) et le verso (c) d'échantillons modèles sensibilisés par électrochimie.

Nous n'avons observé aucune différence de forme des grains entre le recto et le verso de quatre échantillons modèles sensibilisés par électrochimie. Les figures 47b et c présentent les distributions de taille de grains observés au recto et au verso d'échantillons modèles sensibilisés par électrochimie<sup>24</sup>. Nous voyons ici que ces grains ont une taille allant de à 0,4 à 1,6  $\mu\text{m}$  et que les grains du recto sont en moyenne plus petits que les grains du verso : 0,72  $\mu\text{m}$  contre 0,93  $\mu\text{m}$ .

### *Morphologie des couches sensibles et réflectance dans le visible*

Nous pouvons expliquer la variabilité sur les tailles et formes de grains par plusieurs facteurs. Lors de l'étape de chauffage des échantillons sensibles, la distance entre le décapeur thermique et l'échantillon peut varier de quelques centimètres, ainsi que la distance entre la grille de platine et l'échantillon lors de la sensibilisation par électrochimie. Nous pouvons attribuer la variabilité des spectres de réflectance des échantillons sensibles (figure 6 p. 25) aux différences de morphologies observées : par exemple la présence de plans de croissance ou de porosité peut affecter grandement les propriétés de réflectance des échantillons dans le visible. D'autre part, il est possible que les différences de morphologie observées entre les échantillons réels et modèles, sensibilisés par immersion et par électrochimie, soient responsables des différences entre les spectres de réflectance dans le visible de ces échantillons de par leurs propriétés de diffusion.

### *Identification et composition chimique des grains*

Nous reconnaissons sur les grains des échantillons sensibilisés par immersion et sur une partie des échantillons sensibilisés par électrochimie certaines formes cristallines caractéristiques des cristaux de chlorure d'argent, notamment des formes tabulaires octogonales (figure 43b, en bleu sur la figure 46a et en rouge sur la figure 46b) ou bien rectangulaires (figure 43e et en vert sur la figure 46b), ou enfin des grains de formes octaédrales (figure 43b et en rouge sur la figure 45a). Sur les échantillons sensibilisés par électrochimie ne présentant pas de plans de croissance, nous observons des grains arrondis (figure 46c et figure 47a), similaires à ceux que Lin *et al.* [144], ou bien que Song *et al.* [143] ont pu observer (figure 44).

Quelles que soient les formes des grains décrites ci-dessus, la composition chimique de surface déterminée au chapitre précédent reste identique. En outre, l'irradiation par le faisceau électronique, produit des nanoparticules d'argent métallique au détriment des grains. Nous pouvons donc conclure que ces grains sont composés de chlorure d'argent.

*Nous avons observé sur les couches sensibles et colorées des grains de chlorure d'argent de taille moyenne  $0,7 \pm 0,2$   $\mu\text{m}$  et de formes dépendantes de la méthode de sensibilisation.*

<sup>24</sup> 326 grains mesurés au recto sur 15 images de  $5,458 \times 7,278 \mu\text{m}^2$  et 213 grains mesurés au verso sur 5 images de  $5,458 \times 7,278 \mu\text{m}^2$  sur 3 échantillons.

### 3.3 Etude de coupes transversales de couches sensibles en microscopie électronique en transmission

Dans cette partie, nous présentons l'étude de coupes transversales d'échantillons modèles sensibilisés par électrochimie (au nombre de 14). Nous allons lier ces observations à celles que nous avons effectuées en vue plane, afin d'expliquer les résultats d'analyses chimiques obtenus au chapitre 2, notamment la différence de composition chimique mesurée entre le volume des couches et leur surface. Nous avons détecté des nanoparticules dans le volume des couches sensibles ; nous utilisons donc ici le contraste chimique du STEM en champ sombre (*High-angle annular dark-field*, HAADF), ainsi que la spectroscopie EDX afin de localiser ces nanoparticules. Par ailleurs, nous avons appliqué d'autres techniques conjointement au TEM afin de caractériser pleinement les différents composants de la couche sensible : EELS et microscopie électronique en transmission à haute résolution notamment. Des détails sur ces techniques sont donnés en annexe page 213.

Dans un premier temps, nous présentons la morphologie des couches sensibles puis nous étudions les nanoparticules d'argent observées dans ces couches sensibles. Ces observations sont à chaque fois illustrées par des images obtenues sur des échantillons sensibles et parfois sur des échantillons colorés. Enfin nous discutons des résultats obtenus en XAS, UV-visible, HAXPES et MEB au regard des observations effectuées.

#### 3.3.1 MORPHOLOGIE DES COUCHES SENSIBLES EN COUPE TRANSVERSALE

##### *Morphologie des couches sensibles*

Nous avons pris des images en STEM-HAADF à faible grandissement des coupes transversales d'échantillons sensibles que nous avons raboutées grâce au plugin MosaicJ [145] du logiciel ImageJ [137] pour reconstituer la couche dans sa longueur. La figure 48 montre deux séries d'images HAADF raboutées de couches colorées illustrant la morphologie caractéristique des couches sensibles ou colorées.

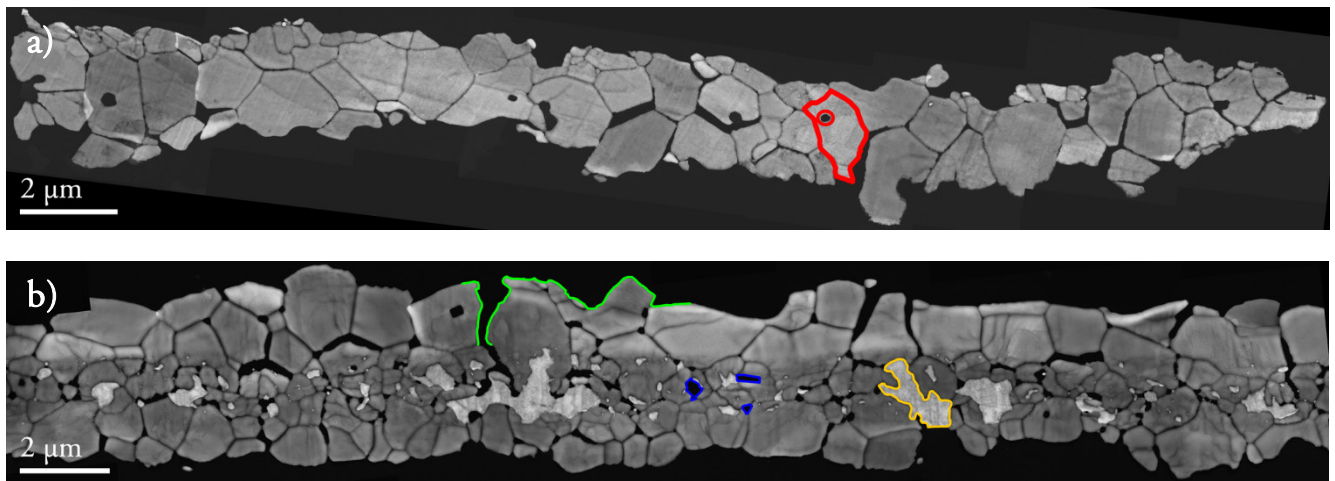


Figure 48 : séries d’images STEM en champ sombre (HAADF) raboutées de coupes transversales d’échantillons modèles sensibilisés par électrochimie et colorés en bleu (a, 11 images) (b, 20 images). Un trou caractéristique de la porosité interne aux grains est entouré en rouge. Des espaces inter-grains internes à la couche sont entourés en bleu. Un espace inter-grains visible depuis le recto de la couche est entouré en vert. Un résidu d’argent métallique est entouré en orange.

Sur ces images, nous pouvons voir que les couches sont constituées de grains micrométriques de forme variable présentant une certaine porosité (en rouge sur la figure 48a) avec des pores de quelques centaines de nanomètres.

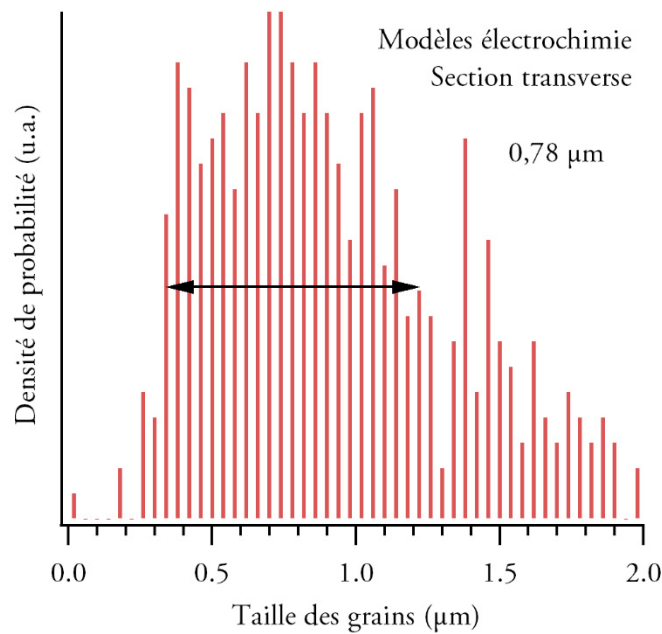


Figure 49 : distribution de taille des grains observés en TEM sur les coupes transversales d’échantillons modèles sensibilisés par électrochimie.



La figure 49 présente la distribution de taille des grains observés sur les coupes transversales que nous avons étudiées<sup>25</sup> : les grains sont assez dispersés en taille et mesurent en moyenne 0,97  $\mu\text{m}$ . L'épaisseur d'une couche peut varier (figure 48a et b) : en moyenne les couches ont une épaisseur de 2,7  $\mu\text{m}$  avec un écart type de 0,6  $\mu\text{m}$  (sur 11 couches). Nous expliquons cette disparité par la préparation manuelle des feuilles d'argent. Notons que l'épaisseur initiale des feuilles d'argent sensibilisées est de 1,0  $\mu\text{m}$ , valeur obtenue en supposant que celles-ci sont composées d'argent compact et en rapportant la masse d'une feuille à sa surface ; si tout l'argent était transformé en chlorure d'argent compact, les couches auraient une épaisseur de 2,5  $\mu\text{m}$ , ce qui est cohérent avec nos observations.

L'espace inter-grain peut atteindre quelques centaines de nanomètres (en bleu sur la figure 48b), ce qui crée une porosité dans la couche. La forme des grains ainsi que l'espace inter-grain au niveau des faces de la couche (en vert sur la figure 48b) créent par ailleurs une rugosité. Ces observations sont cohérentes avec les observations faites précédemment sur les échantillons sensibles en vue plane en MEB (p. 91).

### *Caractérisation des grains en EDX, EELS, et HRTEM*

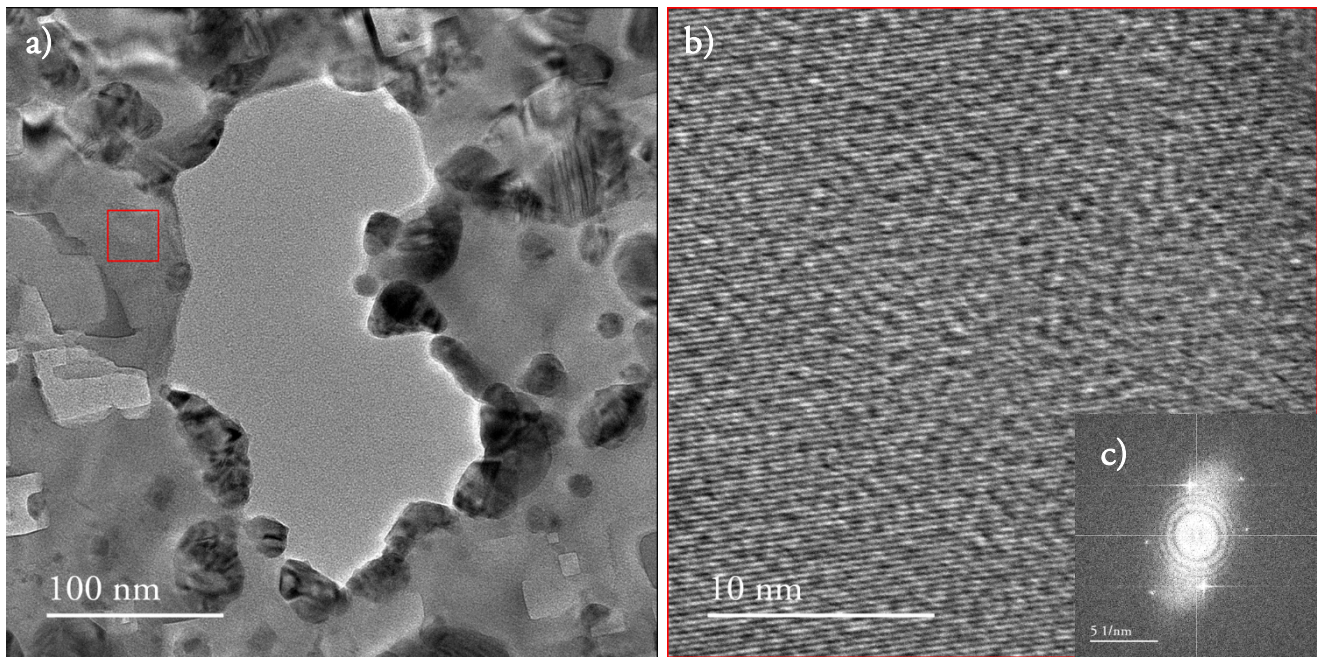
Nous avons confirmé par spectroscopie EDX que ces grains sont composés d'argent et de chlore ; ces résultats sont présentés dans la sous partie suivante (figure 52 p. 105).

Le spectre de perte d'énergie des électrons d'un cristal de chlorure d'argent dans la gamme plasmonique n'a à notre connaissance jamais été publié. Nous avons donc enregistré le spectre EELS d'un grain sur une plage d'énergies correspondant aux plasmons de volume, le résultat est présenté en annexe p. 266.

Par ailleurs, afin d'obtenir des informations sur la structure cristalline du chlorure d'argent contenu dans les grains, nous avons cherché à obtenir des images en haute résolution. Etant donné que nous avons utilisé un porte-échantillon cryo qui permet seulement d'incliner l'échantillon selon un axe, nous n'avons pu nous placer exactement en axe de zone [146], [147]. Nous avons toutefois pu obtenir plusieurs images sur lesquelles quelques plans cristallins apparaissent. La figure 50b présente un exemple obtenu sur un grain d'un échantillon sensible ; cette image a été obtenue dans la zone entourée en rouge sur la figure 50a ; la transformée de Fourier de l'image 50b est présentée sur la figure 50c ; nous avons attribué les distances inter-réticulaires mesurées (figure 50d) et calculé les valeurs théoriques en utilisant le paramètre de maille du chlorure d'argent fourni par Hull et Keen [107].

Nous voyons que les distances mesurées sont inférieures aux valeurs théoriques de 4 % ; nous attribuons cette différence à la calibration de la caméra. Par ailleurs, les distances mesurées sont comparables à celles qui ont été mesurées dans les recherches précédentes [148]–[152].

<sup>25</sup> 477 grains mesurés sur 1000  $\mu\text{m}^2$  de surface de couche analysée en coupe transversale dans 11 échantillons.



d)

$d_{hkl}$ mesurée (Å)	Attribution	$d_{hkl}$ théorique (Å)
1,88	AgCl (2 2 0)	1,96
2,69	AgCl (2 0 0)	2,77

Figure 50 a) image en champ clair (TEM) d'un échantillon modèle sensibilisé par électrochimie. b) agrandissement de la zone entourée en rouge sur la figure 50a. c) Transformée de Fourier de la figure 50b. d) Distances inter-réticulaires mesurées sur la figure 50c avec les attributions effectuées et les distances théoriques calculées à partir du paramètre de maille du chlorure d'argent mesuré par Hull et Keen [107].

Ainsi, ces images en HRTEM convergent avec les résultats obtenus en EXAFS (p. 74) : le chlorure d'argent contenu dans les couches sensibles a une structure cristalline et un paramètre de maille identiques au composé de référence.

*Présence d'argent métallique dans les couches sensibles*

Nous avons constaté dans certaines couches la présence de grains micrométriques plus clairs (en orange sur la figure 48b) dont une analyse EDX révèle qu'ils sont exclusivement composés d'argent. Nous attribuons ces grains à une partie de la feuille d'argent métallique de départ qui n'aurait pas été sensibilisée en intégralité. Dans la plupart des cas où nous avons pu observer la présence de cette couche d'argent, elle n'occupait que 5 à 10 % du volume de la couche (6 % dans le cas de la couche présentée sur la figure 48b).

Enfin, nous pouvons distinguer sur ces images des nanoparticules, apparaissant très claires en champ sombre, de tailles inférieures à 200 nm (figure 48a et b).

### 3.3.2 NANOPARTICULES PRESENTES DANS LE VOLUME DES COUCHES SENSIBLES

#### *Localisation et caractéristiques des nanoparticules*

Nous avons observé des nanoparticules en trois endroits des couches sensibles, illustrés par la figure 51. Les premières sont localisées en bord de grains (figure 51a), les secondes sont situées aux joints de grains (figure 51c) et les dernières apparaissent « incluses » dans les grains de chlorure d'argent (figure 51c). Notons ici que le champ sombre ne donne aucune information sur la topographie de l'échantillon, ces nanoparticules que nous voyons entourées de chlorure d'argent pourraient aussi être posées sur du chlorure d'argent ou bien même occuper toute l'épaisseur de la coupe. Néanmoins, du fait de la préparation mécanique des coupes transversales et de la présence d'une interface, il est probable qu'elles sont enveloppées de chlorure d'argent. Nous les appellerons par la suite nanoparticules *incluses*.

Les nanoparticules situées aux joints de grains (figure 51b, entourées en vert) sont peu nombreuses et de taille inférieure à 15 nm ; nous ne les avons donc que peu étudiées. Nous avons en revanche étudié systématiquement les nanoparticules incluses (figure 51c, entourées en rouge) et celles situées en bord de grains (figure 51a et c, entourées en bleu) : la figure 51d présente la distribution de taille de ces nanoparticules en fonction de leur localisation, pour un ensemble de nanoparticules observées dans un jeu de quatre échantillons<sup>26</sup>. La taille moyenne des nanoparticules incluses est de 27 nm (figure 51d en rouge) contre 52 nm pour les nanoparticules situées en bord de grains (figure 51d), qui sont par ailleurs moins nombreuses.

---

<sup>26</sup> 1451 particules incluses et 268 particules en bord de grains mesurées sur 430  $\mu\text{m}^2$  de surface de couche analysée en coupe transversale.

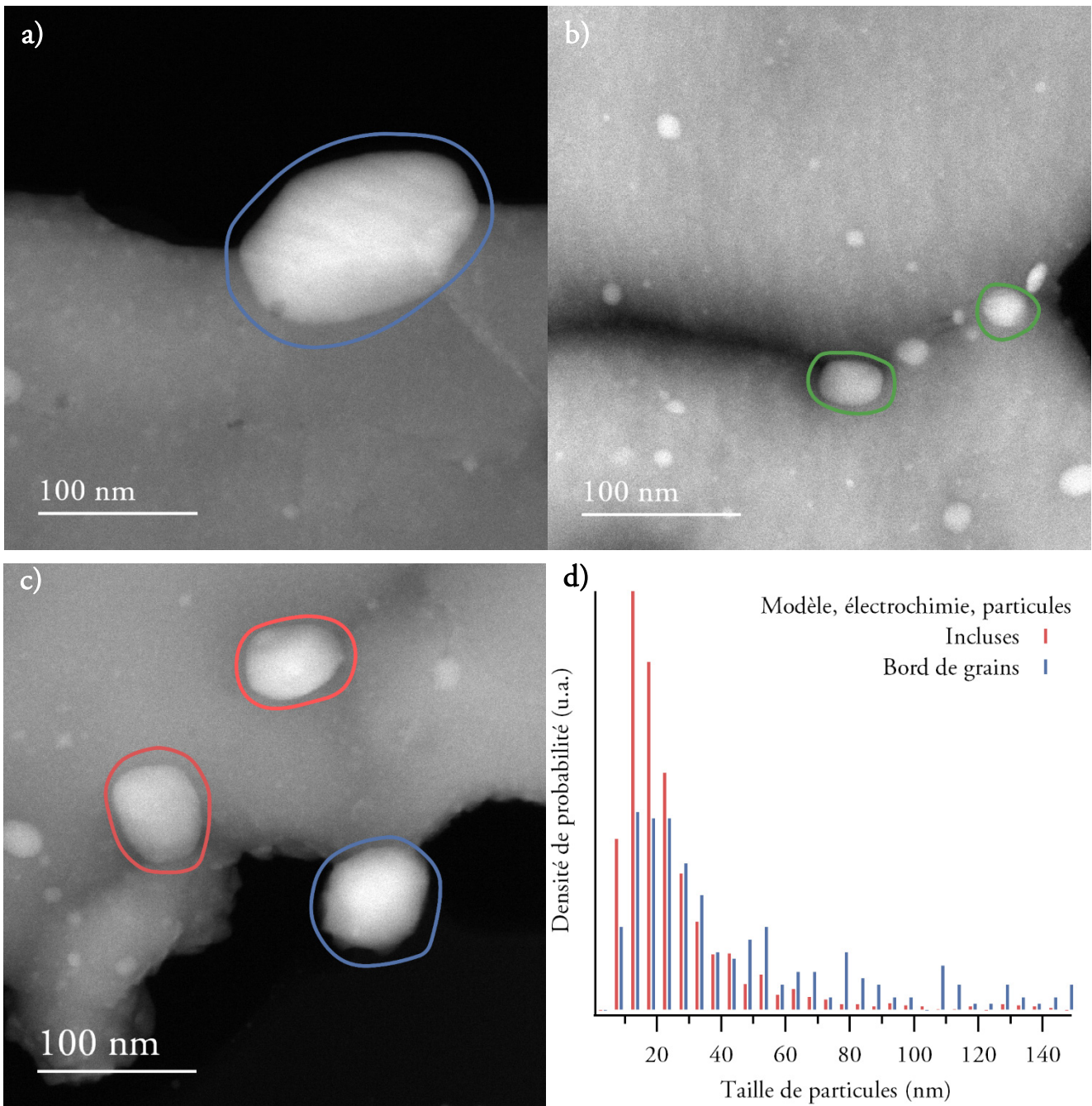


Figure 51 a, b, c) images en champ sombre de nanoparticules observées dans les coupes transversales d'échantillons modèles sensibilisés par électrochimie et colorés : une nanoparticule de bord de grain entourée en bleu (a), plusieurs nanoparticules incluses et plusieurs nanoparticules de joint de grains entourées en vert (b), plusieurs nanoparticules incluses entourées en rouge et une nanoparticule de bord de grain entourée en bleu (c). Distribution de taille des nanoparticules observées sur un jeu de 4 échantillons en fonction de leur localisation.



### Caractérisation des nanoparticules en EDX, EELS, et HRTEM

Afin de valider la composition élémentaire des grains et des nanoparticules, nous avons enregistré des cartographies EDX. La figure 52 présente la cartographie d'une nanoparticule située en bord de grain. Les éléments détectés, outre l'or de la grille TEM, sont l'argent et le chlore. La figure 52c est une image en champ sombre de la zone analysée, tandis que les figure 52a et b sont des cartographies d'intensité des raies Ag L (figure 52a) et Cl K (b). Nous voyons que la nanoparticule émet uniquement des RX caractéristiques de l'argent, tandis que les grains émettent des RX caractéristiques de l'argent et du chlore.

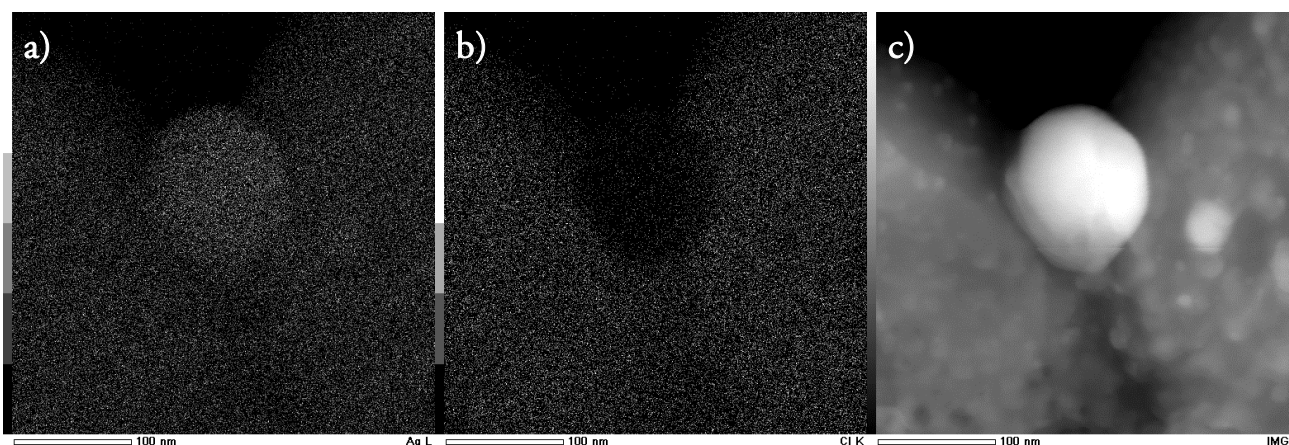
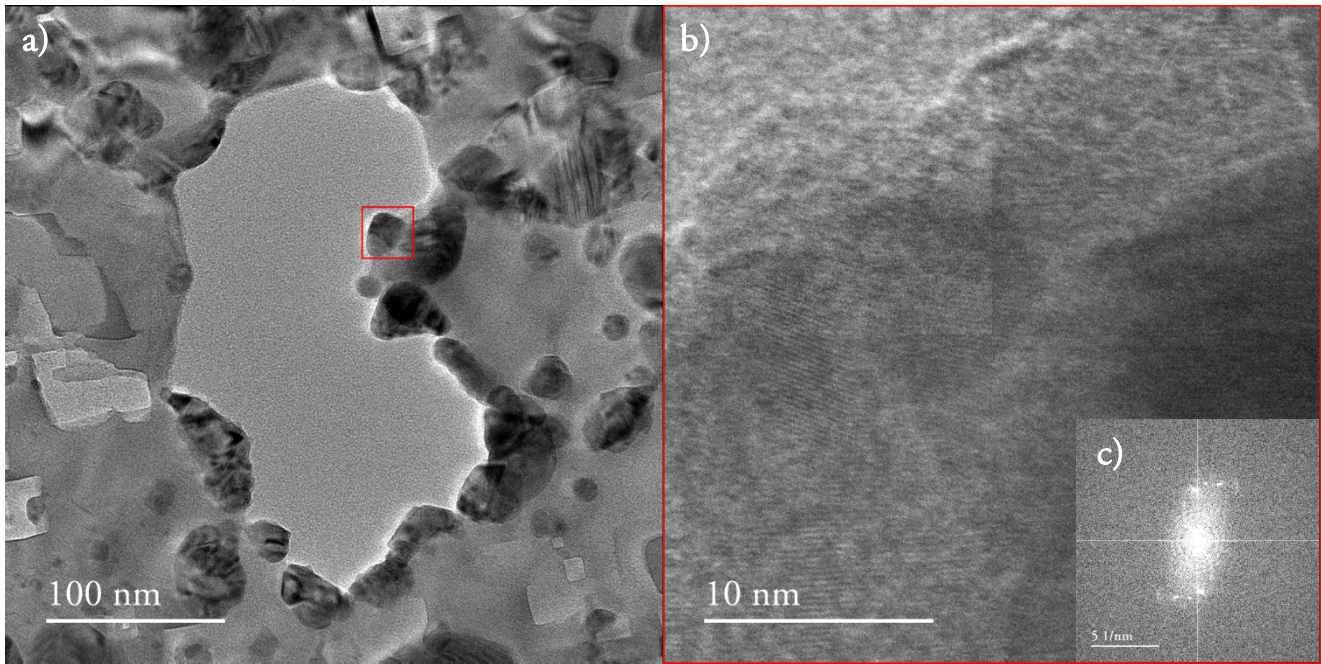


Figure 52 a, b) cartographies d'intensité EDX intégrées sur les raies Ag L (a) et Cl K (b) et normalisées (0 : noir ; 1 : blanc). c) image en champ sombre de la zone analysée.

Ces résultats ont par ailleurs été confirmés par des cartographies EELS en pertes de cœur, sur lesquels nous avons détecté du carbone, de l'argent et du chlore<sup>27</sup>. D'autre part, nous avons acquis un grand nombre de cartographies EELS en pertes proches (*cf.* p. 156) autour de ces nanoparticules et avons systématiquement mesuré un pic à 3,8 eV localisé dans les nanoparticules ; ce pic correspond au plasmon de volume de l'argent métallique [158]–[160]. Ainsi, ces résultats convergent pour identifier les nanoparticules comme étant de l'argent métallique et les grains comme étant du chlorure d'argent.

De même que précédemment, nous avons cherché à obtenir des informations sur la structure cristalline de l'argent métallique ; nous avons donc étudié les nanoparticules en HRTEM. La figure 53b présente un exemple obtenu sur une nanoparticule observée dans un échantillon sensible ; cette image a été obtenue dans la zone entourée en rouge sur la figure 53a ; la transformée de Fourier de l'image 53b est présentée sur la figure 53c ; nous avons attribué les distances inter-réticulaires mesurées (figure 53d) et calculé les valeurs théoriques en utilisant le paramètre de maille de l'argent fourni par Wyckoff [108] et du chlorure d'argent fourni par Hull et Keen [107].

<sup>27</sup> Le seuil  $M_{4,5}$  de l'argent se manifeste par une bosse large et peu intense à partir de 400 eV [130], [153], [154] tandis que le seuil  $L_{2,3}$  du chlore est assez raide et présente des structures fines [155]–[157].



d)

$d_{hkl}$ mesurée (Å)	Attribution	$d_{hkl}$ calculée (Å)
2,30	Ag (1 1 1)	2,36
2,70	AgCl (2 0 0)	2,77

Figure 53 a) image en champ clair (TEM) d'un échantillon modèle sensibilisé par électrochimie. b) agrandissement de la zone entourée en rouge sur la figure 53a. c) Transformée de Fourier de la figure 53b. d) Distances inter-réticulaires mesurées sur la figure 53c avec les attributions effectuées et les distances théoriques calculées à partir du paramètre de maille de l'argent mesurée par Wyckoff [108] et du chlorure d'argent mesuré par Hull et Keen [15].

Nous voyons que la distance  $d_{111}$  mesurée est inférieure à la valeur théorique de 5 %, en raison de la calibration de la caméra, et est similaire à celle qui a été mesurée dans les recherches précédentes [149], [151], [161]. Ainsi, l'argent métallique contenu dans les nanoparticules a une structure cristalline identique à celle du composé de référence.

### 3.3.3 DISCUSSION DES RESULTATS D'ANALYSES CHIMIQUES A LA LUMIERE DES OBSERVATIONS EN COUPE TRANSVERSALE

Les nanoparticules observées occupent moins de 1 % du volume des couches sensibles<sup>28</sup>, mais très occasionnellement, il arrive de retrouver des résidus d'argent métallique non sensibilisé pouvant occuper 10 % du volume des couches. Ainsi, ces observations expliquent les résultats de XAS montrant une forte prédominance du chlorure d'argent dans les couches, avec parfois un signal faible de l'argent métallique dans le cas où les couches ne sont pas sensibilisées intégralement (figure 36 p. 74).

D'autre part, nous avons observé des nanoparticules d'argent métallique incluses dans les grains de chlorure d'argent et en bord de grains ; toutefois, nous n'avons pas observé de nanoparticules situées sur les bords correspondant au recto ou au verso des couches sensibles, mais plutôt dans le volume des couches, sur les bords de grains formant une porosité fermée (figures 48). Ainsi, en analysant les 17 premiers nanomètres de la couche sensible en HAXPES, nous n'avons pas détecté la présence d'argent métallique (figure 22 p. 55), ce dernier étant situé plus profondément dans le volume de la couche. Par ailleurs, cette observation explique aussi pourquoi nous n'avons vu aucune nanoparticule d'argent métallique en étudiant les couches sensibles en vue plane en MEB (pp. 91 – 97).

Enfin, nous avons vu grâce à l'étude de coupes transversales en microscopie électronique en transmission que les couches sensibles sont composées de grains micrométriques de chlorure d'argent et de nanoparticules d'argent métallique de taille allant de 15 à 150 nm. Pour cette gamme de tailles de nanoparticules d'argent métallique dans une matrice de chlorure d'argent, nous nous attendons à observer des phénomènes de résonance de plasmon de surface dans la gamme du visible [83], [162], [163] ; ainsi, nous pouvons attribuer la large bande d'absorption mesurée dans le visible (figure 23 p. 57) à ces nanoparticules.

*Des nanoparticules d'argent métallique sont présentes dans les couches sensibles, constituées de grains micrométriques de chlorure d'argent.*

<sup>28</sup> Calculé en divisant la surface occupée par les particules par la surface de la couche en vue en coupe en STEM.





## 4 Confrontation des hypothèses interférentielle et pigmentaire sur l'origine des couleurs

---

Nous avons au cours des chapitres précédents montré les protocoles de préparation d'échantillons sensibles et colorés, dont nous avons pleinement caractérisé la composition chimique et la morphologie. Nous avons aussi donné les conditions expérimentales dans lesquelles nous avons pu analyser ces échantillons sans observer d'effets dus aux faisceaux photoniques et électroniques utilisés, ou du moins en caractérisant ces effets. Nous pouvons maintenant discuter de l'origine des couleurs des images photochromatiques au regard des hypothèses formulées au XIX<sup>ème</sup>, qui font intervenir soit un phénomène d'interférences, soit un composé coloré. Afin de tester la validité de ces hypothèses, nous avons fait le choix d'étudier des jeux d'échantillons colorés, et de chercher des différences dans leurs compositions chimiques ou leurs morphologies qui expliqueraient leurs couleurs. Nous commencerons dans un premier temps par évoquer le débat intense autour de l'origine des couleurs des images photochromatiques ayant eu lieu tout au long de la seconde moitié du XIX<sup>ème</sup>. Ensuite, nous montrerons les résultats nous ayant permis de juger de la validité de l'hypothèse interférentielle d'abord, puis de l'hypothèse pigmentaire.

## 4.1 Les travaux expérimentaux et hypothèses sur l'origine des couleurs dans les images photochromatiques

Au cours du XIX<sup>ème</sup> siècle, nombreux sont ceux qui ont exprimé un avis sur la question de l'origine des couleurs dans les images photochromatiques ; certains ont répliqué les expériences d'Edmond Becquerel, d'autres ont apporté une explication théorique, d'autres enfin ont seulement réfuté des hypothèses. En 1897, Thomas Bolas (1848 – 1932), dans une note synthétique sur les débuts de la photographie couleur, recense de façon non exhaustive les contributions sur le débat sur l'origine des couleurs dans les images photochromatiques [164]. Ces contributions privilégient deux types d'explications : les couleurs peuvent être dues à un phénomène d'interférences lumineuses, c'est l'hypothèse interférentielle, ou à l'absorption sélective de la lumière par un composé coloré qui la constituerait, c'est l'hypothèse pigmentaire.

Dans un premier temps seront exposées les remarques et observations de Becquerel pouvant aider à approcher cette question. Ensuite seront décrites brièvement les variantes du procédé Becquerel mises au point par Niépce de Saint-Victor et Louis-Alphonse Poitevin (1819 – 1882), dans la mesure où certaines hypothèses formulées au XIX<sup>ème</sup> prennent appui sur ces procédés. Enfin, les hypothèses et travaux successifs seront rapportés en suivant un ordre chronologique. Les procédés mis au point dans la lignée de celui de Becquerel qui n'ont pas contribué directement à la compréhension de l'origine des couleurs sont décrits en annexe p. 226.

### 4.1.1 LES OBSERVATIONS D'EDMOND BECQUEREL ET LES PROCÉDES NIEPCE DE SAINT-VICTOR ET POITEVIN

Dans le second mémoire, Becquerel précise qu'il « est impossible, dans l'état actuel de la science, d'expliquer ces effets de coloration » [14]. Toutefois, il esquisse dans le même texte un début d'explication : « la lumière étant le résultat de vibrations transmises des corps lumineux à la rétine, et chaque rayon du spectre correspondant à une vitesse de vibration différente, il peut se faire que la substance sensible qui a été impressionnée par un rayon ou par des vibrations d'une certaine vitesse ait acquis la faculté de vibrer plus facilement ensuite sous l'action des vibrations de même vitesse que celle de ce rayon » [14]. Par la suite, il indique lors de l'assemblée générale de la Société française de photographie (SFP) du 18 décembre 1857 avoir constaté que la surexposition à la lumière colorée, de quelque couleur qu'elle soit, résulte en une teinte grise. Il en déduit que « ce n'est pas par une action du genre de celle qui donne lieu au phénomène des lames minces [le phénomène coloré d'interférences lumineuses qui a lieu dans une couche mince à parois semi-réfléchissantes] que la substance reproduit les impressions colorées de la lumière » [75]. Néanmoins, Becquerel précise dans le premier mémoire qu'« il faut regarder les plaques sous une certaine inclinaison pour observer l'effet » [13]. Enfin, interrogé par le président de la SFP, le chimiste, physicien et photographe Henri Victor Regnault (1810 – 1878) à l'issue de sa présentation, il mentionnera d'autres travaux au cours

desquels il a constaté que lors de l'exposition à la lumière d'une plaque sensible, « il y a un courant électrique de produit qui indique que du chlore se sépare de la lame » [75]. Nous reconnaissons dans la prudence de Becquerel l'influence de son père [12], qui accorde beaucoup plus d'importance à l'expérience qu'à la théorie : « Les théories, à la vérité, servent bien à grouper les faits, pour en faciliter l'étude et en trouver les rapports mutuel [...] Au surplus, mieux vaut une bonne série de faits, bien coordonnés ensemble, qu'une mauvaise théorie, car l'expérience a prouvé depuis longtemps qu'en général les théories passent et les faits restent » [165].

Quelques années après Becquerel, Abel Niépce de Saint-Victor entreprend de poursuivre les recherches sur ce procédé avec le double objectif de réduire les temps d'exposition et de fixer les couleurs des images photochromatiques [41]–[45], [166]. Il apporte plusieurs modifications au procédé, notamment au niveau des solutions de sensibilisation, et dénomme *héliochromies* les images photochromatiques qu'il obtient. Outre les diverses solutions de sensibilisation, il introduit l'utilisation d'une couche de vernis composé de dextrine et de chlorure de plomb, appliqué sur les plaques sensibilisées avant exposition. Ce vernis permet de protéger les plaques colorées pendant 12 à 24 heures à la lumière diffuse [43], [44]. Par ailleurs, il précise que le phénomène de coloration a lieu « également dans le vide comme dans l'air ; par conséquent l'oxygène ne joue aucun rôle » [166]. D'autre part, il a constaté qu'en frottant à l'aide d'un coton imbibé d'ammoniaque, les couleurs s'éclaircissaient [42]. Un résumé de ses travaux est présenté en annexe p. 225.

D'autre part, une adaptation du procédé Becquerel sur papier a été mise au point en 1865 par Alphonse Poitevin. Pour pallier le manque de sensibilité du sous-chlorure d'argent violet obtenu sur papier, il trempe le papier dans une solution de dichromate de potassium. Le papier ainsi sensibilisé est ensuite capable de reproduire des « peintures sur verre » par contact [167]. Becquerel précise immédiatement après l'annonce de Poitevin qu'il ne pense pas que le dichromate de potassium réagisse avec le sous-chlorure d'argent [168].

#### 4.1.2 L'HYPOTHESE INTERFERENTIELLE ET L'HYPOTHESE PIGMENTAIRE

Dans une conférence donnée en 1892 sur les travaux d'Edmond Becquerel, son fils le physicien Henri Becquerel (1852 – 1908) apporte des précisions sur les connaissances de l'époque concernant la lumière [19]. La conception courante divisait celle-ci en trois sortes. La première correspond aux longueurs d'ondes visibles ; la seconde, appelée *actinique*, est la seule qui peut provoquer des réactions chimiques et correspond aux UV ; la dernière, appelée *calorifique* car elle peut transmettre de la chaleur aux matériaux, correspond aux rayons infrarouges. A l'occasion de cette conférence, il rappelle que les travaux de son père ont pu montrer la parfaite continuité des différentes formes des « rayons visibles et invisibles ». Marqués par cette conception, certains estiment à l'annonce des travaux d'Edmond Becquerel qu'il est impossible que la lumière visible du spectre solaire provoque une réaction chimique dans les plaques sensibles étant donné qu'elle n'est pas *actinique*. Quelques auteurs, dont l'architecte américain Wm. Ross [169] et le scientifique américain Samuel D. Tillmann [170], en se basant sur cet argument et sur leur lecture des mémoires de Becquerel, affirment que la structure en couche mince des images photochromatiques est responsable de leurs couleurs. Réagissant aux propos de Ross, P. Henderson [171], appuyé par le rédacteur en chef de la revue consacrée à la photographie *La Lumière* Ernest Lacan (1828 – 1879) [172], souligne l'absence d'iridescences dans les images photochromatiques et conclue que les couleurs ne sont pas d'origine interférentielle.

Une dizaine d'années plus tard le scientifique Gustav Friedrich Wilhelm Zenker (1829 – 1899) mène la première étude des couleurs des images photochromatiques et rédige le *Lehrbuch der Photochromie* [173]. Dans cette étude, Zenker propose une explication interférentielle des couleurs, donnant toutefois tort à ceux qui expliquent les couleurs par des épaisseurs variables de couches minces. L'argument est le suivant : l'exposition prolongée à la lumière ne change pas la couleur résultante, sauf à rendre grisâtre la zone surexposée ; si la couleur de la couche était déterminée par son épaisseur, elle serait modifiée par la surexposition. Selon lui, des plans constitués de particules d'argent métalliques seraient formés à intervalles réguliers dans la couche sensible lors de l'exposition à la lumière colorée ; la longueur de l'intervalle entre deux plans serait égale à la moitié de la longueur d'onde de la lumière incidente. L'argent métallique étant réfléchissant, les plans espacés régulièrement induiraient des interférences constructives pour les longueurs d'ondes égales à la longueur d'onde d'exposition et destructives pour les autres. Quand l'image est observée en lumière blanche, elle ne réfléchirait donc que la lumière de longueur d'onde proche de la longueur d'onde d'exposition. Passé relativement inaperçu à sa publication en 1868, ce traité est publié une seconde fois en 1900 après un regain d'intérêt pour les travaux de Zenker dû à l'annonce des travaux de Gabriel Lippmann (1845 – 1921) sur la photographie interférentielle (voir ci-dessous) [174], [175]. A cette occasion, il semblerait que Zenker ait montré des images photochromatiques qu'il a réalisées, notamment au photographe et chimiste allemand Hermann Wilhelm Vogel (1834 – 1898) [176]. En 1871 le chimiste et photographe Carl Heinrich Theodor Schultz-Sellack (1803 – 1879) étudiant les halogénures d'argent et leur

sensibilité à la lumière émet toutefois des doutes quant à la théorie de Zenker. Selon Becquerel, les couleurs peuvent apparaître sur des couches sensibles de différentes épaisseurs [15] ; Schultz-Sellack estime donc qu'il est peu probable que des plans d'argent métalliques se forment à intervalles réguliers dans des couches d'épaisseur variable. En outre, il ne pense pas que le chlorure d'argent soit réduit en argent métallique sous l'effet de la lumière [177].

Par la suite, le chimiste et photographe William de Wiveleslie Abney (1843 – 1920) indique en 1879 avoir réussi à obtenir une reproduction colorée transparente du spectre solaire sur une couche de chlorure d'argent supportée par une plaque de verre ou bien dans du collodion contenant une dispersion de chlorure d'argent, sans toutefois indiquer précisément le mode opératoire suivi. Ces images du spectre solaire ont les mêmes couleurs en réflexion et en transmission, Abney en conclut donc que les couleurs de Becquerel ne sont pas dues à des interférences. Pour lui, les couleurs sont dues à des produits d'oxydation et de réduction du sel d'argent constituant la couche sensible [178], [179].

En 1887, le physicien John William Strutt Rayleigh (1842 – 1919) développe ses théories sur les ondes et leur propagation dans des milieux périodiquement structurés, probablement sans avoir eu connaissance des travaux de Zenker [180]. Il émet l'hypothèse selon laquelle les couleurs des images photochromatiques pourraient trouver leur origine dans une structure périodique de la couche sensible, et donc être de nature interférentielle ; toutefois, il s'abstient d'aller plus loin, considérant qu'il n'est pas expérimentalement familier avec le sujet [181]. La même année le physicien et chimiste allemand Georg Staats s'intéresse aux procédés Becquerel et Poitevin et propose une variante du procédé Becquerel [182] dans le but d'étudier les propriétés photochimiques du chlorure d'argent. Il annonce qu'en plongeant une image photochromatique dans l'acide nitrique, tant les couleurs obtenues que le support argenté sont dissouts ; il ne reste que du chlorure d'argent, qui a la même couleur violette en transmission qu'en réflexion. Il entend ainsi prouver que les couleurs sont dues à des interférences causées par différentes épaisseurs de couche, car sans support en argent réfléchissant le phénomène d'interférence ne peut avoir lieu [183].

Dans un contexte d'intenses recherches sur les ondes stationnaires, Gabriel Lippmann met au point en 1891 le premier procédé de photographie interférentielle en utilisant une dispersion très fine de grains d'halogénures d'argent dans de la gélatine ou de l'albumine [17]. Il ne détaille pas toutes les étapes de son procédé de photographie interférentielle mais parle de « substances sensibles, développeurs et [de] fixatifs (*sic*) courants en photographie » [17]. La particularité du procédé mis au point réside dans la morphologie de la couche sensible, la substance sensible utilisée, iodure ou bromure d'argent, doit être présente sous forme de particules de quelques dizaines de nanomètres [184], et dans la présence lors de la prise de vue d'une surface réfléchissante au verso de la couche sensible [17]. Ainsi lors de l'exposition à un rayonnement de longueur d'onde donnée  $\lambda_0$ , la lumière incidente interfère dans la couche sensible avec la lumière réfléchi par cette surface ; des franges d'interférences se forment dans la couche et des particules d'argent photolytiques se forment préférentiellement en position des maxima d'intensité [17], [185].

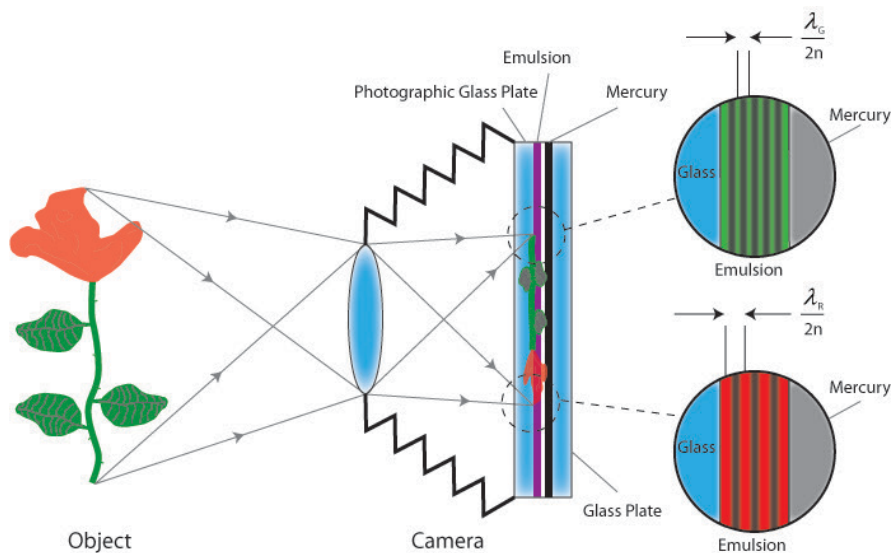


Figure 54 : principe de la photographie interférentielle tel que décrit par Lippmann. Extrait de [186].

Après développement et fixage, la plaque obtenue présente donc une série de plans constitués de particules d'argent métallique réfléchissantes régulièrement espacées de  $\lambda_0/2$  (Figure 54). Lors de l'observation en lumière blanche, la présence de ces plans résulte en une série d'interférences constructives pour les longueurs d'onde proches de  $\lambda_0$  et destructives pour toutes les autres ; ainsi la plaque prend la couleur correspondant à la longueur d'onde d'exposition [17], [185].

A l'occasion de l'annonce par Lippmann de la mise au point de ce procédé, Edmond Becquerel prend la parole pour affirmer que les couleurs physiques obtenues par Lippmann n'ont rien à voir avec les couleurs obtenues à l'aide du « procédé photochimique » qu'il a mis au point en 1848 [18]. Cet avis est partagé par son fils [19]. La même année, Zenker réagit dans l'*Eders Jahrbuch für Photographie* à la monstration d'images photochromatiques obtenues par le photographe hongrois Veress Ferenc (1832 – 1916) et rappelle qu'il a rédigé dans le *Lehrbuch der Photochromie* une synthèse des procédés Becquerel, Seebeck et Poitevin ainsi



qu'une explication aux couleurs obtenues. L'article reprend les grandes lignes du *Lehrbuch* sans apporter d'éléments nouveaux [187]. Toutefois, certains suggèrent toujours une origine interférentielle aux couleurs des images photochromatiques comme le physicien Thomas Claude Xavier Alphonse Berget (1860 – 1933), assistant de Lippmann [188]. Dans un livre destiné à aborder les notions élémentaires de physique pour comprendre le procédé de Lippmann, celui-ci déclare ne pas croire en l'existence d'un quelconque procédé chimique de photographie en couleur directe, ne laissant ainsi place qu'aux procédés physiques telle que la méthode interférentielle. Pour lui, le procédé Lippmann et le procédé Becquerel trouvent leur explication dans le même phénomène d'interférences dû à une série de plans de particules d'argent métallique disposés à intervalles réguliers. Les différences entre les deux procédés seraient dues au médium dans lequel les particules d'argent métalliques sont dispersées ; transparent pour les plaques de Lippmann, opaque et coloré pour les images photochromatiques [188]. Une note du fils de John Herschel, petit-fils de William Herschel, l'officier William James Herschel (1833 – 1917), laisse penser qu'il était convaincu par cette explication (cité par [189]). Pour ses travaux, Lippmann reçoit en 1908 le prix Nobel de physique et précise lors de la conférence qui suit la remise du prix qu'il ne croit toujours pas à une origine interférentielle des couleurs des images photochromatiques [190], alors que le président de l'Académie Royale des Sciences de Suède Klas Bernhard Hasselberg (1848 – 1922) introduisant le lauréat vient de prendre appui sur les travaux de Zenker, Rayleigh et Wiener (voir ci-dessous) pour affirmer que les couleurs des images photochromatiques sont d'origine interférentielle [191].

Quelques années avant l'annonce de Lippmann, le physicien allemand Otto Heinrich Wiener (1862 – 1927) s'intéresse déjà aux ondes lumineuses stationnaires et à la photographie interférentielle. Par la suite, il s'intéresse aux couleurs des images photochromatiques et entreprend une étude expérimentale des procédés mis au point par Seebeck, Becquerel et Poitevin à la lumière des résultats obtenus par Lippmann et publie un mémoire en 1895 dans les *Wiedemanns Annalen* [192]. Un résumé en français de ces travaux a été rédigé la même année par le géophysicien Antoine Joseph Bernard Brunhes (1867 – 1910) [193]. Selon Otto Wiener, l'absence d'iridescences à la surface des images photochromatiques ne discrédite pas l'hypothèse interférentielle, dans la mesure où l'indice optique de la couche sensible est élevé et masquerait le phénomène d'iridescences ; en comparaison, dans les plaques de Lippmann qui présentent des iridescences les particules sont dispersées dans un médium transparent [17]. Pour mettre en exergue ce phénomène, Wiener imagine le dispositif montré dans la figure 55 : un prisme rectangle isocèle à haut indice de réfraction est posé à plat sur l'image d'un spectre, angle droit vers le haut. Sur cette image, la ligne S-S correspond à une ligne de couleur égale, le spectre s'étendant du bleu au rouge sur la ligne I-I. L'observateur peut donc voir de manière continue le spectre original et son image à travers le prisme ; un changement de couleur est donc indéniable.

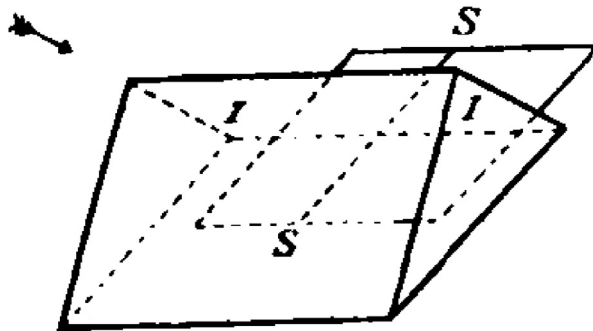


Figure 55 : schéma du dispositif mis au point par Wiener afin de tester la validité de l'hypothèse interférentielle.  
Extrait de [192].

Des images du spectre obtenues par les procédés décrits par Becquerel, Seebeck et Poitevin ont été observées ; sur les premières seulement, les couleurs du spectre sont différentes à travers le prisme. D'autre part, il précise aussi avoir réussi à polir le métal d'une image photochromatique, ne gardant que la couche colorée, et avoir constaté qu'en transmission les couleurs étaient différentes, mais non complémentaires. Cette observation s'explique selon lui par le fait que « si le phénomène des ondes stationnaires est ce qui domine dans les épreuves de Becquerel, il se complique toujours, dans une certaine mesure, de production de couleurs propres à la couche colorée » [193]. Wiener en conclut donc que les couleurs obtenues sur les plaques de Becquerel sont dues à un phénomène d'interférences, au contraire des couleurs obtenues par les procédés Seebeck et Poitevin. Sur ces dernières, il suggère que la substance sensible est du *photochlorure d'argent* étudié précédemment par Carey Lea [76], [77]. Il constate à ce propos sur des images du spectre visible obtenues par les procédés Seebeck et Poitevin que de toutes les couleurs, le rouge est la plus stable. Notons que selon Becquerel, le rouge des images photochromatiques, comme toutes les autres couleurs, peut changer et devenir

bleu sous l'action de la lumière bleue [75]. A la même époque, le chimiste anglais Raphael Meldola (1849 – 1915), auteur d'un cours et d'un livre sur *la chimie de la photographie*, suggère que les résultats obtenus par Becquerel seraient les mêmes que ceux obtenus par Lippmann si les tailles de grains de matière sensible étaient comparables [194]. En réponse à cette suggestion, un court résumé en anglais des travaux de Wiener sera effectué par C. H. Bothamley, auteur de la première édition du *Ilford Manual of Photography* [195]. Enfin, suite de ces publications, Abney s'exprimera une dernière fois pour insister sur ses expériences, qui écartent selon lui tout à fait l'explication interférentielle [196].

En 1896, le colonel de Saint-Florent propose un procédé pour obtenir des couleurs sur un papier recouvert d'une émulsion de collodio-chlorure d'argent (ou *papier à la celloïdine*). Le papier est d'abord exposé à la lumière du soleil, puis plongé dans un bain basique ioduré et séché. Le papier peut ensuite reproduire des gravures colorées par contact, en une heure d'exposition au soleil. L'image est ensuite fixée au thiosulfate et disparaît presque entièrement ; séchée au soleil, l'image se reforme et « l'épreuve est fixée [...] c'est la chaleur et non la lumière qui fait revenir les couleurs » [197]. A ce propos, il précise plus tard qu'un fer à repasser peut aussi être utilisé si le soleil fait défaut [198]. D'autre part, le colonel de Saint-Florent précise, au sujet des couleurs qu'il obtient, qu'il « croit de plus en plus, malgré les expériences remarquables de M. Otto Wiener, que tous les phénomènes [...] sont dus à des interférences » [197].

En 1896, l'Abbé A. Graby poursuivant des recherches sur la photographie en couleurs envoie une communication à l'académie des sciences dans laquelle il annonce avoir trouvé une solution pour le fixage des couleurs « obtenues sur verre ou sur papier par la méthode chimique au sous-chlorure d'argent ». Le procédé dont il fait mention se réfère à « un papier du commerce au chlorure d'argent » et reste assez vague. A cette occasion, il présente sa théorie concernant les couleurs des images obtenues en utilisant du chlorure d'argent sur papier. Les différentes couleurs obtenues sont pour lui dues à une proportion différente de chlore et d'argent dans la couche colorée et non à des interférences : « plus il y a de chlore combiné avec l'argent dans le sous-chlorure, plus la couleur est foncée et tire sur le bleu ; moins il y en a, plus elle est claire et tire sur le jaune » [199]. Cette communication a effectivement été reçue par l'académie des sciences par les physiciens Gabriel Lippmann, Éleuthère Mascart (1837 – 1908) et Henri Becquerel, mais n'a pas été discutée [200].

A partir de la fin du XIX<sup>ème</sup>, peu s'intéresseront aux images photochromatiques. En 1999, le daguerréotypiste Marc Kereun, qui produit des héliochromies en suivant le procédé d'Abel Niépce de Saint-Victor, les inscrit dans l'hypothèse interférentielle [201]. En 2005 William R. Alschuler reconstitue avec l'aide du photographe David Burder l'expérience de Wiener. Une image photochromatique, présentée sur la figure 56a réalisée grâce au procédé de Niépce de Saint Victor a été observée à travers un prisme comme illustré par la figure 56b.

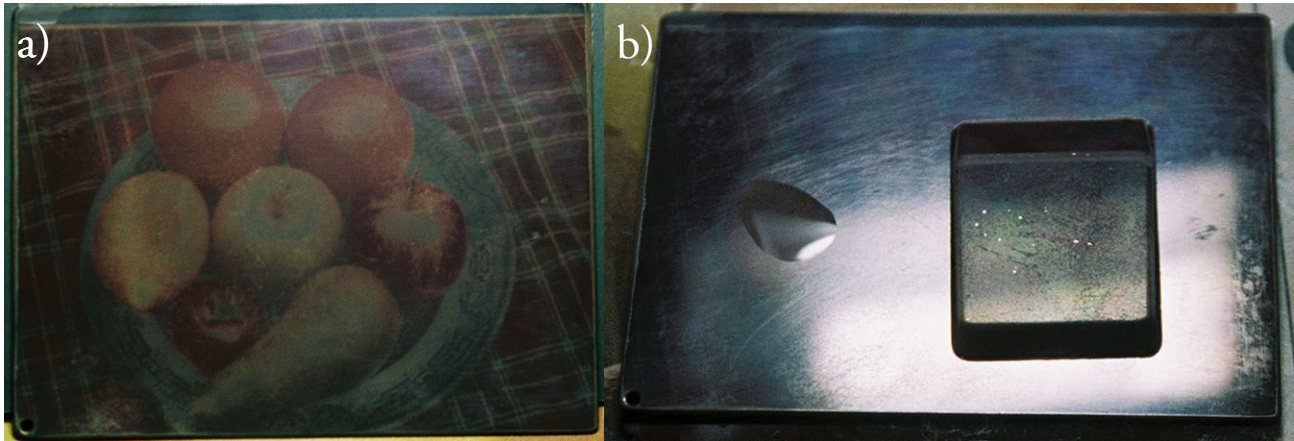


Figure 56 a) image photochromatique obtenue par le procédé de Niépce de Saint-Victor prise par David Burder. b) La même image observée à travers un prisme. Extraite de [189].

Alschuler et Burder ont effectivement constaté un changement de couleurs de l'image photochromatique à travers le prisme. Si cette reconstitution permet d'arriver à la même observation, Alschuler reste prudent quant aux conclusions qu'il en tire [189].

Dans l'année 2014, deux équipes s'intéressent aux images photochromatiques [202], [203]. Céline Dupont *et al.* du Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB) proposent une hypothèse quant à la coloration des héliochromies de Niépce de Saint-Victor [203], [204]. L'équipe se base sur l'étude en XPS de plusieurs plaques sensibilisées et colorées. De l'argent, du cuivre, du chlore, du carbone et de l'oxygène ont été détectés. Il apparaît que ni l'argent ni le chlore ne changent d'état chimique entre les plaques sensibilisées et différemment colorées, au contraire du cuivre ; d'autre part les signaux de l'eau et du carbone varient en intensité en fonction des couleurs des images analysées. Les auteurs en concluent que la couche sensible présente à sa surface plusieurs complexes de cuivre, chacun absorbant dans une gamme de longueurs d'onde ; les ligands peuvent être à base d'eau et de carbone, peut-être de chlore. Lors de l'exposition à la lumière colorée, les complexes absorbants se décomposent et il ne reste à la surface que les complexes n'ayant pas réagi. La plaque prendrait donc la couleur qui n'est plus absorbée, celle de la lumière d'exposition.

Deux hypothèses principales ont été formulées au cours du XIX<sup>ème</sup> siècle pour expliquer l'origine des couleurs des images photochromatiques : une hypothèse interférentielle (Zenker-Wiener) et une hypothèse pigmentaire (Abney-Carey-Lea).

## 4.2 Etude de l'hypothèse interférentielle

Nous mobilisons ici les résultats que nous avons obtenus en spectroscopies et en microscopies afin de discuter de la validité des deux hypothèses principales formulées au XIX<sup>ème</sup>, en commençant par la plus communément admise, l'hypothèse Zenker-Wiener des couleurs interférentielles.

Nous nous intéressons dans un premier temps à la morphologie et à l'épaisseur des couches sensibles et colorées à l'échelle des phénomènes interférentiels, quelques centaines de nanomètres. Puis, nous nous intéressons aux propriétés d'absorption des couches sensibles afin de déterminer la nature des couleurs des images et de tester l'hypothèse interférentielle.

### 4.2.1 CARACTERISTIQUES MORPHOLOGIQUES DES ECHANTILLONS COLORES EN VUE PLANE

Ici, nous allons comparer la taille et la forme des grains observés en vue plane dans des jeux d'échantillons réels et modèles en considérant la couleur des échantillons étudiés, au contraire du chapitre précédent où nous ne l'avons pas prise en compte.

#### *Taille des grains dans des échantillons colorés*

Nous avons exposé deux échantillons réels sensibilisés par immersion et par électrochimie et un échantillon modèle sensibilisé par électrochimie en bleu, vert, jaune et rouge. Pour chaque échantillon, nous avons mesuré la taille des grains de chlorure d'argent dans trois zones distinctes pour chaque couleur. Le fait d'étudier les différentes couleurs sur un seul échantillon permet de s'affranchir de la variabilité inter-échantillons.

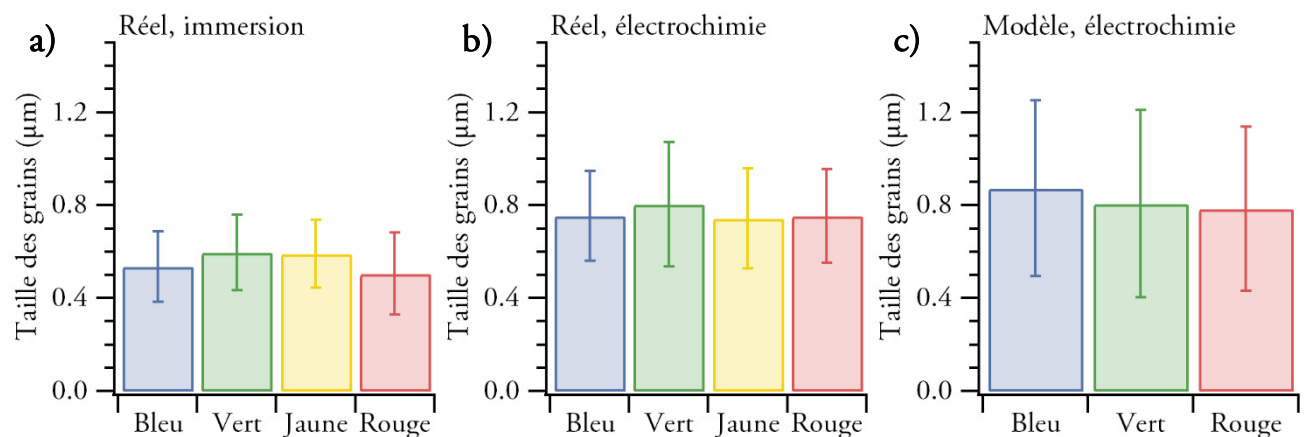


Figure 57 : taille moyenne des grains mesurés sur les zones colorées des échantillons réels sensibilisés par immersion (a), par électrochimie (b) et de l'échantillon modèle sensibilisé par électrochimie (c). Les barres d'erreur représentent les écarts types.

La figure 57 présente la taille moyenne des grains mesurés sur les échantillons réels sensibilisés par immersion<sup>29</sup> (a) et par électrochimie<sup>30</sup> (b) et modèle sensibilisé par électrochimie<sup>31</sup> (c).

Nous voyons que les variations de taille sont dans les limites des écart-types : la taille des grains est relative à l'échantillon et à son mode de sensibilisation plutôt qu'à la couleur observée<sup>32</sup>.

### *Forme des grains dans des échantillons colorés*

Nous avons remarqué en MEB que les grains au sein d'un même échantillon coloré pouvaient avoir des formes très différentes. Pour les échantillons sensibilisés par immersion, les grains peuvent être plus ou moins anguleux (figure 45 p. 94), tandis qu'ils peuvent présenter ou non des plans de croissance cristalline pour les échantillons sensibilisés par électrochimie (figure 46 p. 95). Ainsi, la forme des grains de chlorure d'argent semble être plus dépendante de l'échantillon lui-même, de la méthode de sensibilisation et de la zone observée sur cet échantillon, que de la couleur de l'échantillon. En d'autres termes : quelle que soit la forme des grains, toutes les couleurs peuvent être observées.

Pour illustrer ces observations, nous avons sensibilisé un échantillon réel par électrochimie puis nous l'avons exposé à la lumière de la source xénon dispersée par un prisme, de manière à obtenir une reproduction du spectre visible. Un dépôt de carbone a été effectué dans les conditions détaillées p. 215 tout en masquant une partie du spectre, qui apparaît donc plus claire ; sur cet échantillon, nous avons fait des marques destinées à être repérées en MEB (figure 58a). Nous avons ensuite pris plusieurs images à faible grandissement en MEB que nous avons raboutées automatiquement grâce au module « Multiscan » du logiciel « SmartSEM » de Zeiss (figure 58b). Plusieurs images à plus fort grandissement ont été prises en se repérant sur l'image MEB raboutée grâce aux marques et en comparant avec la photographie de l'échantillon. Ainsi, nous pouvons attribuer à chaque image une couleur d'exposition (cadres des figures 58c, d, e, f).

---

<sup>29</sup> 493 grains analysés sur 12 images de  $2,477 \times 3,302 \mu\text{m}^2$ .

<sup>30</sup> 417 grains analysés sur 12 images de  $2,477 \times 3,302 \mu\text{m}^2$ .

<sup>31</sup> 573 grains analysés sur 12 images de  $2,477 \times 3,302 \mu\text{m}^2$ .

<sup>32</sup> Notons que nous avons observé un échantillon sensibilisé selon la première méthode décrite par Becquerel, en soumettant une plaquette d'argent aux vapeurs d'une solution d'hypochlorite de sodium. Nous avons observé à sa surface des grains de formes quelconques de quelques dizaines de micromètres.



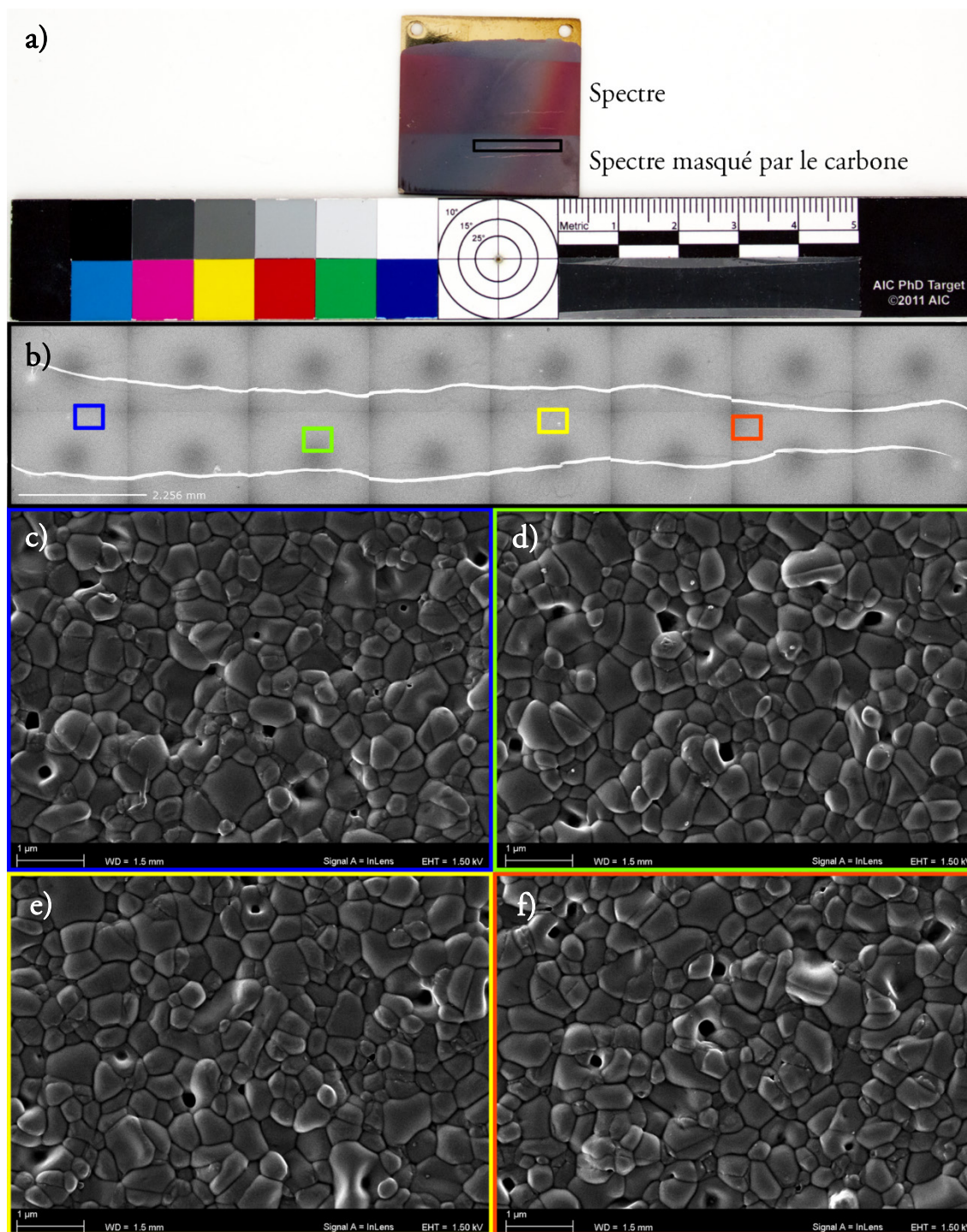


Figure 58 a) échantillon réel sensibilisé par électrochimie et exposé à la lumière dispersée par un prisme pendant 3h (Eclairement énergétique  $\approx 3 \text{ W m}^{-2}$ ). La partie claire de l'échantillon a été protégée durant le dépôt de carbone qui a été effectué sur le reste de la surface. La zone entourée en noir correspond à la zone imagée en MEB  
 b) Images en électrons secondaires (détecteur « In Lens ») raboutées de la zone entourée en noir sur l'échantillon. Le halo central des images est dû au faible grandissement pour ce détecteur « In Lens ». Les lignes blanches correspondent au micro-marquage effectué manuellement sur l'échantillon. c, d, e, f) Images en électrons secondaires (détecteur « In Lens ») des zones encadrées sur l'image à faible grandissement. La couleur de l'encadré indique la couleur d'exposition déduite de la position de la zone.

Nous ne voyons aucune différence de morphologie entre les différentes zones de l'échantillon (figure 58c, d, e, f). Ainsi, nous concluons que les couleurs apparaissent sur des grains de tailles et forme identiques.

Pour conclure, les résultats énoncés ci-dessus montrent que quelle que soit la morphologie des grains, des couleurs peuvent être obtenues. La morphologie (taille et forme des grains, porosité, rugosité) peut contribuer à la teinte par des phénomènes de diffusion, mais n'est pas responsables de la couleur caractéristique de la longueur d'onde d'exposition. Par exemple, Georgieva *et al.*, observent que l'orientation de grains de chlorure d'argent micrométriques déposés par évaporation modifient l'indice optique dans le visible du film mince obtenu [205], tandis que Kim *et al.*, montrent que la taille de cubes de chlorure d'argent de 190 à 520 nm de côté affecte leurs propriétés d'absorption dans le visible [206].

#### 4.2.2 RECHERCHE DE STRUCTURES PERIODIQUES DANS LE VOLUME DES COUCHES COLOREES

##### *Observations en coupe transversale et profondeur des nanoparticules*

Nous avons vu au chapitre 3 que les couches sensibles et colorées sont constituées de grains de chlorure d'argent micrométriques contenant une dispersion de nanoparticules d'argent de tailles et de formes variables (figure 48 p. 100 et figure 51 p. 104).

L'épaisseur d'une couche colorée est variable, l'écart type d'une série de mesures d'épaisseurs atteignant 1  $\mu\text{m}$  par exemple, pour une couche bleue d'épaisseur 3,9  $\mu\text{m}$  (12 mesures). D'autre part, deux échantillons de la même couleur peuvent avoir des épaisseurs très différentes :  $2,4 \pm 0,3 \mu\text{m}$  et  $3,9 \pm 1 \mu\text{m}$  pour deux échantillons bleus par exemple. Nous concluons donc que l'épaisseur des couches colorées n'est pas caractéristique de leur couleur.

Dans aucune des couches étudiées nous n'avons observé de structures périodiques, ni au niveau de la forme des grains dans le volume des couches, ni au niveau des nanoparticules d'argent métallique. Nous avons mesuré les distances séparant les nanoparticules du recto de la couche pour plusieurs échantillons colorés ; la figure 59 représente les distributions de distance à la surface pour les nanoparticules de plusieurs échantillons colorés. Nous n'avons pas constaté de lien entre les distributions de distance à la surface des nanoparticules et les couleurs des échantillons. La densité de nanoparticules décroît avec la distance à la surface de la couche, 90 % des nanoparticules se trouvent dans les 500 premiers nanomètres des couches sensibles et colorées.

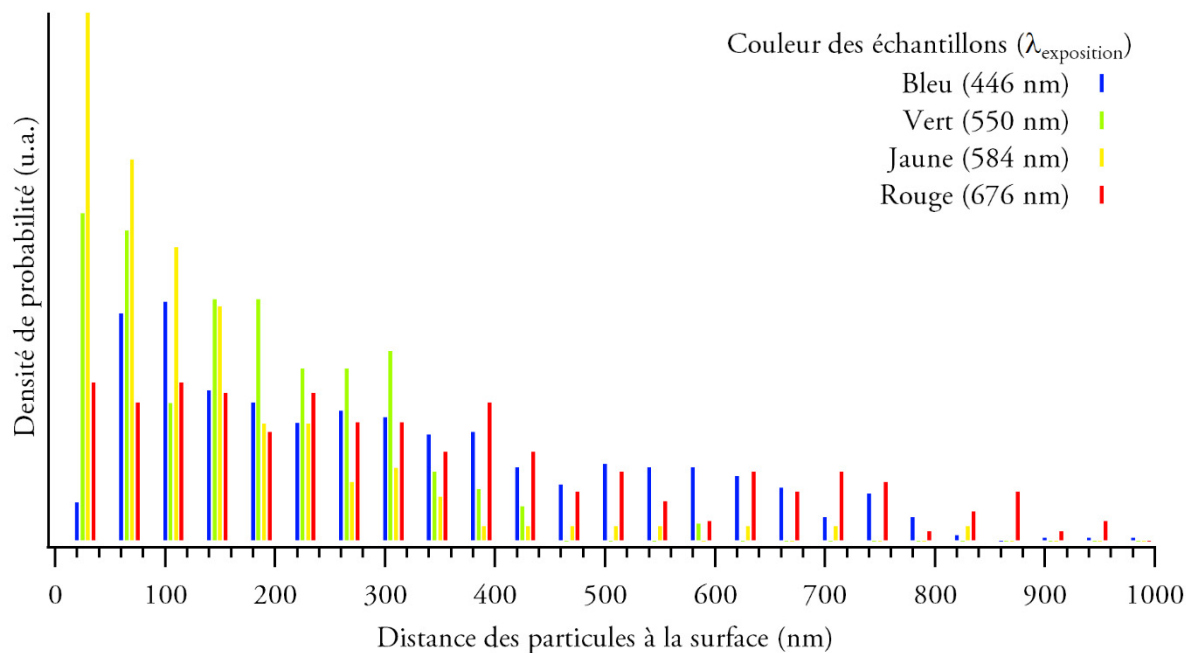


Figure 59 : distributions de distance à la surface des nanoparticules de plusieurs échantillons modèles sensibilisés par électrochimie et colorés.

Ainsi, ces résultats ne concordent pas avec l'hypothèse interférentielle de Zenker [173] et Wiener [192] faisant intervenir des plans d'argent métallique régulièrement espacés, à la manière du procédé Lippmann [17], schématisé sur la figure 55.

#### *Présence exceptionnelle d'une couche d'argent métallique non sensibilisée*

Nous avons observé ponctuellement un échantillon présentant une couche d'argent métallique non sensibilisé en son volume, comme le montre la figure 60. Sur cette figure, nous voyons nettement que les deux faces de la couche sont constituées des grains micrométriques attendus, mais qu'une couche d'argent métallique épaisse non sensibilisée (en moyenne  $1,6 \mu\text{m} \pm 0,3 \mu\text{m}$ ) est aussi présente. Ainsi, cette couche occupe 48 % du volume de cet échantillon.

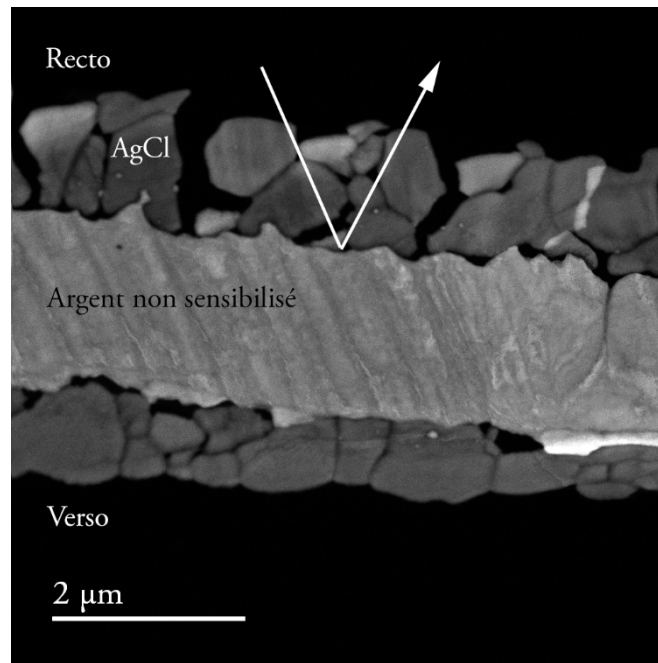


Figure 60 : image STEM en champ sombre (HAADF) d'une coupe transversale d'un échantillon modèle sensibilisé par électrochimie et coloré en violet. La sensibilisation n'est pas complète et il reste une couche d'argent métallique dans le volume de l'échantillon.

Une telle couche pourrait jouer le rôle de miroir dans la formation d'ondes stationnaires comme le substrat d'argent métallique dans les échantillons réels. Néanmoins, cette couche est absente dans la plupart des échantillons modèles, qui sont sensibilisés intégralement. Or nous obtenons sur ces échantillons des couleurs, qui, faute de substrat réfléchissant permettant l'établissement d'ondes stationnaires, ne sont pas dues à des interférences<sup>33</sup>.

#### 4.2.3 PROPRIETES D'ABSORPTION DANS LE VISIBLE DES COUCHES COLOREES

Nous avons mesuré en spectroscopie UV-visible en réflexion et en transmission un jeu d'échantillons modèles sensibilisés par électrochimie dans les conditions détaillées p. 198. Nous avons exposé les échantillons à des rayonnements visibles dans les conditions détaillées p. 199 puis nous avons de nouveau mesuré les échantillons colorés. Nous avons calculé la variation d'absorptance, prise comme la différence d'absorptance entre l'échantillon coloré et l'échantillon sensible initial (figure 61).

<sup>33</sup> Sur des échantillons obtenus en sensibilisant par immersion des dépôts d'argent de 70 à 100 nm effectués sur des lames de quartz, nous avons observé un phénomène d'interférences en raison de l'épaisseur de la couche sensible obtenue. Toutefois, ce phénomène s'ajoutait à la couleur caractéristique prise par la couche.

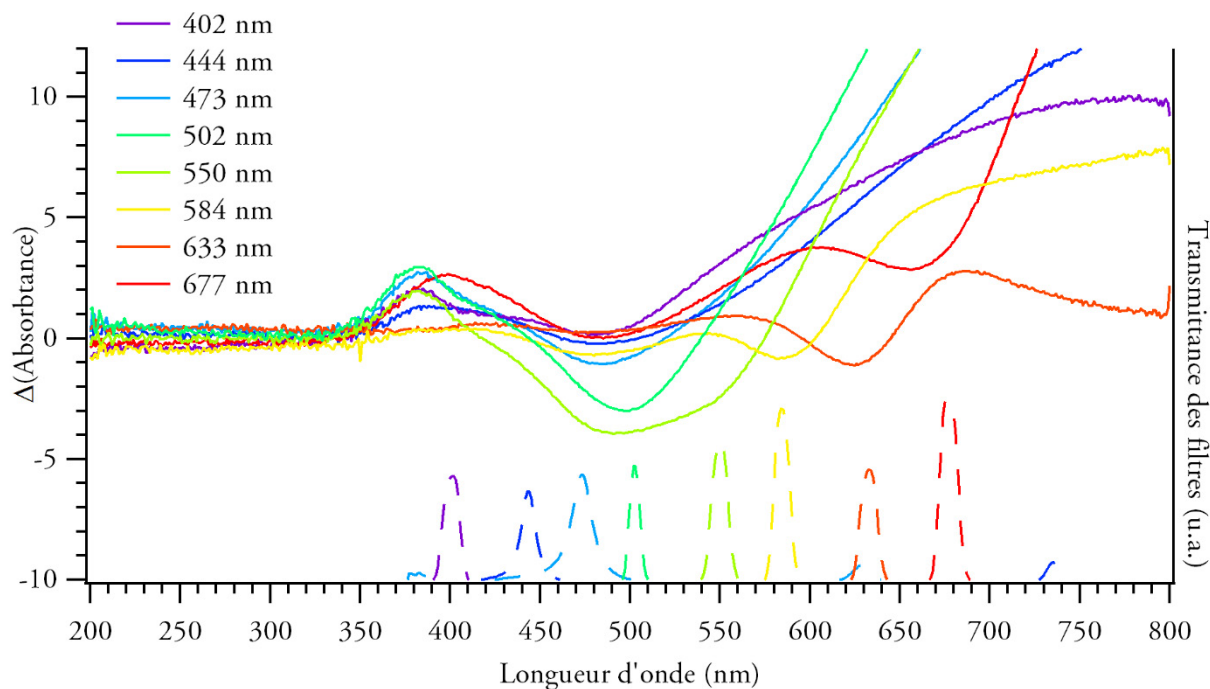


Figure 61 : variations d'absorbance lors de la coloration d'échantillons modèles sensibilisés par électrochimie. Les transmittances des filtres utilisés pour la coloration sont tracées en lignes discontinues.

Nous remarquons pour toutes les longueurs d'onde supérieures à 473 nm une diminution de l'absorbance exactement située à la longueur d'onde d'exposition. Du côté des grandes longueurs d'onde (584, 633 et 677 nm), cette diminution est tellement marquée qu'elle résulte en un minimum local d'absorbance.

Si des interférences étaient à l'origine des couleurs nous aurions pu observer, par exemple, des structures fines caractéristiques de phénomènes interférentiels comme les ont observées Kirillov et Moser sur des plaques Lippmann [207]. Les résultats présentés ici montrent plutôt une baisse de l'absorbance au niveau de la longueur d'onde d'exposition. Nous déduisons de ces résultats que les couleurs de ces échantillons, et *a fortiori* des images photochromatiques, résultent de l'absorption sélective de la lumière par la couche colorée et non d'un phénomène optique tel que les interférences.

*L'absence de périodicité dans la morphologie des couches colorées, étudiées en vue plane et en coupe transversale, ainsi que l'absorption dans le visible caractéristique de la longueur d'onde d'exposition permettent d'infirmer l'hypothèse interférentielle.*

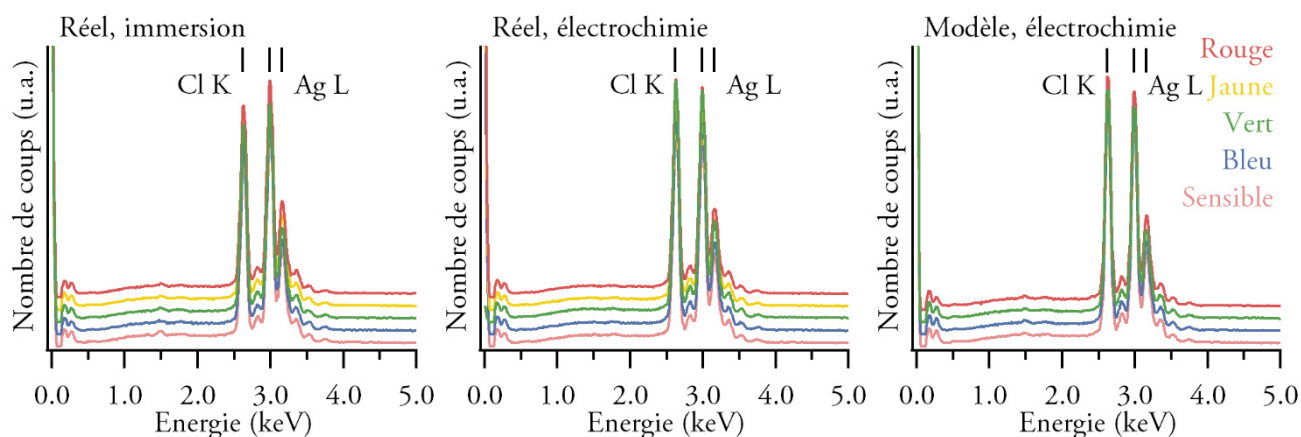


## 4.3 Etude de l'hypothèse pigmentaire

Dans cette partie, nous cherchons des éléments pour interroger l'hypothèse pigmentaire formulée par Abney et Carey Lea : nous nous intéressons donc à la composition chimique des échantillons colorés et tentons de trouver des différences entre les couleurs. Nous montrerons les résultats obtenus sur la composition élémentaire, puis sur la composition chimique des éléments présents et enfin sur la structure fine du chlorure d'argent contenu dans les échantillons colorés.

### 4.3.1 COMPOSITION ELEMENTAIRES DES COUCHES COLOREES

La figure 62 présente les spectres EDX obtenus sur des échantillons sensibles et colorés dans les conditions détaillées p. 215 ainsi que les résultats de semi-quantification  $\varphi(\rho z)$  calculés à partir de ces spectres. Nous attribuons le pic vers 1,5 keV au pic d'échappement de la raie Si K $\alpha$  [58] mal corrigé par le logiciel. Nous voyons ici que les spectres des échantillons colorés d'un même type sont tous identiques, de même que les résultats de semi-quantification, dans la limite des écarts types correspondants.



Ratio [Ag]/[Cl] <sub>at</sub> (Incertitude)	Réel, immersion	Réel, électrochimie	Modèle, électrochimie
Sensible	1,17 (0,04)	0,93 (0,01)	0,93 (0,00)
Bleu	1,12 (0,01)	0,93 (0,01)	
Vert	1,08 (0,01)	0,93 (0,00)	0,93 (0,00)
Jaune	1,08 (0,02)	0,93 (0,01)	0,93 (0,00)
Rouge	1,10 (0,01)	0,93 (0,00)	0,93 (0,00)

Figure 62 a, b, c) spectres EDX obtenus sur des échantillons colorés réels sensibilisés par immersion (a), par électrochimie (b) et modèles sensibilisés par électrochimie (c) ; au-delà de 5 keV, aucun pic n'est observé. d) Ratios Ag/Cl calculés à partir des résultats de semi-quantification  $\varphi(\rho z)$  (moyenne de 3 quantifications). L'incertitude est prise comme l'écart-type des ratios calculés plus l'incertitude estimée par le logiciel (en  $3\text{-}\sigma$ ).



Nous concluons donc qu'il n'y a pas de différence de composition élémentaire entre les échantillons colorés d'un même type, ni en volume, ni en surface. Nous avons vu au chapitre 2 que l'argent, le chlore, le carbone et l'oxygène sont les éléments systématiquement détectés en XPS et HAXPES dans les couches sensibles, carbone et oxygène étant présents à l'état de traces (tableau 6 p. 52). De la même manière, nous avons systématiquement détecté ces éléments dans les couches colorées et nous n'avons pas observé de différence de composition entre les couleurs. Par ailleurs, nous avons obtenu des couleurs sur des dépôts d'argent sensibilisés par électrochimie : ni la cible d'argent à 99,99 % utilisée pour les dépôts ni la solution de sensibilisation, d'après les indications du fournisseur [208] ne contiennent de cuivre. Il n'y a donc pas de raison dans ce cas que les couleurs des images photochromatiques soient dues à des composés à base de cuivre.

#### 4.3.2 COMPOSITION CHIMIQUE DES COUCHES COLOREES

L'hypothèse pigmentaire avancée entre autres par Abney fait intervenir un composé, appelé photochlorure d'argent par Carey Lea [76], qui aurait la propriété de changer de degré d'oxydation, et ainsi de couleur, lors de l'exposition à un rayonnement visible et ce changement serait dépendant de la longueur d'onde d'exposition [178]. Nous avons vu dans les chapitres précédents que les couches sensibles et colorées sont composées de chlorure d'argent et de nanoparticules d'argent occupant environ 1 % du volume des couches. Nous avons donc étudié la composition chimique du chlorure d'argent dans les couches colorées.

La figure 63 présente les spectres des bandes de valence enregistrés à haute énergie incidente d'échantillons colorés obtenus en exposant des dépôts d'argent de 1  $\mu\text{m}$  sur silicium sensibilisés par immersion (conditions détaillées p. 202). Nous voyons que ces spectres sont identiques à celui qui a été obtenu sur un échantillon sensible, présenté sur la figure 22 p. 55, et qu'il n'y a pas de différences entre les couleurs sur l'allure des bandes de valence. Nous mesurons toutefois un déplacement pouvant atteindre 0,3 eV entre les bandes de valence dans l'ordre rouge, vert, bleu vers les hautes énergies de liaison.

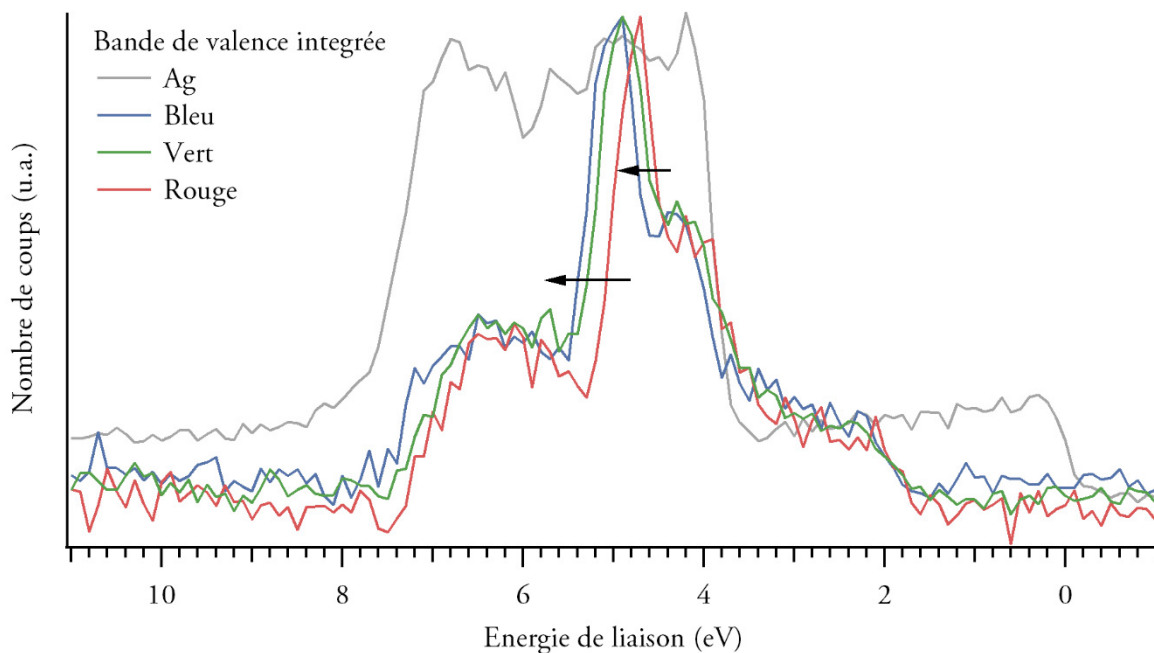


Figure 63 : spectres HAXPES ( $E = 9900$  eV, sommes de 10 spectres) dans la gamme de la bande de valence obtenus à température ambiante, sans filtre, sur un dépôt d'argent après bombardement ionique (gris) et à 200 K avec un filtre de transmittance à cette énergie de 5,841 % sur des échantillons colorés mouvant (bleu, vert, rouge). Les spectres sont normalisés sur le maximum de la bande de valence. L'origine de l'énergie de liaison, correspond au niveau de Fermi de l'argent.

Ce déplacement a été observé sur tous les niveaux mesurés en HAXPES et sur les pics Auger. La couche sensible étant majoritairement composée de chlorure d'argent, composé semi-conducteur, des variations d'épaisseur de l'ordre de la centaine de nanomètres peuvent influencer la mesure ; Mason effectue par exemple ses mesures sur des films de chlorure d'argent de 40 nm d'épaisseur pour éviter les effets de charge qu'il constate sur des échantillons plus épais [64]. Ainsi, nous attribuons le déplacement observé au caractère plus ou moins isolant de l'épaisseur de couche, dont nous avons vu qu'elle n'était pas caractéristique de la couleur de l'échantillon (p. 122).

La figure 64 présente les spectres d'absorption X normalisés au seuil K de l'argent de plusieurs échantillons modèles colorés et d'un échantillon modèle sensible. Ce sont des moyennes de 1500 spectres obtenus en transmission sur la ligne ROCK dans les conditions détaillées p. 208. Nous ne voyons aucune différence entre ces spectres, tant au niveau de la position du seuil qu'au niveau des oscillations post-seuil.

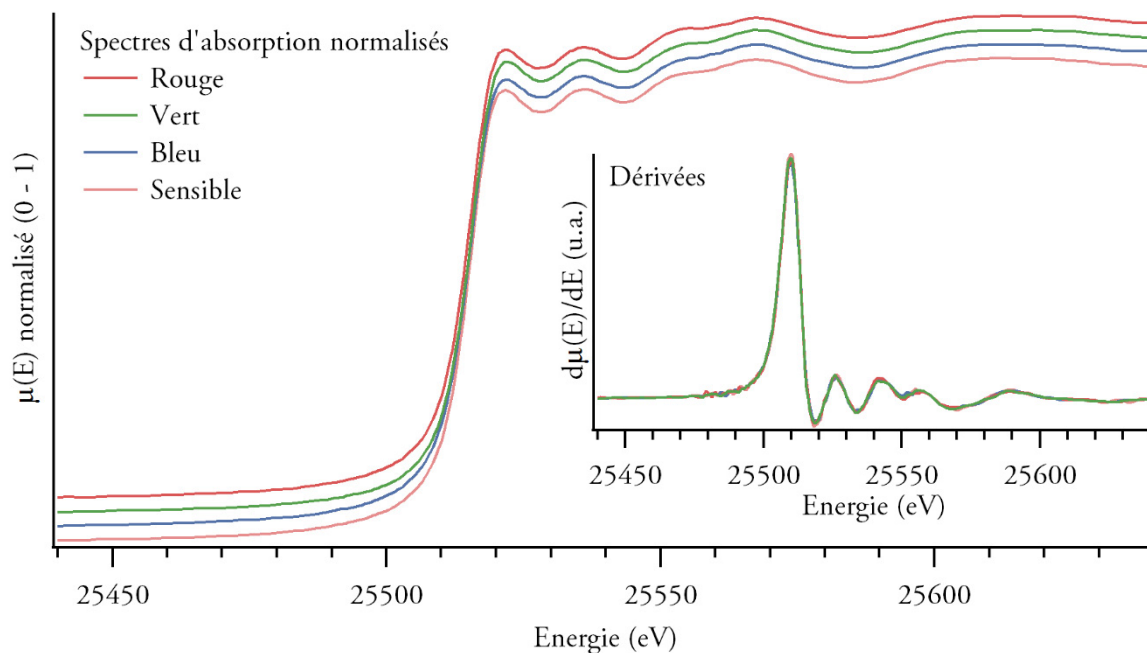


Figure 64 : moyennes sur 1500 spectres (en transmission sur la ligne ROCK) d'échantillons modèles sensibilisés par électrochimie et colorés et leurs dérivées (encarts).

Enfin, nous avons analysé sur SAMBA un échantillon modèle sensibilisé par électrochimie et exposé à la lumière blanche de la lampe xénon – sans UV – à une exposition énergétique de  $1000 \text{ kJ m}^{-2}$ . Nous n'avons observé aucune différence entre les spectres d'absorption de l'échantillon sensible et de l'échantillon surexposé. Ainsi, la composition chimique des couches sensibles mesurée en spectroscopie d'absorption X, ne change pas lors de l'exposition à un rayonnement visible.

### 4.3.3 STRUCTURE FINE DES COUCHES COLOREES

Nous avons voulu vérifier que la structure fine du chlorure d'argent contenu dans les couches sensibles ne changeait pas lors de l'exposition à la lumière colorée. Ainsi, nous avons tracé les TF des signaux EXAFS des échantillons colorés dont les spectres sont présentés sur la figure 64 (figure 65).

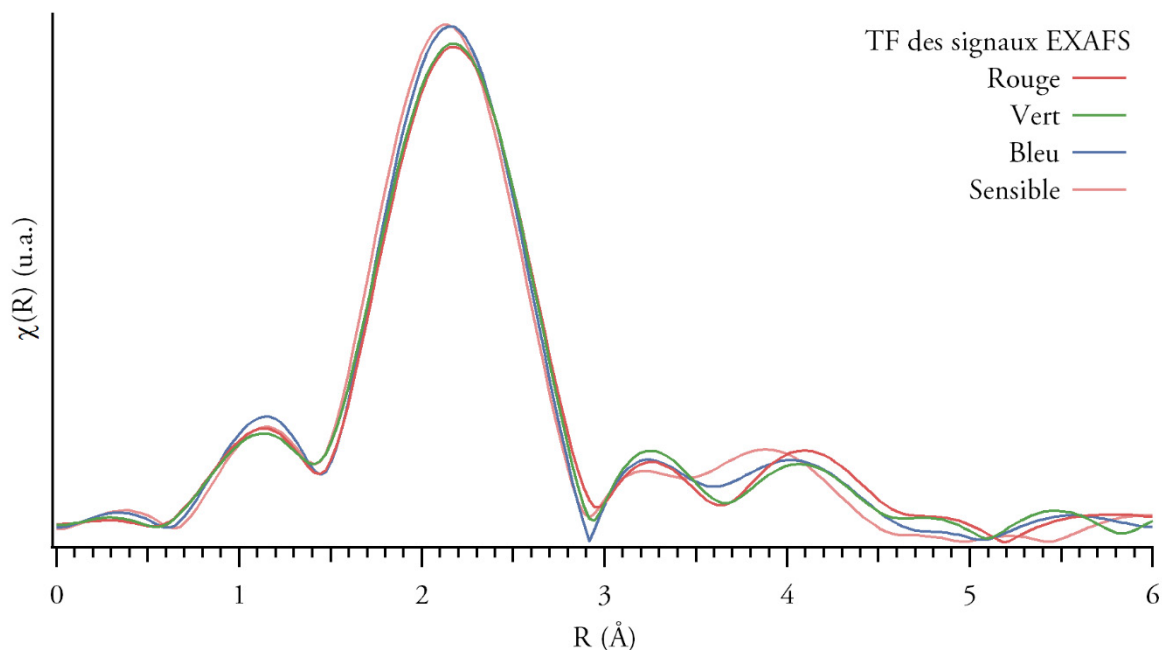


Figure 65 : TF des signaux EXAFS en  $k^3$ , fenêtre d'apodisation [3 ; 8] Å correspondant aux spectres présentés en figure 64.

Nous voyons que les différences entre les TF des signaux EXAFS des échantillons sensible et colorés sont extrêmement ténues, et nous pensons par conséquent qu'elles relèvent du bruit dans les mesures.

#### 4.3.4 ETUDE EN SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION X *IN SITU* DE LA COLORATION D'ÉCHANTILLONS MODELES

Afin de confirmer qu'il n'y a aucune différence mesurable en XAS entre les échantillons modèles colorés, nous avons étudié *in situ* l'étape de coloration d'un échantillon modèle en XAS. Le montage mis au point pour cette étude est présenté sur la figure 66.

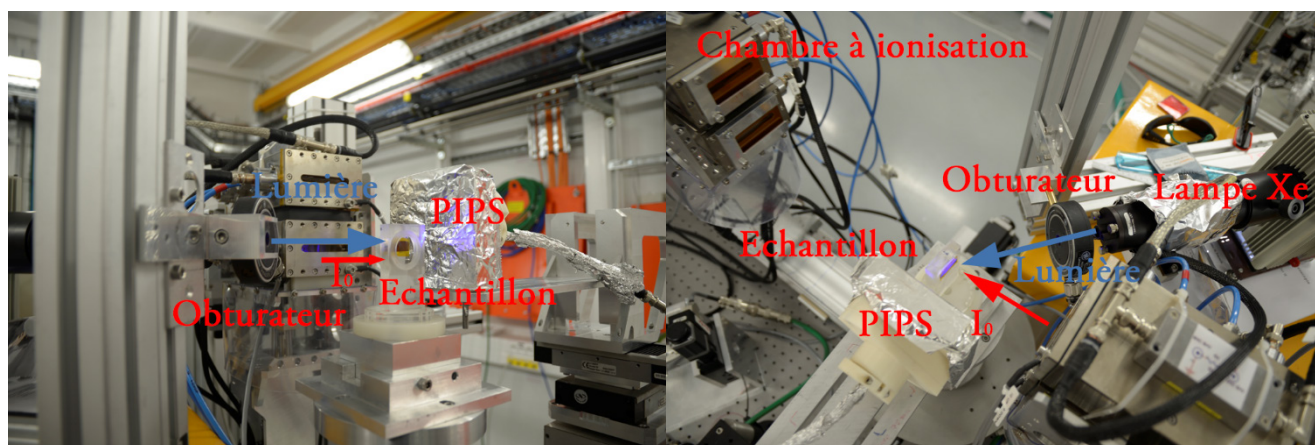


Figure 66 : photos du montage expérimental d'étude de la coloration d'un échantillon modèle sensible en XAS en transmission.

Un échantillon modèle est monté sur le porte échantillon et placé sur le chemin du faisceau RX ; la lampe xénon équipée d'un filtre interférentiel de transmittance centrée sur  $436 \text{ nm} \pm 53 \text{ nm}$  est placée sur le côté faisant face à la diode (PIPS) de détection de fluorescence, de manière à pouvoir éclairer l'échantillon. Un obturateur contrôlable depuis la salle de pilotage est placé devant la lampe.

Dans un premier temps, l'échantillon sensible est analysé. Le diaphragme est ensuite ouvert pour éclairer l'échantillon, tandis que des spectres continuent à être collectés. La figure 67 montre les spectres obtenus au cours de la coloration de l'échantillon. Le spectre final a été obtenu après 20 min de coloration, soit une exposition énergétique dans le visible de  $6 \text{ kJ m}^{-2}$  pour l'échantillon, suffisante pour le colorer en bleu d'après les résultats présentés au chapitre 1 (figure 12 p. 36).

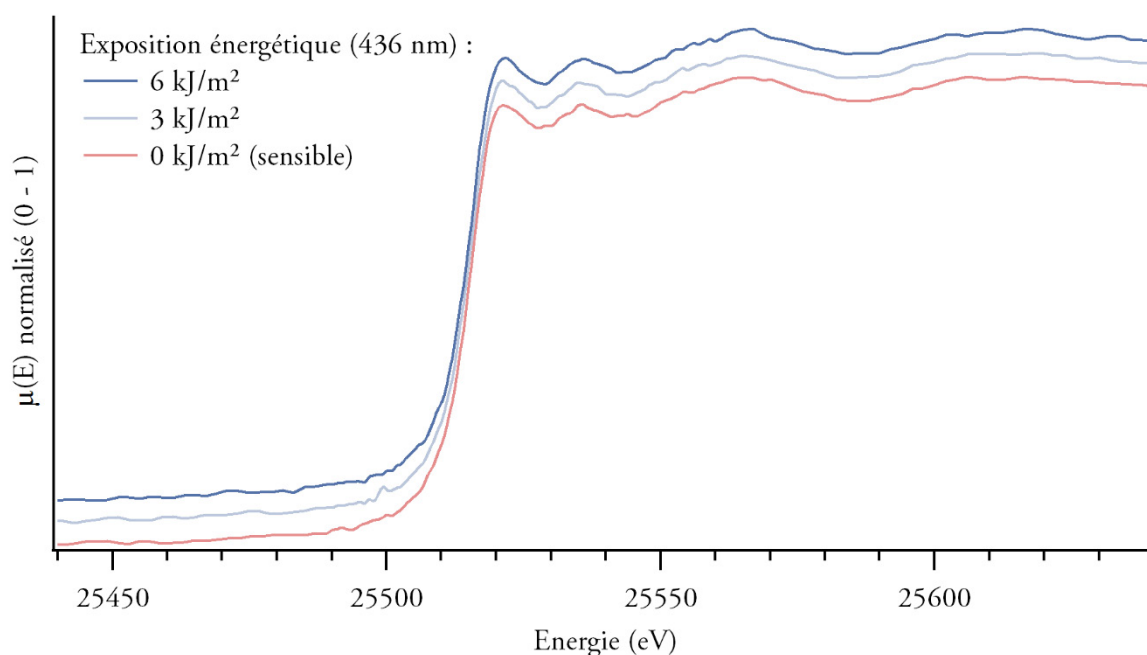


Figure 67 : moyennes sur 300 spectres (en transmission sur la ligne ROCK) d'un échantillon modèle sensibilisé par électrochimie soumis à un rayonnement centré sur 436 nm lors de l'enregistrement des spectres.

Les spectres mesurés au cours de la coloration de l'échantillon modèle sont identiques. Ainsi, la composition chimique mesurée en XAS ne varie pas lors de la coloration des échantillons modèles sensibles.

*La composition chimique des couches sensibles ne variant pas lors de la coloration de ces dernières, aucun élément ne permet d'appuyer l'hypothèse pigmentaire, formulée notamment par Abney et Carey Lea.*





## 5 Rôle des nanoparticules d'argent dans les couleurs

---

Ayant écarté les deux hypothèses principales formulées au XIX<sup>ème</sup> siècle, nous avons alors évalué le rôle des nanoparticules d'argent décelées dans les couches sensibles. Ces nanoparticules de 15 à 150 nm de diamètre pourraient être responsables des couleurs en absorbant sélectivement certaines gammes de longueur d'onde. Cette hypothèse a été formulée une première fois, peu de temps après la publication de la théorie de Gustav Mie (1868 – 1957) [163]. Ainsi, nous avons étudié les cortèges de nanoparticules d'échantillons sensibles et colorés en microscopie électronique en transmission. De plus, afin d'apporter des éléments de compréhension du rôle joué par ces nanoparticules dans l'absorption dans le visible des images photochromatiques, nous avons exploré les propriétés plasmoniques des nanoparticules d'argent présentes dans les couches colorées en utilisant une sonde locale : la spectroscopie de perte d'énergie des électrons en pertes proches mise en œuvre dans un TEM [209], qui permet de cartographier les plasmons d'une nanoparticule dans son environnement [129].

Nous présentons ici dans un premier temps les systèmes proches des images photochromatiques dont les propriétés photochromiques font intervenir des nanoparticules d'argent, puis nous montrons les résultats d'analyse statistique des cortèges de nanoparticules menées en TEM et de spectroscopie EEL sur ces nanoparticules d'argent. Enfin, nous discutons de l'hypothèse plasmonique des couleurs des images photochromatiques à la lumière de ces résultats.

## 5.1 Origine plasmonique des couleurs dans les systèmes photochromiques AgCl photolysé, Ag-AgCl et Ag-TiO<sub>2</sub>

En 1927, le chimiste et photographe Hinricus Lüppo-Cramer (1871 – 1943) émet une hypothèse sur les couleurs des images photochromatiques d'Edmond Becquerel. Le composé formé lors de la sensibilisation serait effectivement le *photochlorure d'argent* décrit par Carey Lea [76], [77], qui serait réduit sous l'action de la lumière ; les particules d'argent métallique formées pourraient se réassocier avec l'ion chlorure, toujours sous l'action de la lumière, et la réaction photochimique ayant lieu serait donc réversible. A chaque couleur d'exposition correspondrait un état d'équilibre de cette réaction et la couleur résultante proviendrait des particules d'argent métallique, chaque couleur étant associée à une taille de particule d'argent métallique [210], cité dans [211]. Cette hypothèse sur la nature des couleurs des images photochromatiques est formulée dans un contexte particulier : la publication en 1908 par Gustav Mie d'une solution particulière aux équations de Maxwell décrivant la diffusion d'une onde plane par une particule sphérique de taille comparable à la longueur d'onde ; ce formalisme permit à Mie d'expliquer les couleurs de particules d'or de diamètre variable en calculant pour chaque taille de particule une position du maximum d'absorbance dans le visible [163]. Notons aussi qu'en 1981, Jonathan explique les couleurs obtenues par Herschel, sur les travaux duquel Becquerel s'est appuyé, par un effet d'adaptation de taille des particules [212]. L'hypothèse de Lüppo-Cramer est passée relativement inaperçue ; toutefois, d'autres auteurs étudiant des systèmes proches des images photochromatiques ont formulé des hypothèses similaires, que nous développerons dans ce chapitre afin de comparer les systèmes et les mécanismes de coloration avec les images photochromatiques. Nous exposerons dans un premier temps les études portant sur la décoloration de cristaux de chlorure d'argent photolysés. Dans un second temps, nous discuterons des travaux d'Ageev sur un système photochromique composé de nanoparticules d'argent dispersées dans des films minces de chlorure d'argent. Enfin, nous mentionnerons des travaux plus récents portant sur les propriétés photochromiques du système formé par des nanoparticules d'argent dispersées dans ou bien en surface d'un film de TiO<sub>2</sub>.

### 5.1.1 BLANCHIMENT DE CRISTAUX DE CHLORURE D'ARGENT PHOTOLYSES LORS DE L'EXPOSITION A LA LUMIERE VISIBLE

Plusieurs auteurs rapportent une observation effectuée sur les cristaux de chlorure d'argent préalablement photolysés jusqu'au noircissement : lorsqu'ils sont exposés dans le visible, leur absorbance décroît dans la gamme de longueur d'onde correspondant à la lumière d'exposition. Ce phénomène est appelé ajustement de la couleur (*Farbanpassung*) par Hilsch et Pohl [86], ou décoloration (*bleaching*) par Brown et Wainfan [87] ainsi que Moser, Nail et Urbach [88]. Jonathan parle de son côté de *blanchissement photolytique* ou bien d'*adaptation à la couleur* [212].

Hilsch et Pohl rapportent avoir exposé à des rayonnements monochromatiques de longueur d'onde variable des cristaux de chlorure d'argent ayant été préalablement photolysés par rayonnement UV et présentant une bande large d'absorption dans le visible due à des nanoparticules d'argent. La figure 68 présente les spectres d'absorption de deux cristaux photolysés exposés à des rayonnements centrés sur 550 nm (a) et 650 nm (b). Lors de l'exposition, les spectres d'absorption de ces cristaux sont modifiés et ces modifications sont caractéristiques de la longueur d'onde utilisée. Les auteurs précisent que cette décoloration peut être observée en exposant le cristal photolysé à n'importe quelle longueur d'onde absorbée par les centres colorés formés pendant la photolyse, donc dans toute la gamme 400 – 900 nm [86].

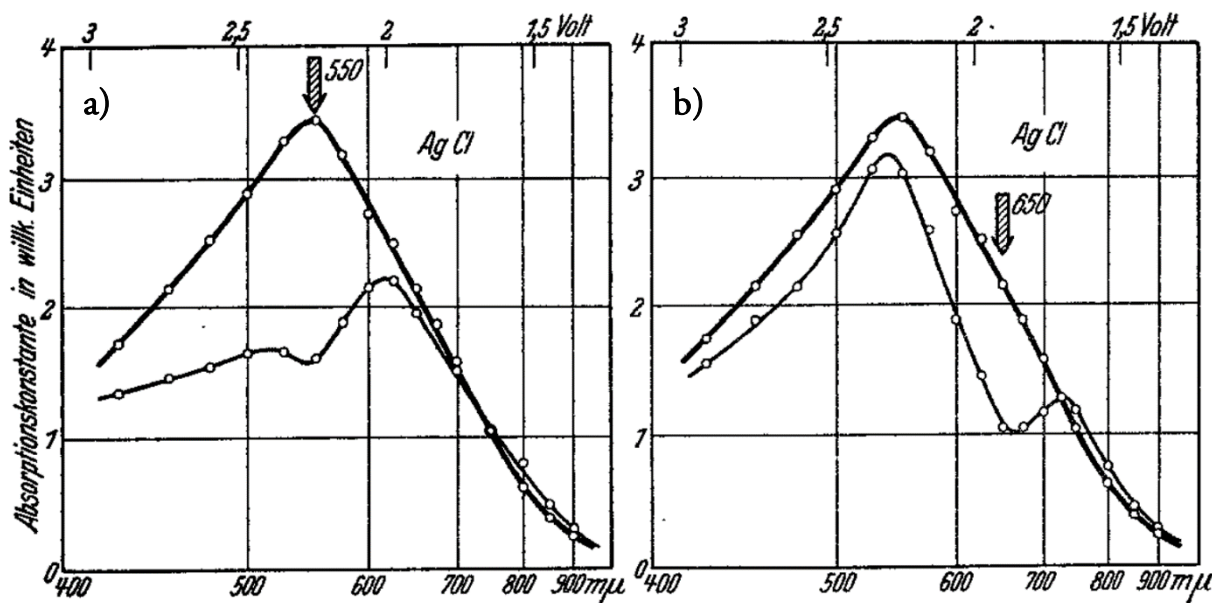


Figure 68 : spectres d'absorption de cristaux de chlorure d'argent photolysés puis exposés à des rayonnements de longueur d'onde 550 nm (a) et 650 nm (b). Extrait de [86].

Lors de l'exposition, le spectre d'absorption garde sa forme générale mais l'absorbance diminue, surtout autour de la longueur d'onde d'exposition et aux plus courtes longueurs d'onde. Le cristal exposé à un rayonnement de longueur d'onde 550 nm passe de la couleur violette à la couleur verte lors de l'exposition (figure 68a) et celui qui est exposé à un rayonnement de longueur d'onde 650 nm passe de violet à rouge lors de l'exposition (figure 68b) [86]. Brown et Wainfan ont eux aussi étudié ce phénomène pour deux longueurs d'onde : un cristal de chlorure d'argent photolysé est exposé à des rayonnements de longueur d'onde 520 nm et 580 nm à des densités de photons incidentes identiques à celles nécessaires pour le photolysé. Ils observent le même phénomène qu'Hilsch et Pohl, la diminution sélective de l'absorbance autour de la longueur d'onde d'exposition. Ils constatent que le rayonnement centré sur 580 nm, position du maximum de la bande d'absorption, est beaucoup plus efficace que le rayonnement centré sur 520 nm. La densité de photons incidents nécessaire à 580 nm pour décolorer totalement le cristal photolysé est de  $2,2 \cdot 10^{20}$  photons incidents/cm<sup>2</sup>, soit une exposition énergétique de 750 kJ m<sup>-2</sup>, bien plus que les expositions auxquelles nous avons étudié la coloration (quelques centaines de kJ m<sup>-2</sup> au maximum) [87].

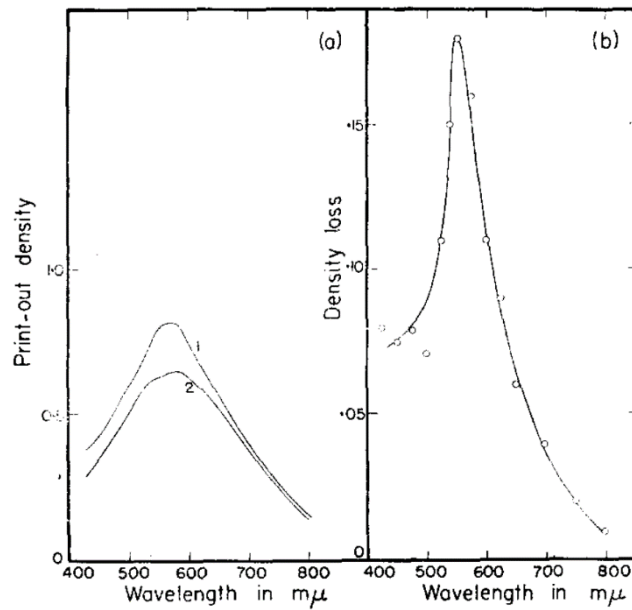


Figure 69 a) spectres d'absorption d'un cristal de chlorure d'argent contenant du cuivre (1) et photolysé (1) et du même cristal après exposition à un rayonnement de 546 nm (2). b) Différence d'absorbance après exposition au rayonnement 546 nm. Extrait de [88].

Moser, Nail et Urbach ont étudié cette décoloration sur un cristal de chlorure d'argent photolysé par exposition à un rayonnement de longueur d'onde 436 nm. La figure 69a présente le spectre d'absorption de ce cristal avant et après exposition à un rayonnement de longueur d'onde 546 nm. La différence d'absorbance (figure 69b) est centrée sur la longueur d'onde d'exposition, 546 nm. Selon les auteurs, ce processus de décoloration est beaucoup moins efficace que le processus de photolyse [88].

Pour Schulman et Compton, ce phénomène est la preuve que la bande d'absorption observée dans les cristaux photolysés est une somme de bandes plus fines non résolubles [213] ; de son côté, Hughes explique ce phénomène par la dissolution sélective de particules de taille donnée correspondant à la longueur d'onde d'exposition [214].

### 5.1.2 PROPRIÉTÉS D'ADAPTATION SPECTRALE DU SYSTÈME Ag-AgCl

Ageev *et al.* ont étudié les propriétés photochromiques de films minces de chlorure d'argent (de l'ordre d'une centaine de nm d'épaisseur) contenant une dispersion de nanoparticules d'argent [215], [216]. Le film est préparé par évaporation successive de couches de chlorure d'argent de 50 à 150 nm d'épaisseur et d'une couche d'argent de 10 à 15 nm d'épaisseur [215]–[217]. Le spectre d'absorption de ces films fait apparaître une bande large dans le visible centrée sur 540 – 550 nm associée à la présence de nanoparticules d'argent quasi-sphériques de tailles variables [217].

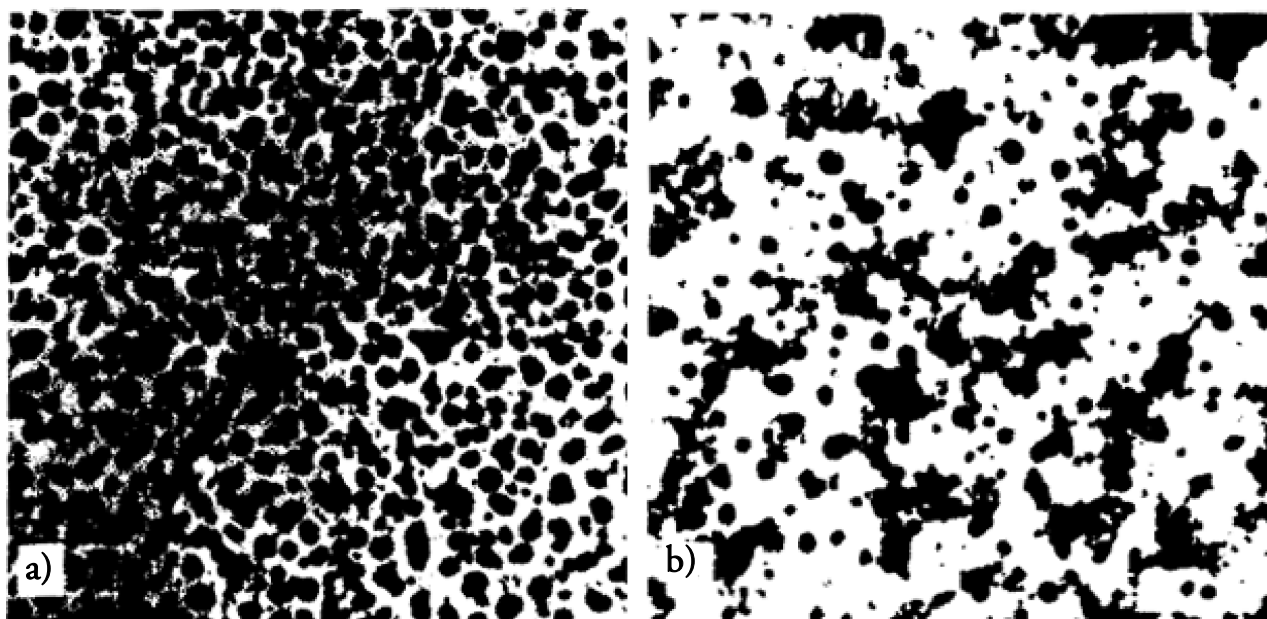


Figure 70 : images en microscopie électronique d'un échantillon préparé par évaporation successive d'un film de 100 nm de chlorure d'argent et d'un film de 12 nm d'argent avant (a) et après (b) exposition à la lumière blanche (lampe incandescente) à une exposition de  $1000 \text{ kJ m}^{-2}$ . Les films de chlorure d'argent ont été dissouts à l'aide d'un fixateur. Ces images sont publiées sans échelle ; en les comparant aux images présentées dans [218], la taille des zones imagées peut être estimée à  $0,7 \mu\text{m}$ . Extrait de [217].

Un échantillon a été analysé en microscopie électronique en transmission après dissolution du film de chlorure d'argent, afin de n'observer que l'argent présent en surface : la figure 70a fait apparaître des nanoparticules d'argent de tailles comprises entre 20 et 30 nm et de proximité très variables. Ageev *et al.* nuancent toutefois l'hypothèse selon laquelle l'élargissement de bande d'absorption dans le visible serait dû uniquement à la dispersion de taille des nanoparticules d'argent : dans les échantillons qu'ils étudient, l'élargissement est aussi dû à la dispersion de distance inter-particules. Ces dernières sont assez proches pour rendre l'interaction dipôle-dipôle non négligeable, ce qui déplace le maximum d'absorbance. Des calculs de position théorique du maximum d'absorbance, semblent confirmer cette hypothèse [215], [216].

Ageev *et al.* exposent ces films à des rayonnements visibles quasi-monochromatiques jusqu'à une exposition de  $500 \text{ kJ m}^{-2}$  et effectuent des mesures de transmission sur ces films avant et après exposition (figure 126, en annexe p. 244). Voici ce que les auteurs observent : « l'exposition à des longueurs d'onde supérieures à celle du maximum d'absorbance résulte en une baisse de l'absorbance du côté des grandes longueurs d'onde, en un déplacement de la bande d'absorption vers les courtes longueurs d'ondes et en l'apparition d'un minimum d'absorbance autour de la longueur d'onde d'exposition [...] L'exposition à des longueurs d'onde inférieures à celle du maximum d'absorbance résulte en une augmentation de l'absorbance du côté des hautes longueurs d'onde, en un déplacement de la bande d'absorption vers les grandes longueurs d'onde et en l'apparition d'un maximum d'absorbance à 380 nm. L'exposition à un rayonnement centré sur le maximum de la bande d'absorption résulte en la séparation en deux bandes d'absorption symétriques » [215].

Ils nomment photoadaptation spectrale (*spectral photoadaptation*) les effets observés et ils parlent de brûlure en forme de trou (*hole burning*) et de déplacement des bandes d'absorption (*colloidal Ag band shift*). Ils associent ces effets à la variation de taille et d'environnement direct des nanoparticules [215]. Cette explication est confirmée par l'étude en microscopie électronique en transmission d'un film avant exposition (figure 70a) et après exposition à la lumière blanche à une exposition énergétique de  $1000 \text{ kJ m}^{-2}$  (figure 70b) : lors de l'exposition, les nanoparticules se regroupent, le nombre de nanoparticules isolées diminue et, au vu de l'espace qu'elles occupent, une partie a probablement diffusé dans le film de chlorure d'argent [217]. Les auteurs ont poursuivi cette étude en exposant les films en lumière polarisée ; une synthèse de leurs observations peut être trouvée en annexe p.244.

### 5.1.3 PROPRIETES PHOTOCHROMIQUES DE SYSTEMES Ag-TiO<sub>2</sub>

#### *Propriétés photochromiques de nanoparticules d'argent dispersées dans TiO<sub>2</sub>*

Les études menées par Naoi, Ohko et Tatsuma [219], [220] ainsi qu' Okumu, Dahmen *et al.* [221], [222] portent sur un système de nanoparticules d'argent dispersées dans des films de TiO<sub>2</sub> nanoporeux présentant des propriétés photochromiques.

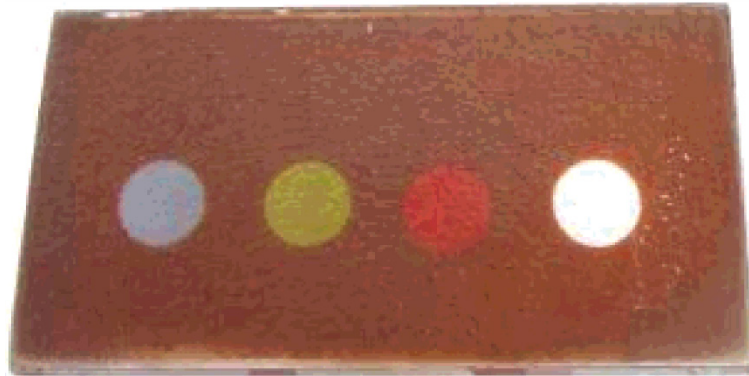


Figure 71 : film de TiO<sub>2</sub> nanoporeux ( $25 \times 50 \text{ mm}^2$ ) contenant des nanoparticules d'argent métallique exposé à des lumières colorées à l'aide d'une lampe xénon et de filtres interférentiels de bande passante 10 nm, de gauche à droite : bleu (460 nm,  $360 \text{ kJ m}^{-2}$ ), vert (520 nm,  $198 \text{ kJ m}^{-2}$ ), rouge (630 nm,  $180 \text{ kJ m}^{-2}$ ), blanc (sans filtre,  $2880 \text{ kJ m}^{-2}$ ). Chaque tache fait 6 mm de diamètre. Extrait de [220].

Exposés à des rayonnements visibles, les films prennent la couleur correspondant à la longueur d'onde d'exposition, comme le montre la figure 71. Le changement de couleur se caractérise par une diminution de l'absorption, appelée trou d'absorption (*absorption hole*), dans le domaine correspondant à la longueur d'onde d'exposition. Ohko, Naoi, Tatsuma *et al.* observent que le film peut être blanchi par exposition à la lumière blanche et retrouver ses propriétés photochromiques après avoir été réexposé aux UV [219], [220].

Kawahara *et al.* ont tenté d'observer le même phénomène de photochromisme multicolore sur une variété de supports poreux ; ce phénomène a lieu dans un film en ZnO (semi-conducteur) mais n'a lieu ni dans un film en oxyde d'indium-étain (ITO, conducteur) ni en SiO<sub>2</sub> ni en verre (isolants) [223].



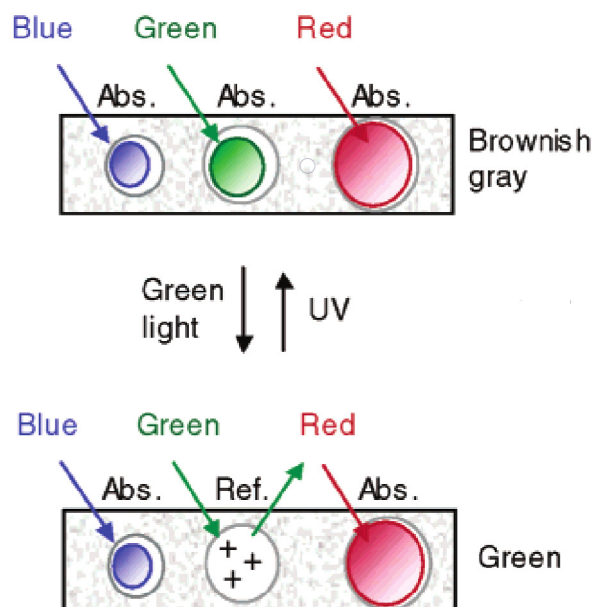


Figure 72 : mécanisme de photochromie des films  $\text{Ag-TiO}_2$  proposé par Naoi, Ohko et Tatsuma. Les nanoparticules représentées absorbent dans la gamme de longueur d'onde correspondant à la couleur donnée sur le schéma. Extrait de [220].

Kelly et Yamashita ont effectué des simulations en utilisant la théorie de Mie, afin de reproduire les spectres d'absorption des films. Ces calculs leur permettent d'apporter des précisions sur la structure des films ainsi que sur le mécanisme de photochromie suivant, proposé par Ohko, Naoi et Tatsuma et présenté sur la figure 72 [224]. Le film est chargé par une dispersion de nanoparticules de tailles et de formes variables, qu'Ohko *et al.* supposent moulées par les pores de  $\text{TiO}_2$  [219], [220] ; Kelly et Yamashita suggèrent l'existence de nanoparticules formées d'un cœur en  $\text{TiO}_2$  et d'une coquille en argent [224]. Lors de l'exposition à la lumière colorée, les photons incidents excitent les plasmons des nanoparticules d'argent métallique absorbant dans la gamme de longueur d'onde d'exposition ; des électrons excités de la bande de conduction de l'argent sont transférés à l'oxygène ou bien sont promus dans la bande de conduction de  $\text{TiO}_2$  avant d'être transférés à l'oxygène (au moins 30 % d'entre eux) ou transférés à l'oxygène via d'autres nanoparticules d'argent non excitées (au moins 20 %) [223] ; la barrière de Schottky entre l'argent et  $\text{TiO}_2$  est estimée à 0,4 eV [221]. L'espèce oxydée de l'argent résultante –  $\text{Ag}_2\text{O}$  selon Kafizas *et al.* [117] – forme une couche à la surface de la nanoparticule ou à la surface de  $\text{TiO}_2$  ; le film n'absorbe plus dans la gamme de longueur d'onde d'exposition et donc prend la couleur correspondante. Ce mécanisme ne se produit que dans le cas où le support est un semi-conducteur de type n ( $\text{TiO}_2$  ou  $\text{ZnO}$  par exemple) ; un matériau isolant ne capte pas les électrons excités des nanoparticules d'argent, et un matériau conducteur les restitue immédiatement aux nanoparticules [223].

*Propriétés photochromiques de nanoparticules d'argent dispersées en surface de TiO<sub>2</sub>*

Matsubara *et al.* ont étudié un système photochromique composé de nanoparticules d'argent aplaties de tailles comprises entre 5 et 50 nm dispersées sur un support de TiO<sub>2</sub>. Ces nanoparticules présentent une large bande d'absorption centrée sur 512 nm. Lorsque ces films sont exposés à des rayonnements centrés sur 480, 550 ou 600 nm leurs propriétés d'absorption changent et les modifications sont caractéristiques de la longueur d'onde d'exposition.

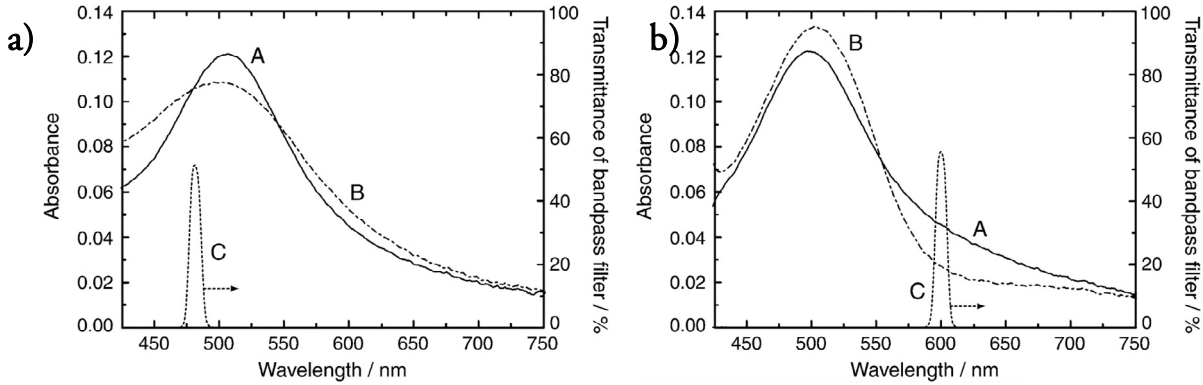


Figure 73 : spectres d'absorption des films de nanoparticules d'argent déposées sur un support en TiO<sub>2</sub> avant (spectres A) et après (spectres B) exposition à un rayonnement quasi-monochromatique centré sur 480 nm (a) et 600 nm (b) ; les transmittances des filtres interférentiels utilisés sont données par les spectres C. Extrait de [225].

La figure 73 présente les spectres d'absorbance des films avant et après exposition aux rayonnements centrés sur 480 et 600 nm. Les auteurs remarquent que l'absorbance décroît dans une gamme spectrale centrée sur la longueur d'onde d'exposition et augmente ailleurs. Ils mettent en relation ces modifications d'absorbance avec les changements dans les distributions de taille des nanoparticules, observés en microscopie à force atomique (*Atomic force microscopy*, AFM), qui interviennent lors de l'exposition [225]. Les auteurs constatent aussi que ce phénomène n'a lieu qu'en condition humide : aucun changement de couleur n'est observé en atmosphère sèche [226].

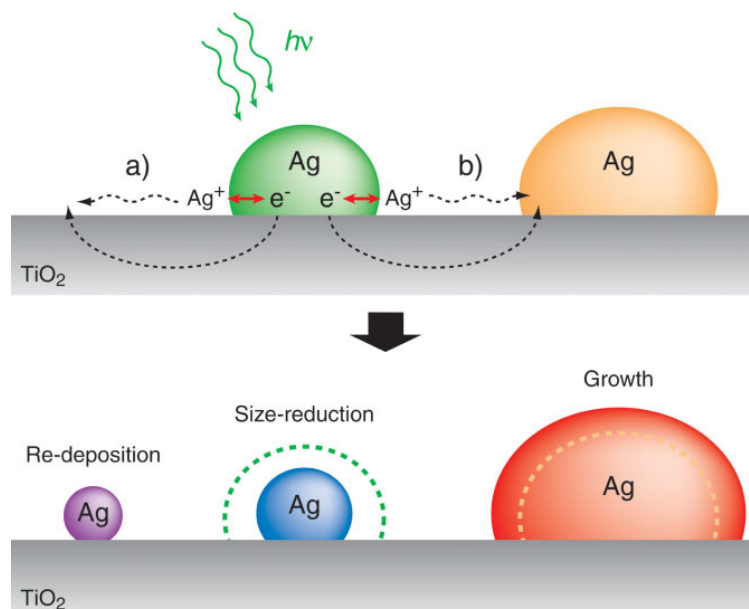


Figure 74 : mécanisme proposé pour le changement des propriétés d'absorption lors de l'exposition observé par Matsubara *et al.* [225].

Les auteurs proposent le mécanisme de photochromie suivant, illustré par la figure 74 : la lumière incidente d'une gamme spectrale donnée résonne avec les électrons libres de nanoparticules d'argent de morphologie donnée (par exemple la nanoparticule du milieu sur la figure 74 absorbe dans le vert) ; des électrons sont excités et transférés à l'oxygène de l'air ou à la bande de conduction de TiO<sub>2</sub> ; l'ion Ag<sup>+</sup> créé quitte la nanoparticule en s'associant aux atomes d'oxygène de TiO<sub>2</sub> ou en étant dissout dans l'eau adsorbée ; certains ions s'associent aux électrons de la bande de conduction de TiO<sub>2</sub> pour former de nouvelles nanoparticules (à gauche sur la figure 74) ou s'associent à des nanoparticules déjà existantes (à droite sur la figure 74). Le changement de distribution de morphologie modifie donc en retour le spectre d'absorption du film.

#### 5.1.4 COMPARAISON DE SYSTEMES PHOTOCHROMIQUES MODERNES AVEC L'IMAGE PHOTOCHROMATIQUE

Nos observations sur les échantillons modèles de l'image photochromatique (figure 61 p. 125) concordent avec celles rapportées par Hilsch, Brown, *et al.* (figure 68) : nous observons une baisse de l'absorbance autour de la longueur d'onde d'exposition. De plus, cette baisse est exactement centrée autour de cette longueur d'onde d'exposition, comme l'ont aussi montré Moser, Nail et Urbach en traçant la différence d'absorption entre le cristal photolysé exposé et non exposé (figure 61 p. 125 comparée avec la figure 69b). Nous avons observé que la hausse de réflectance autour de la longueur d'onde d'exposition est la plus rapide pour 502 nm (figure 136 p. 259), ce qui concorde avec l'observation de Brown et Wainfan [87], qui précisent que la décoloration est plus efficace avec une longueur d'onde d'exposition correspondant à la position du maximum d'absorbance. Enfin, nous avons étudié l'étape d'exposition des images photochromatiques jusqu'à 270 kJ m<sup>-2</sup> (cas extrême pour un échantillon réel sensibilisé par électrochimie exposé à un

rayonnement centré sur 550 nm) ; la réflectance dans le visible des échantillons augmentait de manière monotone à partir d'une certaine exposition énergétique pour certaines longueurs d'onde d'exposition sans que nous n'observions de décoloration totale comme Brown et Wainfan l'ont constaté pour des expositions de  $750 \text{ kJ m}^{-2}$  [87].

Par ailleurs, nous ne sommes pas dans la configuration du système étudié par Ageev *et al.* Nous avons vu précédemment que les nanoparticules d'argent présentes dans la couche sensible étaient assez éloignées (figure 51 p. 104) pour négliger l'interaction dipôle-dipôle, au contraire du système étudié par Ageev *et al.*, où les nanoparticules sont toutes quasiment en contact (figure 70a). Lors de l'exposition nous observons comme eux une augmentation de la réflectance (diminution de l'absorbance) au-delà de 600 nm (figure 10 p. 32) et pour les hautes longueurs d'onde d'exposition, l'apparition d'un maximum local de réflectance (minimum local d'absorbance) centré sur la longueur d'onde d'exposition (figure 11 p. 33). Nous observons aussi une baisse de la réflectance (hausse de l'absorbance) autour de 380 nm, particulièrement lors de l'exposition aux basses longueurs d'onde (figure 8 p. 30). Néanmoins, dans presque tous les cas le minimum principal de réflectance (maximum d'absorbance) est déplacé vers les grandes longueurs d'onde lors de l'exposition (figure 134 p. 257), contrairement à Ageev *et al.* qui voient ce maximum d'absorbance déplacé vers le bleu lors de l'exposition à des rayonnements de grandes longueurs d'onde.

Enfin, les mécanismes photocatalytiques des systèmes à base de nanoparticules d'argent et de chlorure d'argent ou de  $\text{TiO}_2$  sont comparables [93], de même que leurs indices optiques : 2,2 à 2,3 pour  $\text{AgCl}$  [227], 2,52 pour  $\text{TiO}_2$  [225]. Nous observons, comme Naoi *et al.* une hausse systématique de la réflectance (baisse de l'absorbance) autour de 420 nm, particulièrement pour les basses longueurs d'onde d'exposition (figure 8 p. 30). Notons toutefois que la présence dans le chlorure d'argent d'atomes d'argent favorise certaines interactions entre les nanoparticules d'argent et le semi-conducteur, ce qui n'est pas le cas dans le dioxyde de titane, comme le rappellent Ma *et al.* [96].

Nous avons observé en TEM que les couches sensibles sont composées de nanoparticules d'argent situées aux joints et en bord de grains de chlorure d'argent micrométriques (figure 48 p. 100 et figure 51 p. 104) : il est donc possible que, comme pour les systèmes décrits ci-dessus, des mécanismes d'adaptation des nanoparticules aient lieu pendant l'étape d'exposition et soient à l'origine des couleurs des images photochromatiques ; afin d'étudier cette hypothèse, nous avons caractérisé les nanoparticules d'argent présentes dans les couches sensibles et colorées.

*Des systèmes composés de nanoparticules d'argent et d'un semi-conducteur, chlorure d'argent ou dioxyde de titane, présentent des propriétés photochromiques, expliquées par des variations de taille, forme et localisation des nanoparticules d'argent. Certaines propriétés optiques et photochromiques des images photochromatiques sont similaires aux observations effectuées sur ces systèmes.*

## 5.2 Caractérisation statistique des nanoparticules d'argent observées dans les couches sensibles et colorées

Nous avons étudié la localisation, la forme et la taille des nanoparticules d'argent présentes dans les échantillons colorés en microscopie électronique en transmission. Nous présenterons dans un premier temps le corpus d'échantillons et sa caractérisation en UV-visible ; dans un second temps nous présenterons les résultats d'analyses statistiques menées sur les nanoparticules en termes de localisation, de taille et de forme des nanoparticules et enfin nous discuterons de l'hypothèse d'une adaptation des nanoparticules d'argent lors de l'étape d'exposition des images photochromatiques.

### 5.2.1 CORPUS D'ÉCHANTILLONS ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

#### *Corpus d'échantillons caractérisé en spectroscopie UV-visible*

Les échantillons étudiés ont été préparés par ultramicrotomie d'échantillons modèles dans le noir selon le même protocole que précédemment (p. 216). L'exposition énergétique due à l'ambiance lumineuse lors de la préparation des échantillons a été mesurée par spectroradiométrie. Nous avons étudié une série de neuf échantillons (huit colorés et un sensible) et une série plus restreinte de quatre échantillons<sup>34</sup> (trois colorés à  $11 \text{ kJ m}^{-2}$  et un sensible, provenant tous de la même feuille d'argent sensibilisée). Les figures 75a et c présentent les spectres d'absorption des échantillons colorés de la première série (a) et de la seconde série (c) ; les figures 75b et d compilent les expositions énergétiques auxquelles ont été colorés les échantillons et soumis lors de leur préparation, de l'enrobage jusqu'à l'introduction dans le microscope.

---

<sup>34</sup> Sur cette série nous avons mesuré les tailles de 1719 nanoparticules sur  $430 \mu\text{m}^2$  de surface de couche analysée en coupe transversale.

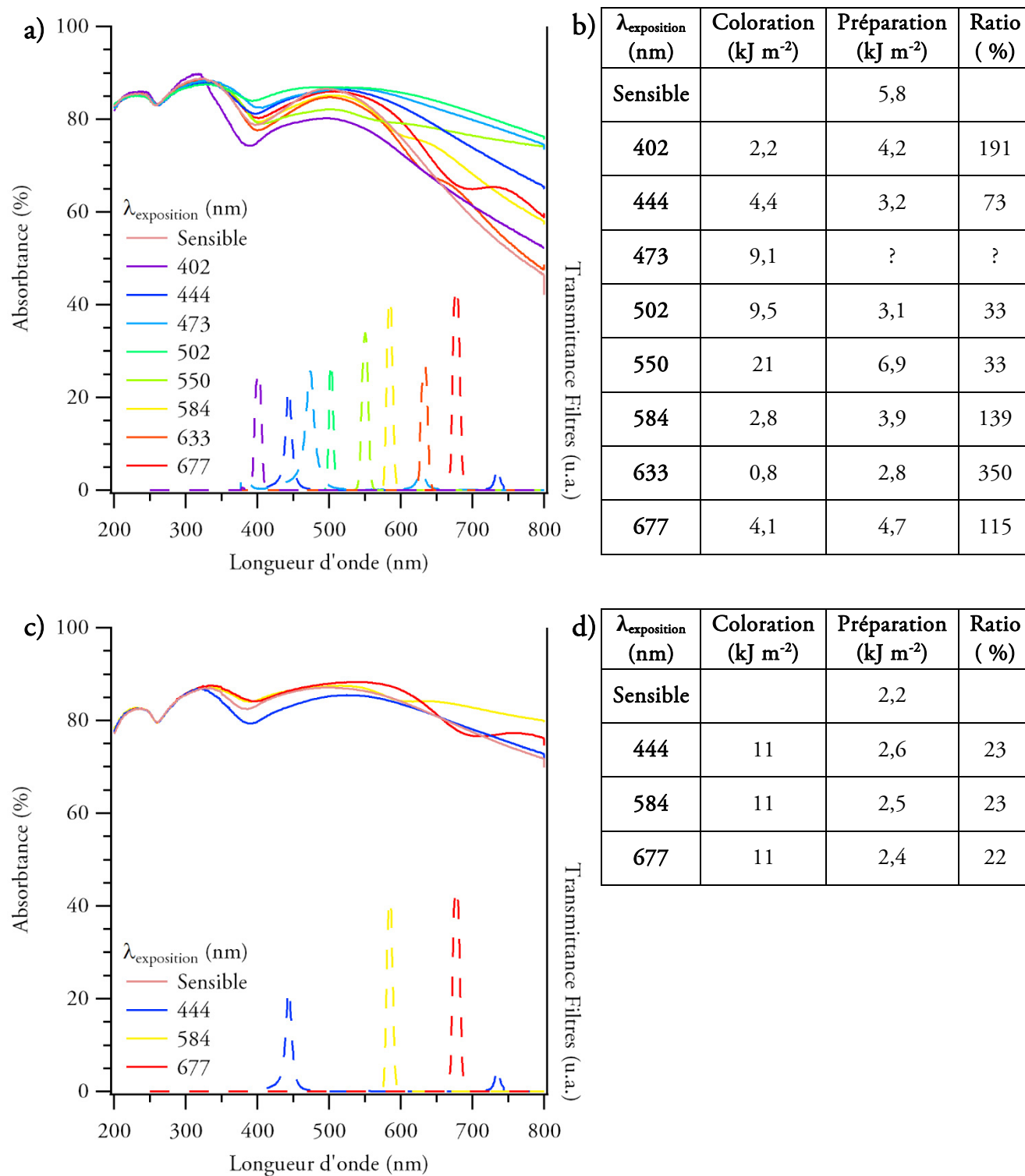


Figure 75 : spectres d'absorption (a et c) des deux séries d'échantillons étudiés en TEM et expositions énergétiques reçues par ces échantillons lors de coloration et de préparation (b et d).



Nous constatons sur les figures 75a et c que tous les échantillons ont des spectres d'absorption différents, et que les différences sont liées à la longueur d'onde d'exposition. Le tableau de la figure 75b montre que les échantillons de la première série, colorés avec des expositions allant de 0,8 à 21 kJ m<sup>-2</sup> ont été exposés lors de la préparation à hauteur de 2,8 à 6,9 kJ m<sup>-2</sup>, ce qui représente 33 à 191 % des expositions énergétiques utilisées pour colorer les échantillons ; pour la deuxième série (figure 75d), les échantillons colorés à 11 kJ m<sup>-2</sup> ont été exposés lors de la préparation à 2,5 kJ m<sup>-2</sup> de lumière ambiante, ce qui représente 23 % de l'exposition énergétique de coloration. Cette différence est due au fait que les échantillons de la deuxième série ont été préparés plus rapidement que ceux de la première série. En particulier, le temps passé sous la loupe binoculaire de l'ultramicrotome est l'étape critique où l'échantillon est exposé à la lumière.

### *Protocole expérimental*

Les échantillons ont été observés en STEM-HAADF dans les mêmes conditions que précédemment (p. 220) pour lesquelles nous n'avons observé aucune modification due au faisceau électronique (p. 87). Dans ces conditions, nous avons vu qu'il y a un fort contraste entre l'argent métallique et le chlorure d'argent, qui permet de repérer les nanoparticules d'argent facilement. Le protocole que nous avons suivi est le suivant : une série d'images à faible grandissement ( $3,4 \times 3,4 \mu\text{m}^2$ ) est prise afin d'être raboutée pour former une image globale de la couche étudiée (par exemple la figure 48 p. 100) grâce au plug-in MosaicJ [145] du logiciel FIJI [137]. La taille de la zone analysée est mesurée sur cette image globale. Les nanoparticules d'argent visibles à faible grandissement sont ensuite imagées à plus fort grandissement ( $0,34 \times 0,34 \mu\text{m}^2$ ) et nous mesurons sur ces images les tailles des grand axes ( $a$ ) et des petits axes ( $b$ ) des nanoparticules, assimilées en vue plane à des ellipses. Pour les échantillons de la première série, nous avons imagé les nanoparticules présentes dans des longueurs de couche de 10  $\mu\text{m}$  à 40  $\mu\text{m}$  (soit 60 nanoparticules à 600 nanoparticules) ; pour la deuxième série nous avons imagé de plus grandes longueurs de couche, de 31  $\mu\text{m}$  à 44  $\mu\text{m}$  (soit 300 nanoparticules à 600 nanoparticules). Nous calculons ensuite une taille de nanoparticule  $t$ , définie comme le diamètre du cercle d'aire équivalente à celle de l'ellipse mesurée, soit  $t = \sqrt{a \times b}$ . Nous calculons aussi le rapport d'aspect  $R = \frac{b}{a}$ .

Nous avons aussi étudié l'orientation des nanoparticules par rapport à la surface de la couche et nous avons conclu qu'elle n'avait aucun lien avec la couleur.

## 5.2.2 NOMBRE, LOCALISATION, DISTRIBUTIONS DE TAILLE ET DE FORME DES NANOPARTICULES DANS LES COUCHES COLOREES

### *Nombre de nanoparticules et volume occupé dans les couches sensibles et colorées*

Dans un premier temps, nous avons voulu déterminer si l'exposition des échantillons sensibles à la lumière colorée provoquait la création d'argent métallique. Pour cela, nous avons pour chaque échantillon de la deuxième série déterminé le nombre de nanoparticules observées par unité de longueur de couche analysée (figure 76a) ainsi que le volume occupé par les nanoparticules dans les couches.

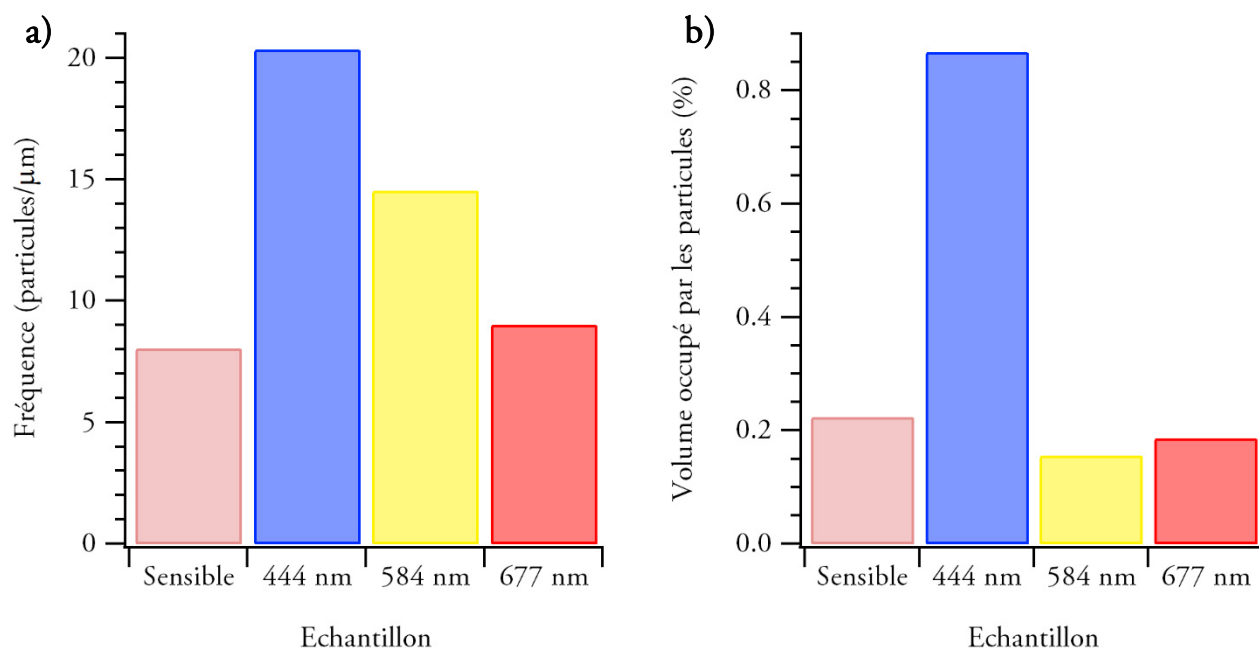


Figure 76 a) nombre de nanoparticules d'argent par unité de longueur de couche analysée. b) Volume occupé par les nanoparticules pour les échantillons de la deuxième série.

Nous voyons sur la figure 76a qu'il y a plus de nanoparticules d'argent dans les échantillons colorés que dans l'échantillon sensible de départ ; nous voyons sur la figure 76b que le volume occupé est supérieur pour l'échantillon bleu, et ceux des échantillons sensible, jaune et rouge est à peu près égal. Nous en concluons qu'il y a formation d'argent métallique lors de l'exposition à la lumière bleue. Lors de l'exposition à la lumière jaune ou rouge, il y a augmentation du nombre de nanoparticules sans formation d'argent métallique, il y a donc dissociation des nanoparticules existantes.

### Taille moyenne des nanoparticules dans les échantillons colorés de la première série

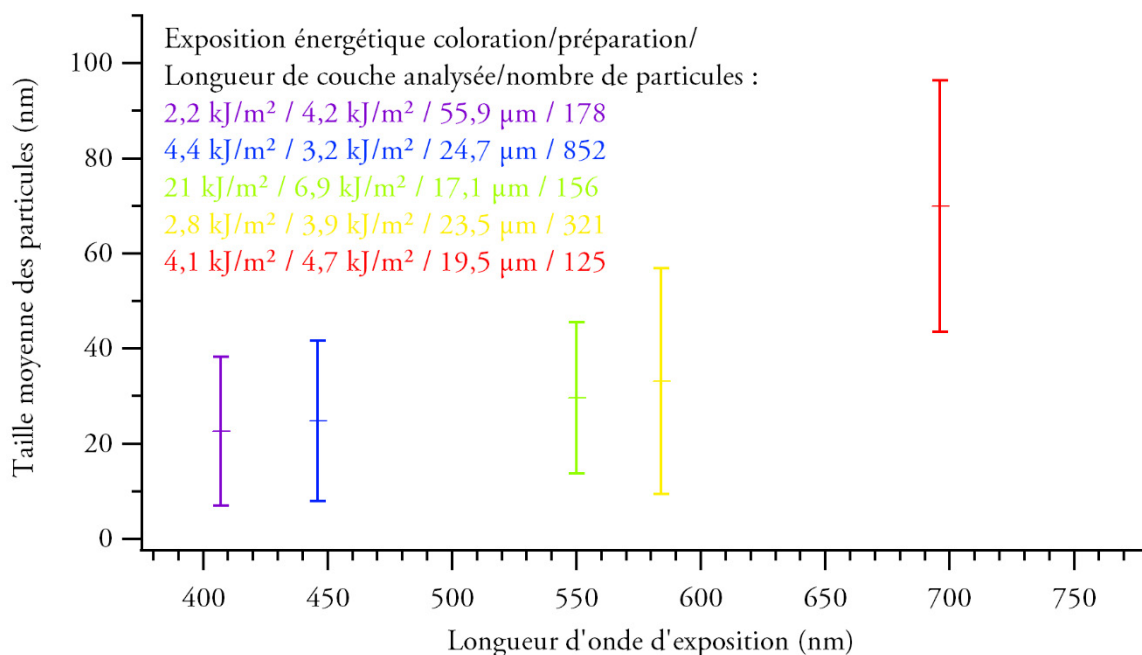


Figure 77 : taille moyenne des nanoparticules observées dans les échantillons de la première série en fonction de la longueur d'onde d'exposition. Certains échantillons de cette série étaient sensibles au faisceau électronique, les résultats n'ont dans ce cas pas été pris en compte.

La figure 77 présente pour les échantillons de la première série les tailles moyennes des nanoparticules observées. Nous voyons sur cette figure que la taille moyenne des nanoparticules augmente avec la longueur d'onde d'exposition de l'échantillon observé, et que cette augmentation n'est pas liée aux expositions énergétiques auxquelles ont été colorés les échantillons. Il faut toutefois relativiser cette observation car nous avons vu que les densités de nanoparticules ne sont pas les mêmes entre les échantillons, ce qui nous amène à comparer les couleurs en termes de distribution de taille de nanoparticules.

### Distribution de taille en fonction de la localisation des nanoparticules

Nous avons étudié les différences de taille entre les nanoparticules situées en bord de grains et celles situées dans le grain. Les figures 78a, b, c et d représentent les distributions de taille de nanoparticules incluses et de bord de grains pour les échantillons de la deuxième série. Nous constatons à l'étude de ces figures que, quelle que soit la couleur de l'échantillon, les grosses nanoparticules se situent en bord de grains, tandis que les petites nanoparticules sont incluses dans les grains.

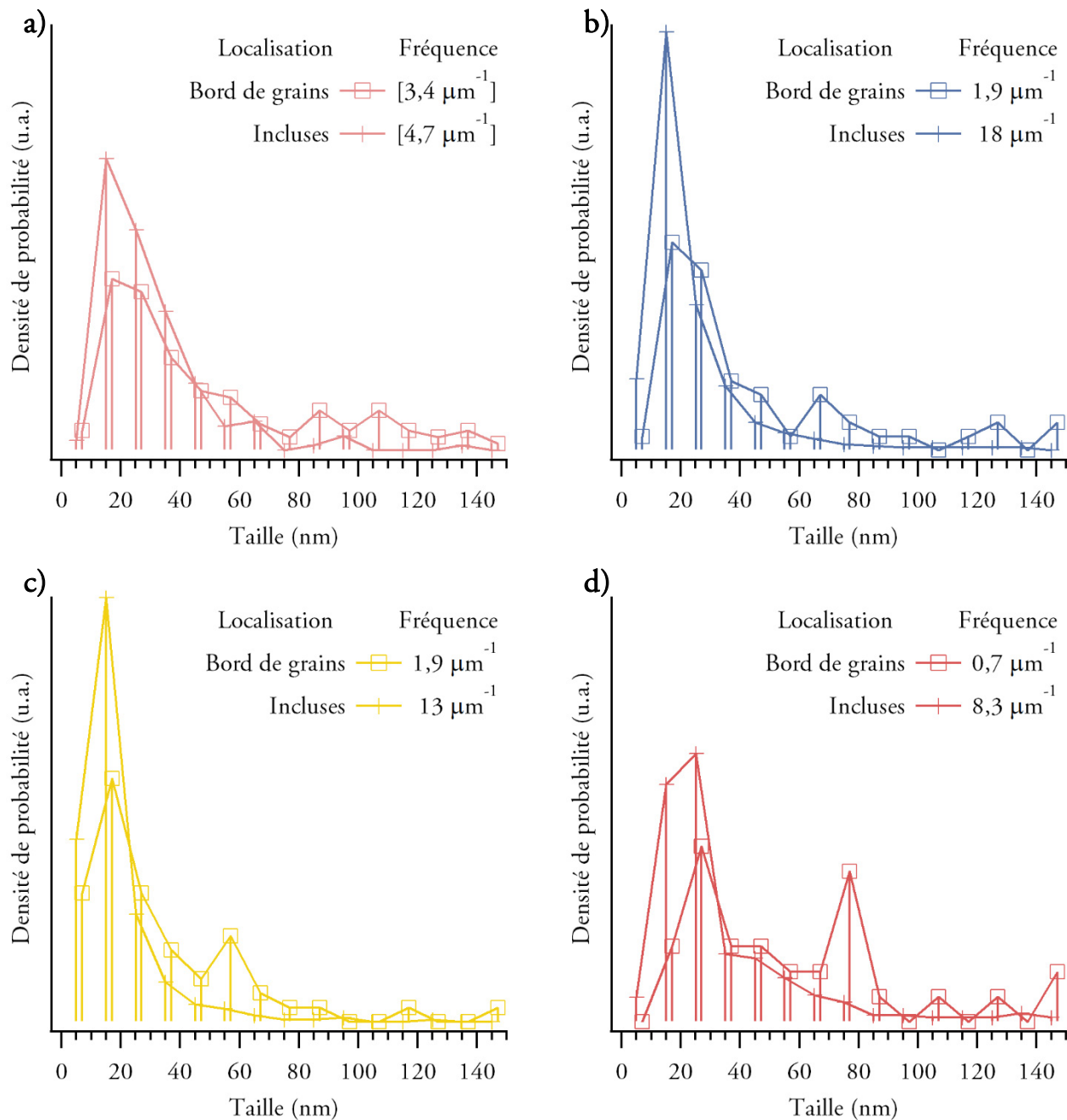


Figure 78 : histogrammes de distribution de taille des nanoparticules situées en bord de grains (carrés) et dans les grains (croix) pour les échantillons de la seconde série : sensible (a), bleu (b), jaune (c), rouge (d). La fréquence indiquée dans la légende correspond au nombre de nanoparticules incluses ou bien en bord de grains rencontrées par unité de longueur de couche analysée.

D'autre part, les fréquences associées à ces deux localisations indiquent que les nanoparticules incluses sont plus nombreuses que les nanoparticules situées en bord de grains. Le rapport de fréquence va de 1,4 fois plus de nanoparticules incluses pour l'échantillon sensible à 11,4 pour l'échantillon rouge. Ainsi, nous concluons qu'entre l'échantillon coloré et l'échantillon sensible, des nanoparticules situées en bord de grains ont disparu et des nanoparticules ont apparu principalement dans les grains de chlorure d'argent.

### *Distribution de forme en fonction de la localisation des nanoparticules*

Les figures 79a, b, c et d représentent les distributions de rapport d'aspect de nanoparticules de bord de grains ou bien incluses, pour les échantillons de la deuxième série. Nous observons que la moitié des nanoparticules de bord de grains dans les échantillons jaune (c) et rouge (d) sont elliptiques (de rapport d'aspect inférieur à 0,7) contre 30 % seulement pour les échantillons sensibles (a) et bleu (b). Les trois quarts des nanoparticules incluses dans tous les échantillons sont quasi-sphériques (de rapport d'aspect supérieur à 0,7). Une hypothèse permet d'expliquer ce constat : lors de l'exposition en jaune ou en rouge, les nanoparticules de bord de grains sont dissociées anisotropiquement, les rendant plus elliptiques.

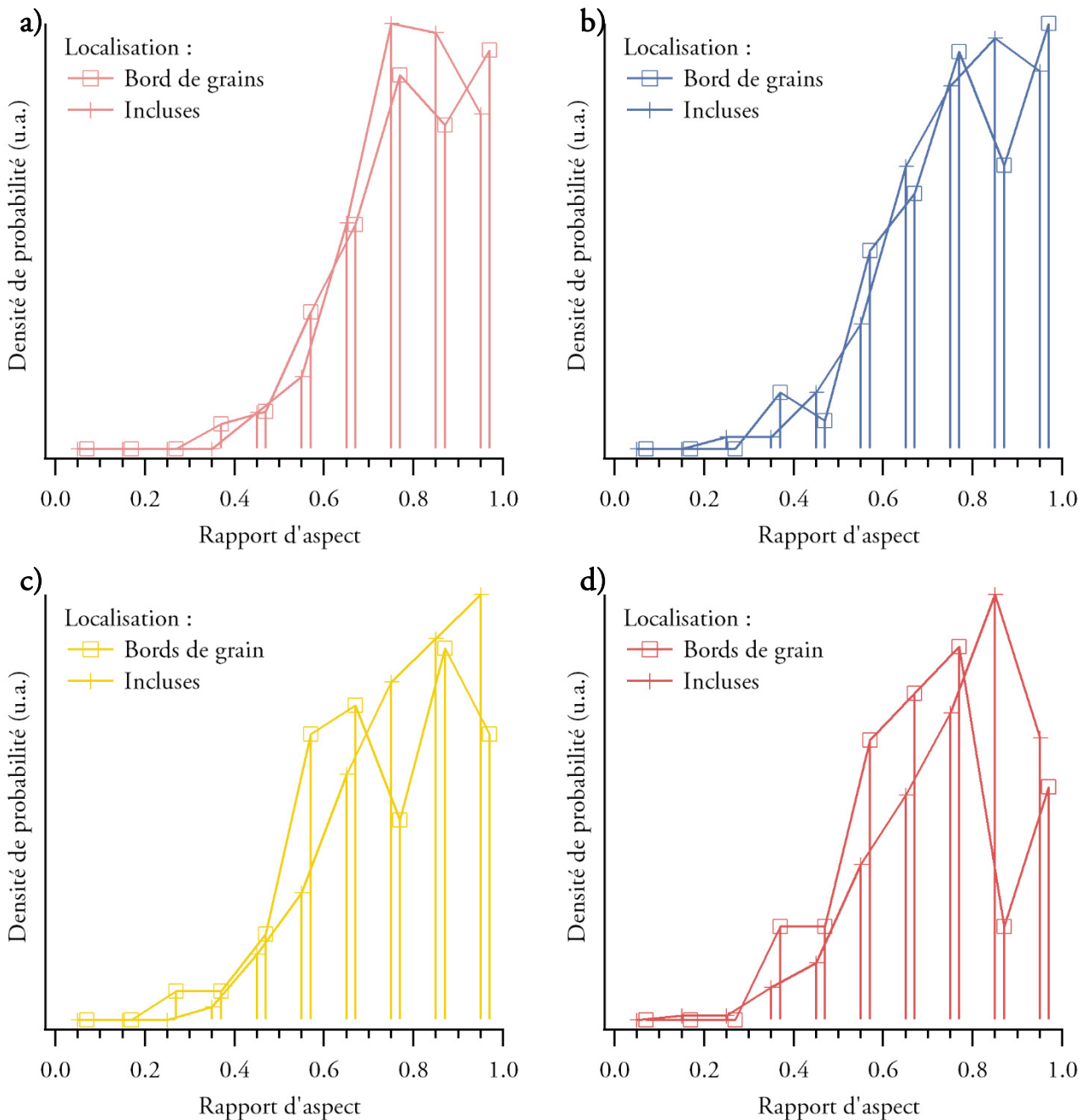


Figure 79 : histogrammes de distribution de rapports d'aspect des nanoparticules situées en bord de grains (carrés) et dans les grains (croix) pour les échantillons de la seconde série : sensible (a), bleu (b), jaune (c), rouge (d).

*Distribution de taille et de forme des nanoparticules en fonction des couleurs des échantillons*

La figure 80a présente les distributions de taille des nanoparticules observées dans les échantillons de la deuxième série<sup>35</sup>. Nous voyons sur cette figure que la majorité des nanoparticules présentes dans les échantillons bleu et jaune sont de taille inférieure à 30 nm tandis qu'il y a, en proportion, plus de nanoparticules de taille supérieure à 30 nm dans les échantillons rouges et sensibles. Ces distributions expliquent l'augmentation de la taille moyenne des nanoparticules avec la longueur d'onde d'exposition observée dans les échantillons de la première série (figure 77). Nous avons calculé pour chaque échantillon les distributions de taille de nanoparticules en nombre de nanoparticules par unité de longueur de couche analysée, ce qui permet de prendre en compte la densité de nanoparticules qui n'est pas la même dans chaque échantillon (figure 76a) ; nous avons de plus calculé la variation de distribution par rapport à l'échantillon sensible. Ainsi, cette quantité représente pour une longueur de couche donnée (de 31 à 44  $\mu\text{m}$ ), le nombre de nanoparticules de taille comprise entre deux bornes apparaissant ou disparaissant lors de l'exposition à la lumière colorée<sup>36</sup>.

Les figures 80b, c et d représentent, pour chaque échantillon coloré de la deuxième série, la variation de distribution de tailles de nanoparticules par rapport à l'échantillon sensible de départ. Sur ces figures, une quantité positive représente donc une création de nanoparticules de taille comprise entre deux bornes et une quantité négative représente une disparition. Nous présentons en annexe p. 267 les mêmes résultats en séparant pour chaque couleur les nanoparticules incluses des nanoparticules situées en bord de grains. Nous voyons qu'au total, il n'y a pas particulièrement de disparition de nanoparticules lors de l'exposition d'un échantillon sensible en bleu (figure 80b), mais qu'il y a disparition de nanoparticules situées en bord de grains (figure 144a et d p. 267). Nous avons déjà constaté (figure 76a) qu'il y a une augmentation du nombre de nanoparticules par unité de longueur de couche analysée lors de l'exposition aux lumières bleue et jaune ; nous voyons ici que les nouvelles nanoparticules sont majoritairement des nanoparticules de taille inférieure à 25 nm pour l'échantillon bleu (figure 80b) et 20 nm pour l'échantillon jaune (figure 80c). Lors de l'exposition à la lumière rouge (figure 80d), la majorité des nanoparticules créées ont une taille comprise entre 20 et 25 nm. De plus, nous constatons que lors de l'exposition aux lumières jaune et rouge, il y a disparition de nanoparticules d'une certaine gamme de tailles : [25 ; 45 nm] pour l'échantillon jaune et [30 ; 45 nm] pour l'échantillon rouge. Pour ces deux couleurs, il y a aussi création de nanoparticules dans la gamme [45 nm ; 65 nm]. Nous voyons sur les distributions spécifiques aux nanoparticules incluses (Figure

<sup>35</sup> Nous avons confirmé les tendances observées avec les échantillons de la première série : l'échantillon coloré en violet se comportait comme l'échantillon coloré en bleu, l'échantillon coloré en vert comme l'échantillon coloré en jaune.

<sup>36</sup> Ce type de représentation permet à Matsubara et Tatsuma, lors de leur étude en AFM des modifications de taille de nanoparticules survenant lors de l'exposition à la lumière colorée du composé photochromique Ag-TiO<sub>2</sub>, de mettre en évidence les gammes de taille affectées par l'exposition [225].



144a, b, c page 267) et en bord de grains (Figure 144d, e, f page 267) que dans le cas de l'exposition en jaune, les nanoparticules qui disparaissent sont en grande partie des nanoparticules incluses, tandis que dans le cas de l'exposition en rouge, ce sont principalement des nanoparticules situées en bord de grains.

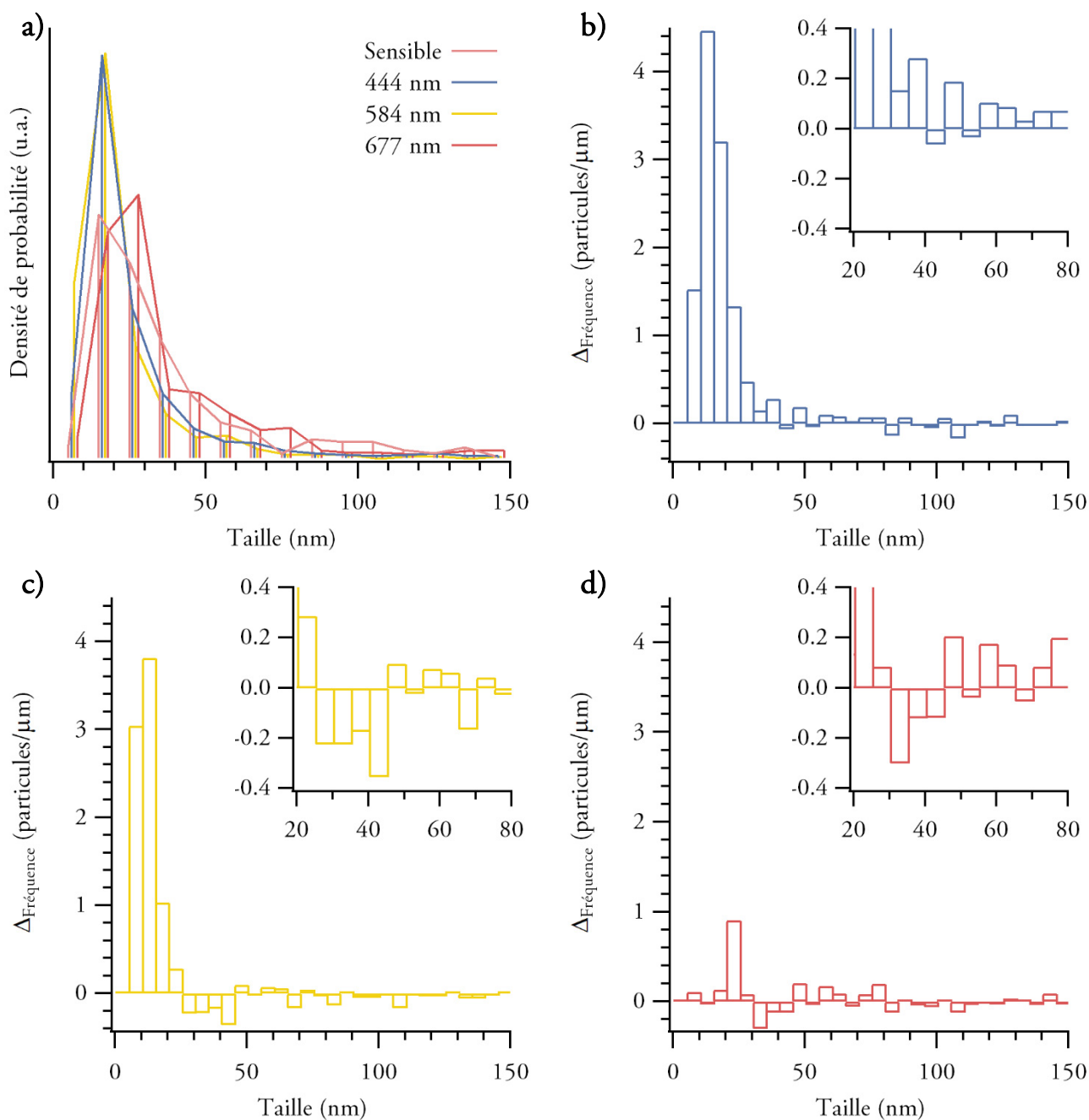


Figure 80 a) histogrammes de distribution de tailles des nanoparticules rencontrées dans les échantillons sensibles et colorés de la deuxième série. b, c, d) Variations de distribution de taille de nanoparticules par rapport à l'échantillon sensible de départ pour les échantillons de la deuxième série colorés en bleu (b), jaune (c) et rouge (d). Encarts : agrandissements dans la fenêtre [20 ; 80] nm et [-0,4 ; 0,4] nanoparticules/ $\mu\text{m}$ .

### 5.2.3 MODIFICATIONS DES CORTEGES DE NANOPARTICULES ET INTRODUCTION A L'HYPOTHESE PLASMONIQUE

Nous synthétisons ici les modifications des nanoparticules ayant lieu lors de l'étape d'exposition des échantillons d'images photochromatiques.

- Les échantillons sensibles contiennent une dispersion de nanoparticules incluses dans les grains (majoritairement de taille inférieure à 40 nm) ou bien localisées en bord de grains (moins nombreuses, et relativement plus grosses).
- Lors de l'exposition à la lumière rouge, il n'y a pas de formation d'argent métallique. Des nanoparticules en bord de grains de taille  $\in [30 ; 45]$  nm sont dissociées anisotropiquement, ce qui diminue leur rapport d'aspect, ou bien elles disparaissent totalement. Des nanoparticules plus petites et plus grandes sont créées dans les grains.
- Lors de l'exposition à la lumière jaune, il n'y a pas de formation d'argent métallique. Des nanoparticules incluses de taille  $\in [25 ; 45]$  nm sont dissociées ou bien disparaissent totalement. De plus petites nanoparticules et des plus grandes sont créées dans les grains.
- Enfin, lors de l'exposition à la lumière bleue, il y a formation de nombreuses nanoparticules d'argent métallique, majoritairement petites ( $< 30$  nm), dans les grains et disparition de nanoparticules situées en bord de grains.

Les recherches sur la formation de l'image latente<sup>†</sup> montrent qu'il y a une grande mobilité des ions  $\text{Ag}^+$  dans les cristaux d'halogénure d'argent, ce qui permet la formation d'agrégats d'argent métallique par combinaison avec des électrons localisés ; deux localisations sont énergétiquement favorisées pour la création de ces agrégats d'argent métallique, les défauts cristallins, notamment les dislocations, et la surface des grains [141], [228]. La forme des grains d'argent constituant les couches sensibles (figure 48 p. 100) indique qu'ils sont polycristallins ; ils présentent des défauts sur lesquels les ions  $\text{Ag}^+$  peuvent être piégés et former par agrégation des nanoparticules. Des résultats présentés par la suite permettent de mieux comprendre la formation de nanoparticules dans les grains de chlorure d'argent préférentiellement à leur surface.

Par ailleurs, nous expliquons la formation d'argent métallique lors de l'exposition à la lumière bleue par le fait que l'énergie des photons incidents (2,79 eV) est suffisante pour photolyser le chlorure d'argent<sup>37</sup>,

---

<sup>37</sup> Nous avons fait l'expérience suivante : nous avons effectué un dépôt de 15 nm d'argent sur une grille TEM et avons sensibilisé ce dépôt par immersion ; nous l'avons observé au TEM et avons constaté qu'il était constitué de grains de chlorure d'argent de taille de l'ordre de quelques centaines de nm de côté. Nous avons observé cette même grille après exposition pendant 10 minutes à un rayonnement centré sur 402 nm, d'éclairement énergétique estimé à  $10 \text{ W m}^{-2}$  (exposition énergétique :  $6 \text{ kJ m}^{-2}$ ), et avons constaté l'apparition de nanoparticules d'argent métallique quasi-sphériques de 15 à 25 nm de diamètre. Cette expérience montre que le chlorure d'argent obtenu en sensibilisant de l'argent métallique par immersion peut être photolysé par un rayonnement

particulièrement quand des nanoparticules sont présentes, ce qui « sensibilise » le chlorure d'argent dans le visible [229]. L'augmentation de la taille moyenne des nanoparticules avec la longueur d'onde d'exposition peut s'expliquer par la formation de nombreuses petites nanoparticules (< 30 nm) lors de l'exposition à la lumière bleue, et la dissociation des nanoparticules existantes majoritairement en petites nanoparticules (< 20 nm) lors de l'exposition à la lumière jaune et en grosses nanoparticules (> 45 nm) lors de l'exposition à la lumière rouge. Ainsi, un grand nombre de petites nanoparticules – supposées absorber les basses longueurs d'onde – sont présentes dans l'échantillon bleu et un grand nombre de grosses particules – supposées absorber du côté les hautes longueurs d'onde – sont présentes dans l'échantillon rouge, ce qui peut paraître contradictoire. Ceci indique qu'en plus de la distribution de taille, il y a un effet marqué du nombre et de la localisation des nanoparticules sur l'absorption dans le visible des échantillons<sup>38</sup>.

Enfin, nous avons fait dans le chapitre 1 plusieurs observations qui peuvent être expliquées par les variations de nombre, taille et forme des nanoparticules. Rappelons ici que la fréquence de résonance plasmonique d'une nanoparticule d'argent est déplacée vers le rouge quand la taille de la nanoparticule augmente [163] ou que l'indice de la matrice dans laquelle elle est contenue augmente [230].

- Nous avons constaté d'une part qu'il y a une baisse de la réflectance dans le domaine des courtes longueurs d'onde et que cette baisse est plus importante lors de l'exposition aux lumières violette et bleue que lors de l'exposition aux lumières jaune et rouge (p. 256). Nous l'expliquons par la formation d'un grand nombre de petites nanoparticules – absorbant dans le bleu – lors de l'exposition aux lumières assez énergétiques pour photolyser le chlorure d'argent.
- Nous avons remarqué d'autre part que lors de l'exposition, il y avait apparition d'un épaulement dans le spectre de variation de réflectance à 430 nm ; pour les grandes longueurs d'onde d'exposition, il y avait en plus apparition d'un épaulement localisée autour de la longueur d'onde d'exposition (p. 33). Nous voyons ici que lors de l'exposition à la lumière bleue, il y a surtout création de petites nanoparticules, tandis que lors de l'exposition à la lumière jaune ou rouge, il y a aussi disparition de nanoparticules d'une certaine gamme de tailles. Cette disparition peut être à l'origine de la baisse d'absorbance dans la gamme correspondant à la longueur d'onde d'exposition et donc de l'épaulement dans le spectre de variation de réflectance.

Rappelons ici que nous n'avons pas inclus les petites nanoparticules situées aux joints de grains (< 15 nm) dans cette étude, en raison de leur petite taille, de leur accessibilité, et de leur petit nombre, en comparaison

---

d'énergie 3,08 eV, ce qui appuie notre hypothèse de la formation d'argent métallique lors de l'exposition aux basses longueurs d'onde.

<sup>38</sup> Ceci peut aussi amener à reconsidérer la part de diffusion de la lumière par les particules qui augmente quand la taille des particules croît, par rapport à la part d'absorption. Rappelons que les couleurs sont dues à des trous d'absorption au niveau de la longueur d'onde d'exposition pour les grandes longueurs d'onde (figure 64 p. 127).

des nanoparticules incluses. Il est néanmoins possible qu'elles jouent un rôle dans la coloration des couches sensibles.

Ainsi, nous émettons l'hypothèse suivante quant aux processus ayant lieu lors de l'exposition des plaques sensibles à un rayonnement visible. La taille des nanoparticules d'argent métallique absorbant dans la gamme de longueurs d'onde d'exposition diminue, ce qui a pour effet de décaler leur fréquence de résonance plasmon vers le bleu, si bien qu'elles n'absorbent plus le rayonnement incident ; une partie de l'argent s'agrège avec les nanoparticules du voisinage, tandis que de nouvelles petites nanoparticules sont formées. À ceci s'ajoute, pour les rayonnements assez énergétiques<sup>39</sup>, une photolyse des grains de chlorure d'argent et la création subséquente de nanoparticules d'argent de petite taille, qui masque ainsi l'effet d'adaptation des nanoparticules présentes, s'il existe. Au niveau de la couche, ceci a pour effet de modifier le nombre, la localisation et les distributions de taille, forme et localisation de nanoparticules, qui seraient donc à l'origine des couleurs de l'image photochromatique.

Dans cette hypothèse, il reste à décrire les mécanismes de transport de charges et de matière permettant aux nanoparticules absorbant le rayonnement incident de s'adapter et ainsi de déplacer leur fréquence de résonance de plasmons de surface. Les processus de création de paires électrons-trous et de redéposition subséquente d'argent métallique décrits pour le système Ag-TiO<sub>2</sub> peuvent aussi bien être à l'œuvre dans les images photochromatiques [223]. Le chlorure d'argent a une affinité électronique plus faible que le dioxyde de titane (1,4 à 1,5 eV [231] contre 3,9 eV [232]). En première approximation, la barrière de Schottky entre les nanoparticules d'argent et les grains de chlorure d'argent peut être estimée à 2,8 eV [233], trop grande donc pour permettre à la plupart des longueurs d'onde visibles d'exciter les électrons de l'argent vers la bande de conduction du chlorure d'argent. Des états induits par le métal dans la gamme d'énergies de la bande interdite du chlorure d'argent peuvent être à l'origine d'une diminution significative de cette barrière de Schottky [234]. Il est aussi envisageable que l'électron soit transféré non pas au chlorure d'argent mais à l'oxygène environnant la nanoparticule si elle est située en bord de grains [223] ; ceci pourrait expliquer pourquoi les nanoparticules disparaissent préférentiellement en bord de grains. Enfin, nous pensons qu'à l'issue de la création de la paire électron-trou, en raison de leur grande mobilité dans la matrice de chlorure d'argent [141], [228], les ions Ag<sup>+</sup> peuvent se déplacer dans les grains, sans que la présence d'une couche hydratée en surface de ces derniers soit nécessaire, au contraire du système Ag-TiO<sub>2</sub> étudié par Matsubara *et al.* [226].

---

<sup>39</sup> Nous l'avons observé lors de l'exposition à un rayonnement centré sur 473 nm mais pas pour un rayonnement centré sur 502 nm.

Ainsi, nous avons émis l'hypothèse suivante : le rayonnement incident peut exciter les plasmons de certaines nanoparticules d'argent métallique ; des électrons excités de la bande de conduction de l'argent métallique peuvent être promus dans la bande de conduction du chlorure d'argent, ou bien être transférés à l'oxygène si la nanoparticule est en bord de grain. L'ion  $\text{Ag}^+$  créé peut se déplacer dans la matrice de chlorure d'argent, et par recombinaison avec un électron, être redéposé sous forme métallique dans l'environnement de la nanoparticule initiale. Pour des raisons énergétiques, les nanoparticules créées seraient localisées préférentiellement aux défauts du cristal de chlorure d'argent [228].

*Une étude statistique en STEM-HAADF montre que les cortèges de nanoparticules d'argent sont caractéristiques des couleurs des échantillons ; l'exposition à une lumière colorée agirait donc sur les nanoparticules en modifiant leur nombre, leur localisation et leurs distributions de taille et de forme.*

## 5.3 Propriétés plasmoniques des nanoparticules d'argent dans les échantillons colorés étudiés en EELS<sup>40</sup>

Afin d'enrichir l'hypothèse d'une origine plasmonique des couleurs des images photochromatiques, nous avons étudié l'influence de la taille et de la localisation des nanoparticules observées dans les échantillons colorés sur leurs modes de résonance plasmon de surface par des mesures en EELS en pertes proches. Pour une description plus détaillée de cette technique, se référer à l'annexe p.214. Nous présenterons dans un premier temps le corpus d'échantillons, les conditions expérimentales, et discuterons du traitement des données. Nous montrerons dans un second temps les résultats et discuterons l'hypothèse plasmonique des couleurs des images photochromatiques.

### 5.3.1 CONDITIONS EXPERIMENTALES ET TRAITEMENT DES DONNEES

#### *Corpus d'échantillons et conditions expérimentales*

Nous avons étudié un échantillon bleu, un jaune et un rouge de la seconde série d'échantillons (figure 75c et d). Les mesures ont été effectuées à l'aide du microscope VG HB501 du Laboratoire de Physique des Solides : nous avons repéré dans chaque échantillon des nanoparticules de tailles variables, comprises entre 20 et 100 nm, soit incluses soit situées en bord de grains. Des spectre-images<sup>41</sup> (appelés *spims*) [209] ont été enregistrés dans des zones de  $33 \times 32 \text{ nm}^2$  à  $140 \times 150 \text{ nm}^2$  dans les conditions détaillées p. 221. Le traitement des données est détaillé p.221 : le fond continu est soustrait, puis les spims sont alignés et déconvolués par un spectre obtenu dans le vide et le fond continu est soustrait.

Les paramètres ont été choisis pour optimiser la résolution spectrale, à défaut de la résolution spatiale. Nos échantillons étant assez épais, une grande partie des électrons est diffusée à un angle si grand qu'ils sortent du spectromètre EELS. Les spims sont donc assez bruités, mais nous pouvons tout de même mesurer avec précision l'énergie des modes de résonance plasmon. Nous avons dans un premier temps extrait les spectres aux alentours des nanoparticules afin de déterminer les positions des modes puis nous avons extrait les cartographies d'intensité correspondantes afin de déterminer leur localisation. Cette démarche a été appliquée à toutes les nanoparticules analysées, soit 8 nanoparticules pour l'échantillon bleu, 12 pour l'échantillon jaune et 13 pour l'échantillon rouge.

---

<sup>40</sup> Ces expériences ont été réalisées grâce à une allocation de temps d'expérience dans le cadre du réseau METSA du CNRS par Mathieu Kociak au Laboratoire de Physique des Solides (LPS, Université Paris-Saclay, CNRS UMR 8502, F-91405, Orsay, France).

<sup>41</sup> Type d'images où à chaque pixel est associé un spectre ; il s'agit donc de cartographies de spectres de pertes d'énergie des électrons.



Lors de l'acquisition, un déflecteur de faisceau est utilisé : il permet de n'irradier l'échantillon que le temps nécessaire à la mesure. La dose électronique mise en jeu lors de l'acquisition d'un spim tel que celui qui est présenté figure 81, obtenu en 2 minutes, est de  $3 \cdot 10^4 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-2}$  et la dose 92 GGy ; ces valeurs sont très inférieures aux doses que nous avons testées et pour lesquelles nous n'avons pas observé de dégâts de radiolyse (*cf.* p. 87). Nous avons remarqué sur certains échantillons, après des cartographies longues, des dégâts mineurs dus au faisceau électronique sous forme de déplacement de matière et, occasionnellement, de création de porosité après plusieurs cartographies dans la même zone. De la même manière que Koh *et al.* [235] nous avons acquis plusieurs cartographies à la suite sur une même nanoparticule et constaté que les positions des pics de résonance plasmonique n'évoluaient pas.

Par ailleurs, nous avons tenté d'enregistrer des spectres autour de nanoparticules localisées aux joints de grains, mais les pics de perte plasmon autour de ces nanoparticules étaient trop peu intenses pour être étudiés en raison de la petite taille de ces nanoparticules ( $< 15 \text{ nm}$ ), ce qui ne préjuge en rien de leurs propriétés plasmoniques. De plus, nous n'avons pas observé de couplages de résonance plasmonique entre nanoparticules proches ; si Ageev [215] considère les interactions dipolaires comme majoritairement responsables de la position des pics d'absorbance des nanoparticules dans un système dans lequel les nanoparticules occupent 10 % du volume, tandis que nous étudions un système où elles en occupent moins de 1 %. Par ailleurs, nous n'avons rencontré que très peu de nanoparticules situées à moins de 2 grands axes de distance l'une de l'autre, ce qui est déjà une distance importante : Koh *et al.* observent des couplages en EELS entre plusieurs nanoparticules quasiment en contact [235], tandis que Song *et al.* observent des couplages entre deux nanoparticules quasi sphériques de 18 nm de diamètre espacées de 2 nm.

Nous avons enfin tenté d'effectuer des mesures en cathodoluminescence (CL), mais la haute densité de courant requise pour ces mesures était la cause de dégâts d'irradiation marqués, sous forme de déplacement de matière et de réduction de chlorure d'argent. De surcroît, la couche de carbone masquant la luminescence des échantillons et la petite taille des nanoparticules observées (souvent  $< 100 \text{ nm}$ ) rendaient l'usage de cette technique incertain – rappelons que l'intensité d'émission CL est proportionnelle au volume de la nanoparticule au carré tandis que l'absorption détectée en EELS est proportionnelle au volume de la nanoparticule, ce qui justifie l'emploi de la spectroscopie EEL pour les petites nanoparticules [209].

### 5.3.2 RESONANCES PLASMON DE SURFACE LOCALISÉES AUTOUR DE NANOPARTICULES D'ARGENT INCLUSES ET EN BORD DE GRAINS

#### *Localisation des modes de résonance plasmonique*

La figure 81 illustre les résultats obtenus sur les nanoparticules situées en bord de grains : la figure 81b montre l'image HAADF de la nanoparticule analysée et les deux zones desquelles ont été extraits les deux spectres de pertes d'énergie présentés sur la figure 81a. Les figures 81c et d présentent les cartographies d'intensité intégrées autour des deux positions repérées sur les spectres :  $1,9 \pm 0,1$  eV (c) et  $2,9 \pm 0,1$  eV (d). Nous avons constaté que les nanoparticules en bord de grains présentent deux modes de résonance (figure 81a). Un mode de résonance intense à 2,9 eV localisé autour de la nanoparticule du côté faisant face au vide (figure 81d), et un mode de résonance moins intense à 1,9 eV localisé autour de la nanoparticule au niveau du contact avec le grain de chlorure d'argent (figure 81c). La différence d'intensité entre ces deux modes peut s'expliquer par l'épaisseur de matière plus importante au niveau du grain.

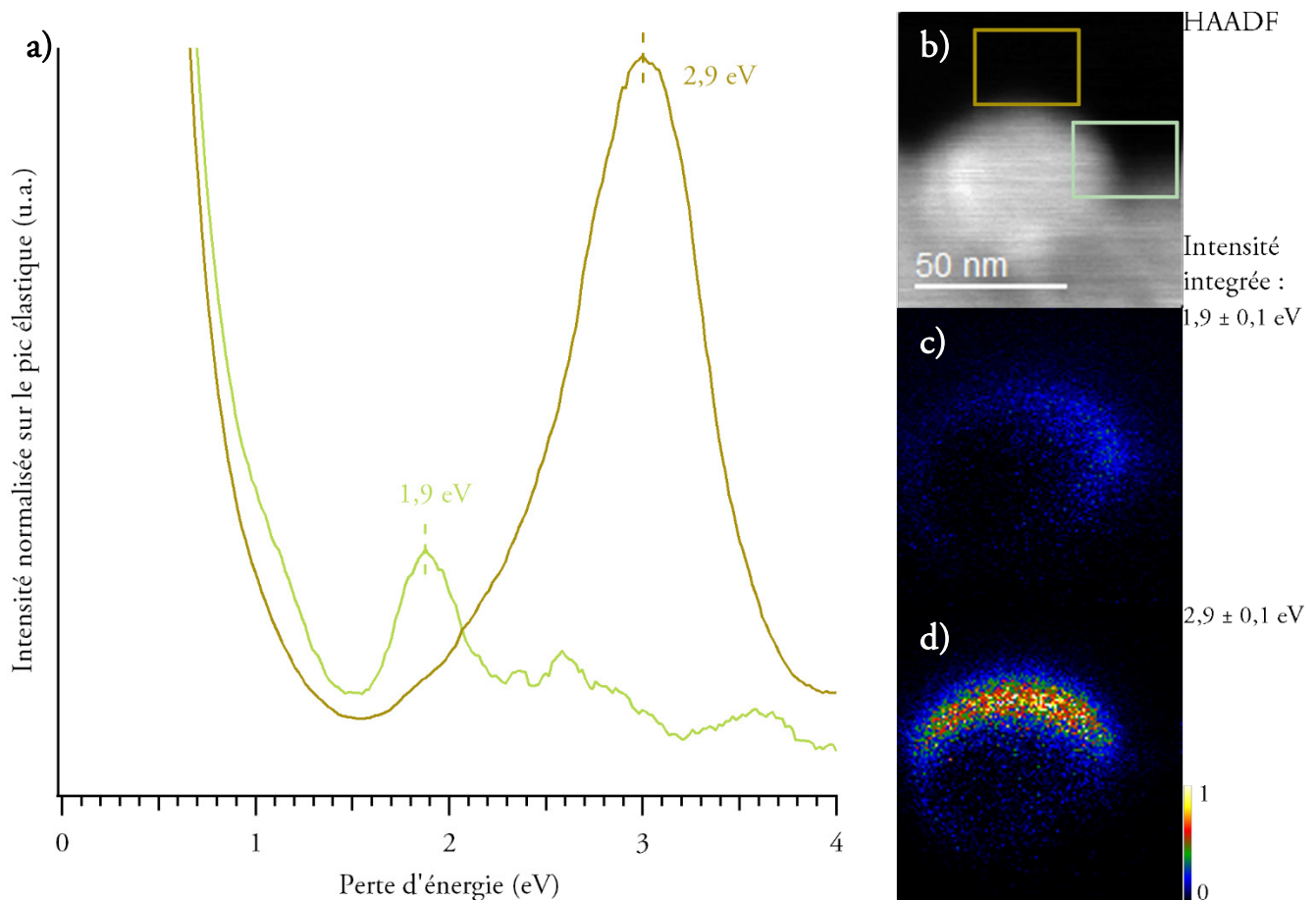


Figure 81 a) Spectres extraits des zones encadrées de couleurs correspondantes sur b) l'image HAADF de la nanoparticule analysée. c et d) Cartographies d'intensité intégrée autour de  $1,9 \pm 0,1$  eV (c) et  $2,9 \pm 0,1$  eV (d) et normalisées sur l'intensité maximale des deux cartographies.

Ces deux modes peuvent être associés respectivement à la résonance plasmonique de la nanoparticule dans le vide et à la résonance plasmonique de la nanoparticule dans le chlorure d'argent, ce que confirme le

déplacement vers les basses énergies lorsque l'on passe du mode nanoparticule/vide au mode nanoparticule/AgCl [230]. De la même manière, Wei *et al.* observent aux alentours de nanoparticules d'argent déposées sur des nanofils de ZnO des modes de résonance côté vide à haute énergie (figure 82e et f) et un mode côté ZnO à plus basse énergie (figure 82c) [236].

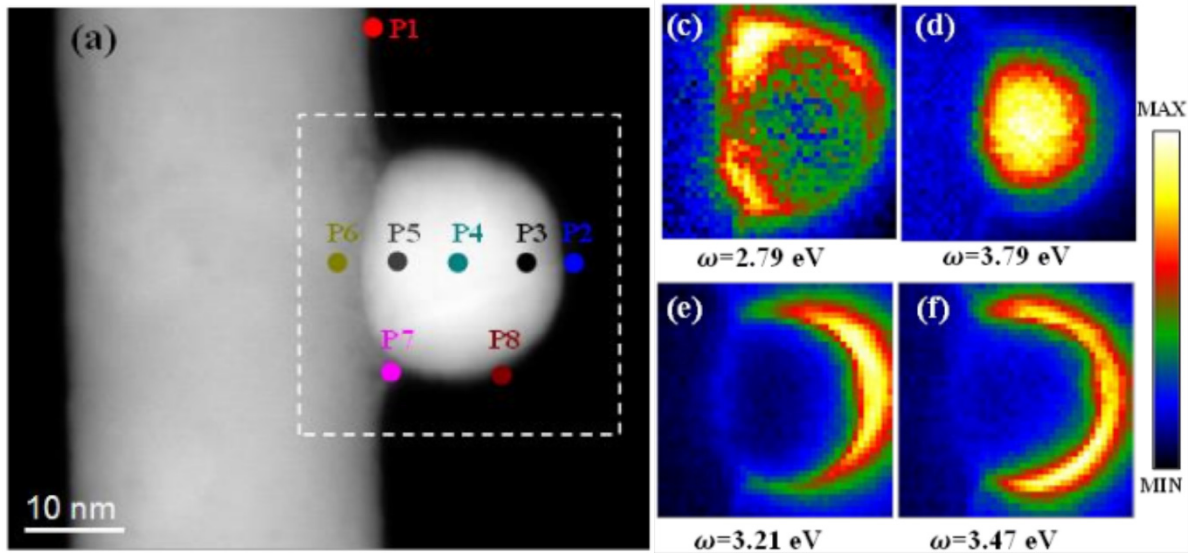


Figure 82 a) image HAADF d'une nanoparticule d'argent déposée sur un nanofil de ZnO et c, d, e, f) cartographies d'intensité EELS obtenues dans la zone entourée par un rectangle blanc discontinu, centrées autour de 2,79 eV (c), 3,79 eV (d), 3,21 eV (e), 3,47 eV (f). Le mode à 3,79 eV (d) correspond au plasmon de volume de l'argent. Les modes à 3,21 eV (e) et 3,47 eV (f) correspondent à la nanoparticule en contact avec le vide tandis que le mode à 2,79 eV (c) correspond à la nanoparticule en contact avec ZnO. Extrait de [236].

La figure 83 illustre les résultats obtenus sur les nanoparticules incluses : la figure 83b montre l'image HAADF de la nanoparticule analysée et les trois zones desquelles ont été extraits les trois spectres de pertes d'énergie présentés sur la figure 83a. Les figures 83c, d et e présentent les cartographies d'intensité intégrée autour des trois positions repérées sur les spectres :  $1,8 \pm 0,1$  eV (c),  $2,1 \pm 0,1$  eV (d) et  $3,0 \pm 0,1$  eV (e). Les nanoparticules incluses dans les grains présentent trois modes de résonance (figure 83a). Deux modes de résonance sont localisés autour de la nanoparticule en deux endroits se faisant face : l'un à plus haute énergie aux deux bords parallèles au grand axe (figure 83d), l'autre aux deux bords parallèles au petit axe (figure 83c)<sup>42</sup>. Un troisième mode de résonance est situé encore à plus haute énergie et est localisé aux bords longs mais plus vers le centre de la nanoparticule (figure 83e).

<sup>42</sup> Une nanoparticule quasi-sphérique n'en présentait qu'un, situé tout autour de la nanoparticule

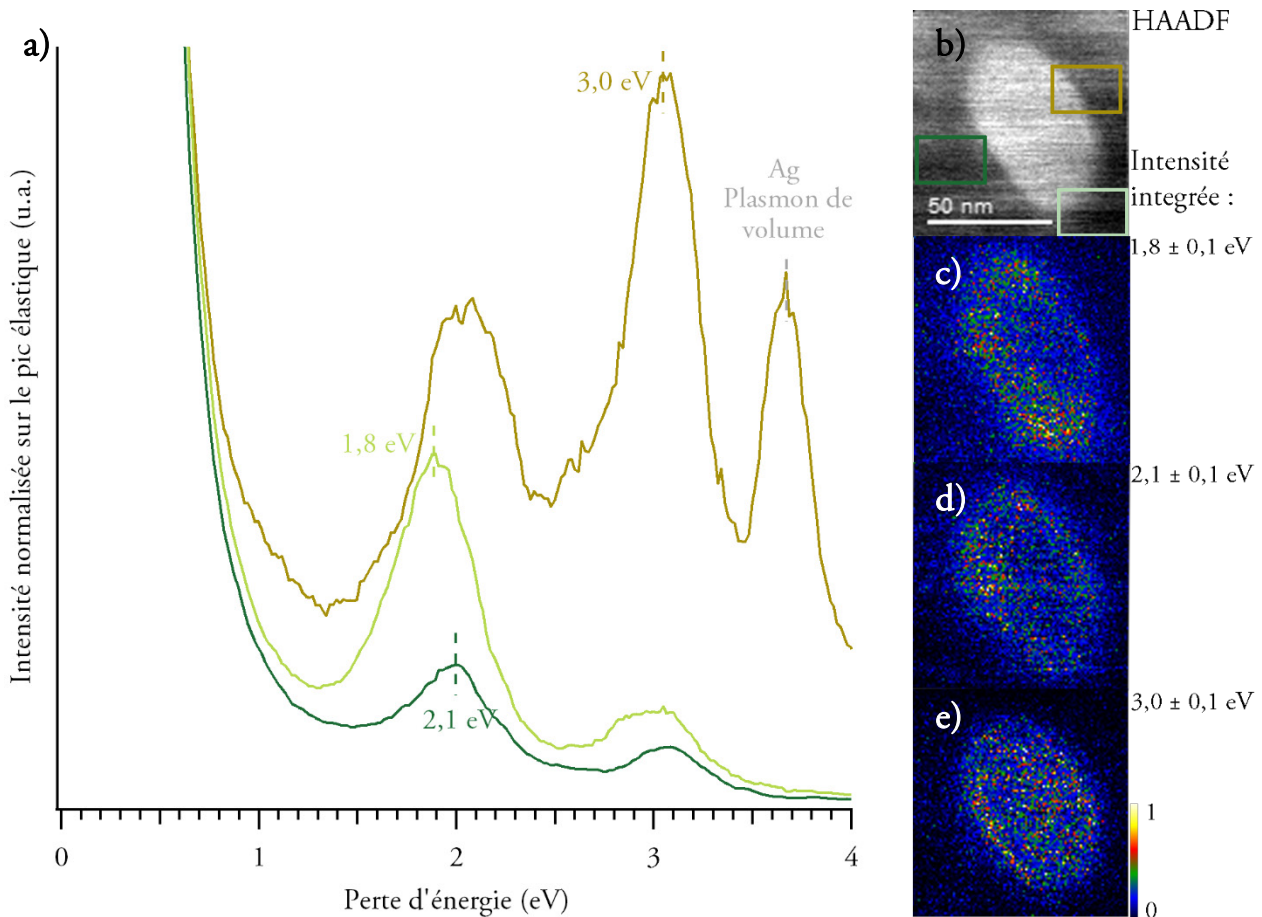


Figure 83 a) Spectres extraits des zones encadrées de couleurs correspondantes sur b) l'image HAADF de la nanoparticule analysée. c, d et e) Cartographies d'intensité intégrée autour de  $1,8 \pm 0,1$  eV (c),  $2,1 \pm 0,1$  eV (d) et  $3,0 \pm 0,1$  eV (e) et normalisées sur l'intensité maximale des trois cartographies. Le pic à  $3,8$  eV dans le spectre de couleur jaune correspond au plasmon de volume de l'argent [158]–[160].

Une augmentation de taille d'une nanoparticule sphérique diminuant l'énergie du mode de résonance, nous attendons trois modes à trois énergies différentes pour une nanoparticule ellipsoïdale, correspondant aux tailles de ses trois axes. Nous prendrons ici pour exemple le cas simple d'une sphéroïde (ellipsoïde ayant deux axes de taille identique) ; nous avons donc un mode à plus basse énergie correspondant à la longueur du grand axe de la nanoparticule (localisé aux petits côtés de la nanoparticule) et un mode à plus haute énergie correspondant à la longueur du petit axe de la nanoparticule (localisé aux plus grands côtés de la nanoparticule). Ainsi par exemple, la figure 84 montre les résultats de Diaz-Egea *et al.*, qui étudient une nanoparticule d'or et observent ces deux modes à  $1,85$  eV (correspondant au grand axe de  $21$  nm le long des petits axes, figure 84a) et  $2,35$  eV (correspondant au petit axe de  $11$  nm le long des grands axes, figure 84b) [237]. Alsawafra *et al.* ont effectué des calculs dans le cadre de l'approximation dipolaire discrète (Discrete dipolar approximation, DDA) afin de déterminer les positions des modes de résonance associés aux trois axes de nanoparticules ellipsoïdales d'or ou d'argent et indiquent que les trois pics sont bien séparés dans le cas de l'argent et plus facilement résolus que dans le cas de l'or. Ils précisent aussi que la position des modes de résonance dépend linéairement de la longueur des axes correspondants [238].

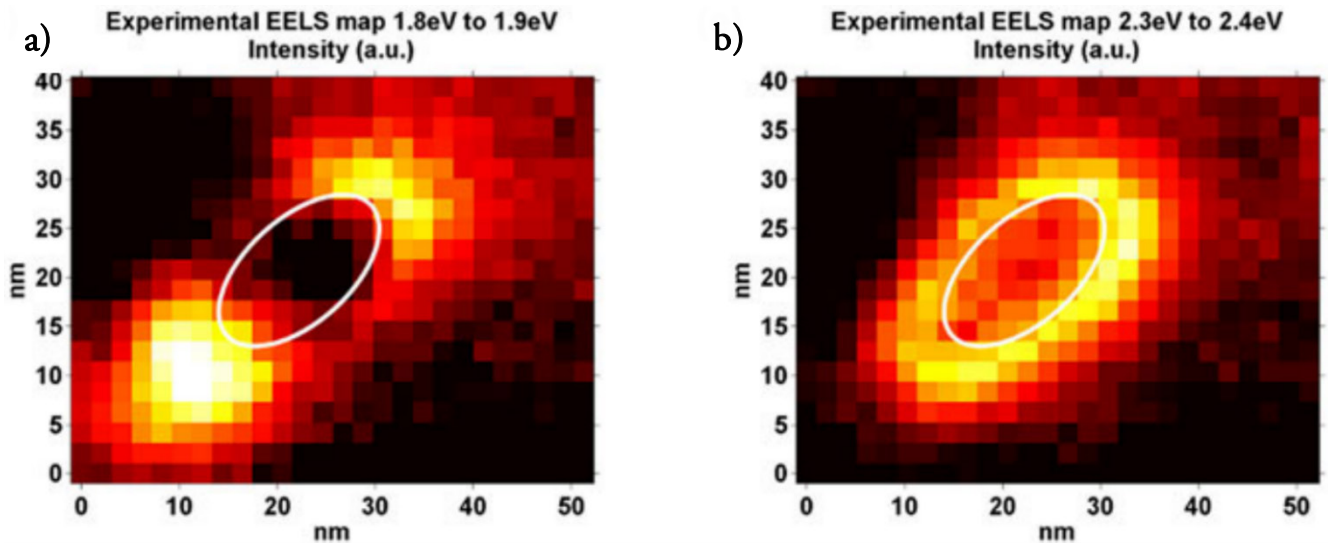


Figure 84 : cartographies d'intensité EELS d'une nanoparticule d'or intégrées entre 1,8 et 1,9 eV (a) et 2,3 et 2,4 eV (b). Extrait de [237].

Dans la plupart des cas pour les nanoparticules incluses, nous observons ces trois modes de résonance, mais la localisation du mode situé à plus haute énergie est assez diffuse autour des grands bords de la nanoparticule (figure 83e). Nous pouvons proposer deux raisons expliquant cette localisation diffuse : d'une part, la vue en coupe transversale d'une nanoparticule ellipsoïdale orientée projette ce mode sur un plan parallèle à la coupe, ce qui étale le mode sur le spim. D'autre part nous émettons l'hypothèse que, en raison de la préparation des couches ultrafines par ultramicrotomie, d'épaisseur approximative 70 nm (*cf.* p. 216), les grosses nanoparticules ne sont pas totalement incluses dans le chlorure d'argent. Le mode localisé de manière diffuse au centre de la nanoparticule pourrait donc correspondre à la résonance plasmonique de la nanoparticule en contact avec le vide, d'énergie proche, tandis que les modes localisés autour de la nanoparticule correspondraient à la nanoparticule en contact avec AgCl.

### Énergie des modes de résonance plasmonique

Nous avons dans un second temps étudié les énergies des modes de résonance mesurés. Dans la mesure où nous avons observé des nanoparticules incluses et en bord de grains dans tous les échantillons colorés, nous regroupons ici les corpus de nanoparticules de chaque échantillon, tout en vérifiant que les tendances observées se retrouvent bien dans chaque échantillon.

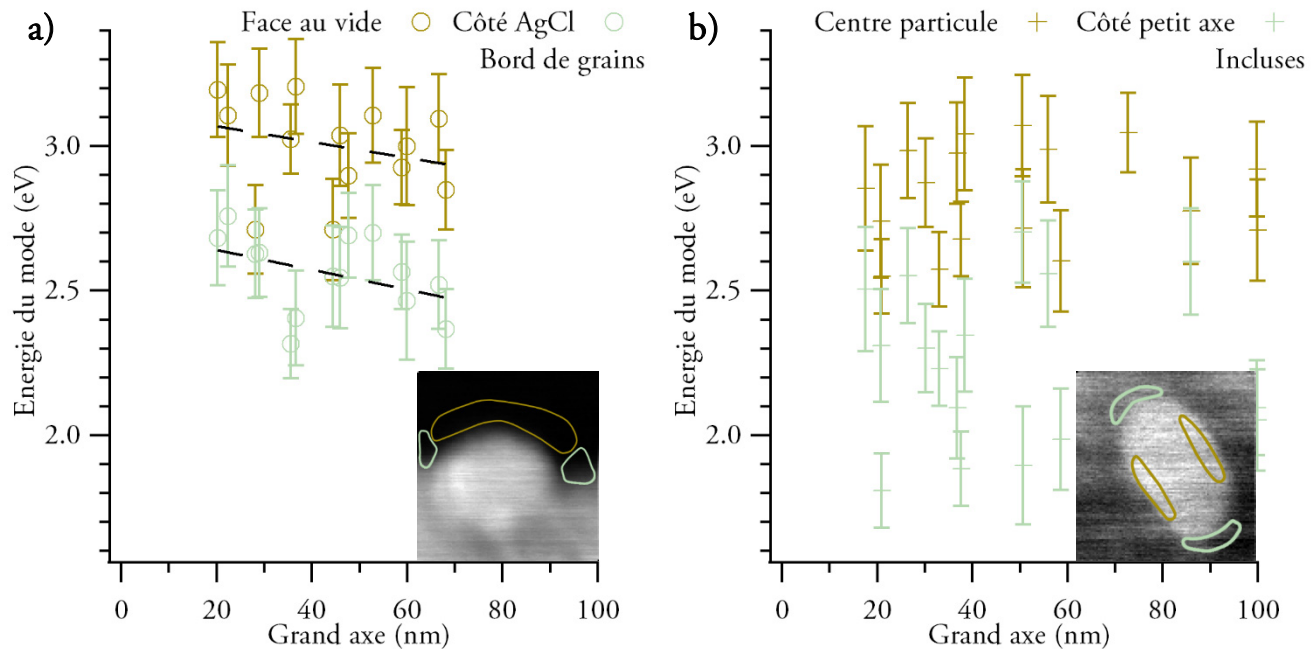


Figure 85 a) énergies des modes de résonance plasmonique localisés côté vide (en jaune) et côté AgCl (en vert clair) en fonction des grands axes des nanoparticules. Les lignes discontinues noires sont des guides pour l'œil. Encart : exemple de localisation des modes. b) Énergies des modes de résonance plasmonique localisés autour des grands côtés, vers le centre des nanoparticules incluses (en jaune) et localisés autour des petits côtés des nanoparticules incluses (en vert clair) en fonction des grands axes des nanoparticules.

Les figures 85a et b indiquent les positions des modes de résonance des nanoparticules situées en bord de grains (a) et incluses (b) en fonction de la taille du grand axe. Nous constatons pour les nanoparticules situées en bord de grains, tant pour les modes nanoparticule/vide (figure 85a en jaune) que pour les modes nanoparticule/AgCl (figure 85a en vert clair) que l'énergie des modes décroît quand la taille de la nanoparticule augmente, ce qui est conforme aux prédictions. En effet, le plasmon étant confiné à la surface de la nanoparticule, quand la taille de cette dernière augmente, la longueur d'onde du plasmon fait de même, le pic d'absorption plasmonique est ainsi décalé vers les basses énergies [163], [239]. Par ailleurs, les modes nanoparticule/AgCl sont toujours situés plus bas en énergie que les modes nanoparticule/vide ce qui est



également attendu – le pic d'absorption plasmonique d'une nanoparticule est décalé (linéairement en longueur d'onde [230]) vers le rouge quand l'indice de sa matrice hôte augmente [230]<sup>43</sup>.

Nous avons tracé pour les nanoparticules incluses les positions des modes situés au centre de la nanoparticule en fonction du grand axe de la nanoparticule (figure 85b en jaune). Nous n'observons pas d'évolution particulière de la position de ce mode en fonction de la taille des nanoparticules. Comme expliqué précédemment, dans l'approximation d'un sphéroïde, l'énergie du mode localisé du côté du petit axe est déterminée par la longueur du grand axe de la nanoparticule ; nous avons donc tracé sur le même graphique les positions des modes situés du côté du petit axe de la nanoparticule (figure 85b en vert clair). De même, nous n'observons pas d'évolution particulière de la position de ce mode en fonction de la taille des nanoparticules. Néanmoins, nous constatons que la position du mode situé du côté du petit axe est toujours inférieure à celle du mode situé au centre de la nanoparticule.

### 5.3.3 INTERPRETATION DES RESULTATS ET DISCUSSION DE L'HYPOTHESE PLASMONIQUE

#### *Particules « incluses »*

Nous avons émis une première hypothèse permettant d'attribuer le mode de résonance situé au centre d'une particule incluse : il pourrait s'agir des modes de résonance correspondant aux plus petits des trois axes différents d'une nanoparticule ellipsoïdale. Dans ce cas, nous attendions une diminution de l'énergie des modes pour une augmentation du grand axe de la nanoparticule – en supposant que si un axe de la nanoparticule augmente, les autres augmentent aussi – ce qui n'est pas le cas ici (figure 85b en jaune).

---

<sup>43</sup> En moyenne (sur 14 nanoparticules) le rapport entre les énergies des deux modes est de  $1,18 \pm 0,09$  eV. L'équation donnée par Mayer et Hafner (équation (18) dans [230]), obtenue à partir du modèle de Drude, permet de calculer un rapport théorique de 1,21 en prenant 2,3 pour indice du chlorure d'argent et 1 pour le vide.

Nous voyons donc dans l'augmentation suivie d'une diminution de la position des modes localisés de manière diffuse au centre des nanoparticules incluses la confirmation de la seconde hypothèse énoncée, illustrée par la figure 86.

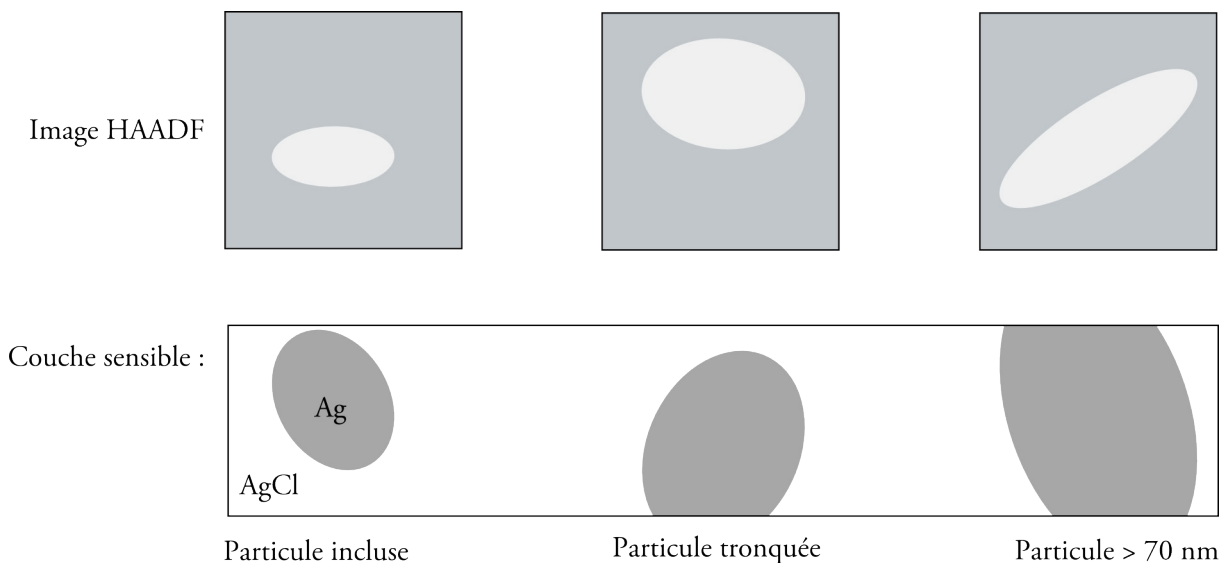


Figure 86 : schéma illustrant l'hypothèse sur la position des modes de résonance à haute énergie pour les nanoparticules « incluses ». Lorsque leur taille augmente, la probabilité pour que les nanoparticules soient sectionnées lors de l'ultramicrotomie augmente et l'épaisseur de chlorure d'argent les entourant diminue.

Certaines nanoparticules que nous voyons « incluses » dans les grains de chlorure d'argent en coupe transversale ne le seraient en fait pas. Ainsi, l'absence d'évolution particulière de l'énergie des modes en fonction de la taille des nanoparticules (figure 85b) pourrait être expliquée par deux mécanismes en compétition : d'une part l'augmentation de taille de nanoparticules diminue l'énergie du mode [163], [239] ; d'autre part, en conséquence de l'augmentation de taille, une épaisseur plus fine de la matrice AgCl entoure la nanoparticule, ce qui tend à augmenter l'énergie du mode [230]. L'épaisseur de la matrice diminue jusqu'à ce que la nanoparticule soit en contact avec le vide (figure 86 au milieu) ; dans ce cas la nanoparticule « repose » sur un substrat AgCl dont l'épaisseur peut elle aussi varier – sa diminution abaissant aussi l'énergie du mode [230] – jusqu'à ce que la nanoparticule soit en contact avec le vide des deux côtés<sup>44</sup> (figure 86 à droite).

### *Couleurs des échantillons et modes de résonance plasmonique*

Nous avons donc mis en évidence le phénomène de résonance plasmonique ayant lieu dans le voisinage des nanoparticules d'argent métallique contenues dans les couches colorées. Nous avons, pour chaque type de nanoparticule, étudié la diversité des modes de résonance existants et les avons attribués. Ces modes couvrent

<sup>44</sup> Nous avons ici simplifié le raisonnement en ignorant le film de carbone de la grille (3 – 4 nm) et le dépôt de carbone effectué sur l'échantillon (5 nm), qui peuvent aussi avoir un effet sur la position des modes de résonance mesurés [129].

une grande partie de la gamme du visible, de 3,3 eV (380 nm) pour le mode côté vide d'une nanoparticule située en bord de grain à 1,8 eV (690 nm) pour le mode côté petit axe d'une nanoparticule incluse. Les nanoparticules analysées dans les trois échantillons montrent des comportements similaires ; ainsi, ces résultats ne permettent pas d'établir un lien direct avec les couleurs des échantillons. Ils nous permettent toutefois d'expliquer deux aspects de la coloration des images photochromatiques.

- Lors de l'exposition à un rayonnement visible, les nanoparticules situées en bord de grains disparaissaient et des nanoparticules incluses apparaissaient (figure 78). Nous avons vu ici que les nanoparticules situées en bord de grains présentent au moins deux modes de résonance plasmon, l'un correspondant à la nanoparticule en contact avec le grain et l'autre correspondant à la nanoparticule dans le vide (figure 81) ; les nanoparticules incluses dans les grains ne présentent *a priori* pas ce dernier mode, en exceptant les modes de résonance attribués à la géométrie de l'échantillon préparé par ultramicrotomie. Ainsi, nous postulons que la probabilité pour que les nanoparticules absorbent un rayonnement d'exposition visible est plus grande en bord de grains que pour les nanoparticules incluses, quelle que soit leur taille, ce qui explique en partie la disparition préférentielle des nanoparticules situées en bord de grains.
- Nous avons vu que l'échantillon bleu présentait un grand nombre de petites nanoparticules (< 30 nm) incluses dans les grains de chlorure d'argent, que le nombre de petites nanoparticules augmentait largement lors de l'exposition à la lumière jaune et un peu lors de l'exposition à la lumière rouge ; nous voyons sur la figure 85b que ces nanoparticules absorbent dans la gamme énergétique [2,6 ; 3,2 eV]. Ceci est cohérent avec la baisse de réflectance générale observée pour toutes les couleurs dans cette gamme spectrale qui correspond à la gamme de longueurs d'onde [390 ; 480 nm] (*cf.* p. 30).

Il serait intéressant, afin de compléter cette étude, d'étudier *in-situ* l'évolution (extinction, décalage, croissance) des modes de résonance de nanoparticules contenues dans des couches sensibles lors de l'exposition à la lumière visible. En plus de renseigner sur les modifications de taille, de forme et de localisation des nanoparticules, cette étude permettrait de s'affranchir des contraintes liées aux variations d'environnement des nanoparticules et de répétabilité inter-échantillons. Enfin, il paraît important d'accéder à une meilleure résolution spectrale – ici de 0,24 à 0,37 eV – dans la mesure où les caractéristiques des spectres de réflectance propres aux différents échantillons colorés sont contenues dans des gammes spectrales étroites de 0,3 à 0,4 eV.

*Les nanoparticules d'argent présentes dans les couches colorées affichent des modes de résonance plasmon de surface dans le visible que nous avons localisés et dont nous avons mesuré les énergies ; ces modes permettent d'expliquer certains aspects de la coloration dans le cadre de l'hypothèse plasmonique.*



## Conclusions et perspectives

---

Nous avons répliqué le procédé Becquerel en laboratoire et produit des images photochromatiques dans une *camera obscura*, ainsi que des échantillons ; les couleurs de ces derniers, quoique peu saturées (présentant un chroma assez faible), existent et sont individuelles. Nous entendons par là qu'elles dépendent directement de la longueur d'onde d'exposition : elles se manifestent principalement par une baisse de l'absorptance au niveau de la longueur d'onde d'exposition, plus marquée à mesure que l'exposition se poursuit. D'autres changements interviennent dans les propriétés optiques des plaques : baisse de la réflectance autour de 380 à 400 nm et au-delà de 700 nm entre autres. Ainsi, les couleurs apparaissent sur un fond de couche sensible, et portent dans leur spectre de réflectance une information sur la longueur d'onde d'exposition. Elles sont perceptibles rapidement et plus l'exposition se poursuit, plus la caractéristique colorée s'affirme, et plus la plaque s'assombrit. Ceci engendre des différences dans la manière dont la plaque sensible *reproduit* les couleurs. Par exemple, la réflectance de la plaque sensible étant déjà haute dans le domaine des grandes longueurs d'onde, l'exposition à la lumière orangée ou rouge provoque des changements nets dans les spectres de réflectance mais la différence de couleur dans les premiers temps de l'exposition est à peine perceptible, avec un  $\Delta E^*$  inférieur à deux. Ces résultats pourraient amener à reconsidérer les couleurs des images photochromatiques, non pas en termes de coloration et d'exposition énergétique, mais en termes d'apparence colorée et ainsi de les étudier du point de vue de la psychologie de la perception. Les mémoires de Becquerel contiennent nombres d'informations qui ne se quantifient pas par la spectroscopie UV-visible mais relèvent de la description de ses sensations. Par exemple, il serait intéressant de comprendre comment le contraste entre deux couleurs juxtaposées peut influencer la perception colorée et contribuer au rendu de la gamme de couleurs par les images photochromatiques [240].

Des jeux d'échantillons d'images photochromatiques couvrant une large gamme de couleurs ont pu être produits : leur analyse a permis de tester plusieurs hypothèses sur l'origine de leurs couleurs. Afin de poursuivre les observations, et d'apporter des éléments nouveaux sur la compréhension de ces couleurs, il serait intéressant d'étudier les améliorations apportées au procédé Becquerel par Abel Niépce de Saint-Victor [166] et Veress Ferenc [241] (pp. 225 et 226), qui ont tous deux introduit de nouvelles solutions de sensibilisation et des étapes au procédé dans le but de fixer les couleurs.

L'étude de ces échantillons hautement sensibles en microscopies électroniques et en spectroscopies a été compliquée par les effets des sondes photoniques et électroniques. Ces effets sont indépendants des couleurs des échantillons et ont particulièrement eu lieu lors des analyses utilisant un faisceau de rayons X obtenu en filtrant une partie du rayonnement synchrotron et en microscopies électroniques. Nous avons choisi de suivre ces effets en calculant la dose déposée en gray (Gy), afin de pouvoir comparer les effets indifféremment du faisceau utilisé. Nous avons observé des marques sombres sur les échantillons aux endroits irradiés par le faisceau de RX pour des doses allant de quelques MGy à une centaine de MGy. Il est envisageable que lors de l'exposition au faisceau, le chlorure d'argent soit radiolysé en argent métallique. Ainsi, nous avons travaillé dans des conditions permettant de ralentir cet effet, sans pouvoir totalement l'éviter : nous avons travaillé à basse température en HAXPES, réduit le flux photonique (en utilisant des filtres en HAXPES et en travaillant en XAS pendant le mode 1-paquet du synchrotron) et la densité de photons incidente (en inclinant l'échantillon par rapport au faisceau en HAXPES et en défocalisant le faisceau en XAS). Lors de l'irradiation aux faisceaux électroniques des microscopes à balayage et en transmission, nous observons également cet effet de radiolyse : il se manifeste par l'apparition de nanoparticules d'argent métallique issues de l'interaction entre le faisceau électronique et les grains de chlorure d'argent qui composent les échantillons. Les échantillons observés en transmission étant fins, de la porosité apparaît rapidement. Par ailleurs, nous avons observé en HAXPES comme en STEM, des effets de pulvérisation électronique à des doses élevées. La radiolyse se manifeste de la même manière en STEM et en MEB, dans la même gamme de dose, quelques GGy. En TEM, cet effet de radiolyse s'observe quasiment instantanément. Nous avons pu protéger totalement les échantillons grâce à des dépôts de carbone, et en refroidissant les échantillons pour l'observation en STEM et en TEM. Nous pouvons ainsi irradier les échantillons à des doses atteignant le millier de GGy sans observer d'effet de radiolyse. Par ailleurs, si nous n'avons constaté aucun effet de la couleur des échantillons sur les cinétiques de radiolyse, nous avons observé un effet de plateau : certains échantillons surexposés à la lumière visible pendant leur préparation ne requerraient pas de dépôt de carbone pour être protégés du faisceau électronique, probablement en raison du grand nombre de nanoparticules d'argent photolytique déjà présentes dans leur volume. Enfin, deux hypothèses peuvent expliquer pourquoi nous n'avons pas observé de nanoparticules d'argent métallique sur les échantillons exposés aux RX observés en vue plane en MEB : l'argent métallique peut être créé dans le volume des grains de chlorure d'argent, ou n'être pas présent sous forme de nanoparticules mais sous forme d'atomes d'argent interstitiels. Il est aussi possible que les doses mises en jeu lors des analyses utilisant des faisceaux de RX, inférieures d'un facteur 1000 à celles mises en jeu en microscopies électroniques, ne permettent pas de créer de nanoparticules d'argent suffisamment grandes pour être observées en MEB.



Cette étude confirme les effets observés précédemment lors de l'analyse de composés à base d'halogénures d'argent en utilisant un faisceau de rayons X [60] ou bien un faisceau électronique [132] et donne des ordres de grandeurs des doses auxquelles ces effets ont lieu. Si ces derniers ont été pleinement décrits en microscopies électroniques, l'argent métallique créé sous faisceau de RX et la disparition des marques de ce faisceau restent à caractériser, probablement avec une sonde locale, avant toute nouvelle analyse faisant appel aux rayons X.

Les résultats de cette première recherche expérimentale d'ampleur sur les couches sensibles et colorées des images photochromatiques montrent que celles-ci sont constituées de nanoparticules d'argent de 10 à 150 nm dispersées dans une matrice de grains micrométriques de chlorure d'argent. Nos résultats préliminaires sur la structure cristallographique de ce dernier indiquent qu'elle est identique à celle d'un composé de référence. Les grains de chlorure d'argent sont de formes variables, qui peuvent rappeler celles de monocristaux de chlorure d'argent. Ils peuvent être assez espacés et poreux, rendant les couches rugueuses et poreuses ; ainsi, ces dernières peuvent diffuser la lumière. Ceci pourrait expliquer une partie des propriétés de réflectance des couches sensibles et colorées mais la taille et la forme des grains, la rugosité et la porosité des couches ne sont pas caractéristiques de la couleur des échantillons, plutôt de la méthode et des paramètres de sensibilisation. Les nanoparticules sont en majorité localisées dans le volume des couches sensibles et colorées – aux joints de grains, en bord de grains ou bien incluses dans les grains – ce qui explique pourquoi elles n'ont pas été détectées par des techniques d'analyse sensibles à la surface. Les particules aux joints de grains sont très peu nombreuses et très petites (< 15 nm), les particules de bord de grains sont plus nombreuses et assez grosses (50 nm en moyenne) et les particules incluses sont les plus nombreuses et sont de taille intermédiaire (25 nm en moyenne). Elles sont responsables de la large bande d'absorption dans le visible des couches, et donc de leur couleur rose. Le « sous-chlorure d'argent violet » [13] décrit par Becquerel et le photochlorure d'argent analysé par Carey Lea [76] correspondent donc à du chlorure d'argent décoré de nanoparticules d'argent métallique.

Les cortèges de nanoparticules contenus dans les échantillons colorés sont l'unique marque caractéristique des couleurs que nous avons découverte, après avoir cherché sans succès des compositions chimiques ou des morphologies spécifiques des couches colorées. La figure 87 résume ce que nous avons appris par l'étude statistique des nanoparticules en STEM-HAADF et de leurs propriétés plasmoniques en EELS en pertes proches. L'échelle affichée précise les tailles de nanoparticules et de grains rencontrés ; elle n'indique ni l'épaisseur de la couche sensible, dont une partie seulement est représentée ici, ni la profondeur dans la couche à laquelle les processus discutés ci-dessous interviennent. Les gammes spectrales absorbées par les différents types de nanoparticules rencontrées dans les couches sensibles et colorées (sur le spectre d'absorption de la couche sensible) sont tracées et pour chaque couleur nous montrons la variation de distribution de taille des nanoparticules (en nombre de nanoparticules de tailles comprises entre deux bornes par unité de longueur de couche analysée) et le spectre d'absorption UV-visible. Enfin, certains processus à l'œuvre lors de l'exposition de la couche à la lumière colorée sont schématisés.

- lors de l'exposition à la lumière bleue, la disparition de nanoparticules situées en bord de grains absorbant dans le bleu et la création de petites nanoparticules dans les grains par transfert de matière ou bien par photolyse des grains de chlorure d'argent ;
- lors de l'exposition à la lumière jaune, la diminution de taille selon un axe de nanoparticules incluses, ce qui diminue leur rapport d'aspect, et la création subséquente de petites nanoparticules dans les grains par transfert de matière ;
- lors de l'exposition à la lumière rouge la diminution de taille de nanoparticules situées en bord de grains selon un axe, ce qui diminue leur rapport d'aspect, et l'augmentation de taille de nanoparticules incluses dans les grains par transfert de matière ainsi que la formation de petites nanoparticules.

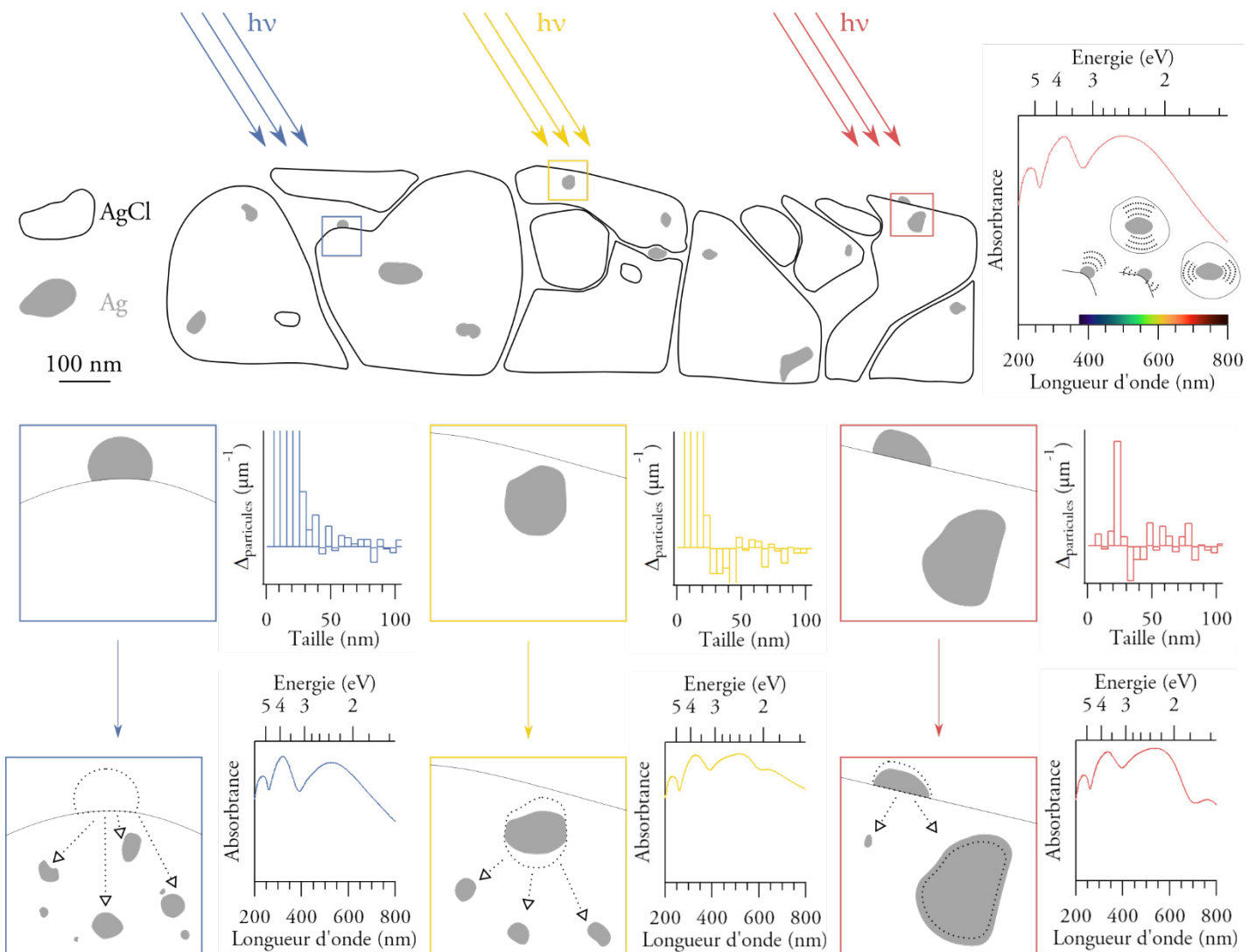


Figure 87 : schéma récapitulant les processus de coloration des images photochromatiques mis en évidence en STEM et en EELS. La couche représentée ne correspond qu'à la couche sensible, isolée de son substrat d'argent métallique. Sur le spectre d'absorption de la couche sensible sont représentés les modes de résonance plasmonique correspondant à la gamme énergétique absorbée.

En opposition avec la majorité des travaux publiés, ceci nous permet d'énoncer une hypothèse plasmonique sur l'origine des couleurs des images photochromatiques, inspirée des phénomènes de décoloration de cristaux de chlorure d'argent noircis [86]–[88] et des propriétés photochromiques de certains systèmes Ag-TiO<sub>2</sub> [219], [225]. Considérant que la bande d'absorption dans le visible des couches sensibles et colorées s'explique par une dispersion de nanoparticules d'argent de tailles, formes et localisations variables, nous postulons que les *trous d'absorption* des couches colorées, situés à la longueur d'onde à laquelle celles-ci ont été exposées, sont dus à un manque de nanoparticules de forme, taille et localisation bien précises. Ces nanoparticules « manquantes » sont celles qui, dans la plaque sensible de départ, absorbaient dans la gamme de longueurs d'onde d'exposition.

Dans le système Ag-TiO<sub>2</sub> étudié par Matsubara *et al.*, seule la taille des nanoparticules importe : lors de l'exposition, les nanoparticules absorbant le rayonnement incident voient leur taille diminuer et leur résonance de plasmons de surface décalée vers le bleu [225]. Dans le cas des images photochromatiques, les modalités d'absorption de la lumière visible sont probablement plus diverses. En témoigne l'observation suivante : les rayonnements visibles assez énergétiques peuvent photolyser les grains de chlorure d'argent et ainsi créer de nombreuses petites nanoparticules d'argent métallique. Or ces petites nanoparticules, supposées absorber les rayonnements de courtes longueurs d'onde, sont présentes surtout dans les échantillons violets et bleus. Il y a donc nécessairement des effets de forme, de localisation et d'environnement des nanoparticules, en plus d'un effet de taille, qui entrent en jeu dans l'absorption de la lumière visible par les couches colorées. Il est aussi envisageable que l'oxygène joue un rôle : adsorbé sur les nanoparticules sous forme d'oxygène ou d'ions OH<sup>-</sup>, ou bien en oxydant l'argent, il pourrait contribuer à décaler les résonances de plasmons de surface vers le rouge [242]–[244]. Citons aussi l'étude de Kafizas *et al.* qui identifie, dans le cas d'une dispersion de nanoparticules incluses dans TiO<sub>2</sub>, l'espèce d'argent qui n'absorbe pas dans le visible comme étant de l'oxyde d'argent [117]. Néanmoins, dans le cas des couches sensibles, la matrice est composée de chlorure d'argent, les nanoparticules incluses ne sont donc pas en contact avec des atomes d'oxygène comme c'est le cas dans TiO<sub>2</sub>. Nous n'avons par ailleurs pas détecté d'argent sous forme Ag<sub>2</sub>O en XRD, ni en XAS ; enfin, des mesures en EELS des niveaux de cœur de l'oxygène n'ont pas révélé la présence d'oxygène dans l'environnement des nanoparticules d'argent. Si l'oxygène semble donc ne pas prendre part à la couleur des images photochromatiques, il pourrait jouer un rôle important dans le transport de charges et donc les processus de coloration. Par exemple, en l'absence d'oxygène, Ohko *et al.* n'observent pas de changement de couleur sur un système Ag-TiO<sub>2</sub> photochromique [219]. Il serait donc intéressant d'étudier son rôle en procédant à l'étape d'exposition des couches sensibles en anoxie.

Nous avons émis une hypothèse concernant les mécanismes de transfert d'électrons et de matière à l'interface entre les nanoparticules métalliques et la matrice semi-conductrice. Des électrons excités des nanoparticules d'argent absorbant le rayonnement incidents seraient promus dans la bande de conduction du chlorure d'argent ou bien transférés à l'oxygène si la nanoparticule y a accès ; par recombinaison avec des électrons, les ions Ag<sup>+</sup> dissouts dans la matrice AgCl seraient redéposés sous forme de nanoparticules dans l'environnement de la nanoparticule initiale, préférentiellement aux défauts du cristal de chlorure d'argent. Les mécanismes de transfert de charges méritent donc d'être investigués. Les calculs théoriques constituent un outil puissant et adapté à cette étude, comme le montrent déjà les résultats de Glaus *et al.* [234], [245], Ma *et al.* [96]. Ainsi, toujours dans le contexte de la recherche sur l'origine des couleurs des images photochromatiques, Arnaud Lorin prépare actuellement une thèse au Laboratoire des Solides Irradiés sous la direction de Lucia Reining et Francesco Sottile sur l'étude des propriétés électroniques du chlorure d'argent par l'emploi de calculs théoriques utilisant la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) [246].

Enfin, pour revenir à la description initiale faisant intervenir une adaptation de taille, forme et localisation des nanoparticules lors de l'exposition, il paraît important d'améliorer la statistique sur les cortèges de nanoparticules en mettant en œuvre d'autres techniques analytiques. Il faut à présent envisager cette étude non plus par l'emploi d'une sonde locale – ici en TEM – mais à l'aide d'outils permettant d'échantillonner de plus grands volumes, telle que la technique de diffusion des rayons X aux petits angles (*Small angle X-ray scattering*, SAXS) [247]. Une approche complémentaire pourrait être d'étudier *in situ* l'étape de coloration des couches sensibles : aussi bien les distributions de tailles et de formes de ces nanoparticules en SAXS, que les propriétés plasmoniques des nanoparticules contenues dans les couches en EELS en pertes proches. Dans le premier cas, il s'agirait de suivre de manière plus globale les évolutions de cortèges de nanoparticules contenus dans des échantillons sensibles en termes de taille et de forme, lors de l'exposition aux rayonnements visibles. Par exemple, l'évolution pendant un traitement thermique de nanoparticules de zirconie incluses dans une matrice vitreuse a pu être suivi en SAXS *in situ* [248]. Dans le second cas, il s'agirait d'étudier des échantillons préparés pour être observés par TEM, soumis à un rayonnement visible *in situ* : ceci permettrait de suivre l'évolution d'une nanoparticule et de comprendre la manière dont les modifications de taille, forme et localisation affectent ses propriétés d'absorption par résonance de plasmons de surface. Notons que l'illumination *in situ* est une fonction déjà implantée dans certains microscopes [249]. Ces deux approches complémentaires permettraient donc, de mettre au jour les processus de *photoadaptation* ayant lieu lors de la coloration, de la nanoparticule à la couche sensible, en répondant aux questions suivantes : comment évoluent les cortèges de nanoparticules lors de l'irradiation, et comment ces évolutions influencent leurs propriétés d'absorption dans le visible ?



# Récits d'une rencontre art/science

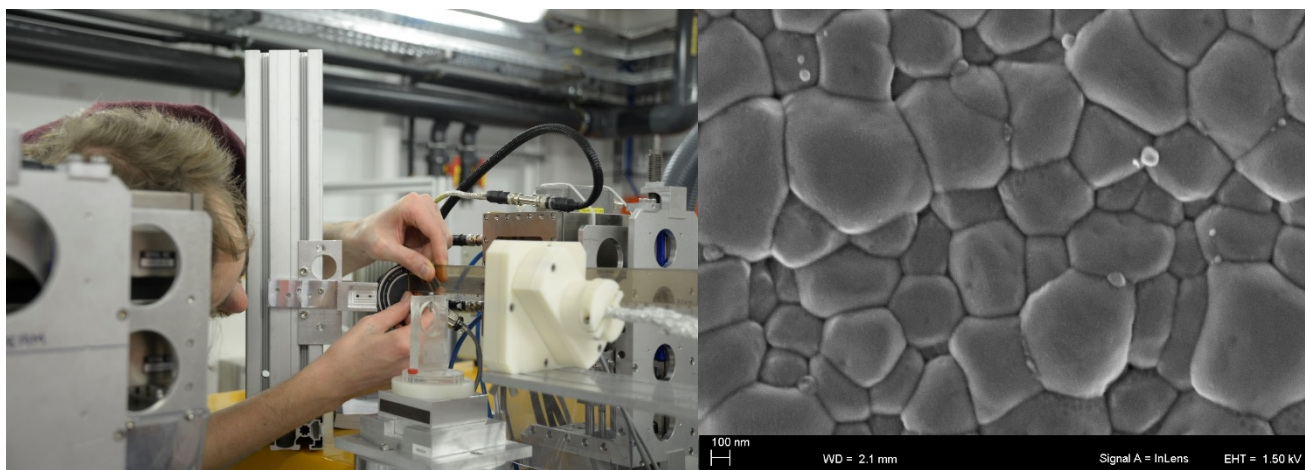
---

Ce texte a vocation à être lisible même sans avoir lu le présent tapuscrit, ainsi il commence par une présentation de ma thèse, de sa problématique et de son contexte. S'ensuit un compte rendu de mes diverses expériences de doctorant scientifique dans un milieu artistique et d'un bilan de ces trois années. Enfin les différents projets ayant vu le jour dans ce contexte sont présentés par ordre chronologique.

## Présentation des recherches

J'ai commencé en 2015 une thèse en sciences des matériaux sur le procédé de photographie en couleur d'Edmond Becquerel intitulée : « À l'origine des couleurs des images photochromatiques d'Edmond Becquerel : étude par spectroscopies et microscopies électroniques ». Cette thèse a été financée par le programme Sciences, Art, Création, Recherche (SACRe) de l'Université Paris Sciences et Lettres (PSL). Ce programme doctoral a pour objectif de créer un contexte propice à la rencontre entre artistes et chercheurs.

Certains procédés photographiques du XIX<sup>ème</sup> siècle restent à ce jour mal connus. Il en est ainsi des premières photographies en couleur produites par Edmond Becquerel à partir de 1848. La question de l'origine des couleurs de ces *images photochromatiques* reste entière, bien que le XIX<sup>ème</sup> siècle ait vu s'opposer de nombreux chimistes, physiciens et photographes, partisans soit d'une origine pigmentaire soit d'une origine interférentielle des couleurs. L'objectif de ma recherche a été d'identifier l'origine physico-chimique des couleurs de ces images que Becquerel n'a jamais réussi à fixer et qui sont donc conservées à l'abri de la lumière. Dans un premier temps, le procédé Becquerel a été répliqué en laboratoire et ses différentes étapes ont été étudiées.



Plusieurs questions ont ensuite guidé ma démarche d'analyse des échantillons ainsi produits : les propriétés optiques des couches sensibles et colorées ont été étudiées en spectroscopie UV-visible et mises en relation avec leur composition chimique (caractérisée en spectroscopie d'absorption X en utilisant le rayonnement synchrotron) et leur morphologie, de l'échelle micro à nanoscopique (étudiée en microscopie électronique et en spectroscopie de perte d'énergie des électrons).



## Autour de la thèse

Durant mes études, j'ai cherché à me *situer* et à m'*étendre*. Après un parcours classique en classes préparatoires et à l'école d'ingénieur Chimie Paristech, pendant laquelle j'ai pu faire un stage de recherche au Centre de Recherche sur la Restauration des Musées de France (C2RMF), j'ai choisi de monter un projet de développement autour de la qualité de l'eau dans le canton de Gbatopé au Togo, tout en commençant une licence de philosophie à distance. Ce projet terminé, j'ai choisi de continuer dans les sciences du patrimoine et j'ai pu rencontrer Marie-Angélique Languille, du Centre de Recherche sur la Conservation, avec qui ce sujet de thèse a vu le jour. En présentant un dossier pour candidater au programme SACRe, je cherchais une ouverture à cet environnement, étrange et lointain pour moi à l'époque, que sont les écoles d'art. C'était l'occasion idéale pour faire de la recherche dans un domaine qui m'intéressait, tout en continuant à découvrir autre chose. En rédigeant mon dossier de candidature, j'entrevois des questions qui me passionnaient déjà.

Mes travaux de thèse portaient essentiellement autour de la physico-chimie des photographies d'Edmond Becquerel, les projets artistiques n'étaient donc pas prioritaires : la préparation d'un doctorat imposant un rythme soutenu pendant trois années, j'ai manqué de temps pour travailler à d'autres projets. J'ai eu par ailleurs des difficultés, vers la fin de la première année de thèse, à comprendre ce que le programme SACRe attendait d'un doctorant dans ma situation, en prise avec des travaux qui ne relèvent pas de la recherche en art : quelle implication dans le champ de la création ? Que devais-je « rendre » ? Pour les doctorants théoriciens du programme, un projet pratique avait été évoqué. Ces questions se sont peu à peu réglées, au gré des projets artistiques réalisés.

J'ai tout de même pu dégager du temps pour rencontrer des artistes, m'intéresser à leurs travaux et monter des projets – décrits ci-dessous. Lors des deux premiers, ma participation à la performance collective « André et les météores » (sous le nom « La fabrique du caché ») et à l'exposition collective « La moindre apparition sera la bienvenue », je me suis placé du côté des artistes, ce qui n'a pas été facile au début tant la question de ma légitimité à présenter une pièce m'apparaissait importante. Cette considération s'est vite effacée et a été remplacée par deux questions plus intéressantes : quelle place pour un scientifique dans un milieu peuplé d'artistes ? Et, est-ce que ça m'a plu ? La première question fut justement au cœur des pièces proposées : tandis que je restais à côté des installations produites, j'assurais une sorte de médiation avec le public qui fut riche en confrontation de points de vue. D'une certaine manière, j'offrais une ouverture vers un langage nouveau et inhabituel. De mon côté, ces discussions m'ont amené à repenser les pièces que j'avais produites et à porter un autre regard sur les photographies dont j'étudiais les propriétés physico-chimiques. Pour répondre à la deuxième question, je dirais que j'ai beaucoup aimé travailler à « La fabrique du caché », dans la mesure où c'était pour moi une tentative agréable et bien reçue de transmettre certains aspects du procédé Becquerel – l'effacement à la lumière des photographies notamment. Par contre, j'ai tenté lors de l'exposition « La moindre apparition sera la bienvenue » de pousser cette idée plus loin et de discuter, autour de

l'installation produite, d'une phénoménologie de ces photographies à travers l'idée de leurs apparitions ; ici le défi était de taille, et le résultat n'était pas à la hauteur de ce que j'attendais, peut-être parce qu'ici, l'enjeu pour moi était de créer, et moins d'expérimenter ma présence dans ce contexte.

Au cours de ces projets, j'ai vécu les processus de création comme des incursions dans l'imaginaire du procédé : son évanescence, son caractère fantomatique, le désir qu'il suscite... J'ai eu par exemple beaucoup de mal lors de « La fabrique du caché » à choisir un sujet de photographie, car je m'imposais comme contrainte de trouver un sujet qui constituerait un écho sensible au procédé. J'ai finalement choisi une photographie érotique d'Auguste Belloc, gardée à l'abri des regards dans l'Enfer de la BNF. Ces photographies cachées, que l'on ne doit pas voir, partageaient pour moi quelque chose de fort avec les images de Becquerel, gardées au noir en raison de leur photosensibilité. De même, j'ai beaucoup réfléchi aux modes de présentation de cette image et de l'installation proposée lors de « La moindre apparition sera la bienvenue », qui devaient pour moi renvoyer à l'image en tant qu'objet culturel, commenté au XIX<sup>ème</sup> par les critiques d'art, et non en tant qu'objet technique que j'étudie aujourd'hui. Enfin, j'avais l'habitude en laboratoire de produire des échantillons, de taille suffisamment petite pour être analysés, et le plus souvent monochromes. J'ai donc dû adapter le procédé mis au point pour ces échantillons à la réalisation d'images de plus grande taille, ce qui a enrichi ma recherche de nouveaux résultats.

Toutes ces réflexions m'ont amené, dans les derniers temps de ma thèse, à me pencher sur un autre format : j'ai donc proposé plusieurs collaborations à des artistes autour du procédé Becquerel. L'idée étant de travailler avec chacun-e à une co-création autour d'un aspect du procédé. Une exposition a eut lieu directement parès la soutenance de thèse, en dialogue avec celle-ci.

Lors de ces trois années, j'ai eu une ouverture vers le monde de l'art et de la création que je souhaite entretenir. J'ai candidaté – sans succès – à l'appel à projet « Séjour de recherche et de production » lancé par Le Fresnoy pour octobre 2018 en proposant un projet de recherche axé sur l'étude en microscopie électronique de cyanotypes en lien avec un projet de création se penchant sur les liens entre photographie XIX<sup>ème</sup> et alpinisme. En effet, je souhaite maintenant construire un projet de post-doctorat pour poursuivre ma recherche, axé sur l'utilisation de techniques de microscopie électronique ou bien utilisant le rayonnement synchrotron pour l'étude des œuvres d'art. En parallèle, prendra forme une collaboration avec Quentin Lazzareschi, artiste titulaire d'une bourse de doctorat supérieur de recherche en art au sein de l'équipe pluridisciplinaire « Effondrement des Alpes », autour de la question de l'archive de montagne à travers le medium photographique. Mon envie de continuer dans la recherche en sciences du patrimoine est toujours présente, de même que ce besoin de *déborder* le cadre de ces recherches.

## La fabrique du caché

Ce projet a eu lieu dans le cadre de la constellation de performances « André et les météores » organisée par Marie-Luce Nadal et Vanessa Vancutsem le 14 Avril autour de la galerie rouge rue André Antoine, à Pigalle.

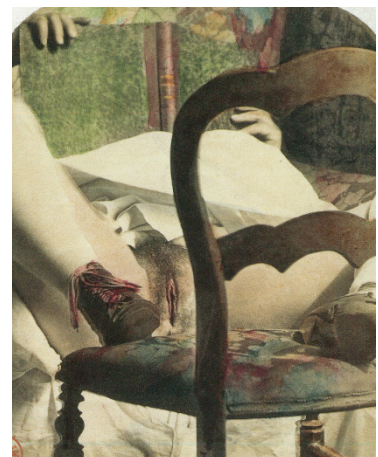
La pièce présentée est une boîte en bois fixée sur un mur de la rue. Je suis à côté et j'invite les gens à venir me voir. Je leur explique ensuite que cette boîte renferme une photographie ; elle est cachée car elle a été produite avec un procédé photographique qui ne permet pas de fixer les couleurs ; À mesure qu'on l'éclaire pour l'observer, l'image disparaît.



J'ouvre la boîte et laisse quelques instants à l'observation. J'explique le sujet de la photo, car l'image est très pâle : c'est un nu féminin ; on distingue les jambes écartées, les pieds posés sur une chaise à coussin coloré, la robe blanche retroussée sur le ventre et le visage caché par un livre à couverture verte. La boîte est ensuite refermée.



J'explique que l'image choisie est une reproduction d'une photographie érotique conservée dans l'Enfer de la BNF, le département qui abrite la littérature, le théâtre, les photographies érotiques des collections de la bibliothèque et qui est ouvert aux lecteurs uniquement sur autorisation ; que le procédé utilisé est le premier procédé de photographie en couleur, peu utilisé à cause de l'instabilité des images à la lumière, et que les épreuves originales du XIX<sup>ème</sup> sont conservées à l'abri de la lumière. L'image et le procédé se rejoignent donc dans leur destin d'œuvre toujours conservées, toujours cachées.



Le procédé utilisé pour produire l'image a été mis au point par Edmond Becquerel en 1848. La frustration créée par l'absence de couleurs dans le daguerréotype, inventé une dizaine d'années plus tôt, conduisait certains à les colorer manuellement, d'autres à ne souhaiter que plus ardemment assister à la naissance de la photographie en couleurs. Ainsi, la révélation à l'Académie des sciences de la découverte de ce procédé fit sensation ; les recherches poursuivies par Abel Niépce de Saint-Victor continuèrent ensuite longtemps à fasciner le public. Tout au long de sa vie, ce dernier s'appliqua à faire la promotion de ce procédé : lors d'expositions universelles ou d'expositions de la Société Française de Photographie (SFP), il présenta au public des photographies couleurs qui firent beaucoup parler d'elles, malgré l'absence de fixage des couleurs, qui conditionnait l'exposition à une faible luminosité et un temps d'exposition relativement court.

Le sujet est un nu féminin, photographié par Auguste Belloc dans les années 1850. Photographe professionnel, membre de la SFP, loué par la critique, Auguste Belloc est surtout connu pour son immense production de photographies de nus, plus ou moins académiques, plus ou moins pornographiques. En 1860, au cours d'une perquisition à son atelier la police découvre, entre autres, une série de nus féminins cachés dans une boîte en carton imitant la reliure des œuvres de Buffon – de laquelle est extraite la photographie choisie. Six ans plus tard, Courbet immortalise ce sujet en peignant l'Origine du monde et une partie de la saisie effectuée rejoint les collections de la BNF sous la côte AE, marque de l'Enfer.

Cette pièce est une enquête sur la mémoire cachée, sur ces photographies imprésentables dont on sait qu'elles existent mais que l'on ne peut voir. Ces images provoquent désir et frustration ; la boîte noire excite la curiosité. D'ailleurs, si l'image n'est aperçue qu'un court instant, le temps de distinguer le sujet, comment parler de réaction esthétique ? Elle nous invite aussi à interroger le processus de réaction basé sur une expérience fugace. L'attente face à la boîte noire, l'excitation lors de l'ouverture et la trace laissée par l'apparition de l'image sont en fait le vrai sujet de la pièce.

## La moindre apparition sera la bienvenue

Cette installation a pris forme lors de l'exposition collective du même nom organisée par Camille Benarab-Lopez à la Galerie des Beaux-Arts de Paris le 30 novembre 2016.



L'installation consiste en une plaque sensible préparée par le procédé Becquerel fixée au mur. Lors du vernissage, dans la pénombre, cette plaque est exposée à la lumière d'une source xénon de laboratoire décomposée à travers un prisme. L'image d'un spectre coloré se forme ainsi sur la plaque en quelques heures ; à la fin du vernissage la lumière s'éteint et il ne reste, comme dit Becquerel « qu'un souvenir du spectre ». Ce souvenir est laissé en proie à la décomposition par la lumière ambiante les deux jours de l'exposition.

Cette installation se propose de questionner la photographie comme processus et non en tant qu'objet *semblant*, donné à voir. Si l'essence de l'être se cache dans la série de ses apparitions, que dire de cet objet encore non abouti et qui, une fois *existant*, se dégrade lentement ? Ici, l'image photochromatique est le support de questionnements autour de la couleur, de l'évanescence, de la photographie comme *phénomène*. Cette image *lente* qui disparaît avec le temps fait du spectateur un témoin du procédé.

## Rétine minérale

Ce projet a été pensé comme une tentative de rendre sensible certains aspects du procédé de photographie en couleur d'Edmond Becquerel. Il présente des caractéristiques peu communes : longs temps d'exposition de la plaque sensible, de l'ordre de quelques heures ; impossibilité de fixer l'image, vouée à disparaître à mesure qu'on la regarde ; couleurs apparaissant sur le fond rose de la plaque... De même, certains résultats obtenus lors de mon travail de thèse posent des questions qui dépassent le cadre des sciences du patrimoine : ces couleurs qui apparaissent seraient dues à l'adaptation de taille et de forme de nanoparticules d'argent, initialement présentes sur la plaque sensible. Pour ce projet, j'ai sollicité plusieurs artistes ; le but étant de co-créeer avec chacun-e une pièce en rapport avec ces différents aspects du procédé Becquerel. Les artistes ont été choisis pour la proximité de leurs travaux et de leurs pratiques avec ce sujet. Lia Giraud, pour sa mise au point dans un laboratoire de biologie du Muséum national d'histoire naturelle d'un procédé de photographie sur algues. Hanako Murakami, qui a notamment travaillé avec des daguerréotypes, avec laquelle nous expérimentons le procédé Lippmann depuis le début de ma thèse. Laure Tiberghien, pour la manière dont ses pièces parlent des procédés photographiques, de leurs étapes d'exposition, de développement. Danica Chappell, qui fait dialoguer lumière et plaques sensibles à travers des photogrammes sur daguerréotypes, ferrotypes... Colin Lusinchi, qui détourne les objets de leurs usages habituels, et joue avec les nouvelles technologies comme avec les procédés photographiques anciens.

Ce projet a donné lieu à une exposition collective dans la bibliothèque du Centre de Recherche sur la Conservation après la soutenance de thèse, le 21/12/2018, à 18h. Le catalogue de cette exposition peut être trouvé à la fin de ce tapuscrit, avant la quatrième de couverture.





# Annexes

---

## Annexe 1. Glossaire et acronymes

### ANNEXE 1.1 GLOSSAIRE

La traduction anglaise est précédée de la mention « *En* : ».

Argent photolytique : argent métallique issu de la photolyse.

Barrière de Schottky : barrière d'énergie potentielle localisée à une interface métal/semi-conducteur (ici de type n). Le flux d'électrons du semi-conducteur vers le métal est facilité par rapport à la direction opposée. Cette barrière se définit par sa hauteur, égale pour un semi-conducteur de type n à la différence entre le bas de la bande de conduction du semi-conducteur et le niveau de Fermi du métal. Traduit et adapté de [250].

Camera obscura : chambre noire. Dispositif optique permettant de projeter sur un écran une image inversée formée à travers une petite ouverture. En photographie, l'image est projetée sur un support photosensible au fond de la chambre afin d'être impressionnée.

Daguerréotype : photographie sur plaque d'argent sensibilisée par l'emploi des vapeurs d'iode. Une étape de développement est nécessaire et peut s'effectuer en employant des vapeurs de mercure ou bien en exposant en rouge (développement Becquerel). D'après [251].

Débit de dose : densité de courant sur l'échantillon. Unité :  $e^- \text{Å}^{-2} \text{s}^{-1}$ . *En* : *dose rate*. D'après [124].

Dose : énergie absorbée par unité de masse pour un échantillon soumis à un rayonnement ou un faisceau électronique. Unité : Gy = J kg<sup>-1</sup>. *En* : *dose*. D'après [70], [124].

Dose électronique : utilisé de manière générale à la place du terme exposition électronique. Intégration de la densité de courant sur l'échantillon dans le temps. Unité :  $e^- \text{Å}^{-2}$ . *En* : *electron dose*. D'après [124].

Eclairement énergétique : dérivée du flux énergétique par rapport à la surface éclairée. Unité : W m<sup>-2</sup>. *En* : *irradiance*. D'après [252].

Eclairement photonique : dérivée du flux photonique par rapport à la surface éclairée. Unité : ph s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>. *En* : *photon irradiance*. D'après [252].

Exposition énergétique : éclairement énergétique intégré dans le temps. Unité : J m<sup>-2</sup>. *En* : *radiant exposure*. D'après [252].

Flux photonique : quotient du nombre de photons transportés ou pendant un intervalle de temps par la durée de cet intervalle. Unité : ph s<sup>-1</sup>. *En* : *photon flux*. D'après [252].

Flux énergétique : dérivée de l'énergie rayonnante par rapport au temps. Unité : W. *En* : *radiant flux*. D'après [252].

Image latente : dépôt formé d'agrégats d'argent peu ou pas visible sur une surface sensible au cours d'une exposition. Ces agrégats favoriseront la croissance de plus gros grains d'argent lors du développement. D'après [141].

Inactinique : se dit d'un éclairage qui n'a pas ou peu d'effets sur une substance photosensible.

Photochromique : voir photochromisme.

Photochromisme : transformation réversible sous l'action de la lumière d'une espèce entre deux formes ayant des spectres d'absorption visible spécifiques. Traduit et adapté de [253].

Photolyse : coupure d'une ou de plusieurs liaisons d'une entité moléculaire consécutive à une absorption de lumière, ou tout processus photochimique dans lequel une telle coupure joue un rôle essentiel [254].

Photosensible : sensible à la lumière. Qui peut être impressionné par la lumière [255].

Réciprocité : la loi de réciprocité (Bunsen-Roscoe) décrit l'effet de la réaction photochimique comme proportionnelle au produit de l'éclairement énergétique, du temps et de l'absorptance. D'après [256]. En d'autres termes, l'impression photographique est proportionnelle à la dose.

Résonance de plasmons de surface : oscillations collectives des électrons de la bande de conduction de nanoparticules de métaux nobles pouvant causer une forte absorption dans le visible, dont les propriétés dépendent de la composition de la nanoparticule, de sa taille (inférieure à la longueur d'onde incidente), de sa forme, de sa charge, et du milieu environnant. Traduit et adapté de [239].

Tirage par contact : image photographique obtenue en plaçant l'objet à copier photographiquement directement contre la surface photosensible.

## ANNEXE 1.2 ACRONYMES

CFC : Cubique à faces centrées

EDX : *Energy dispersive X-ray spectroscopy* (Spectroscopie X à dispersion d'énergie)

EELS : *Electron energy loss spectroscopy* (Spectroscopie de perte d'énergie des électrons)

EXAFS : *Extended X-ray Absorption Fine Structure* (Structure fine d'absorption des rayons X)

FEG : *Field emission gun* (canon à émission par effet de champ)

HAXPES : *Hard X-ray Photoemission Spectroscopy* (Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X durs)

HRTEM : *High Resolution Transmission electron microscope* (Microscope électronique en transmission à haute résolution)

IR : Infrarouge

MEB : Microscope électronique à balayage

SPR : *Surface plasmon resonance* (Résonance de plasmons de surface)

STEM : *Scanning transmission electron microscope* (Microscope électronique à balayage en transmission)

TEM : *Transmission electron microscope* (Microscope électronique en transmission)

TF : Transformée de Fourier

UV : Ultraviolet

XAS : *X-ray absorption spectroscopy* (Spectroscopie d'absorption des rayons X)

XPS : *X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X)

XRD : *X-ray diffraction* (Diffraction des rayons X)

XRF : *X-ray fluorescence* (Fluorescence des rayons X)



## Annexe 2. Matériaux et réalisation des échantillons

Comme Becquerel et Niépce de Saint-Victor en rendent compte, la réalisation d'images photochromatiques présente une certaine variabilité, même si les étapes du procédé semblent avoir été identiquement menées. La pratique d'un procédé photographique nécessite un savoir-faire qui se situe dans un niveau de détails exigeant ; c'est pourquoi nous choisissons de présenter notre protocole en recensant de manière exhaustive les conditions expérimentales que nous avons contrôlées et qui sont déterminantes pour la réussite de ce procédé et la reproductibilité des images produites.

### ANNEXE 2.1 MATÉRIAUX UTILISÉS POUR LA RÉALISATION D'ÉCHANTILLONS SENSIBLES

#### *Plaqués argent réalisés par un orfèvre pour les échantillons réels*

Nous avons utilisé des plaquettes ou des plaques<sup>45</sup> de laiton de dimensions variables (tableau 8) plaquées d'argent par électrolyse soit sur un côté, soit sur les deux côtés, puis avivés. Ces dépôts d'argent ont été effectués par l'orfèvre François Cadoret<sup>46</sup> puis par un autre orfèvre<sup>47</sup>. Les plaqués sont percés aux coins d'un ou deux trous de 1 mm de diamètre servant à maintenir la plaque lors de la sensibilisation.

---

<sup>45</sup> Nous parlerons ici de plaquettes d'argent lorsque la dimension est inférieure à 30 × 30 mm<sup>2</sup> et de plaques d'argent pour les plus grandes (106 × 80 mm<sup>2</sup> et 180 × 130 mm<sup>2</sup>) ; les premières ont servi d'échantillons pour les analyses tandis que nous avons utilisé les secondes pour effectuer des prises de vues à la *camera obscura* ou pour reproduire des images par contact. Nous parlerons de plaqués argent pour désigner indistinctement les plaques ou les plaquettes.

<sup>46</sup> Orfèvrerie du Marais, 172-174 rue de Charonne – 75011 Paris. Cet établissement a depuis fermé ses portes.

<sup>47</sup> Electrolyse Du Marais, 40 rue Pastourelle – 75003 Paris.

Tableau 8 : dimensions, épaisseurs des dépôts d'argent, nombre de faces plaquées et nombre de plaques et de plaqués commandés. Tous les plaqués ont été faits par l'Orfèvrerie du Marais, à l'exception des plaques de dimension  $180 \times 130 \text{ mm}^2$ .

Dimensions ( $\text{mm}^2$ )	Epaisseur Ag ( $\mu\text{m}$ )	Faces	Nombre
$15 \times 15$	50	2	8
$120 \times 40$	50	2	1
$30 \times 30$	20	2	5
$30 \times 30$	20	1	15
$10 \times 10$	30	2	20
$108 \times 80$	50	2	6
$20 \times 20$	50	2	20
$180 \times 130$	?	1	6

Les échantillons commandés à François Cadoret sont polis au noir de carbone et au rouge d'Angleterre. La figure 88 montre une image en électrons secondaires en vue plane d'une plaquette d'argent sur laquelle des marques de polissage de quelques centaines de nm sont encore visibles.

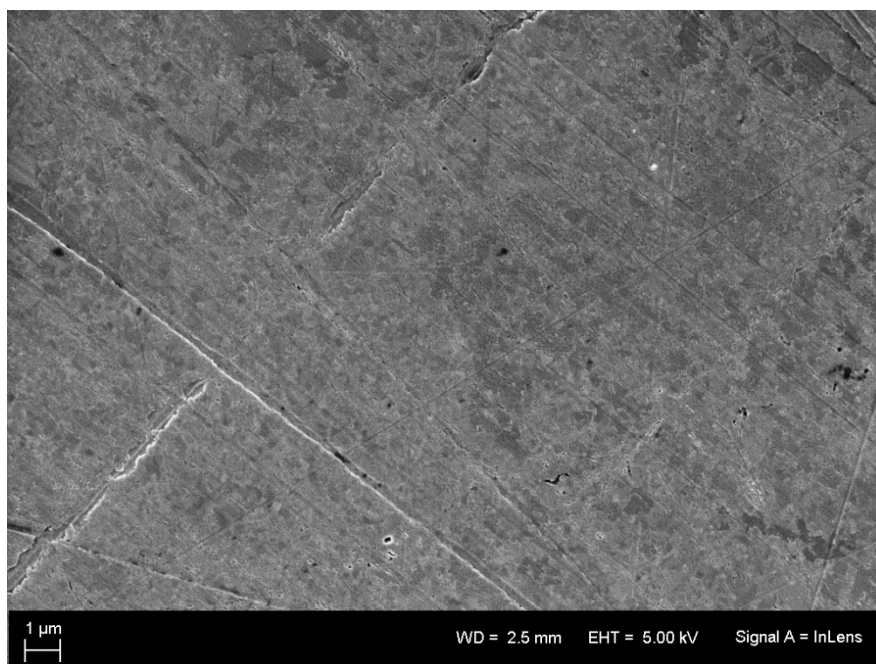


Figure 88 : image en électrons secondaires d'une plaquette d'argent produite par l'orfèvre François Cadoret.

La figure 89 présente une image en électrons rétrodiffusés de la tranche d'un autre échantillon.

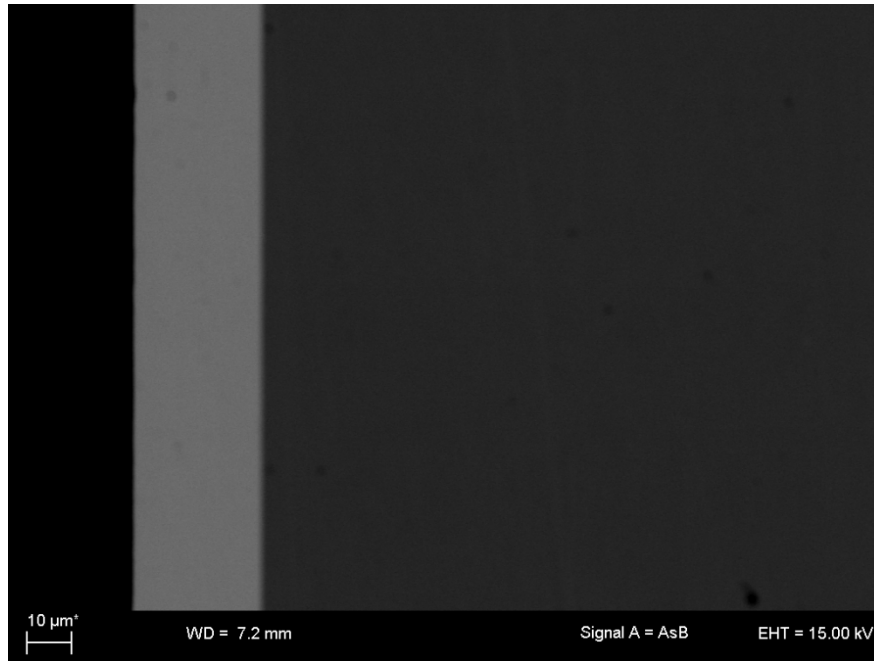


Figure 89 a) image en microscopie optique d'un échantillon, la zone grise correspond à l'argent, la zone orangée au laiton. b) Image en électrons rétrodiffusés de la tranche d'un échantillon sensible. Le support en laiton est à droite, la zone claire correspond à l'argent et la zone noire la résine.

Pour cet échantillon l'épaisseur demandée était de 50 µm, nous avons mesuré en microscopie électronique à balayage une épaisseur de 30 µm après cinq réutilisations successives de l'échantillon entre lesquelles l'échantillon est repoli.

Nous avons analysé des plaquettes d'argent par spectroscopie de fluorescence des rayons X (*X-ray fluorescence*, XRF) dans les conditions suivantes.

XRF Elio XGLab

Source X : Rh 40 kV, 100 mA, 480 s

Détecteur : SDD

Taille faisceau : 1 mm

Nous avons acquis des spectres sur une plaquette présentant un dépôt d'argent uniquement sur une face afin de déterminer la composition du support en laiton. La figure 90 présente les spectres obtenus sur la face argentée (en gris) et sur la face non argentée (en jaune).



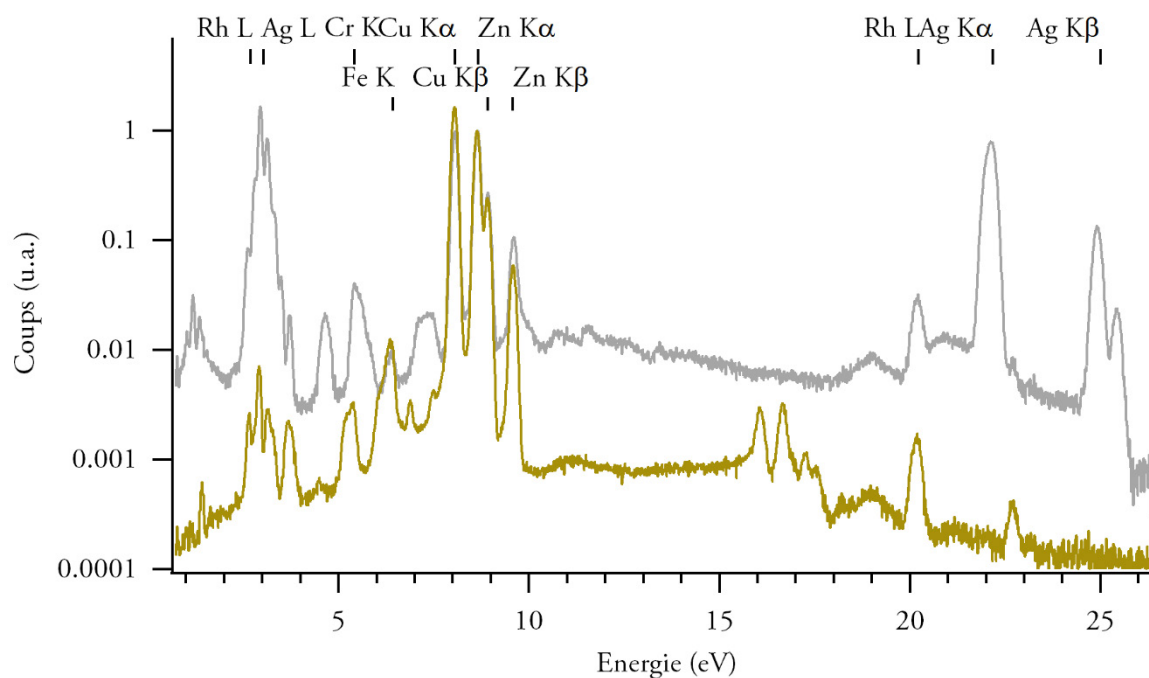


Figure 90 : spectres XRF d'une plaquette de laiton commandée à l'Orfèvrerie du Marais avec un dépôt d'argent sur une des faces. En jaune, la face laiton, en gris la face argentée. Les raies du rhodium, du nickel et du titane (non indiquées) sont dues à la source de rayons X.

Etant donnée la profondeur d'analyse, le spectre de la face argentée (20  $\mu\text{m}$  d'argent) présente aussi un signal du support en laiton. Outre les éléments qui le composent (Cu, Zn majoritaire, Cr, Co à l'état de traces), nous avons seulement détecté de l'argent.

Pour réutiliser ces échantillons, nous éliminons la couche sensible en les plongeant dans une solution de thiosulfate de sodium saturée pendant quelques minutes, avant de polir manuellement la surface avec une suspension diamantée<sup>48</sup>. L'état de surface est toutefois moins bon que celui des échantillons polis par les orfèvres à l'aide d'un touret à polir ; à gauche de la figure 5 p. 23 est présentée une plaquette de 20  $\times$  20  $\text{mm}^2$  préparée par l'Orfèvrerie du Marais et repolie par nos soins qui présente des traces dues au polissage. Nous avons donc sensibilisé des plaquettes d'argent présentant diverses qualités de polissage et nous avons constaté qu'elle n'influe pas sur l'homogénéité de la couche sensible. Cependant, nous avons remarqué, à la surface d'échantillons mal rincés ou mal dégraissés, l'apparition de traces sombres lors de la sensibilisation : les résidus de produits de polissage et autres matières organiques (graisses des doigts, colles) ont un effet marqué sur la qualité de la sensibilisation. Ainsi, préalablement à la sensibilisation, nous avons pris soin de dégraisser les plaqués en les plongeant dans un bécier d'éthanol dans un bain à ultrasons pendant une dizaine de

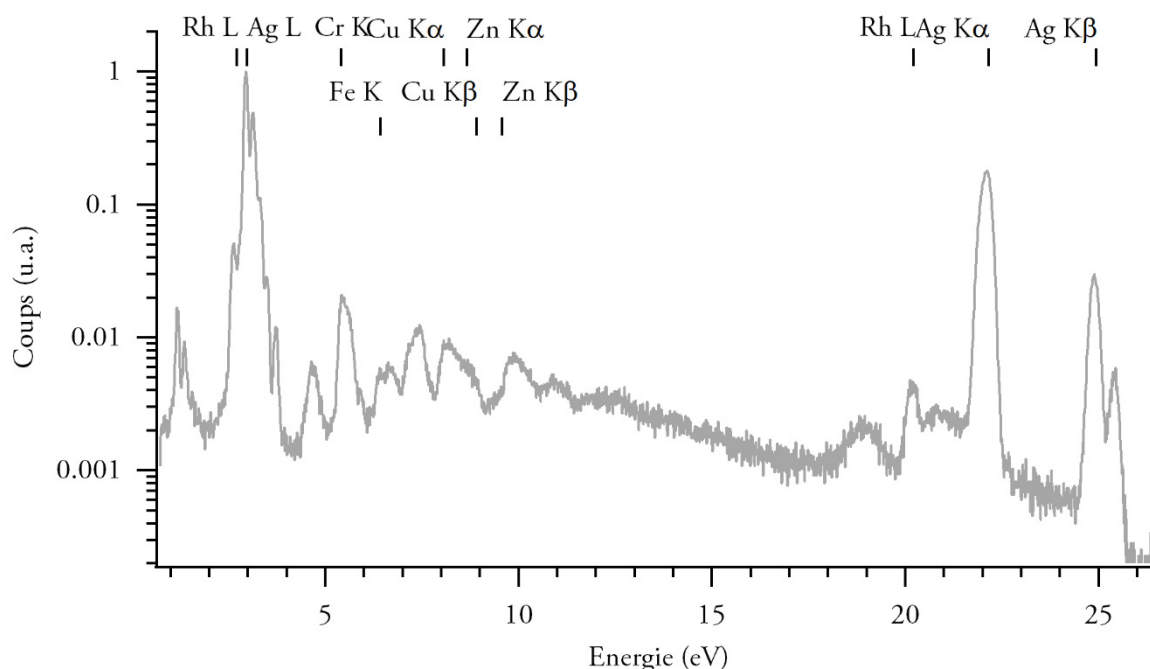
<sup>48</sup> ESCIL ECN/GR  $\frac{1}{4}$   $\mu\text{m}$ . Nous avons aussi occasionnellement utilisé la solution de polissage de finition ESCIL POM5. Ce polissage permet de faire disparaître le voile blanc et les traces noires résiduelles de l'image laissées par la dissolution au thiosulfate de sodium.

minutes. Les plaqués sont ensuite rincés à l'eau ultra pure<sup>49</sup> ; la présence de gouttes d'eau à la surface de l'argent induit des trainées lors de la sensibilisation par immersion, c'est pourquoi les plaqués doivent être rigoureusement séchés après avoir été rincés avec du papier optique, eu égard à la faible résistance à l'abrasion du plaqué argent<sup>50</sup>. Nous avons par la suite utilisé du papier optique à toutes les étapes du procédé pour protéger l'échantillon en l'isolant de la surface où il est déposé.

### *Feuilles d'argent pour les échantillons modèles*

Nous avons choisi des feuilles d'argent métallique, utilisées pour l'argenteure à la feuille, fournies par l'orfèvre Mario Berta Batilloro<sup>51</sup> ; elles sont de forme carrée, de 6 cm de côté et de l'ordre de 1,0  $\mu\text{m}$  d'épaisseur<sup>52</sup>.

La figure 91 présente le spectre XRF obtenu sur une feuille d'argent commandée à l'orfèvre Mario Berta Batilloro.



*Figure 91 : spectre XRF obtenu sur une feuille d'argent n° 80 commandée à l'orfèvre Berta. Les raies du rhodium, du nickel et du titane (non indiquées) sont dues à la source de rayons X.*

<sup>49</sup> L'eau ultra pure (conductivité : 18,2 M $\Omega$  cm) est obtenue à partir de l'eau du robinet grâce à un système Milli-Q® Direct.

<sup>50</sup> Nous avons testé deux types de papier optiques, l'EMS Lens Tissue 71712-10 et le Pelco Optical Lens Tissue 806-1 et avons retenu le premier, plus absorbant.

<sup>51</sup> Nous avons testé plusieurs épaisseurs de feuilles de différents fournisseurs : les feuilles fournies par l'Oreficeria Giovanni Manetti (Borgo S. Jacopo, 55 r - 50125 Firenze, Italie) et les feuilles n°30 et n°80 fournies par l'orfèvre Mario Berta Batilloro (Cannaregio, 5182 – 30121 Venezia, Italie). Les deux premières étant trop fines pour être manipulées aisément, nous avons sélectionné les feuilles n°80 de Mario Berta Batilloro.

<sup>52</sup> Calculée par pesée, moyenne sur trois feuilles (écart-type : 24 nm). Les feuilles Manetti ont une épaisseur moyenne de 220 nm ; les feuilles n°30 de Mario Berta Batilloro ont une épaisseur moyenne de 213 nm.

Nous voyons sur ce spectre que l'argent est l'élément principal composant ces feuilles. Nous avons détecté des traces de Fe, Cu, Zn, Cr.

A leur réception, les feuilles sont conservées dans un dessiccateur. Il n'y a pas d'étape de dégraissage des feuilles avant sensibilisation. Elles sont découpées à l'aide d'une lame de rasoir et manipulées à l'aide de pinces Rubis® en plastique renforcé<sup>53</sup> pouvant être immergées dans des solutions acides.

### *Les échantillons préparés par dépôt d'argent*

Nous avons ponctuellement étudié des échantillons sensibles préparés en effectuant des dépôts d'argent par pulvérisation cathodique. Des échantillons d'épaisseur micrométrique ont été préparés afin d'obtenir des couches sensibles proches de celles des échantillons réels tout en travaillant avec des couches d'argent métallique d'une grande pureté et présentant une rugosité de surface moins importante que dans le cas des échantillons réels. Les dépôts sont effectués sur plusieurs types de support, dépendamment des analyses prévues : wafers de silicium, lames de quartz ou de verre. Voici les conditions dans lesquelles nous avons utilisé l'appareil de dépôt radiofréquence magnétron<sup>54</sup>.

P = 150W

P(Ar) =  $1.10^{-2}$  mbar

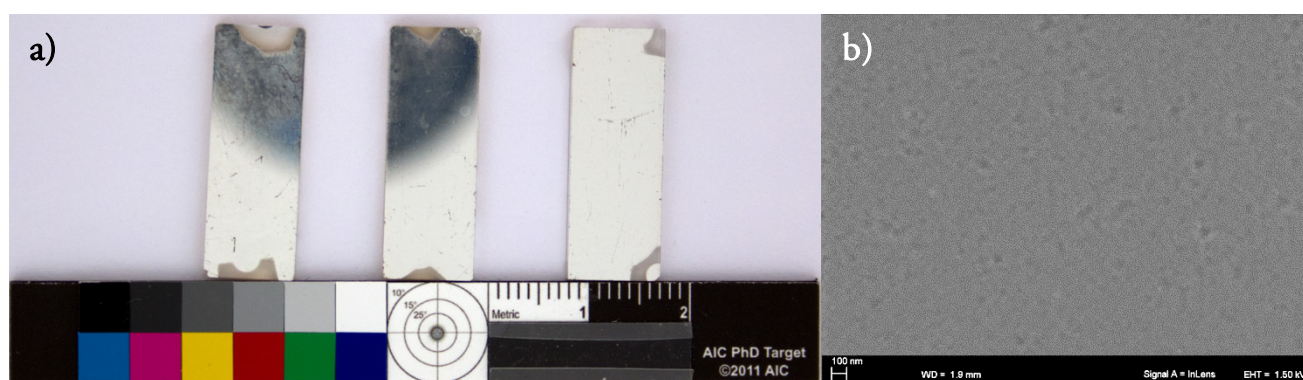
Flux d'argon : 18 mL min<sup>-1</sup>

Distance cible-substrat : 6 cm

Dépôt : 1000 nmh<sup>-1</sup>

Rotation : 4 tours min<sup>-1</sup>

La figure 92 montre une photographie et une image en électrons secondaires d'un dépôt d'argent sur quartz effectué par pulvérisation cathodique.



*Figure 92 : photographie (a) et image en électron secondaires (b) d'un dépôt d'argent préparé par pulvérisation cathodique.*

<sup>53</sup>Modèles K7 et KR. Composition : polybutylentéréphthalate et 20 % de fibres de verre.

<sup>54</sup> Evaporateur disponible jusqu'en 2016 à l'INSP (UMR7588 CNRS UPMC)

Nous pouvons constater l'homogénéité de ces dépôts sur l'image en électrons secondaires ; ils présentent une rugosité extrêmement faible et une planéité quasi-parfaite.

Nous avons aussi effectué des dépôts de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur en vue d'études en microscopie électronique. Un appareil destiné aux dépôts métalliques pour les échantillons de microscopie électronique, le Leica EM SCD500 a été utilisé avec une cible d'argent DN 54 de 0,2 mm d'épaisseur et de 99,99 % de pureté, dans les conditions suivantes.

Pression initiale :  $5 \cdot 10^{-4}$  mbar

$P(\text{Ar}) = 5 \cdot 10^{-2}$  mbar

Distance cible-substrat : 7 cm

Courant : 30 mA

Dépôt (mesurée avec une balance à quartz) :  $0,04 \text{ nm s}^{-1}$

Ces échantillons sont conservés à l'air libre et sensibilisés dans les 24 heures suivant le dépôt, il n'y a donc pas besoin de les dégraisser ; de plus, leur fragilité empêche de les soumettre au bain à ultrasons.

## ANNEXE 2.2 PROTOCOLE DE SENSIBILISATION EN LABORATOIRE

Les méthodes de sensibilisation détaillées ici ont été développées par Saskia Vanpeene et Marie-Angélique Languille en 2015 et ont été adaptées, notamment dans le cas de la sensibilisation par électrochimie d'échantillons modèles et réels de tailles variables. Afin de minimiser l'effet de la lumière sur les échantillons fraîchement sensibilisés, ces manipulations sont effectuées dans une pièce sombre, éclairée uniquement par la lumière d'un écran d'ordinateur ou l'entrebâillement de la porte. Nous mesurons un éclairement énergétique au niveau de l'échantillon de l'ordre de  $10^{-3} \text{ W m}^{-2}$ . Il n'y a aucune source d'ultraviolets dans la pièce où les échantillons sont sensibilisés, ce que confirme la mesure de spectroradiométrie. Les échantillons sensibilisés sont emballés dans du papier optique et conservés dans l'obscurité dans des boîtes à membrane pour les échantillons réels et dans des boîtes à lames de microscopie pour les échantillons modèles – les boîtes étant emballées dans du papier aluminium pour les protéger de la lumière.

### *Sensibilisation par immersion*

Nous préparons la solution de sensibilisation à partir des quantités indiquées dans le second mémoire d'Edmond Becquerel (tableau 2 p. 16) :  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{CuSO}_4$ ,  $2,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NaCl}$ <sup>55</sup>. Pour sensibiliser une plaquette de  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  ou  $15 \times 15 \text{ mm}^2$ , nous utilisons un cristalliseur de 50 mL, pour les plus grandes un bécher de 100 mL et pour les plaques un bécher de 600 mL ou 1 L. Pour manipuler l'échantillon, un fil de coton est passé dans les trous et l'échantillon est immergé dans la solution de sensibilisation. Il est

<sup>55</sup> Les composés de base ont été achetés chez Fisher :  $\text{NaCl}$  99,5 %, (S/3120/60, lot n° 1530016) et  $(\text{CuSO}_4, 5 \text{ H}_2\text{O})_s$  99,8 % (C/8560/60, lot n° 1524362).

important d'immerger rapidement l'échantillon entier pour éviter des traces apparaissant sur la surface lors de la sensibilisation. Les échantillons sont immergés pendant une minute, puis retirés. Les échantillons sensibilisés par immersion doivent être rincés très précautionneusement ; nous avons déterminé que 3 rinçages de 30 secondes plongés dans de l'eau ultra pure suivis d'une minute de rinçage à la pissette étaient nécessaires pour éliminer toute trace de solution de sensibilisation en surface des échantillons (*cf.* p. 265). De même que lors du dégraissage, il est important de sécher l'échantillon sensible de manière homogène en utilisant du papier optique.

### *Sensibilisation par électrochimie*

Nous avons utilisé pour la sensibilisation par électrochimie une solution d'acide chlorhydrique à 1 mol L<sup>-1</sup><sup>56</sup>. Nous avons utilisé une grille de platine ; avant utilisation, cette grille est dégraissée dans une solution d'acide nitrique concentré<sup>57</sup> pendant 10 minutes. Sans être rincée, elle est ensuite séchée pendant 1 minute à 2 cm d'un décapeur thermique (Ryobi EHG2020LCD) équipé d'une petite buse et réglé 650 °C et à un débit d'air de 500 L min<sup>-1</sup>. Elle est ensuite rincée abondamment à l'eau ultra pure et reliée à la borne négative d'un générateur de courant continu (ISO-TECH IPS-1820D). L'échantillon est relié à la borne positive du générateur par un fil d'acier passant par les deux trous dans le cas de l'échantillon réel et à l'aide d'une pince crocodile dans le cas de l'échantillon modèle – la pince serrant la feuille d'argent contre un bout de lame de microscope. L'échantillon et la grille sont ensuite placés face à face à 2 cm de distance l'un de l'autre, dans un bécher, soit de 250 mL, soit de 1 L contenant la solution d'acide chlorhydrique.

Lorsque le circuit est fermé, il y a formation de bulles de dihydrogène sur la grille de platine. Nous utilisons ici le générateur dans un mode où la tension est fixée et l'intensité variable. Les paramètres sont donc la tension et la durée de sensibilisation. Un plan d'expérience a permis de déterminer des paramètres optimaux en termes de sensibilité des échantillons pour des plaquettes de 30 × 30 mm<sup>2</sup> : 0,8 V / 30 s. Nous avons adapté ces paramètres pour la sensibilisation de plaquettes d'autres tailles en tentant d'obtenir la même couleur pour les couches sensibles créées. Nous avons adapté ces paramètres pour des plaquettes de 20 × 20 mm<sup>2</sup> (0,35 V / 50 s) et pour des plaques de 106 × 80 mm<sup>2</sup> (2,4 V / 8 s)<sup>58</sup>. Afin de sensibiliser les feuilles d'argent n°80, nous avons effectué plusieurs essais pour déterminer des paramètres permettant de sensibiliser intégralement la feuille ; nous sensibilisons une feuille de 60 × 30 mm<sup>2</sup> – dont seuls 45 × 30 mm<sup>2</sup> sont immergés dans l'acide – en la soumettant à une tension de 1,8 V ; le circuit reste fermé jusqu'à ce que

---

<sup>56</sup> ACROS Organics, 124620010, lot n° A0383266.

<sup>57</sup> ACROS Organics, 10299410

<sup>58</sup> Notons que la tension cible indiquée ici est celle que l'on règle sur le générateur avant la fermeture du circuit électrique. Une fois ce dernier fermé, la tension diminue ; par exemple, elle passe de 2,4 à 2 V dans le cas de la sensibilisation de plaques de 106 × 80 mm<sup>2</sup>.

l'intensité, qui est au départ autour de 1,3 A, chute à 0, ce qui prend entre 30 et 80 secondes<sup>59</sup>. Nous associons cette diminution du courant à la diffusion des électrons dans la couche, qui est de plus en plus faible à mesure que l'épaisseur sensibilisée grandit, et la chute à 0 de l'intensité à l'absence d'argent métallique quand toute la feuille est sensibilisée<sup>60</sup>. Cette méthode permet de sensibiliser intégralement la feuille d'argent, quoique nous ayons observé dans certains échantillons obtenus de la même manière une couche d'une centaine de nanomètres d'épaisseur d'argent non sensibilisé dans le volume de couches sensibles (figure 60 p. 124). Enfin, après sensibilisation, les échantillons sont immergés pendant 30 secondes dans un bécher de 250 mL d'eau ultra pure pour être rincés, puis sont séchés avec du papier optique.

### *Le chauffage des échantillons sensibles*

Les échantillons sensibles sont ensuite soumis à une étape de chauffage ; nous avons choisi de les chauffer à l'aide du décapeur thermique Ryobi EHG2020LCD équipé de la petite buse, réglé à 120 °C et sur un débit d'air de 500 L min<sup>-1</sup>. Le décapeur est placé à 5 cm du dos de l'échantillon pendant 1 min pour les échantillons réels et 1,5 min pour les échantillons modèles. Nous avons observé, comme Becquerel, que lors de cette étape les échantillons s'éclaircissent.

## ANNEXE 2.3 PRECIPITATION DU CHLORURE D'ARGENT

Ce protocole de précipitation est entièrement réalisé dans une pièce ne contenant pas d'autres sources lumineuses qu'un éclairage jaune-rouge de laboratoire photographique (lampe à vapeur de sodium). Dans un erlenmeyer de 250 mL contenant 100 mL d'une solution à 0,2 mol L<sup>-1</sup> de AgNO<sub>3</sub>, 50 mL d'une solution à 1 mol L<sup>-1</sup> de HCl sont introduits en agitant vigoureusement la solution. Un précipité blanc de chlorure d'argent se forme instantanément. Ce dernier est recueilli sur un papier filtre déposé sur un entonnoir Büchner fermant une fiole à vide reliée à une pompe. Le précipité est lavé par 1 L d'eau ultra pure puis recueilli à l'aide d'une spatule dans un cristalliseur. Il est ensuite séché au-delà de 100° dans une étuve, pour une durée allant de quelques heures à quelques dizaines d'heures.

Des pastilles sont préparées dans une presse à 8 t pendant 30 s. Le chlorure d'argent étant corrosif [257], les palets utilisés sont protégés par de l'adhésif Kapton®.

<sup>59</sup> L'intensité est de 0,2 à 0,3 A lors de la sensibilisation de plaquettes de 30 × 30 mm<sup>2</sup> et de 0,1 A pour des plaquettes de 20 × 20 mm<sup>2</sup>. Elle ne diminue pas lors de la sensibilisation d'échantillons réels.

<sup>60</sup> Un calcul de transfert de charges montre que le nombre d'électrons passant par une feuille de 45 × 30 mm<sup>2</sup> sensibilisée avec un courant de 1 A pendant 30 s permet d'oxyder une épaisseur de 1,2 μm, soit l'ordre de grandeur de l'épaisseur des feuilles n°80.





## Annexe 3. Principes des techniques d'analyse mises en œuvre et conditions expérimentales

### ANNEXE 3.1 SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE ET COLORIMÉTRIE

#### *Principe de la spectroscopie UV-visible*

Cette technique consiste à éclairer un échantillon avec un rayonnement de longueur d'onde variable et de mesurer pour une gamme de longueurs d'onde le rapport entre l'intensité réfléchie (figure 93 en rouge), ou transmise, par l'échantillon et l'intensité incidente (figure 93 en vert), appelé respectivement réflectance (ou transmittance) [258]. Le résultat se présente sous forme d'un spectre de réflectance (ou de transmittance) et permet de comprendre quelle gamme de longueur d'onde est la plus réfléchie (ou transmise) par l'échantillon. L'absorbance peut ensuite être calculée selon la relation suivante.

$$\text{Absorbance} = 1 - \text{Reflectance} - \text{Transmittance}$$

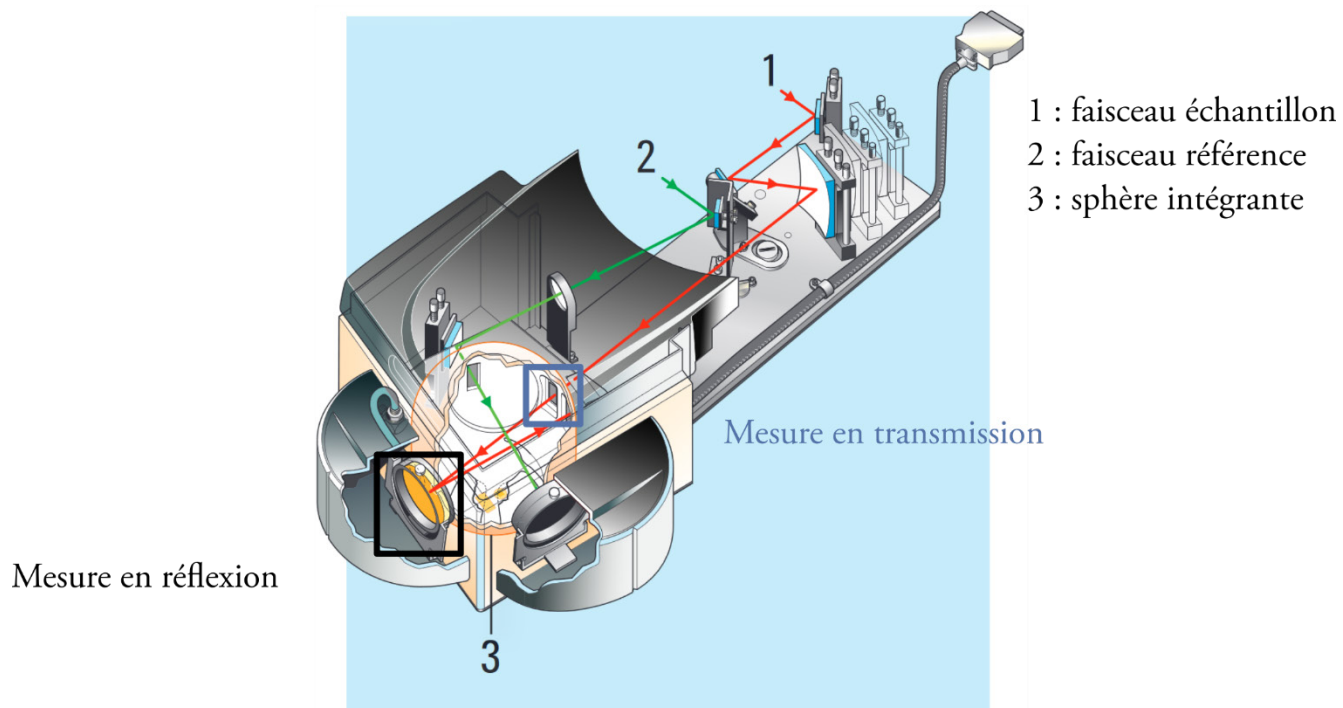


Figure 93 : schéma du module sphère intégrante utilisé dans le spectrophotomètre CARY 5000. Adapté de [259].

Les mesures peuvent se faire dans un spectrophotomètre équipé d'une sphère intégrante (figure 93) : ainsi, une grande partie du rayonnement réfléchi (ou transmis) par l'échantillon est mesuré. En ouvrant une fenêtre dans la sphère intégrante, le rayonnement spéculaire, c'est-à-dire réfléchi dans une direction unique dépendante de l'angle d'incidence, peut être éliminé pour ne mesurer que la réflexion (ou la transmission) diffuse.

### Espace colorimétrique $L^*a^*b^*$ CIE 1976

La colorimétrie propose une mesure de la couleur prenant en compte la perception par l'observateur [47], [48]. Dans l'espace colorimétrique  $L^*a^*b^*$  CIE 1976, trois paramètres décrivent la couleur, une pour la clarté psychométrique,  $L^*$  allant de 0 à 100 et deux liées à la chromaticité, la première  $a^*$  qui parcourt un axe vert  $\rightarrow$  rouge et la seconde,  $b^*$  qui parcourt un axe bleu  $\rightarrow$  jaune, ces deux dernières allant de -100 à 100 (figure 94).

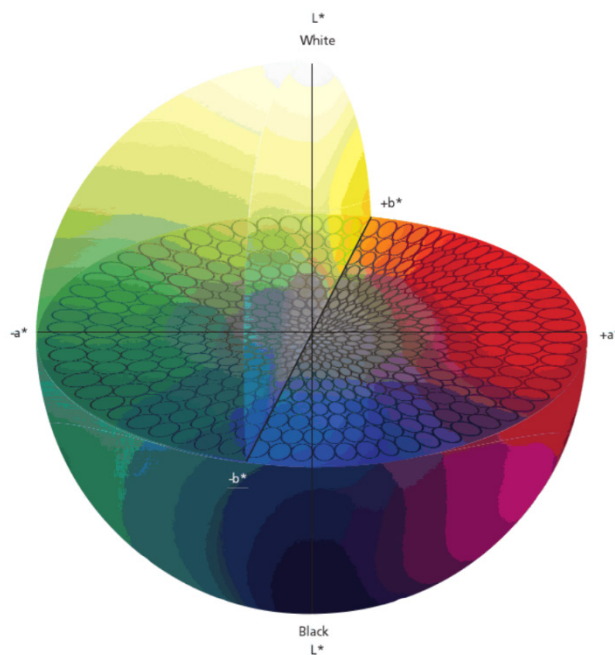


Figure 94 : espace  $L^*a^*b^*$  CIE1976. Extrait de [260].

Elles peuvent être remplacées par les coordonnées polaires  $C^*$ , et  $h^*$ , respectivement la norme et l'angle du vecteur dans le plan ( $a^*$ ,  $b^*$ ).  $C^*$  est appelé le chroma et reflète la saturation de la couleur et  $h^*$  l'angle de teinte.

### Spectroscopie UV-visible : conditions expérimentales

La mesure est effectuée avec un spectrophotomètre CARY 5000 avec un faisceau incident réduit en utilisant la sphère intégrante en mode diffuse + spéculaire. Les échantillons peuvent être mesurés en transmittance ainsi qu'en réflectance. Les spectres sont enregistrés avec un pas de 1 nm, une fenêtre de 2 nm et un temps d'acquisition de 0,1 s. Une correction de ligne de base a été effectuée à partir du spectre obtenu sur un Spectralon® Labsphere<sup>61</sup>.

<sup>61</sup> Référence : SRS-99-020 AS-01161-060 S/N 99AA03-0416-4579

### Calculs des coordonnées colorimétriques

Nous avons calculé<sup>62</sup> les coordonnées  $L^*a^*b^*$  avec un illuminant D65 et l'observateur photométrique standard 2° à partir des spectres de réflectance dans la gamme [380 ; 780 nm] à l'aide des formules de la CIE [47], [48] ; nous avons aussi calculé les valeurs dans le système Rouge, Vert, Bleu (RVB) à partir des formules de la CIE [47].

### Exposition dans le visible : conditions expérimentales

L'exposition a été réalisée avec une source xénon (Newport, Series Q Xe arc lamp 75W 60056-75X-Q15) équipée d'un contrôleur d'intensité lumineuse (Newport, Digital Light Intensity Controller 68950) et d'une série de filtres interférentiels dans une pièce ne comportant comme source lumineuse que l'écran d'ordinateur du spectrophotomètre, d'éclairement énergétique au niveau de l'échantillon de  $4 \cdot 10^{-3} \text{ W m}^{-2}$ . Les transmittances de ces filtres interférentiels couvrent une grande partie de la gamme visible, de 402 à 677 nm et leurs largeurs à mi-hauteur, au maximum 13,8 nm, sont assez fines pour éviter tout chevauchement (figure 95a).

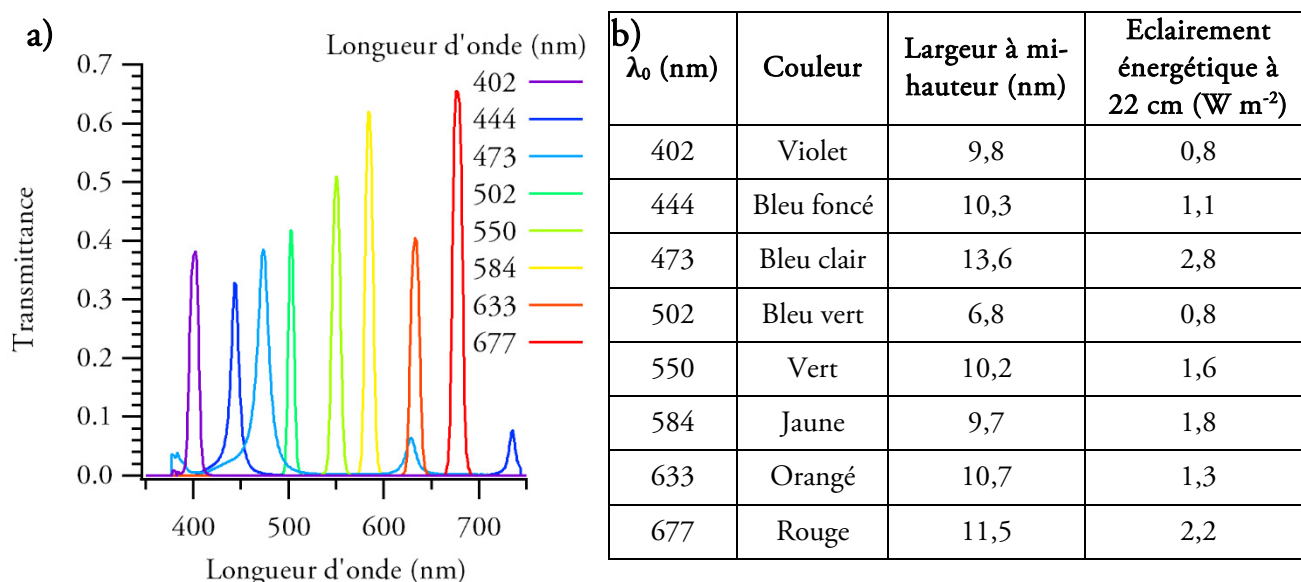


Figure 95 a) spectres de transmittance des filtres interférentiels utilisés pour l'exposition des échantillons sensibles, mesurés à partir d'une source de lumière polychromatique xénon 75 W. b) position des longueurs d'onde maximales des pics de transmittances des filtres avec les largeurs à mi-hauteur et les éclairements énergétiques mesurés pour un éclairement en lumière blanche de  $90 \text{ W m}^{-2}$ .

<sup>62</sup> Feuille de calcul Excel développée par le pôle couleur du CRC (USR 3224 CNRS MNHN MCC)

Les échantillons sont placés à 22 cm de la source xénon, résultant en une tache lumineuse de 3 cm de diamètre couvrant tout l'échantillon. L'éclairement énergétique à l'endroit de l'échantillon est contrôlé avant chaque exposition d'échantillon et va de 0,8 à 2,8 W m<sup>-2</sup> selon les filtres utilisés pour un éclairement de 90 W m<sup>-2</sup> pour la source xénon sans filtre (figure 95b). Les échantillons sont exposés pendant une durée allant de 3 h à 24 h ; ils sont mesurés de 10 à 15 fois à des intervalles croissants, de quelques dizaines de secondes à quelques heures. Les effets d'intermittence de l'exposition n'ont pas été étudiés. Nous calculons pour chaque point l'exposition énergétique en J m<sup>-2</sup> en multipliant l'éclairement énergétique, en W m<sup>-2</sup> par le temps d'exposition en secondes.

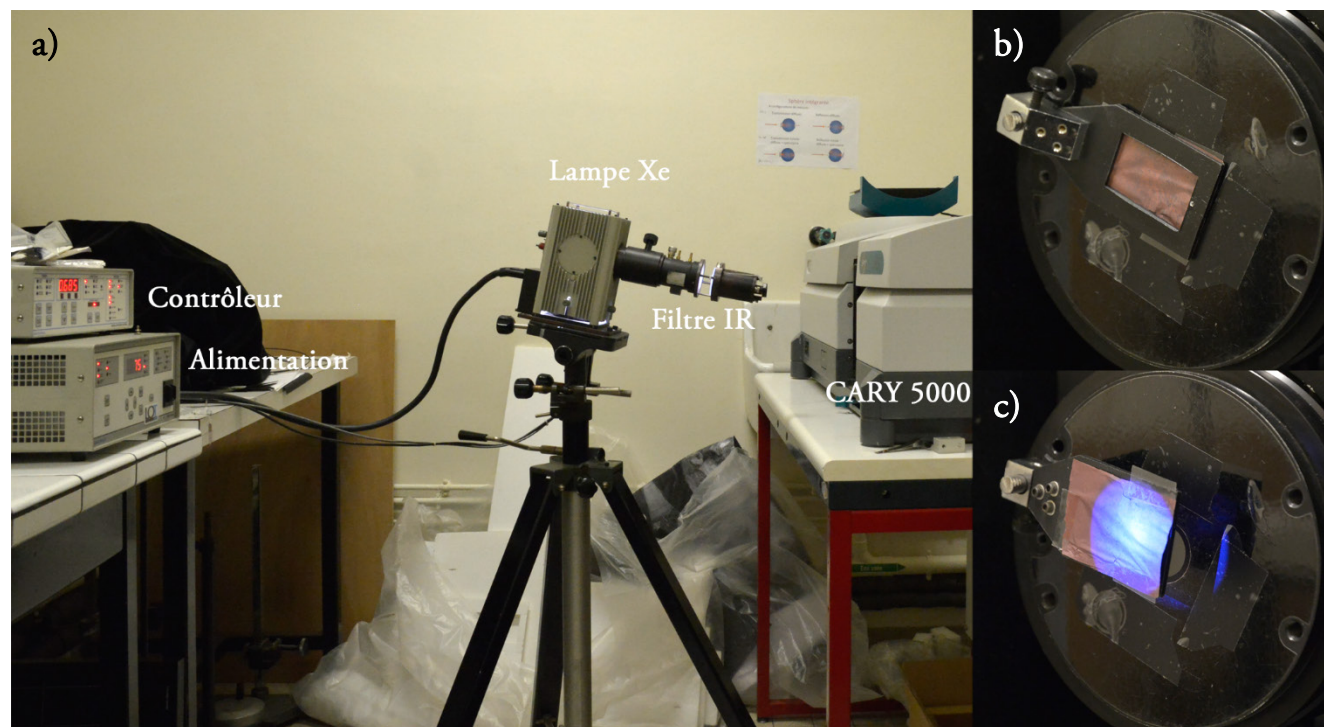


Figure 96 : montage d'exposition et de mesure par spectroscopie UV-visible des échantillons. a) à gauche, le contrôleur et l'alimentation de la lampe, au milieu la lampe xénon équipée d'un filtre interférentiel bleu montée sur un pied d'appareil photo dirigée vers le spectrophotomètre b) couche sensible modèle fixée sur le porte échantillon en position de mesure, vers la sphère intégrante ; la lampe est éteinte. c) le porte échantillon est fixé vers l'extérieur, vers la lampe ; l'échantillon est donc exposé à la lumière bleue de la lampe xénon.

Les mesures de réflectance sont effectuées avec un spectrophotomètre CARY5000 dans les mêmes conditions que précédemment (p. 198). Pour plus de répétabilité au niveau de la zone mesurée, les échantillons sont exposés fixés sur le porte échantillon du spectrophotomètre (figure 96). Nous n'avons observé aucun changement de réflectance dans l'ultraviolet au cours de l'exposition, une variation de réflectance dans cette gamme signifie un mauvais positionnement de l'échantillon lors de la mesure. Nous avons donc choisi de faire coïncider les valeurs de réflectance à 260 nm pour chaque série de spectres avec celle de l'échantillon sensible de départ en multipliant chaque spectre par un facteur correctif.

## ANNEXE 3.2 SPECTROSCOPIE DE PHOTOÉLECTRONS EXCITÉS PAR RAYONS X

### *Principe de la spectroscopie de photoélectrons excités par rayons X*

Cette technique consiste à mesurer l'émission de photoélectrons d'un échantillon excité par un faisceau de rayons X ; ce faisceau est obtenu grâce à une anode bombardée par des électrons et produisant ainsi des photons X, de 1,487 keV si l'anode est en Al, en XPS et en sélectionnant une partie du rayonnement synchrotron en HAXPES, ce qui permet d'obtenir un flux de photons plus intense et de choisir l'énergie excitatrice – de 2 à 12 keV sur la ligne GALAXIES du synchrotron SOLEIL [66].

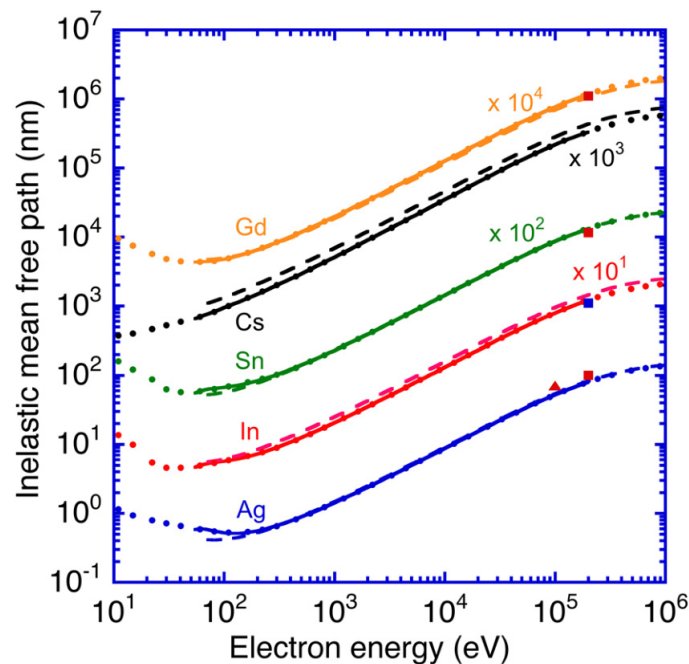


Figure 97 : libre parcours moyen inélastique des électrons dans divers matériaux en fonction de leur énergie cinétique. Extrait de [68].

Par ailleurs, le volume sondé est couramment approximé par trois fois le libre parcours moyen inélastique des électrons ; dans cette gamme d'énergies, ce dernier augmente avec l'énergie cinétique de l'électron (figure 97). Augmenter l'énergie incidente du faisceau permet de communiquer une plus grande énergie aux électrons et ainsi d'augmenter le volume sondé.

L'intensité de l'émission des photoélectrons est quantifiée selon leur énergie cinétique et le résultat est affiché sous forme d'un spectre. En première approximation, l'énergie de liaison de l'électron émis (EL) est liée à l'énergie cinétique à laquelle il est détecté (EC) et l'énergie d'excitation ( $h\nu$ ) par la relation  $h\nu = EL + EC$ . Cette relation permet de calculer l'énergie de liaison de l'électron détecté, caractéristique de l'élément analysé mais aussi de son environnement chimique. Ainsi, des cristaux d'halogénures d'argent utilisés dans les films photographiques [62] ou non [60], [61], [63], [64] ont été analysés en XPS ; en particulier, la photolyse UV du chlorure d'argent a pu être suivie par cette technique [261].



Pour plus de détails sur cette technique, le lecteur est invité à consulter l'ouvrage de référence d'Hüfner [262].

### *XPS : conditions expérimentales*

Les échantillons sont excités par une source Al-K $\alpha$ , (1486,6 eV) monochromatisée produisant un faisceau de taille 3,5 × 0,2 mm et les photoélectrons sont analysés par un analyseur hémisphérique Phoibos 100 SPECS dans les conditions suivantes.

Epass : 20 eV

Pas : 0,1 eV

Durée d'acquisition : 0,1 s

1 balayage

### *HAXPES sur la ligne GALAXIES : conditions expérimentales*

La ligne de lumière GALAXIES est installée au synchrotron SOLEIL ; le faisceau X provenant d'un onduleur est monochromaté une première fois par un double cristal (DCM sur la figure 98), puis une seconde fois par un monochromateur haute résolution à 4 réflexions (HRM sur la figure 98) Si(2 2 0) asymétrique, Si(2 2 0) symétrique ou Si (1 1 1) après avoir été collimaté par un miroir (M1 sur la figure 98). Le faisceau est ensuite focalisé par un miroir toroïdal (M2A sur la figure 98) [66].

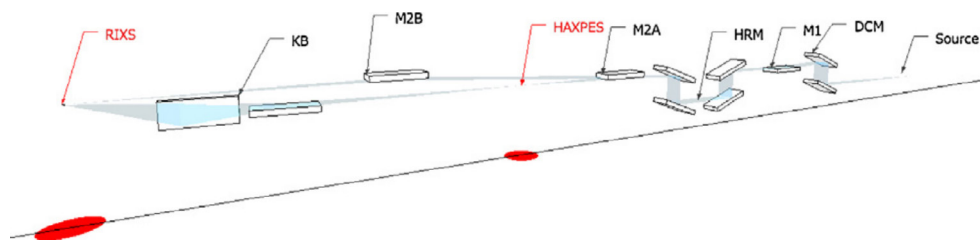


Figure 98 : schéma de la ligne GALAXIES. Extrait de [66].

La ligne est équipée d'un analyseur hémisphérique EW4000 VGScienta ; les conditions étaient les suivantes.

Troisième harmonique du monochromateur Si(1 1 1)

Angle faisceau/échantillon : 20°

Température échantillon : 200 K ou température ambiante

Energie des photons X incidents : 9900 eV ou 10000 eV

Transmittance filtre : 5,841 %, 13,467 % ou sans filtres pour l'argent

Taille faisceau : 20 × 80  $\mu\text{m}^2$

Fente circulaire de 0,3 mm de diamètre

Epass : 100 ou 500 eV

Pas/durée d'acquisition : 0,1, 0,15 ou 0,2 eV / 1,176 s

Résolution monochromateur à 10 keV : de l'ordre de 300 meV [65]

Résolution analyseur à Epass = 100 eV et une fente circulaire de diamètre 0,3 mm : 0,075 meV

## ANNEXE 3.3 SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DES RAYONS X

Les éléments de compréhension de la technique de spectroscopie d'absorption X donnés ici sont extraits de textes et ouvrages de références auxquels le lecteur est invité à se référer pour plus de détails [105], [263]–[265].

*Principe de la XAS*

Cette technique consiste à mesurer le coefficient d'absorption  $\mu(E)$  d'un échantillon dans une gamme d'énergie  $E$  suffisamment haute pour arracher des électrons de cœur de l'élément chimique étudié ; pour la plupart des éléments il s'agit donc du domaine des rayons X. L'échantillon est balayé en énergie autour de  $E_0$ , énergie d'ionisation de la sous-couche électronique étudiée, et le spectre obtenu fait apparaître un seuil d'absorption (figure 99).

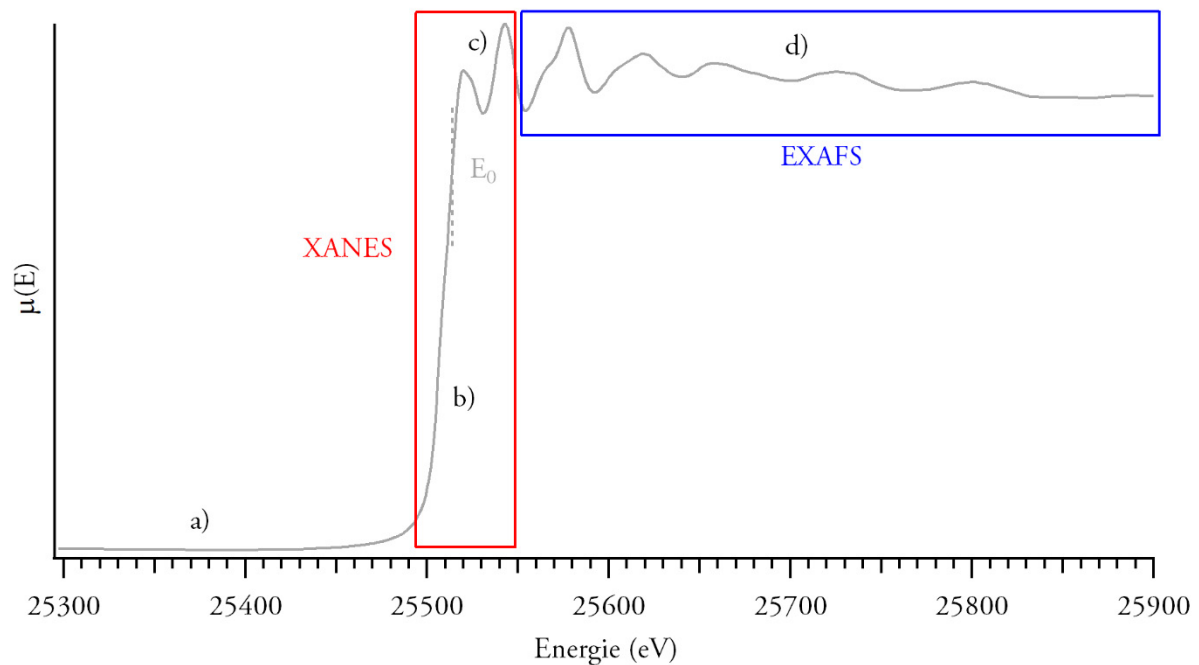


Figure 99 : spectre d'absorption X d'une feuille d'argent métallique. Les deux rectangles rouge et bleu présentent respectivement les régions XANES et EXAFS.

La présence de ce seuil peut se comprendre de la manière suivante.

- Lorsque l'énergie des photons est très inférieure à  $E_0$ , elle n'est pas suffisante pour éjecter les électrons de la sous-couche analysée ; ainsi le fond continu avant le seuil est dû à l'absorption du matériau à des énergies permettant l'éjection des électrons des sous-couches de plus basse énergie (figure 99a).
- Des photons d'énergie légèrement inférieure à  $E_0$  peuvent exciter les électrons de cœur vers des niveaux partiellement occupés, causant ainsi une augmentation rapide du coefficient d'absorption (figure 99b).



- Pour les quelques dizaines d'eV au-delà de  $E_0$ , les électrons de cœur sont excités vers les premiers niveaux du continuum interatomique avec une énergie cinétique faible, donc un long libre parcours moyen inélastique [266] qui les rend très sensibles aux phénomènes de diffusion multiple (figure 99c).
- Quand l'énergie des photons est très supérieure à  $E_0$ , l'énergie cinétique des électrons excités vers le continuum est grande, de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines d'eV, leur libre parcours moyen inélastique est court, de l'ordre de quelques angströms [68], favorisant ainsi les phénomènes de diffusion simple par les atomes voisins (figure 99d).

L'étude des différentes régions du spectre d'absorption (figure 99), apporte plusieurs types d'informations : l'étude du seuil (*X-ray absorption near edge structure*, XANES), permet d'obtenir des informations sur la structure électronique et le degré d'oxydation de l'élément chimique étudié tandis que l'analyse des structures fines au-delà du seuil (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*, EXAFS) apporte des informations sur le désordre, la nature des atomes voisins de l'atome absorbeur, leur distance, ainsi que leur nombre. Cette technique a été utilisée pour l'étude de réactions photochimiques sur des composés photographique à base de sels d'argent [267] ou non [268], [269], pour l'identification d'espèces chimiques à base d'argent dans un système photocatalytique Ag-AgCl [112] ou bien dans un système photochromique Ag-TiO<sub>2</sub> [117] et enfin, pour étudier des nanostructures d'argent assez petites pour que l'ordre à courte distance en soit modifié [113]–[116].

### *La mesure XAS en pratique : montage expérimental et traitement des données*

L'échantillon est placé sur le chemin optique d'un faisceau de rayons X monochromatique obtenu en sélectionnant une partie du rayonnement synchrotron et dont l'intensité est mesurée avant ( $I_0$ ) et après ( $I_1$ ) l'échantillon (figure 100). Le coefficient d'absorption est donné par la loi de Beer-Lambert.

$$\mu(E) = \log\left(\frac{I_0}{I_1}\right).$$

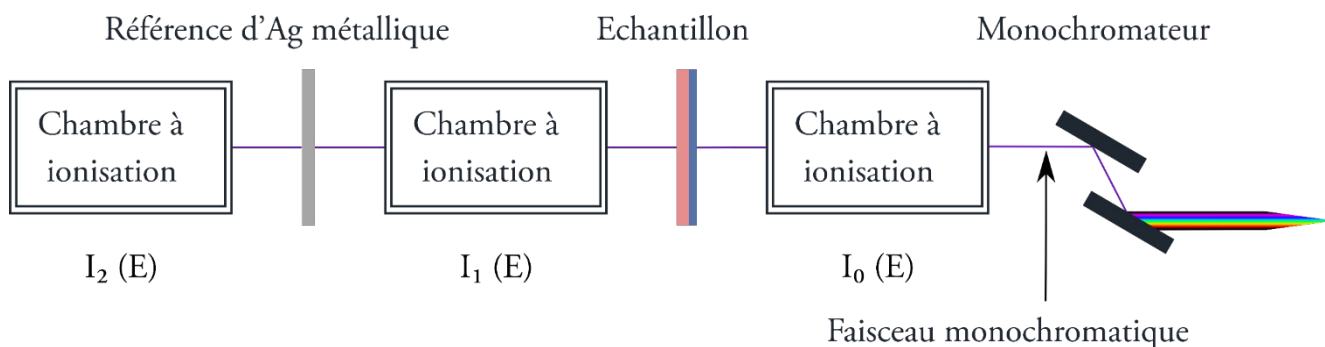


Figure 100 : schéma d'une expérience XAS en transmission

Une référence est placée derrière l'échantillon (donc soumise à un faisceau d'intensité  $I_1$ ) et est mesurée simultanément ce qui permet d'aligner entre elles des données obtenues avec une variation légère d'énergie

incidente (figure 100 et figure 101). Il est aussi possible de mesurer l'intensité de fluorescence  $X I_F$  émise par l'échantillon, et dans ce cas le coefficient d'absorption est donné par la relation  $\mu(E) = \frac{I_F}{I_0}$  ; la figure 101 donne en exemple le montage que nous avons utilisé sur la ligne ROCK.

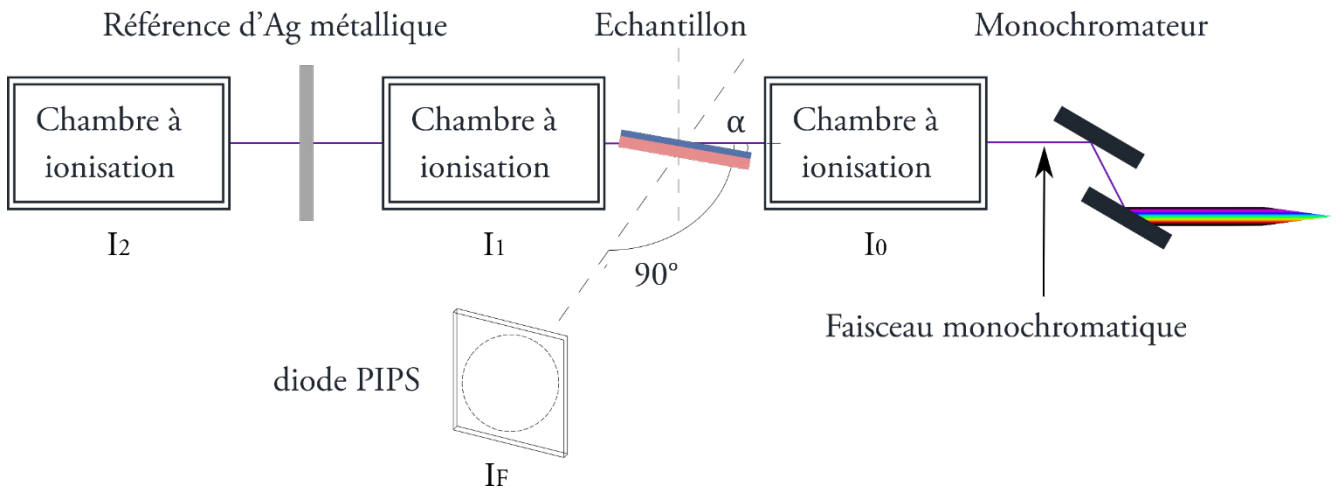


Figure 101 : schéma d'une expérience XAS en détection de fluorescence à un angle d'incidence  $\alpha$ .

Les spectres d'absorption sont dans un premier temps alignés en utilisant le spectre de la référence mesurée après l'échantillon (ici une feuille d'argent métallique, dont le seuil K se situe théoriquement à 25514 eV). Plusieurs spectres peuvent être moyennés pour améliorer la statistique.  $E_0$  est ensuite pris comme la position du maximum de la dérivée première de  $\mu(E)$ . La région pré-seuil est extrapolée par une droite et la région post-seuil par un polynôme de degré 3 (figure 102a en bleu) ; la différence entre ces fonctions à  $E_0$ , appelée saut au seuil, est notée  $\Delta\mu_0(E_0)$ .

Pour étudier la partie XANES, les spectres sont normalisés entre 0 et 1 : la droite pré-seuil est soustraite à  $\mu(E)$ , qui est ensuite divisé par  $\Delta\mu_0(E_0)$  et la partie post-seuil est « aplatie » pour centrer les oscillations à 1 (figure 102b).

Pour étudier les oscillations dans la partie EXAFS, il s'agit d'isoler la contribution des atomes voisins, appelée « signal EXAFS » et noté  $\chi(E)$  du « fond atomique », approximé par une fonction représentant l'absorption d'un atome isolé et notée  $\mu_0(E)$  (figure 102a en rouge). Nous avons donc la relation suivante :

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E_0)}$$

Ce signal peut ensuite être exprimé en fonction du nombre d'onde  $k$  du photoélectron (figure 102c), lié à l'énergie cinétique de l'électron ( $E - E_0$ ), par la relation suivante, avec  $m_e$  la masse de l'électron et  $\hbar$  la constante réduite de Planck.

$$k = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} (E - E_0)}$$

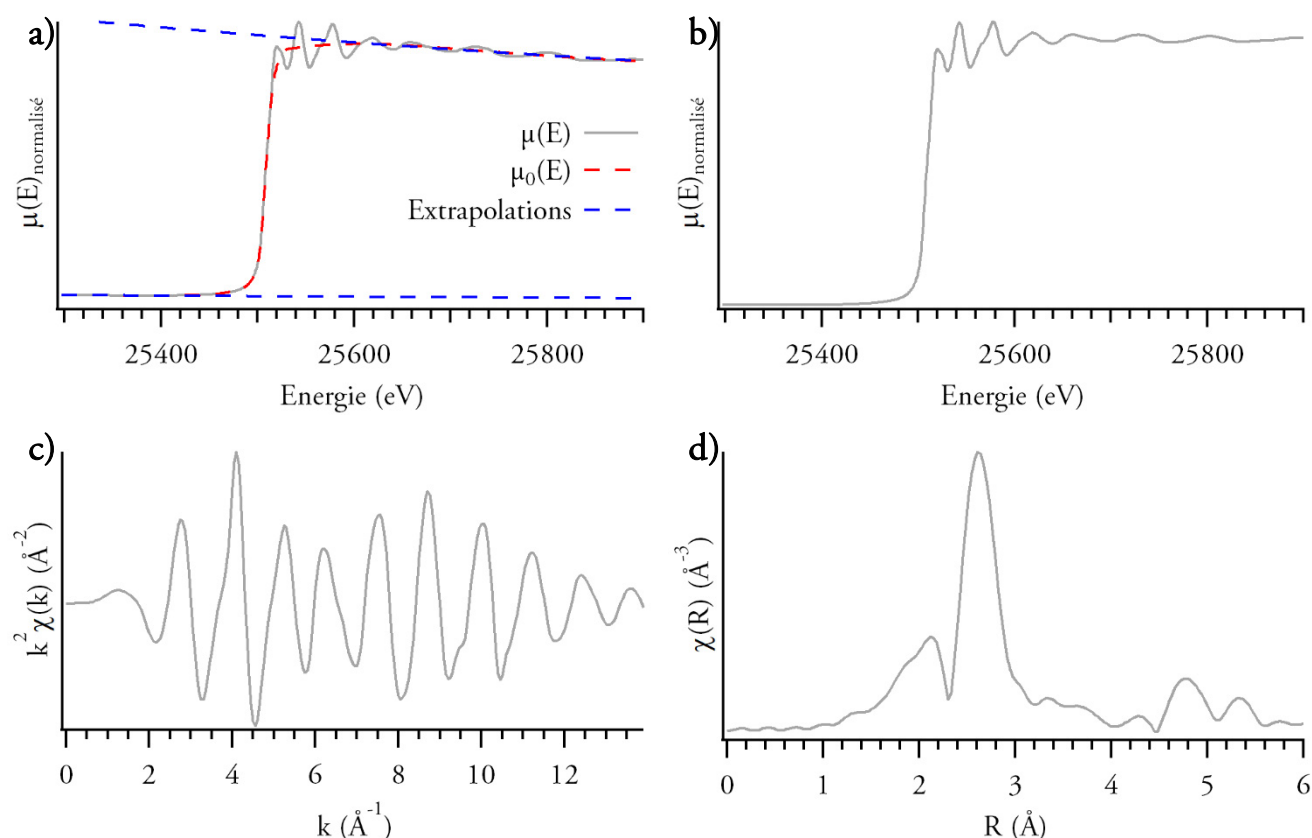


Figure 102 : différentes étapes du traitement des données XAS. Soustraction du fond continu (de a à b), extraction du signal EXAFS (de b à c) et transformée de Fourier du signal EXAFS (de c à d).

Multiplier la fonction EXAFS par un facteur  $k^n$  avec  $n = 1, 2$  ou  $3$ , permet d'accorder plus de poids à certaines parties du signal ( $n = 2$  sur la figure 102c). Une transformée de Fourier permet d'obtenir la fonction complexe de pseudo distribution radiale  $\chi(R)$  dans l'espace des distances, avec  $R$  la distance pseudo-radiale (figure 102d).

$$\chi(R) = TF(\chi(k) \times k^n)$$

En partant d'un modèle comprenant la structure cristallographique et les paramètres de maille du matériau étudié, il est possible d'affiner le module de cette fonction,  $\chi(R)$  en jouant sur les paramètres suivant : coordinence, distances entre atomes voisins  $R_{\text{eff}}$ , facteur de Debye-Waller  $\sigma^2$ . En pratique, le logiciel Artemis [105] affine en jouant sur le facteur de réduction d'amplitude  $S0^2$  corrélé à la dégénérescence des chemins de diffusion, et sur la variation dans les distances entre atomes voisins  $\Delta R_{\text{eff}}$  [105]. Si le modèle est correct, la fonction peut être affinée et les paramètres structuraux pour lesquels l'affinement est le meilleur (le facteur  $R$  le plus bas) reflètent la structure de l'échantillon analysé.

### Echantillons, standards et référence

Nous avons mesuré en transmission des couches sensibles modèles sensibilisées par électrochimie (par empilement de 7 couches pour un saut au seuil de 1) et en fluorescence des échantillons réels sensibilisés par électrochimie. La référence utilisée pour l'alignement des spectres est une feuille d'argent métallique de

quelques dizaines de micromètres d'épaisseur, que nous avons aussi prise pour standard d'argent. Des pastilles d'oxyde d'argent, de chlorure d'argent commercial et de chlorure d'argent fraîchement précipité ont été prises comme standards. Nous avons mesuré de l'oxyde d'argent Merck EMSURE® 99 %, du chlorure d'argent Alfa Aesar® Ultra Dry 99,997 % et du chlorure d'argent Alfa Aesar® Premion 99,997 %, nommés par la suite  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{AgCl}$  Ultra Dry et  $\text{AgCl}$  Premion<sup>63</sup>. L'Ultra Dry est préparé de manière à limiter la présence d'eau à quelques ppm et se présente en billes de diamètre 2 mm dans une ampoule sous argon. Le Premion se présente sous forme de poudre légèrement agglomérée. Parallèlement, nous avons précipité du chlorure d'argent selon le protocole décrit page 195 : un précipité est nommé CRCC, l'autre SOLEIL selon le lieu de la précipitation. La principale différence entre ces précipités est le temps de séchage de la poudre : 4h à 105 °C pour le précipité CRCC et 15h à 110 °C pour le précipité SOLEIL. Ces poudres ont été pressées en pastilles pures et mesurées en spectroscopie UV-visible dans les conditions détaillées p.198. Selon le logiciel Absorbix, il faut 0,02887 g  $\text{cm}^{-2}$  de chlorure d'argent et 0,02334 g  $\text{cm}^{-2}$  d'oxyde d'argent pour obtenir un saut au seuil de 1 [101]. Nous avons pressé des pastilles de 13 mm de diamètre donc avons pesé 38 mg de poudre de chlorure d'argent ou 31 mg d'oxyde d'argent sous lumière inactinique ; les pastilles étaient soit pures, soit diluées dans 100 mg de nitrure de bore (BN). Les pastilles et les échantillons ont été fixés sur les portes échantillons avec de l'adhésif Kapton® transparent aux rayons X. Sur SAMBA, les échantillons ont été emballés dans du papier aluminium, transparent aux rayons X à cette énergie pour les protéger de la lumière. Le seuil de la feuille d'argent métallique de référence est pris comme le maximum principal de la dérivée du spectre par les premiers auteurs ayant étudié le spectre de Ag [270] ; comme d'autres auteurs, nous positionnons le seuil au second maximum local de la dérivée afin qu'il soit plus haut en énergie que le seuil mesuré sur  $\text{AgCl}$ , conformément à ce qui est attendu.

---

<sup>63</sup>  $\text{Ag}_2\text{O}$  Merck EMSURE® 99 % (Réf. 1192080025, lot n° K36825808),  $\text{AgCl}$  Alfa Aesar® Ultra Dry 99,997 % (Réf. 35715, lot n° U1AA068),  $\text{AgCl}$  Alfa Aesar® Premion 99,997 % (Réf. 10857, lot n° 61004).

*Ligne de lumière ROCK : appareillage et conditions expérimentales*

La ligne de lumière ROCK est installée au synchrotron SOLEIL ; le faisceau blanc est obtenu par un aimant de courbure puis défléchi et focalisé horizontalement par un miroir toroïdal (M1 sur la figure 103). Deux miroirs (M2a, miroir plan et M2b, miroir courbé sur la figure 103) sont utilisés pour rejeter les hautes harmoniques du faisceau, conserver la collimation du faisceau (M2a) et focaliser verticalement le faisceau (M2b). M2a et M2b entourent le monochromateur channel-cut « Quick-EXAFS » (CC sur la figure 103) [97].

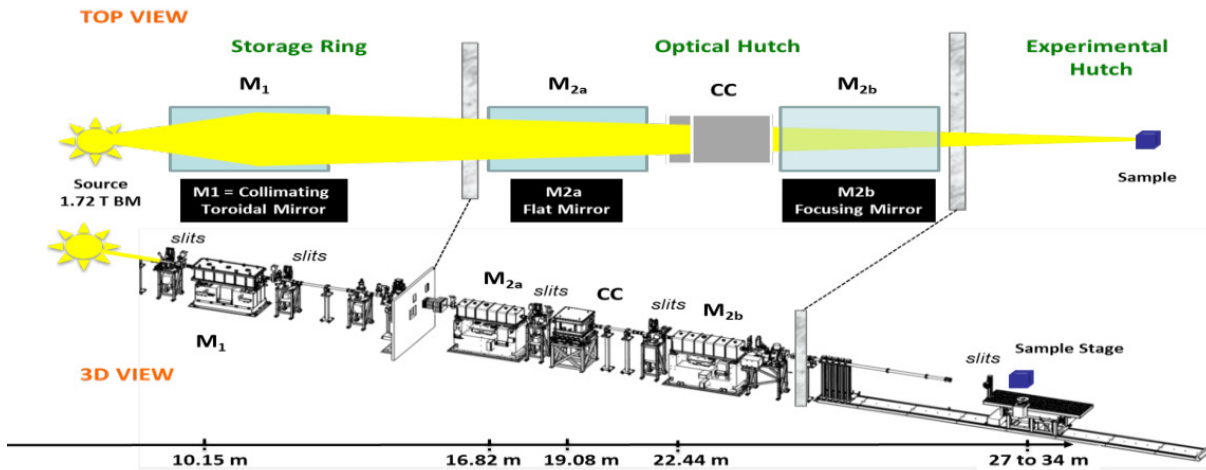


Figure 103 : schéma de la ligne de lumière ROCK. Extrait de [97].

Le monochromateur Quick-EXAFS implanté sur la ligne ROCK est schématisé sur la figure 104. Un cristal channel-cut (Si(2 2 0) ou Si(1 1 1)) est monté sur une came oscillante, lui permettant de balayer la gamme d'énergie d'un spectre d'absorption X beaucoup plus rapidement qu'un monochromateur classique [98].

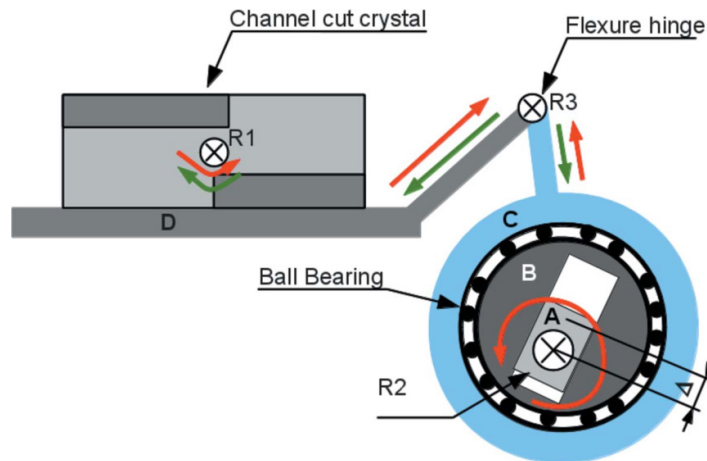


Figure 104 : schéma du monochromateur « Quick EXAFS » de la ligne ROCK. Extrait de [98].

Sur la ligne ROCK, nous avons travaillé dans les conditions suivantes.

Faisceau défocalisé jusqu'à  $0,86 \text{ mm}^2$  (aire mesurée de la surface marquée par le faisceau sur un papier X-sensible)

Monochromateur channel cut Si(2 2 0) « Quick-EXAFS »

Fréquence d'acquisition : 2 Hz (transmission) et 0,5 Hz (fluorescence)

Résolution du monochromateur à 25514 eV : de 1 à 5 eV [271]<sup>64</sup>

Pas de 2 eV entre 25005 et 25477 eV

Pas de 0,5 eV entre 25478 et 25528 eV

Pas de 1 eV entre 25529 et 25557 eV

Pas de 2 eV entre 25558 et 26678 eV

Détection en transmission

Chambres à ionisation (2500 V) remplies d'un mélange 50 % N<sub>2</sub> et 50 % Ar

Détection en Fluorescence

Diode X-PIPS

Scan en angle d'incidence variable et  $\alpha = 0$  déterminé pour I<sub>F</sub> maximale

Spectres extraits et moyennés avec le logiciel quickread.moulinex v 2.0.5 (June 28th, 2016) développé par E. Fonda et C. La Fontaine, Synchrotron SOLEIL.

Spectres normalisés avec le logiciel ExtraNormal v 1.0.1 (February 23, 2017) développé par O. Roudenko, Synchrotron SOLEIL.

Signaux EXAFS traités avec le logiciel ATHENA [105]

Fenêtres de normalisation (avant/après seuil) : [-500 ; -150] et [42,5 ; 1100]

Fond continu post-seuil approximé par un polynôme de degré 3

Transformées de Fourier des signaux EXAFS en  $k^3$

Fenêtres d'apodisation Hanning de 3 à 12 Å<sup>-1</sup> ou 3 à 10 Å<sup>-1</sup>

<sup>64</sup> Nous donnons la résolution à titre indicatif puisqu'au seuil K de l'argent, c'est la largeur du trou profond de l'argent, qui est de 6,75 eV [272] qui limite la résolution.

*Ligne de lumière SAMBA: appareillage et conditions expérimentales*

La ligne de lumière SAMBA est installée au synchrotron SOLEIL ; le faisceau blanc est obtenu par un aimant de courbure puis collimaté verticalement par un miroir courbé (M1 sur la figure 105). La focalisation verticale est obtenue par un miroir courbé (M2 sur la figure 105) placé après le monochromateur et la focalisation sagittale par le monochromateur double cristal (Si(2 2 0) ou Si(1 1 1)) constitué d'un cristal plan et d'un cristal courbé [273].

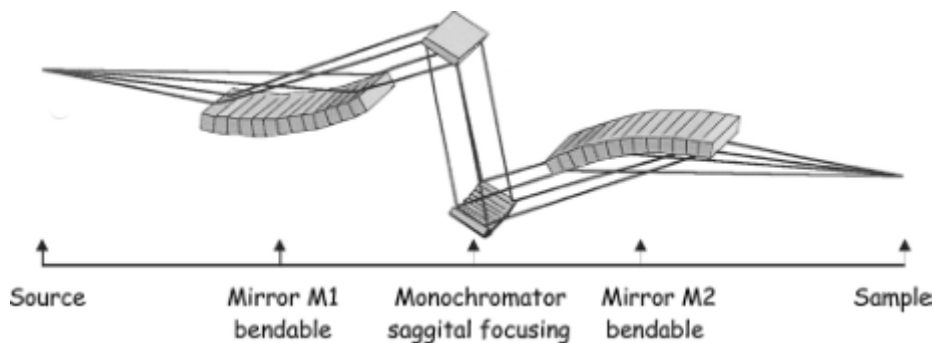


Figure 105 : schéma de la ligne de lumière SAMBA. Extrait de [273].

Sur la ligne SAMBA, nous avons travaillé dans les conditions suivantes.

Ouverture de l'aimant de courbure : 35 mm

Angle d'acceptance des miroirs M1 et M2 : 2,7 mrad

Faisceau défocalisé jusqu'à  $1,7 \times 0,43 \text{ mm}^2$  (largeurs à mi-hauteur mesurées avec une caméra)

Monochromateur double cristal à focalisation horizontale Si(2 2 0)

Résolution du monochromateur Si(2 2 0) estimée à 25514 eV : 2 eV

Détection en transmission : chambres à ionisation

Détection pas à pas

de 25300 à 25440 eV : 10 eV/pas, 3 pas/s

de 25440 à 25550 eV : 1 eV/pas, 3 pas/s

Scan en k jusqu'à  $14 \text{ \AA}^{-1}$  0,05  $\text{\AA}^{-1}$ /pas, 3s à 6s/pas, puissance de 3

Détection à la volée

de 25300 à 26400 eV

5 eV s<sup>-1</sup>ec, 0,2 sec par pas

Spectres normalisés et signaux EXAFS traités avec le logiciel ATHENA [105]

Fenêtres de normalisations (avant/après seuil) : [-210 ; -100] et [50 ; 740]

Fond continu post-seuil approximé par un polynôme de degré 3

Transformées de Fourier des signaux EXAFS en k<sup>3</sup>

Fenêtre d'apodisation Hanning de 3 à 10  $\text{\AA}^{-1}$  ou bien 3 à 12  $\text{\AA}^{-1}$



## ANNEXE 3.4 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE, EN TRANSMISSION, SPECTROSCOPIES EDX ET EELS

### *Généralités sur les techniques de microscopie électronique*

Afin de discuter des techniques de microscopie électronique, un parallèle peut être fait avec l'optique. Le critère de Rayleigh implique que la résolution des techniques de microscopie optique classiques est limitée par la longueur d'onde des rayonnements visibles utilisés, typiquement autour d'un micromètre. La longueur d'onde associée à un électron étant beaucoup plus petite (6,2 pm pour un électron d'énergie 200 keV), elle ne gouverne pas la résolution atteignable à l'aide des techniques électroniques, qui sont limitées plutôt par la taille du faisceau et par les aberrations des lentilles magnétiques.

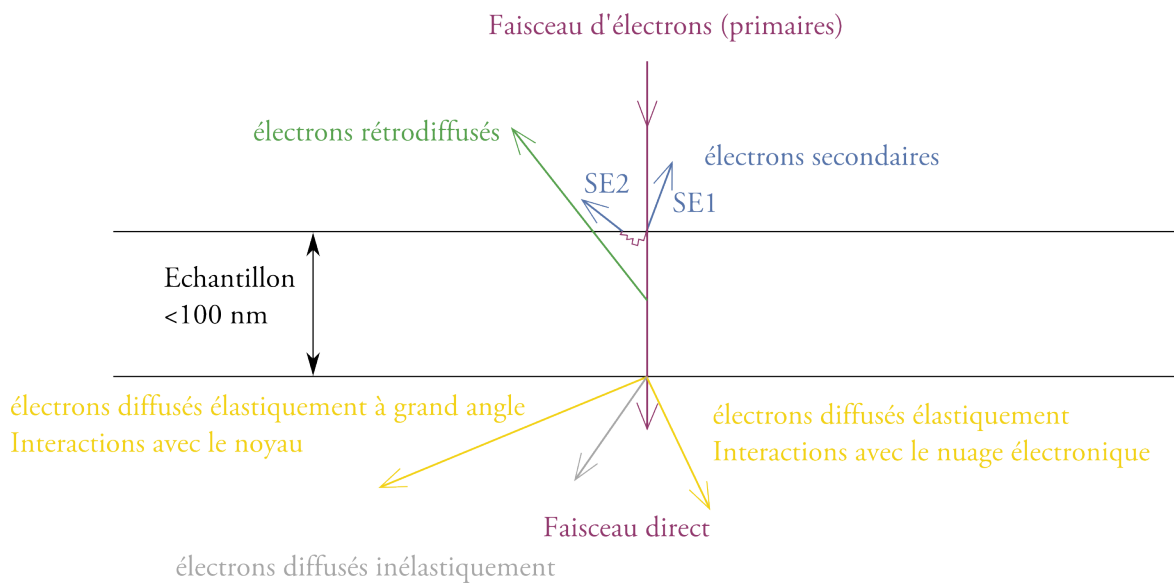


Figure 106 : schéma récapitulant les principales interactions entre un faisceau d'électrons et un échantillon.

Les électrons du faisceau incident sur l'échantillon sont appelés les électrons primaires. Les images sont formées en détectant plusieurs types d'électrons issus de l'interaction avec la matière (figure 106). Le rendement relatif de ces électrons dépend de l'énergie des électrons et du matériau analysé. Nous décrivons ici, pour le MEB la détection d'électrons secondaires et rétrodiffusés, et pour le TEM la détection d'électrons diffusés élastiquement vers l'avant et inélastiquement (en jaune et en gris sur la figure 106), détections que nous avons utilisées. Nous ne discuterons ici que des aspects de ces interactions qui peuvent aider à comprendre les images acquises au cours de cette thèse. Par ailleurs, nous ne décrivons que les spectroscopies que nous avons mises en œuvre : EDX et EELS en pertes proches. Les éléments de compréhension de ces techniques donnés ici sont extraits de textes et ouvrages de références auxquels le lecteur est invité à se référer pour plus de détails [129], [274], [275].

Les microscopies électroniques associées à ces techniques spectroscopiques constituent un outil puissant en sciences de matériaux, tant pour l'étude chimique et structurale que pour l'étude morphologique. Citons ici quelques exemples en relation avec notre sujet : Song *et al.* observent en MEB la morphologie de grains de

chlorure d'argent obtenus à partir d'un film d'argent métallique [95], de nombreux auteurs étudient des systèmes photocatalytiques Ag-AgCl en TEM et en HRTEM [112], [149]–[152], [161], [276], [277], et la spectroscopie EEL a été utilisé pour l'étude de cristaux d'halogénures d'argent utilisés dans des émulsions photographiques [130].

### *Le canon à électrons*

Il existe deux types de canons à électron. Les premiers consistent en la mise sous haute tension d'un filament (tungstène ou LaB<sub>6</sub>) ; les électrons qui sortent du filament sont accélérés par un champ électrique. D'autres canons à électrons utilisent l'émission de champ (FEG) : une tension est appliquée entre une pointe métallique (en tungstène généralement) et une anode, ce qui crée un champ électrique très intense à l'extrémité de la pointe ; les électrons en sont alors extraits par effet tunnel. Ces derniers permettent d'obtenir une brillance dix à vingt fois plus élevée et un faisceau deux à cinq fois moins dispersé en énergie. Il existe des canons FEG « à cathode froide » et des canons FEG par effet Schottky, dont la pointe est chauffée. Ces derniers sont plus stables et moins chers, mais moins brillants et plus dispersés en énergie.

### *Principes de la microscopie électronique à balayage*

Lors de l'interaction entre un électron primaire et un atome, l'électron primaire peut communiquer une partie de son énergie à un électron faiblement lié et ainsi provoquer une ionisation par éjection de ce dernier, appelé électron secondaire. Etant donné leur libre parcours moyen assez court, ces électrons proviennent majoritairement de la surface de l'échantillon. La détection d'électrons secondaires est donc particulièrement efficace pour obtenir des informations sur la topographie des échantillons. Les électrons secondaires « SE1 » proviennent de la première interaction de l'électron primaire avec l'échantillon, les électrons secondaires « SE2 » proviennent d'un électron primaire ayant déjà interagit plusieurs fois (en bleu sur la figure 106). La détection d'électrons secondaires se fait par un détecteur de type Everhart-Thornley constitué d'un scintillateur et d'un photomultiplicateur. La détection spécifique de SE1 se fait par un détecteur semi-conducteur situé dans la colonne (détecteur « In Lens » sur les microscopes Zeiss) ; elle offre une meilleure résolution spatiale, mais la profondeur de champ diminue et les effets d'ombrages sont atténués. Le ratio d'émission dépend de l'énergie des électrons primaires ainsi que du matériau analysé : lorsque l'énergie des électrons primaires diminue, l'émission de SE1 est favorisée [278]. Par ailleurs, les SE1 dominent pour les éléments légers et les SE2 pour les éléments lourds.

Les électrons primaires peuvent aussi être diffusés de façon élastique avec les noyaux des atomes et donc être réémis dans une direction proche de la direction d'origine, avec une énergie quasi similaire. La détection de ces électrons rétrodiffusés offre un contraste élémentaire dans la mesure où les éléments les plus lourds rétrodiffusent plus d'électrons que les éléments légers.

### Principes de la microscopie électronique en transmission

En traversant un échantillon fin, les électrons peuvent être diffusés élastiquement, inélastiquement ou bien ne pas être affectés. Plus l'échantillon est épais, plus la probabilité que l'électron soit diffusé augmente, conduisant par ailleurs à des phénomènes de diffusion multiples. La diffusion élastique (en jaune sur la figure 106) peut être causée par l'interaction des électrons primaires avec les noyaux des atomes (à grand angle, diffusion de Rutherford) ou avec le nuage électronique (à des angles « petits », de 10 à 100 mrad). La diffusion inélastique (en gris sur la figure 106) se produit à des angles très petits ( $< 10$  mrad) et l'énergie échangée par les électrons primaires avec l'échantillon donne lieu à plusieurs phénomènes, notamment l'éjection d'électrons secondaires qui à la base des techniques de spectroscopie utilisées par ailleurs (EDX et EELS), mais peut aussi modifier irréversiblement l'échantillon : il s'agit des dégâts d'irradiation. Le contraste des images obtenues en STEM et en TEM est largement dominé par la diffusion élastique des électrons du faisceau.

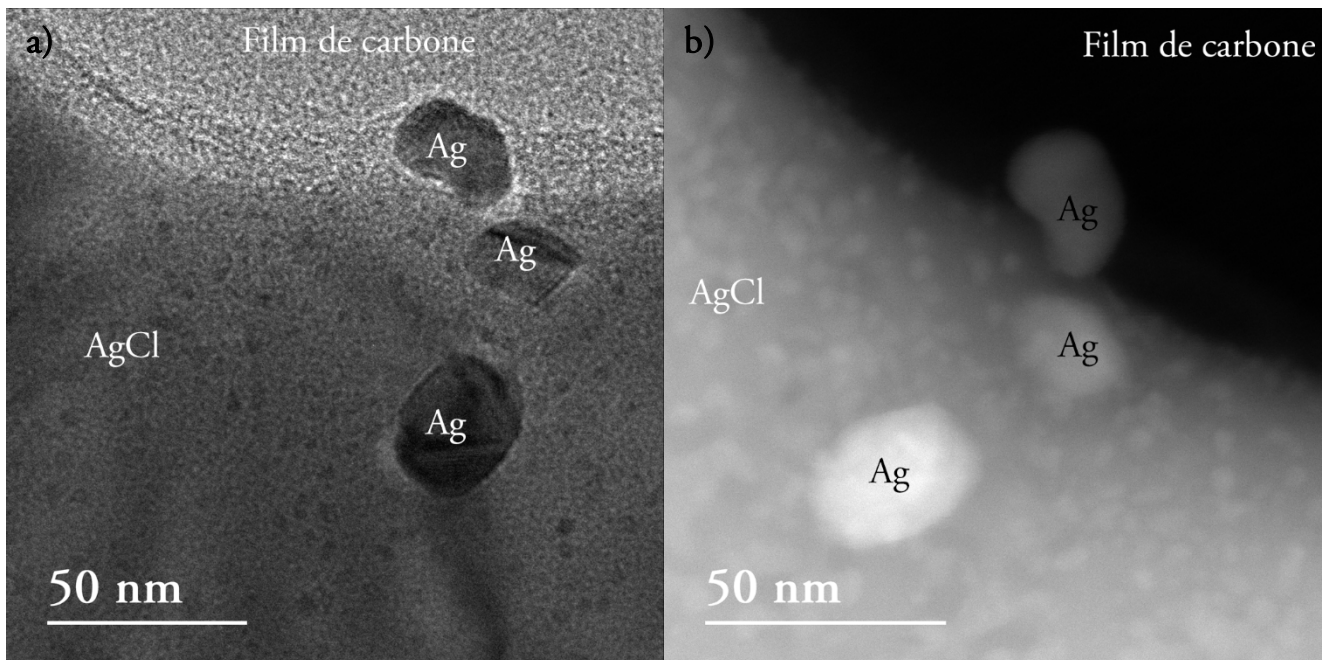


Figure 107 : images obtenues en TEM en champ clair (a) et en STEM en champ sombre annulaire à grand angle (b) d'une même zone d'un échantillon modèle. En haut à droite : le film de carbone. En bas : le grain de chlorure d'argent. Des nanoparticules d'argent de taille  $< 5$  nm sont dispersées dans le chlorure d'argent, deux nanoparticules d'argent de quelques dizaines de nanomètres sont incluses dans le chlorure d'argent et une autre est localisée en bord de grain.

En mode TEM, une zone de l'échantillon est éclairée par le faisceau d'électrons légèrement défocalisé. La caméra est placée de manière à collecter les électrons diffusés à des angles typiquement inférieurs à 10 mrad ; ainsi, nous sommes dans une configuration *champ clair*. Les zones où les électrons sont le plus diffusés apparaissent sombres et les zones où les électrons primaires sont moins affectés apparaissent claires. Sur la figure 107a, nous voyons que les nanoparticules d'argent diffusent beaucoup les électrons et apparaissent

ainsi plus sombres. En l'absence d'échantillon, le faisceau est transmis intégralement et l'image apparaît donc claire. L'interprétation du contraste obtenu sur les images à haute résolution n'est pas aussi simple ; il est possible d'accéder aux distances entre plans réticulaires dans des conditions particulières non développées ici [147].

En mode STEM, le faisceau est focalisé jusqu'à des tailles de sonde de l'ordre de l'angström et balaye la zone analysée. Nous avons surtout travaillé en STEM à l'aide d'un détecteur champ sombre annulaire à grand angle (High angle annular dark field, HAADF) ; seuls les électrons diffusés à très grand angle (diffusion de Rutherford) ayant interagi avec les noyaux des atomes sont détectés. Ainsi, ce mode d'imagerie permet d'obtenir un contraste chimique, en plus du contraste d'épaisseur. Sur la figure 107b, les nanoparticules d'argent apparaissent plus claires que le grain de chlorure d'argent car leur Z moyen est plus élevé que celui du chlorure d'argent.

### *La spectroscopie EDX*

Lorsqu'un électron secondaire a été arraché au nuage électronique par un électron primaire, la désexcitation peut se faire de plusieurs manières, et notamment par recombinaison radiative : un électron plus faiblement lié peut prendre la place de cet électron moyennant l'émission d'un photon d'énergie égale à la différence entre les énergies des sous-couches. Chaque élément chimique émet donc des photons d'énergies caractéristiques. Ces photons sont collectés par un détecteur qui les trie selon leurs énergies. La spectroscopie EDX consiste donc à mesurer l'émission de photons X par un échantillon excité par un faisceau d'électrons. Il est possible de quantifier les proportions relatives de chaque élément chimique présent dans le matériau analysé en affinant le spectre mesuré par une combinaison linéaire de spectres enregistrés sur des standards par des méthodes prenant notamment en compte le numéro atomique, l'absorption des RX par le matériau et la fluorescence [54]. Il est aussi possible, en balayant l'échantillon avec le faisceau électronique (en MEB ou bien en transmission en mode STEM) d'enregistrer un spectre en chaque point. Ce type de cartographie EDX permet d'obtenir une information chimique localisée.

### *La spectroscopie EELS en pertes proches*

Nous avons vu que l'électron primaire peut interagir inélastiquement de plusieurs manières avec l'échantillon, ce qui diminue son énergie. La spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) se propose d'analyser les électrons ayant traversé l'échantillon et de les trier selon leur énergie. Le résultat se présente sous la forme d'un spectre de perte d'énergie des électrons. Les électrons qui n'ont pas interagi avec l'échantillon se retrouvent dans le « pic élastique », situé à une perte d'énergie nulle. Nous avons vu que les électrons primaires pouvaient communiquer une partie de leur énergie pour ioniser des atomes ; ainsi, nous retrouvons ces électrons à une perte d'énergie égale à l'énergie d'ionisation de la sous-couche avec laquelle ils ont interagi. Il s'agit des pertes lointaines, utilisées pour identifier les éléments chimiques avec lesquels les électrons ont interagi dans la mesure où cette énergie d'ionisation est caractéristique.

Nous nous intéressons ici aux électrons perdus une énergie très faible, de 1 à 5 eV, correspondant à la gamme d'énergies dans laquelle se manifestent les plasmons de surface de nanoparticules de métaux nobles. Il s'agit d'oscillations collectives des électrons de la bande de conduction du métal pouvant causer une forte absorption dans le visible. L'interaction de l'électron primaire avec les plasmons de surface peut mener à une perte d'énergie équivalente à leur fréquence de résonance. En enregistrant une série de spectres de perte d'énergie en balayant l'échantillon avec le faisceau électronique, il devient possible de cartographier les plasmons de surface dans l'environnement de nanoparticules.

### *Préparation des échantillons pour l'observation en MEB*

Les échantillons sont fixés sur des plots à l'aide d'adhésif carbone double face et pour la plupart, un dépôt de carbone est effectué à l'aide d'un évaporateur Leica EM SCD500 dans les conditions suivantes.

P :  $5 \cdot 10^{-4}$  mbar

Distance cible-substrat : 6 cm

Une tresse de carbone

3 « flashes »

### *MEB-EDX : conditions expérimentales*

Le microscope est un MEB-FEG Zeiss Ultra 55. Les conditions d'opération du microscope sont les suivantes, sauf mention contraire (les termes entre guillemets sont des paramètres spécifiques à ce microscope) :

Tension d'accélération : 1 ou 1,5 kV

Diaphragme : 10  $\mu\text{m}$

Mode "low current"

Distance de travail : 1 à 2 mm

"Scan speed" 9 et "line average" 3 (durée de la prise de vue : 1 min) / "Scan speed" 7 et "line average" 3 (durée de la prise de vue : 15,4 s)

Nombre de pixels :  $1024 \times 768$

Courant mesuré par « Optiprobe » : 17 pA

Le détecteur EDX est un SDD Bruker X-flash 4010, de surface  $10 \text{ mm}^2$  de résolution énergétique 125 eV sur la raie Mn  $K\alpha$ . Les spectres ont été collectés dans les conditions suivantes :

Tension d'accélération : 15 keV

Diaphragme : 120  $\mu\text{m}$  (60  $\mu\text{m}$  pour l'échantillon modèle)

Mode "high current"

Distance de travail : 7,5 mm

Constante de mise en forme : 90 kcps

Plage en énergie : 40 keV

Largeur à mi-hauteur de la raie Cu  $K\alpha$  : 146 eV

Courant mesuré par « Optiprobe » : 2798 pA

Les spectres ont été acquis dans des zones de  $80 \times 100 \mu\text{m}^2$  en 80 s et traités avec le logiciel Bruker Esprit ; les éléments identifiés ont été quantifiés par la méthode PB-ZAF [54] avec des standards internes et par la méthode  $\varphi(\rho z)$  [55] avec des standards mesurés dans les mêmes conditions : Ag métallique pour l'argent, NaCl pour le chlore.

### *Préparation des échantillons pour observation en TEM par ultramicrotomie*

Les échantillons modèles sont sensibilisés (figure 108a) par électrochimie (*cf.* pp. 191 et 194) et le cas échéant, exposés (figure 108b) à la lumière de différentes longueurs d'onde (*cf.* p.199). Des prélèvements triangulaires isocèles de quelques millimètres sont découpés à la lame de rasoir et placés dans des moules pour être enrobés (figure 108c) avec de la résine EMS Unicryl™ polymérisant à 37 °C pendant deux jours, ou de la résine LR white<sup>65</sup> polymérisant à 50 °C à quelques dixièmes de bar pendant 36h<sup>66</sup>. Cette dernière, plus dure, est plus adaptée à la découpe du chlorure d'argent. Une fois le bloc de résine polymérisé, il est démoulé (figure 108d) et noirci (figure 108e) à l'aide d'un marqueur noir afin de protéger l'échantillon de la lumière une fois sa position déterminée. Le bloc est ensuite fixé sur le mandrin de l'ultramicrotome Leica UC7<sup>67</sup> et une pyramide à section carrée d'un millimètre environ est taillée autour de l'échantillon à l'aide d'une lame de rasoir<sup>68</sup> sous la loupe binoculaire de l'ultramicrotome (figure 108f). La pyramide est ensuite façonnée à l'aide de l'ultramicrotome équipé d'un couteau diamanté Cryotrim<sup>69</sup> jusqu'à ce que la taille de la section carrée soit d'environ 200 – 300  $\mu\text{m}$  (figure 108f) puis la section est aplanie en effectuant des coupes fines (quelques centaines de nm) à l'aide du couteau Cryotrim. Notons qu'une nouvelle couche de marqueur noir est appliquée après chaque taille ou façonnage d'une des faces du bloc de résine ; de plus, nous mesurons le temps d'exposition à la lumière de l'ultramicrotome du bloc non noirci (lors de la taille) et noirci (lors du positionnement) ; les transmittances de la résine et de la résine noircie ont été mesurées pour déterminer précisément l'exposition énergétique de l'échantillon inclus. Enfin, des coupes ultrafines sont effectuées à l'aide d'un autre couteau diamanté Ultra 35<sup>70</sup> avec la couche parallèle à la lame du couteau. Des couches d'épaisseur 80 nm sont d'abord coupées à vitesse lente ( $0,8 \text{ mm s}^{-1}$ ) puis des coupes de 30 ou 40 nm sont coupées à vitesse très lente ( $0,4 \text{ mm s}^{-1}$ ) (figure 108g). L'épaisseur de ces dernières est confirmée par leur couleur d'interférences argentée/grise lorsque celles-ci flottent à la surface de l'eau du bac du couteau. Les coupes sont ensuite recueillies à l'aide d'une « Perfect Loop » et déposées sur une grille TEM (figure 108h).

<sup>65</sup> N° de lot Unicryl160617 ; N° de lot LR-white : 303091.

<sup>66</sup> Nous n'avons pas observé de changement de couleur des échantillons inclus dans la LR white lors de la polymérisation de cette dernière ; par ailleurs, nous avons suivi l'évolution de couches colorées incluses en les photographiant à 2 semaines d'intervalle et n'avons constaté aucun changement de couleur.

<sup>67</sup> Leica UC7

<sup>68</sup> Feather S35 high profile

<sup>69</sup> Diatome Cryotrim 45, N° CT544.

<sup>70</sup> Diatome Ultra 35 N° MS 16805.



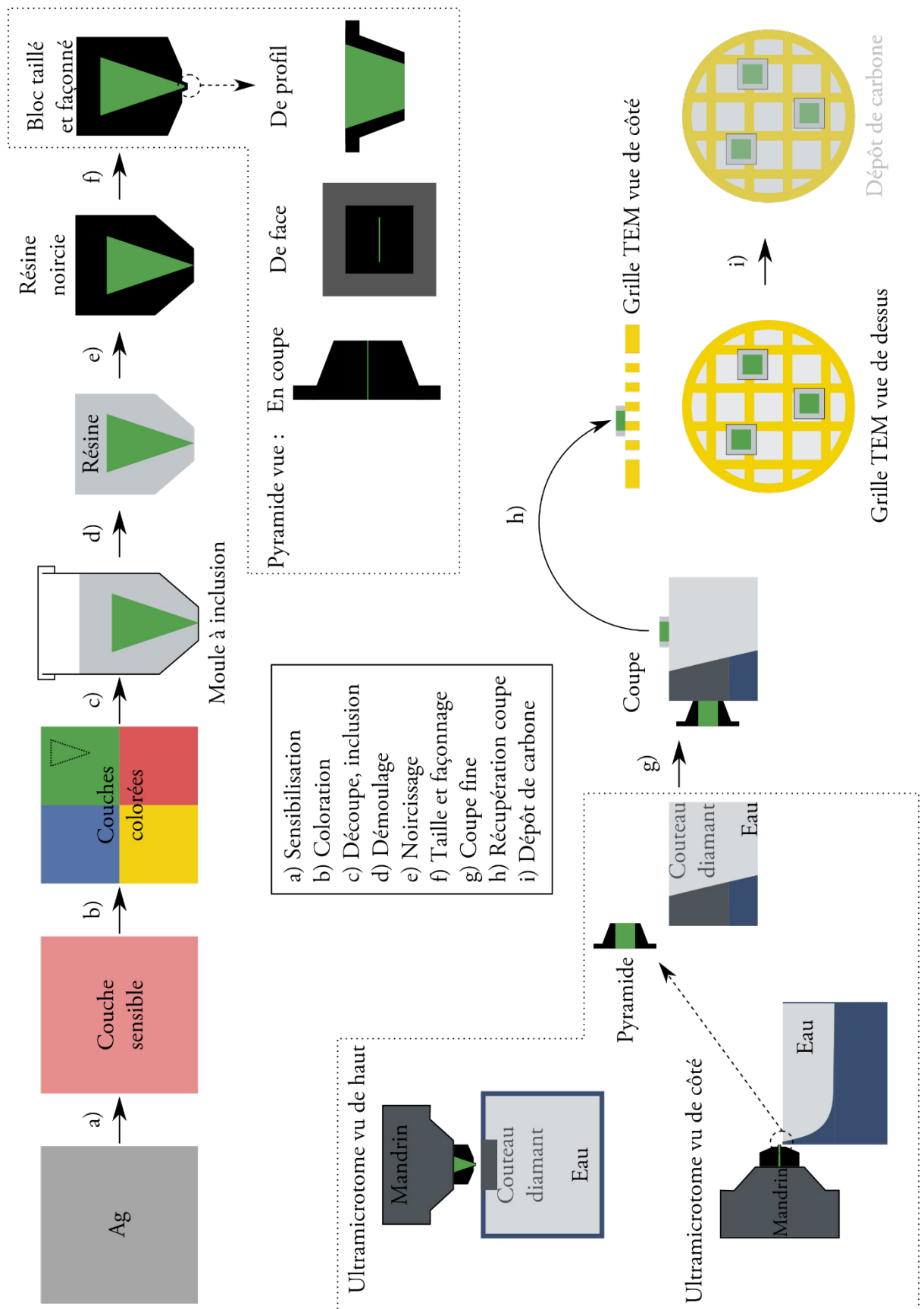


Figure 108 : schéma récapitulatif des étapes de la préparation des échantillons pour la microscopie électronique en transmission.



Nous avons travaillé avec des grilles TEM en cuivre ou en or<sup>71</sup>, avec un film ultramince de carbone, de 3 – 4 nm. Le recto et le verso de la coupe transversale sont repérés en comparant l'orientation du prélèvement de couche inclus avec sa position dans la coupe<sup>72</sup>.

Sur la plupart des grilles, un dépôt de carbone visant à protéger l'échantillon du faisceau électronique a été effectué à l'aide d'un évaporateur Leica ACE600 (figure 108i). Le dépôt a été effectué dans les conditions suivantes :

P :  $1.10^{-5}$  mbar

Distance cible-substrat : 10 cm

« Mode E-beam »

Dépôt (mesuré avec une balance à quartz) : 0,15 à 0,2 nm s<sup>-1</sup>

Durée du dépôt (5 nm d'épaisseur visée) : 25 à 30 s

L'épaisseur a été déterminée en acquérant un spectre EELS dans le microscope VG HB501 à 60 keV et un demi-angle de collection de 7 mrad. Le logarithme népérien de l'inverse du ratio d'électrons diffusés inélastiquement est égal à 1,24. Le libre parcours moyen est estimé à 58,93 nm [131] et ainsi l'épaisseur calculée est de 73,1 nm. Cette épaisseur est une approximation, dans la mesure où elle comprend aussi le carbone du film et du dépôt, qui n'a pas le même libre parcours moyen inélastique que le chlorure d'argent. Nous estimons donc l'épaisseur de la coupe à 70 nm.

### *Echantillons préparés par FIB*

Des lames FIB<sup>73</sup> ont été extraites par David Troadec, de l'Institut d'électronique de microélectronique et de nanotechnologie<sup>74</sup>, d'échantillons réels sensibilisés par immersion et colorés. La figure 109 montre une image en champ sombre d'une lame préparée à partir d'un échantillon rouge. Nous voyons sur cette lame, outre le dépôt de Pt protégeant l'échantillon lors de la préparation, le substrat en argent et la couche sensible. Cette dernière, ayant une épaisseur de 100 à 600 nm, est très poreuse et semble constituée de nanoparticules de 40 à 300 nm.

Ces nanoparticules sont constituées d'argent métallique, ce que confirment des cartographies EELS. Outre l'argent. Les éléments suivants ont occasionnellement été détectés : C, O, S, Cl, Cu.

---

<sup>71</sup> Code EMS : CF200-Cu-UL ou CF200-Au-UL.

<sup>72</sup> Il arrive que les prélèvements de couche inclus se déplacent pendant l'inclusion ou bien se plient. Nous avons constaté que les grains du recto de la couche sont légèrement plus petits que ceux du verso (*cf. infra*). Ceci nous permet de retrouver le recto d'une couche lors de l'observation en TEM.

<sup>73</sup> Fei Strata DB 235

<sup>74</sup> Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, ISEN, Univ. Valenciennes, UMR 8520 - IEMN, F-59000 Lille, France

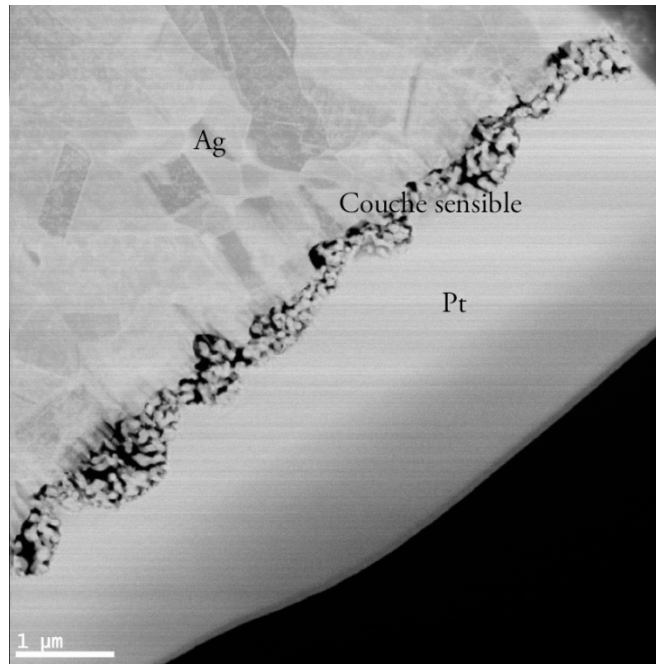


Figure 109 : image en champ sombre (STEM-HAADF) d'une lame FIB préparée à partir d'un échantillon réel sensibilisé par immersion et coloré en rouge. VG HB501 100 kV<sup>75</sup>.

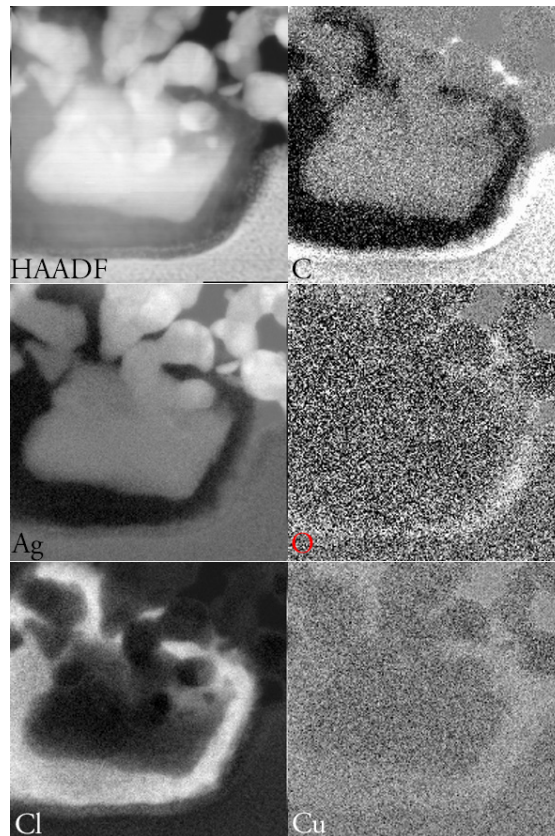


Figure 110 : image en champ sombre et cartographies d'intensité EELS intégrées autour des seuils éléments indiqués. VG HB501 100 kV, EC 114 nA, T = 77K.

<sup>75</sup> Expérience de faisabilité des données par O. Stéphane, LPS, juin 2015.

La figure 110 présente les cartographies d'intensité intégrées aux seuils de plusieurs éléments. Cette figure illustre un résultat obtenu sur quelques particules d'argent étudiées. Sur cette cartographie, nous constatons qu'une grande quantité de chlore est localisée autour de la nanoparticule d'argent, ainsi que des traces d'oxygène. Du cuivre est aussi présent.

### *TEM, STEM, EDX, EELS : conditions expérimentales*

Les observations ont été effectuées sur un microscope JEOL 2100F équipé d'un canon à émission de champ par effet Schottky, d'une caméra Gatan US 4000 pour l'imagerie TEM, d'un détecteur JEOL pour l'imagerie en mode balayage et d'un détecteur de rayons X JEOL Si(Li) 30 mm<sup>2</sup> (résolution : 138 eV, bias : 700 V) pour l'analyse EDX. Le porte échantillon utilisé est équipé d'un réservoir rempli d'azote liquide communiquant thermiquement avec la grille TEM par le biais d'une tresse de cuivre. L'alignement du microscope et les analyses sont menées une fois que la température de l'échantillon est stabilisée autour de -177,5 °C, ce qui a lieu en 1h environ. Les paramètres utilisés sont les suivants sauf mention contraire.

Porte-échantillon Gatan cryo 626 simple tilt (azote liquide, -179 °C)

Tension d'accélération : 200 kV

Diaphragme #3 (50 µm)

Imagerie TEM :

Courant de faisceau : 1100 pA

Spot 1/α3 pour les images à grandissement inférieur à 100k, spot 1/α1 au-delà

Binning 1 (4096 × 4096 pixels)

Prises de vues en 5 secondes sur une zone de 28,6 × 28,6 nm<sup>2</sup> (figure 50b p. 102)

Imagerie STEM :

Courant de faisceau : 57 pA

Taille de sonde : 0,2 nm

Champ sombre annulaire à grand angle (HAADF)

Nombre de pixels : 1024 × 1024

Vitesse de balayage : 32 µs/pixel (durée de la prise de vue : 33,5 s)

Cartographies EDX :

Diaphragme et taille de sonde choisis pour obtenir un temps mort du détecteur autour de 30-40 % (en général diaphragme #3 50 µm et taille de sonde 0,7 nm)

Courant de faisceau : 650 pA

Nombre de pixels : 512 × 512

Mode T4

Environ 10 minutes d'acquisition sur une zone de 360 × 360 nm<sup>2</sup> (Figure 51a p. 104)

Le « spot » est compris entre 1 et 5 et correspond à la brillance du faisceau électronique, 1 étant le plus brillant. «  $\alpha$  » est compris entre 1 et 3 et correspond à l'angle de convergence du faisceau, 1 étant le plus convergent. Le mode choisi pour les cartographies EDX est compris entre T1 et T4 et correspond à la sensibilité du détecteur : à T1 le détecteur est peu sensible et peut compter un grand nombre de photons, à T4 il est très sensible et a une meilleure résolution spectrale, mais sature facilement. Dans notre cas, étant donné le faible flux d'électrons que nous maintenons vu la sensibilité de l'échantillon, ce mode permet d'obtenir un taux de comptage satisfaisant.

### *EELS en pertes proches : conditions expérimentales*

Les mesures EELS en pertes proches ont été effectuées sur le microscope VG HB501 du LPS dans les conditions suivantes.

Refroidissement à l'azote liquide pendant 18h avant analyse

Tension d'accélération : 100 keV

Courant de faisceau : de l'ordre de 50 pA

Diaphragme condenseur : 50  $\mu\text{m}$

Demi-angle de convergence : 2 mrad

Petit diaphragme collecteur

Demi-angle de collection : 7 mrad

Dispersion : 0,017 ou 0,021 eV/canal (plages de 23,1 eV ou 27,5 eV)<sup>76</sup>

Largeur à mi-hauteur pic élastique : de 0,241 à 0,369 eV

### *Traitement des données EELS en pertes proches*

Les spims ont été traités grâce au logiciel Digital Micrograph® et aux *plug-ins* développés au LPS : les paquets SteM (Stefano Mazzucco, STEM Group, LPS) et Orstem (Mathieu Kociak, Marcel Tencé, Stefano Mazzucco, STEM Group, LPS). Les différentes étapes de traitement des spectres sont les suivantes.

- L'alignement : tous les pics élastiques des spectres du spim sont alignés à l'origine. L'instabilité du canon peut être la cause d'une variation d'énergie incidente des électrons, que cette étape permet de corriger.
- La soustraction du fond : la valeur du fond continu, entre 25 et 50 cps, est soustraite à l'ensemble des spectres du spim.

---

<sup>76</sup> Avant l'acquisition des données, nous avons fait osciller la tension d'accélération des électrons de 5 eV afin de déterminer la dispersion et de calibrer les spectres obtenus.

- La déconvolution du pic élastique : un pic élastique large limite la résolution spectrale et empêche d'accéder aux signaux plasmoniques en pertes proches, « noyés » dans la queue du pic. Afin de faire sortir ces signaux, nous utilisons l'algorithme de déconvolution de Richardson-Lucy, assez peu sensible au bruit et qui fonctionne bien même avec des dynamiques élevées [279]. Cette étape peut être répétée plusieurs fois, ce qui introduit des aberrations aux hautes pertes d'énergies, supérieures à 5 eV mais permet de révéler les pics convolués par le pic élastique. Nous avons déterminé que 10 itérations de déconvolution permettaient de localiser les modes de résonance, sans introduire d'aberration dans la gamme d'énergie étudiée.
- L'extraction du spectre : il s'agit d'extraire et de sommer tous les spectres d'une zone définie du spim, par exemple les bords d'une nanoparticule.
- L'intégration d'une cartographie : il s'agit d'extraire à partir du spim une cartographie d'intensité intégrée dans une gamme énergétique. Lorsque plusieurs cartographies d'intensité extraites d'un même spim sont comparées, elles sont normalisées sur l'intensité maximale de toutes les cartographies.

## Annexe 4. Bibliographie sélective

### ANNEXE 4.1 ÉLÉMENTS DE BIOGRAPHIE D'EDMOND BECQUEREL

Ces éléments de bibliographie sont tirés des travaux de Jérôme Fatet [12] ; ils ne relatent pas toute l'histoire ni tous les travaux d'Edmond Becquerel, mais seulement ce qui permet de comprendre le contexte dans lequel il développe le procédé de réalisation des images photochromatiques.



*Figure 111 : Félix Nadar, Becquerel, Album de référence de l'Atelier Nadar. Vol. 8, 1900, photographie sur papier albuminé, Bibliothèque nationale de France, département des Estampes et de la photographie.*

Edmond Becquerel est le fils d'Antoine César Becquerel (1788 – 1878), titulaire de la chaire de physique appliquée du Muséum d'Histoire naturelle au Jardin des Plantes à partir de 1838. En 1837 et en 1838, Edmond Becquerel passe les concours de l'Ecole normale, puis de l'Ecole Polytechnique, desquels il démissionne après avoir été reçu. Il commence une licence ès sciences physique à la faculté des sciences de Paris, qu'il obtiendra en 1839, année à partir de laquelle il devient l'assistant de son père. Cette « pratique inacceptable » pour le ministère de l'instruction publique reste assez courante au Muséum et Edmond Becquerel fera de même en choisissant son fils Henri comme assistant par la suite. Héritier scientifique de son père, Becquerel travaille beaucoup, dédaigne le confort familial (il vit en partie dans l'appartement



familial rue Cuvier, au Jardin des Plantes), et fréquente peu. Il est très influencé par son père, qui estime « que le travail expérimental, les faits expérimentaux sont primordiaux face aux théories » [12]. Edmond Becquerel s'intéresse à la photographie, et notamment à la daguerréotypie. Il développe des troubles de santé en 1840, probablement suite à l'exposition aux vapeurs d'iode nécessaires à la sensibilisation des plaques daguerriennes. Il réalise notamment une prise de vue du Jardin des Tuileries en 1840 et met au point en 1842 un substitut à l'étape de développement au mercure, en la remplaçant par une exposition à la lumière rouge. Ces travaux ont lieu dans un cadre particulier : il utilise la sensibilité du daguerréotype pour étudier la continuité entre les rayonnements UV et visible. En retour, la photographie influence ses recherches en physique ; le titre de sa double thèse de doctorat en physique et en chimie, soutenue en 1840 à la faculté des sciences de Paris est évocateur : « Des effets chimiques et électriques produits sous l'influence de la lumière ». Il propose d'analyser ces effets par l'étude des courants électriques qu'ils produisent. Il est successivement répétiteur de physique à l'Ecole Centrale des arts et manufactures (1840), professeur suppléant de Claude Servais Mathias Pouillet (1790 – 1868), à la faculté des sciences de Paris (1844), suppléant de son père à la chaire de physique du Muséum (1847), titulaire de la chaire de physique de l'Institut national agronomique de Versailles (1849), puis titulaire de la chaire de physique appliquée au conservatoire des arts et métiers (1852) et, à la mort de son père, titulaire de la chaire de physique appliquée au Muséum d'histoire naturelle (1878).

#### ANNEXE 4.2 CALCUL DE L'ÉPAISSEUR SENSIBILISÉE PAR BECQUEREL

Le voltamètre consiste en une solution acide traversée et décomposée par le courant électrique. La quantité de chlore ayant réagi étant la même que la quantité d'atomes d'hydrogène ayant formé du dihydrogène, nous avons déduit qu'Edmond Becquerel procédait au calcul de l'épaisseur sensibilisée par la formule suivante, en considérant que l'espèce formée est du chlorure d'argent [15].

$$e = 2 \times \frac{V_{H_2} \times M_{AgCl}}{Vm \times \rho_{AgCl} \times S}$$

Avec les grandeurs suivantes.

$e$  : épaisseur de la couche sensible ;

$V_{H_2}$  : volume de dihydrogène produit ;

$M_{AgCl}$  : masse molaire du chlorure d'argent ;

$Vm$  : volume molaire des gaz parfaits ;

$\rho_{AgCl}$  : densité du chlorure d'argent ;

$S$  : surface de la plaque d'argent (1 dm<sup>2</sup> dans l'exemple donné par Becquerel).

Il faut « entre 4 et 7 centimètres cubes de chlore par décimètre carré de plaque » à sensibiliser. Ainsi il faut entre 4 et 7 cm<sup>3</sup> de dihydrogène dans le voltamètre, ce qui donne une fourchette d'épaisseur de couche sensibilisée de 0,9 à 1,6 µm. Becquerel trouve entre 1,0 et 1,7 µm.



### ANNEXE 4.3 LE PROCÉDE DE RÉALISATION DES HÉLIOCHROMIES D'ABEL NIEPCE DE SAINT-VICTOR

Abel Niépce de Saint-Victor a poursuivi les travaux de Becquerel dans le double but de réduire les temps d'exposition nécessaires à la coloration des plaques sensibles et de parvenir à fixer les couleurs ; ses travaux sur ce qu'il nomme l'*héliochromie* sont développés dans six mémoires adressés à l'Académie des Sciences entre 1851 et 1866 [41]–[45], [166].

Dans les deux premiers mémoires, Niépce de Saint-Victor émet l'hypothèse selon laquelle les couleurs reproduites par les plaques d'argent sensibilisées par immersion selon le procédé Becquerel dépendent de la solution de sensibilisation utilisée : il teste donc plusieurs solutions à 25 % en masse de chlorure de strontium, de calcium, d'uranium, de sodium, de potassium, d'antimoine, de zinc, de cuivre (II), de fer ou bien de chlorate de plomb. Il trouve que les couleurs obtenues, sont influencées en partie par les solutions de sensibilisation [166]. Il attribue les différentes couleurs dominantes obtenues à la quantité de chlore contenue dans la solution de sensibilisation : « je produirai le rayon jaune par la plus faible quantité de chlore et le rouge et l'orangé par de l'eau complètement saturée de chlore ». Ainsi, il est difficile d'obtenir sur une même plaque toutes les couleurs du spectre visible [41]. Il fait plusieurs autres observations : les meilleurs résultats sont obtenus avec une solution de chlorure de cuivre et de chlorure de fer, mais en « préparant les plaques de la même manière, on n'est pas toujours sûr d'obtenir les mêmes résultats » [166]. D'autre part, les chlorures de sodium, d'aluminium et de magnésium n'ont aucun effet sur la plaque d'argent, mais additionnés d'un sel de cuivre, ils deviennent aptes à sensibiliser la plaque d'argent [41]. Enfin, il constate que la coloration des plaques a lieu dans le vide, ainsi « l'oxygène ne joue aucun rôle » [166].

Dans le troisième mémoire, il s'applique à obtenir des images dans une chambre photographique. Il réalise des prises de vues de gravures colorées, de fleurs, d'une poupée, de minéraux et de vitraux, en un quart d'heure au soleil. Il réussit à obtenir toutes les couleurs, mais « les couleurs claires se reproduis[ent] beaucoup plus vite et beaucoup mieux que les couleurs foncées [...] les rayons verts ont peu d'action photogénique, et sont presque aussi inertes que le noir ». Il montre enfin que les couleurs peuvent apparaître plus nettement en dissolvant une partie du chlorure d'argent superficiel à l'aide d'un coton imbibé d'ammoniaque [42]. A cette occasion, Edmond Becquerel prend la parole pour rappeler qu'il est le premier à avoir obtenu ce type de reproductions colorées [280]. Niépce de Saint-Victor introduit donc son quatrième mémoire en rappelant que c'est sur les travaux de Becquerel qu'il s'est appuyé. Il identifie la couche sensible à une « couche de chlorure d'argent formée sur une plaque métallique ». Dans ce mémoire, il cherche à fixer les couleurs des héliochromies. Il propose donc de sensibiliser les plaques d'argent par immersion dans une solution d'hypochlorite de potassium (ou de sodium, afin de mieux faire ressortir la couleur jaune [44]), de les chauffer, et de les enduire avant exposition d'un vernis composé de dextrine et d'une solution saturée de chlorure de plomb. Sur ces plaques, « les couleurs se produisent avec une bien plus grande intensité » et le

noir et le blanc apparaissent sont aussi reproduits. Une fois ces plaques colorées, un chauffage permet de « fixer momentanément » leurs couleurs : il faut « dix à douze heures de lumière diffuse pour détruire ces couleurs, ce qu'elle fait ordinairement en quelques minutes » [43]. Cette durée peut être doublée en appliquant sur le vernis de « la teinture de benjoin de Siam » [44]. Enfin, dans le sixième mémoire, Niépce de Saint-Victor introduit une solution de sensibilisation à base d'hydroxyde de sodium et de chlorure de sodium, qui permet d'obtenir du noir sur les héliochromies [45].

#### ANNEXE 4.4 PROCÉDES DE PHOTOGRAPHIE INSPIRÉS DE CEUX DE BECQUEREL, NIEPCE DE SAINT-VICTOR ET POITEVIN

Les procédés présentés ci-dessous ont été inspirés des procédés de Becquerel, Poitevin ou Niépce de Saint-Victor ; une présentation succincte des procédés est faite par ordre chronologique, excepté pour le procédé du photographe hongrois Ferenc Veress, qui a dévolu une grande partie de sa vie à l'amélioration du procédé de Niépce de Saint-Victor et qui sera décrit de manière plus extensive.

En 1851 le révérend américain Levi Hill met au point un procédé comportant un grand nombre d'étapes et permettant d'obtenir des images en couleur sur plaque d'argent [281], [282]. Assez éloigné des procédés de Becquerel et de Niépce de Saint-Victor, ce procédé y sera pourtant comparé par les commentateurs américains et français [7].

En 1853, l'américain Jason Campbell rapporte avoir réussi à diminuer le temps d'exposition des plaques sensibilisées grâce au procédé de Niépce de Saint-Victor en les soumettant à un flux de dihydrogène obtenu en dissolvant quelques grammes de zinc dans de l'acide sulfurique dilué ou bien à un flux d'éthanol et d'acide sulfurique gazeux [283].

En 1866, le photographe anglais George Wharton Simpson fait état d'une expérience qu'il a entreprise à la suite de l'annonce du procédé de Poitevin. En étalant sur du verre du collodio-chlorure d'argent auquel du chlorure de strontium et du nitrate d'argent avaient été ajoutés, il a obtenu des reproductions colorées en positionnant sur cette plaque des verres colorés et en la plaçant au soleil [284].

En 1888, le photographe français Alfred Chardon présente à la SFP des reproductions obtenues par contact sur des papiers sensibilisés en modifiant légèrement le procédé de Poitevin [285].

En 1888, René Colson paraît avoir mis au point un procédé pour obtenir des couleurs sur papier similaires aux procédés de Poitevin et de Saint Florent [286] (notes de lecture pages 160-161 de [287]).

En 1890, l'annonce d'un nouveau procédé héliochromique trouve un large écho. L'auteur, le photographe hongrois Ferenc Veresz, a rencontré Niépce de Saint-Victor lors d'une visite à Paris en 1867 et s'est familiarisé avec l'héliochromie [241]. Il a eu connaissance des travaux de Carey Lea, qui l'ont aidé dans la mise au point de ce procédé [241], [288]–[290]. Ne parlant pas allemand et mal l'anglais [290], c'est son ami l'astronome hongrois Eugen von Gothard qui se charge de transmettre les épreuves de Veresz aux

chimistes et photographes allemands Josef Maria Eder et Hermann Wilhelm Vogel [176], [289] ainsi qu'au journaliste français Henry Gauthier-Villars [291] et de publier un compte-rendu de ses recherches en allemand en 1890 [292]. Du procédé, dont les détails sont tenus secrets [241], [288], [290] : une suspension de chlorure d'argent dans du collodion ou dans de la gélatine est appliquée sur papier ou sur verre ; non exposées, les surfaces sensibles ont une teinte brun-rouge [288]–[290], [292]. Pour reproduire un spectre solaire dispersé par un prisme, quelques heures sont nécessaires [292], pour une gravure colorée par contact, deux à trois heures sont nécessaires sur verre et au moins trois jours sur papier [288], [289], [292]. Il ne parviendra toutefois pas, après plus de 10 ans et 6000 épreuves, à utiliser ces surfaces sensibles pour la prise de vue [241], [290], ni à fixer durablement les couleurs, même si les progrès qu'il a accomplis dans ce sens sont notables [289]. Le photographe John Traill Taylor indique que les images ne subissent aucun changement visible après deux semaines d'exposition à la lumière du jour [293]. Si les premières reproductions présentaient des couleurs peu ressemblantes [176], le procédé a été amélioré si bien que toutes les couleurs peuvent être reproduites avec exactitude [289], [292]. A propos de ce procédé, Von Gothard signale que les couleurs observées en transmission et en réflexion ne correspondent pas [292] ; Eder se demandera s'il s'agit de couleurs pigmentaires, ou bien de couleurs interférentielles dues à des films minces [288]. Enfin, à l'annonce des travaux de Veresz, certains photographes répétèrent le procédé de Poitevin et tentèrent sans succès d'apporter des améliorations ; parmi eux on peut citer Johannes Gaedicke, Adolf Miethe [294], [295], Victor Angerer et Raphael Eduard Liesegang [294]. Les modifications apportées par ces derniers sont résumées dans [296].

En 1890, Emile Vallot présente à la SFP des reproductions de vitraux obtenues par contact en utilisant un papier sensibilisé par la méthode de Poitevin légèrement modifiée [297].

En 1891, le photographe allemand Hermann Krone, auteur d'un livre de référence sur la photographie comportant un chapitre sur la photographie directe couleur, répète les expériences de Becquerel et Poitevin [298].

En 1892, le suisse Raphael Kopp met au point un procédé de photographie des couleurs, qui diffère légèrement de celui de Poitevin [299] et sur lequel il dépose un brevet [300].

En 1892 le photochimiste autrichien Eduard Valenta reprend et améliore les travaux de Poitevin et Vallot [301] (notes de lecture pages 434-437 de [302]).

## ANNEXE 4.5 SENSIBILITE SOUS FAISCEAU X DU CHLORURE D'ARGENT

Le déplacement des niveaux 2p et 2s du chlore vers les hautes énergies de liaison sous l'effet de l'irradiation par le faisceau de rayons X a été observé par Sharma *et al.* [261]. De même, Copperthwaite et Steinberg observent à température ambiante la décroissance du pic initial correspondant au niveau 2p du chlore dans le chlorure d'argent et la croissance d'un second pic à plus haute énergie de liaison selon une cinétique de premier ordre ; après 1h40 d'irradiation par faisceau de rayons X, d'énergie 1,253 keV, ce second pic, associé à une espèce de charge neutre, dépasse en intensité le pic initial [63]. Sesselmann et Chuang associent ce second pic à une espèce moins électronégative, mais non neutre du chlore [60] ; Strydom *et al.* l'identifient par un affinement du doublet comme étant  $\text{Cl}_2^-$  et observent un troisième pic, beaucoup moins intense, associé à l'espèce neutre  $\text{Cl}_0$  [61]. Sesselmann et Chuang montrent, en plus de la croissance du pic Cl 2p, une décroissance monotone sans décalage ni élargissement du pic Ag 3d [60]. Ils révèlent aussi, en se basant sur l'émission d'électrons Auger  $\text{M}_{54}\text{VV}$ , la création d'argent métallique ; la marque du faisceau sur l'échantillon et la longueur d'atténuation des rayons X à cette énergie de 0,7  $\mu\text{m}$  [69] indiquent que l'argent métallique s'est formé dans le volume du cristal et n'est donc pas sondé en XPS [60].

Enfin, notons que Huang *et al.* observent en diffraction des rayons X une rotation des grains de bromure d'argent ainsi qu'une déformation de la maille cristalline pendant l'irradiation des grains par un nanofaisceau de rayons X (de surface  $370 \times 270 \text{ nm}^2$ ) très intense obtenu en filtrant une partie du rayonnement synchrotron [303].

## ANNEXE 4.6 STRUCTURE DE BANDES DU CHLORURE D'ARGENT

Le diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule de chlorure d'argent construit par Glaus et Calzaferri est donné en figure 112.

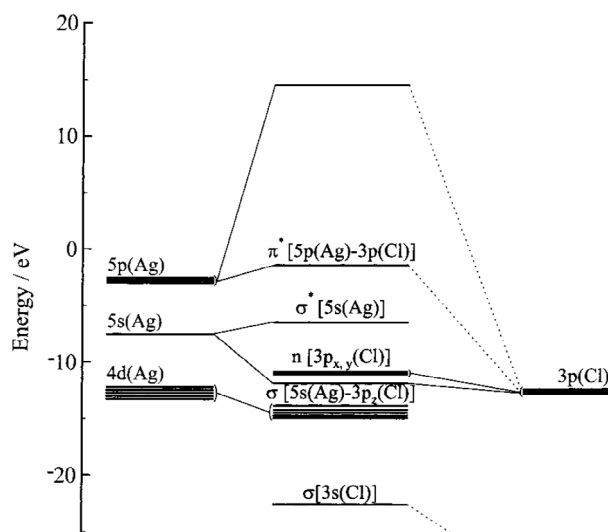


Figure 112 : diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule de chlorure d'argent ; la plus haute orbitale occupée (HO) est une orbitale non liante  $3p(\text{Cl})$  ; la plus basse vacante (BV) est une orbitale antiliante  $\sigma^* 5s(\text{Ag})$  ; la transition HO/BV a lieu à 3,9 eV. Extrait de [245].

La liaison AgCl présente un fort caractère ionique dû à la différence d'électronégativité entre les deux atomes (1,4 pour l'argent, 2,8 pour le chlore) et à la présence d'orbitales fortement localisées (3s et 3p du chlore, 4d de l'argent) [71]. Quelques arguments nuancent toutefois la nature de cette liaison. D'une part, le moment dipolaire de la molécule de chlorure d'argent est de -6,08 D [304], ce qui est peu pour une liaison purement ionique [72] ; de plus la distance entre plus proches voisins dans la maille cristalline est de 2,773 Å, soit 10 % de moins que la somme de leurs rayons ioniques [73] ; enfin, les analyses de population de Mulliken font apparaître une population d'électrons dans la liaison AgCl à mi-chemin entre celle de composés fortement ioniques comme NaCl et celle de composés fortement covalents comme ZnS [74].

AgCl cristallise dans un système CFC. La première zone de Brillouin de la maille CFC est donnée en figure 113 ainsi que certains points et lignes de haute symétrie.

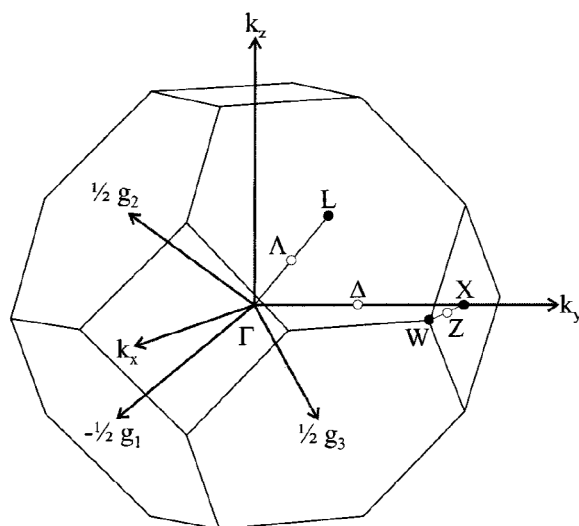


Figure 113 : première zone de Brillouin de la maille CFC avec les points  $\Gamma$  (centre de la zone),  $L$  (centre d'une face hexagonale),  $W$  (sommet) et  $X$  (centre d'une face carrée) et les lignes  $\Delta$  (de  $\Gamma$  à  $X$ ),  $\Lambda$  (de  $\Gamma$  à  $L$ ) et  $Z$  (diagonale d'un carré) de haute symétrie. Extrait de [245].

La première zone de Brillouin représente la maille cristallographique primitive dans l'espace réciproque ; les coordonnées du moment cristallin  $\vec{k}$  d'un électron, son vecteur d'onde dans le cristal, peuvent donc être représentées dans cette zone.

Plusieurs calculs théoriques ont permis d'avoir une meilleure compréhension de la structure de bandes du chlorure d'argent. La première catégorie de calculs rassemble les méthodes semi-empiriques pour lesquelles la structure est calculée à partir de données expérimentales comme des transitions électroniques à certains points de symétrie [72], [305]. La seconde consiste en des méthodes dites *ab initio*, telle que la méthode Hartree-Fock avec laquelle la structure électronique est calculée à partir de principes fondamentaux sans recourir à des données expérimentales [73]. Enfin citons aussi la théorie de la fonctionnelle de la densité, méthode qui emprunte aux deux catégories [71], [306]–[308]. Ces études convergent en majorité sur les principaux aspects de la structure de bandes du chlorure d'argent [228].

La structure de bandes du chlorure d'argent (figure 114) fait apparaître des états dégénérés dans la bande de valence, ce qui est une conséquence des 48 opérations de symétrie autorisées dans le groupe ponctuel auquel appartient la structure type NaCl [306], et une large bande interdite. Les états du bas de la bande de conduction apparaissent très délocalisés. Le minimum de la bande de conduction est situé en  $\Gamma$  et le maximum de la bande de valence est situé en  $L$ . La plus petite bande interdite correspond donc à la transition indirecte  $\Gamma \leftarrow L$  ; la première transition directe est située en  $\Gamma$ . Les calculs DFT les plus récents donnent pour ces transitions des valeurs de 3,29 et 5,30 eV [308], très proches des valeurs expérimentales de Brown [83].

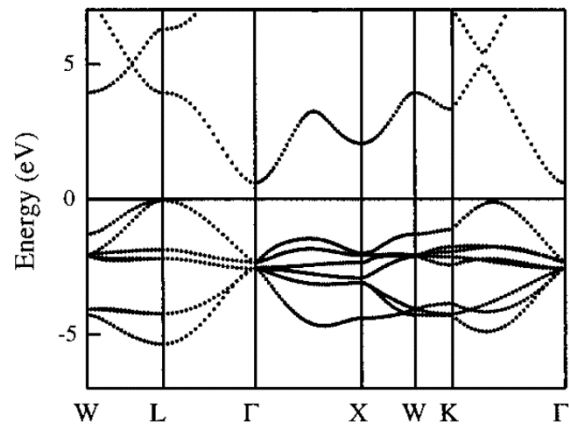


Figure 114 : structure de bandes du chlorure d'argent calculée par DFT ; le niveau de plus haut de la bande de valence a été placé au 0 d'énergie. Extrait de [307].

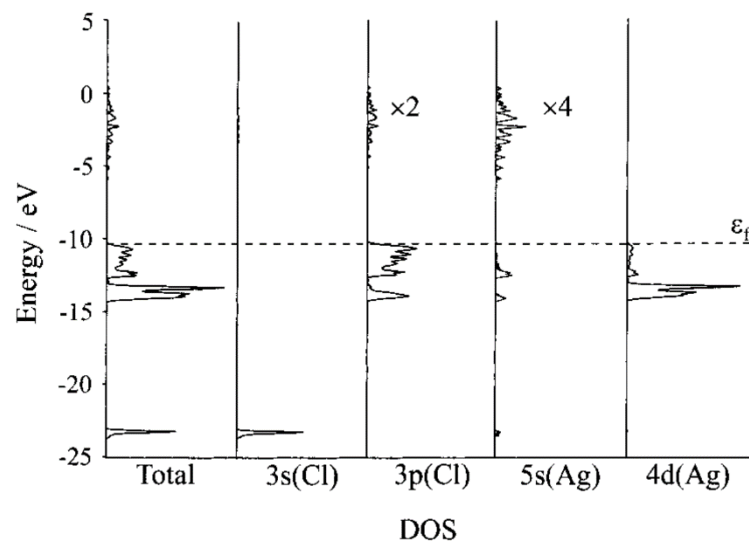


Figure 115 : densités d'états du chlorure d'argent totales et projetées selon plusieurs orbitales calculées par une approche semi-empirique ; la ligne en pointillés représente le niveau de Fermi  $\epsilon_F = -10,3$  eV. Extrait de [245].

La bande de valence résulte de l'hybridation des orbitales 3p du chlore – les trois bandes situées entre -2,5 et -6 eV – et 4d de l'argent – les cinq bandes du dessus sur la figure 114. La forme de la bande de valence est déterminée par l'importante répulsion entre ces orbitales fortement hybridées. L'étude de la figure 115 confirme le caractère hybride Cl 3p/Ag 4d de la bande de valence : les niveaux les plus hauts étant dus aux états 3p du chlore, tandis que le double pic apparaissant plus bas en énergie dans la densité d'état peut être associé aux orbitales  $T_{2g}$  de l'argent [73], [245].

Par ailleurs, la bande de conduction contient des contributions des orbitales Cl 3p, Ag 5s [73], [245] (figure 115) mais aussi Cl 4s [307], [309].



## ANNEXE 4.7 STRUCTURE CRISTALLINE DU CHLORURE D'ARGENT

Le chlorure d'argent cristallise dans un système CFC type NaCl (figure 116a) ; le groupe d'espace de cette structure est  $Fm\bar{3}m$  [107]. Tous les sites octaédriques formés par les atomes de chlore sont occupés par des atomes d'argent et inversement. Le paramètre de maille, déterminé par XRD à haute énergie, mesure  $a = 5,5463 \text{ \AA}$  [107] ; la plus courte distance entre un atome d'argent et un atome de chlore est par conséquent  $a/2 = 2,7732 \text{ \AA}$  ; la plus courte distance entre deux atomes de chlore ou deux atomes d'argent est  $a/\sqrt{2} = 3,9218 \text{ \AA}$ .

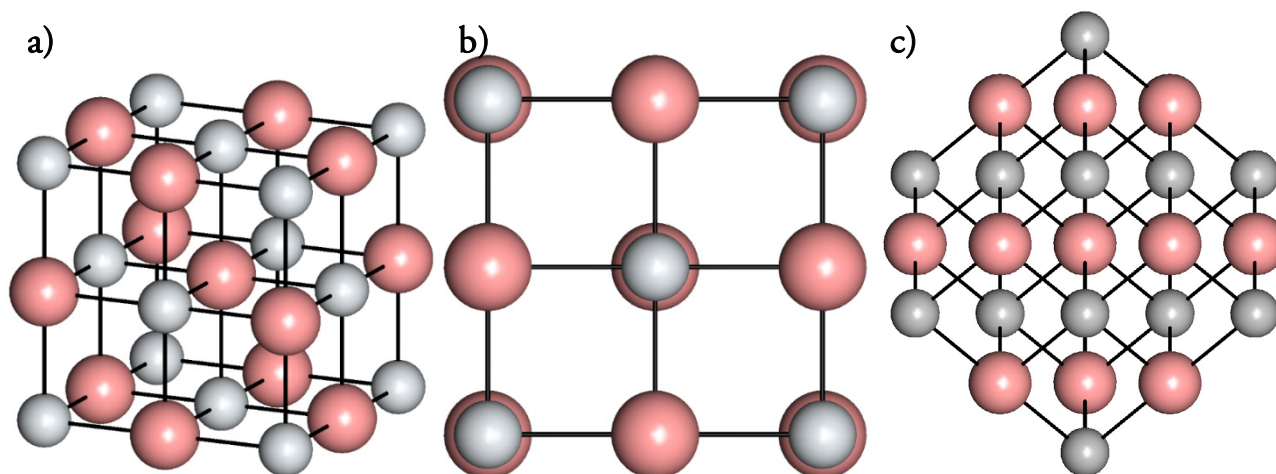


Figure 116 a) vue de côté de la maille cristalline du chlorure d'argent et ses plans  $\{1\ 0\ 0\}$  (b) et  $\{1\ 1\ 1\}$  (c) ; les sphères grises représentent les ions argent, les roses les ions chlorures.

Certaines familles de plans cristallographiques présentent des structures électroniques particulières, qui déterminent leurs propriétés, telles que leur stabilité ou leur réactivité. Les familles de plans les plus stables dans les grains de chlorure d'argent sont les plans  $\{1\ 0\ 0\}$  (figure 116b) mais des plans  $\{1\ 1\ 1\}$  (figure 116c) peuvent être observés [140].

## ANNEXE 4.8 PROPRIETES OPTIQUES DU CHLORURE D'ARGENT

*Le seuil d'absorption dans le visible du chlorure d'argent et sa dépendance à la température*

Le spectre d'absorption du chlorure d'argent fait apparaître un seuil dans le violet, s'étendant dans le visible sous la forme d'une queue d'absorption assez basse [83], [84]. Ce seuil correspond à la première transition électronique, la transition indirecte<sup>77</sup>  $\Gamma \leftarrow L$  mesurée à 381 nm (3,254 eV) à 4 K. La première transition

<sup>77</sup> Une transition directe implique que l'électron ne change pas de moment cristallin que ce soit dans le sens de l'absorption, la transition d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction, ou bien l'inverse par recombinaison radiative. En raison du principe de conservation du moment cristallin les transitions indirectes ne sont pas autorisées, un photon n'ayant pas de moment cristallin. Les transitions indirectes font intervenir des phonons portant le moment cristallin, elles sont donc bien moins probables que les transitions directes. La moindre probabilité des transitions indirectes a donc un impact sur les propriétés d'absorption des matériaux. D'une part, un photon ayant une énergie proche de la taille de la bande interdite pourra parcourir

directe  $\Gamma$  est mesurée à 241 nm (5,1 eV) et se manifeste aussi par un seuil d'absorption [83], [310]. Une augmentation de la température déplace le seuil d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes et diminue sa pente (figure 117a et tableau 9). Autour de la température ambiante cette dépendance est importante, une variation de 1 °C entraînant un déplacement du seuil de 0,2 nm, rendant nécessaire une mesure précise de la température lors de la mesure spectroscopique [84]. Cet effet est dû à la dilatation de la maille cristalline quand la température augmente, ce qui provoque une diminution de la taille de la bande interdite [83] (figure 117b). D'autre part, en plus de décaler le seuil d'absorption, une diminution de la température à 90 K lors de la mesure affine le premier pic suivant le seuil d'absorption [311] (tableau 9).

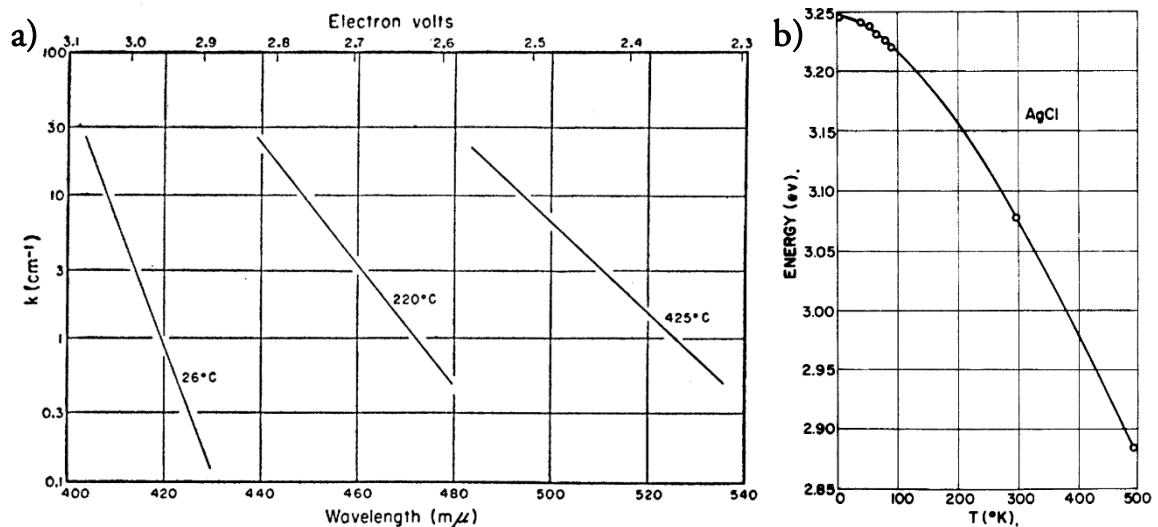


Figure 117 a) spectres d'absorption du chlorure d'argent en fonction de la température. Extrait de [84]. b) taille de la bande interdite du chlorure d'argent en fonction de la température, déterminée à partir de mesures d'absorbance. Extrait de [83].

Comme pour beaucoup de solides, la queue d'absorption du chlorure d'argent suit la règle d'Urbach [84], [85], [312] qui stipule que dans la gamme de longueurs d'onde correspondant au seuil d'absorption, le coefficient d'absorption décroît de manière exponentielle. Cette règle décrit aussi la dépendance à la température, le coefficient d'absorption  $\alpha$  pouvant être calculé dans cette zone grâce à la formule suivante  $\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{-\sigma(h\nu - h\nu_0)}{kT}\right)$  avec  $\alpha_0 = 2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $h\nu_0 = 3,33 \text{ eV}$ ,  $\sigma = 0,8$ ,  $k$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température en Kelvin [141].

une plus grande distance dans un matériau à bande interdite indirecte qu'un matériau à bande interdite directe avant d'être absorbé. D'autre part, dans un matériau à bande interdite indirecte, les recombinaisons radiatives seront moins favorisées par rapport à d'autres types de recombinaison, par exemple par émission de chaleur ou par recombinaison d'un électron. Ainsi, le chlorure d'argent est-il photolysé lors de son exposition aux photons d'énergie proche de la bande interdite indirecte par recombinaison d'un électron avec les atomes de chlore.

Tableau 9 : positions mesurées des transitions directe et indirecte.

	A 4,2 K	A température ambiante
<b>Transition directe</b>	3,254 (381 nm) [83]	3,07 (404 nm) [83]
<b>Transition indirecte</b>	5,1 eV (243 nm) [83]	4,9 eV (250 nm) [83] 4,86 eV (255 nm) [84]

Une augmentation de la pression a un effet sur le seuil d'absorption différent en fonction de la température [313] ; à température ambiante, il le déplace vers les grandes longueurs d'onde [314] de manière linéaire jusqu'au palier observé lors de la transition de phase du chlorure d'argent, autour de 108 kbar [107].

Enfin, Nail, Moser et Urbach ont montré, en utilisant plusieurs méthodes de recristallisation et de recuit donnant des échantillons polycristallins ou monocristallins [315] avec différents états de surface, que leurs propriétés d'absorption n'étaient pas affectées par l'état de surface des cristaux ni par la nature monocristalline ou polycristalline des échantillons [84].

#### *Effet des impuretés sur les propriétés d'absorption dans le visible du chlorure d'argent*

La présence d'impuretés à des concentrations aussi basses que quelques ppm peut modifier grandement les propriétés d'absorption des halogénures d'argent [84]. En particulier, la présence de cuivre déplace le seuil d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes et diminue sa pente (figure 118).

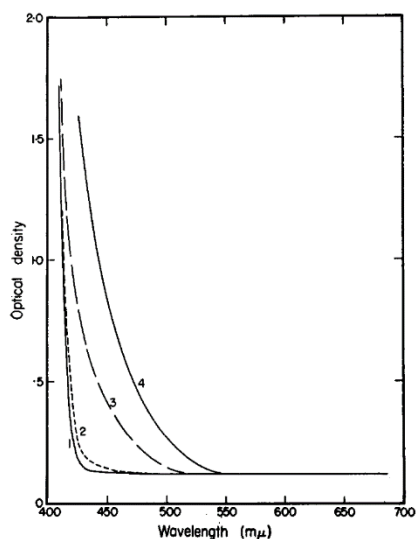


Figure 118 : spectre d'absorption d'échantillons de chlorure d'argent obtenus par recristallisation de chlorure d'argent contenant du cuivre selon les quantités suivantes, en masse (1) AgCl pur ; (2) 3 ppm ; (3) 30 ppm ; (4) 100 ppm. Extrait de [162].

De plus, il a été montré que le choix des conditions de recristallisation ou de recuit, en atmosphère chlorée ou azotée, peut modifier l'allure du spectre d'absorption des cristaux de chlorure d'argent [162]. Enfin, Greening a montré que l'ajout de chlorures variés, dont NaCl, déplace le seuil d'absorption vers les courtes

longueurs d'onde. Ce déplacement est dû selon lui au caractère moins électronégatif des ions ajoutés, ce qui réduit la taille de la bande de conduction et augmente donc la largeur de la bande interdite [316].

### *Indice optique du chlorure d'argent*

White et Straley ont effectué des mesures de réflexion sur des échantillons préparés par polissage et attaque chimique d'un morceau de chlorure d'argent dans la gamme [58,5 – 650 nm] soit [1,9 – 21,2 eV] [227]. A l'aide d'une transformée de Kramers-Kronig, ils extrapolent l'indice de réfraction  $n$  ainsi que le coefficient d'extinction (Figure 119).

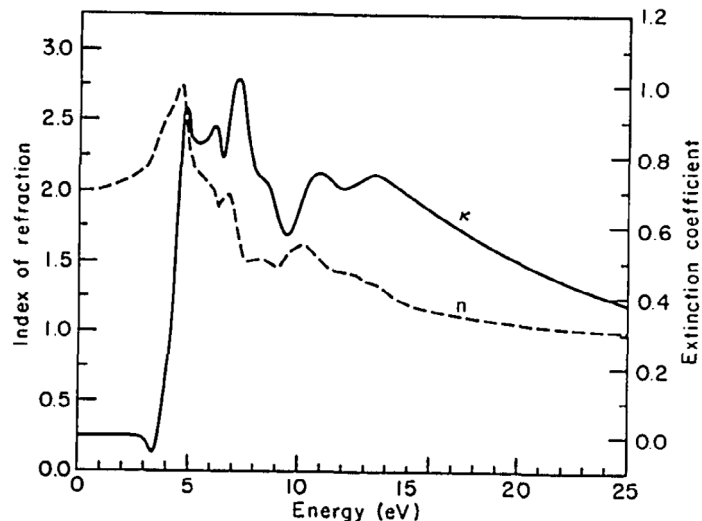


Figure 119 : indice de réfraction  $n$  et coefficient d'extinction  $k$  du chlorure d'argent calculés à partir de mesures de réflectance sur la gamme [1,9 – 21,2 eV]. Extrait de [227].

Ces données présentant un artefact de mesure autour de 3,2 eV seront reprises et corrigées par Bauer, Spicer et White [317]. Tilton *et al.* ont de leur côté mesuré l'indice de réfraction d'un cristal prismatique de chlorure d'argent dans la gamme [578 – 20 600] nm en mesurant l'angle de diffraction à plusieurs longueurs d'onde ; ils évaluent la dépendance à la température de l'indice de réfraction à  $-6,1 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  autour de 610 nm [318]. La figure 120 résume les données obtenues par ces différents auteurs.

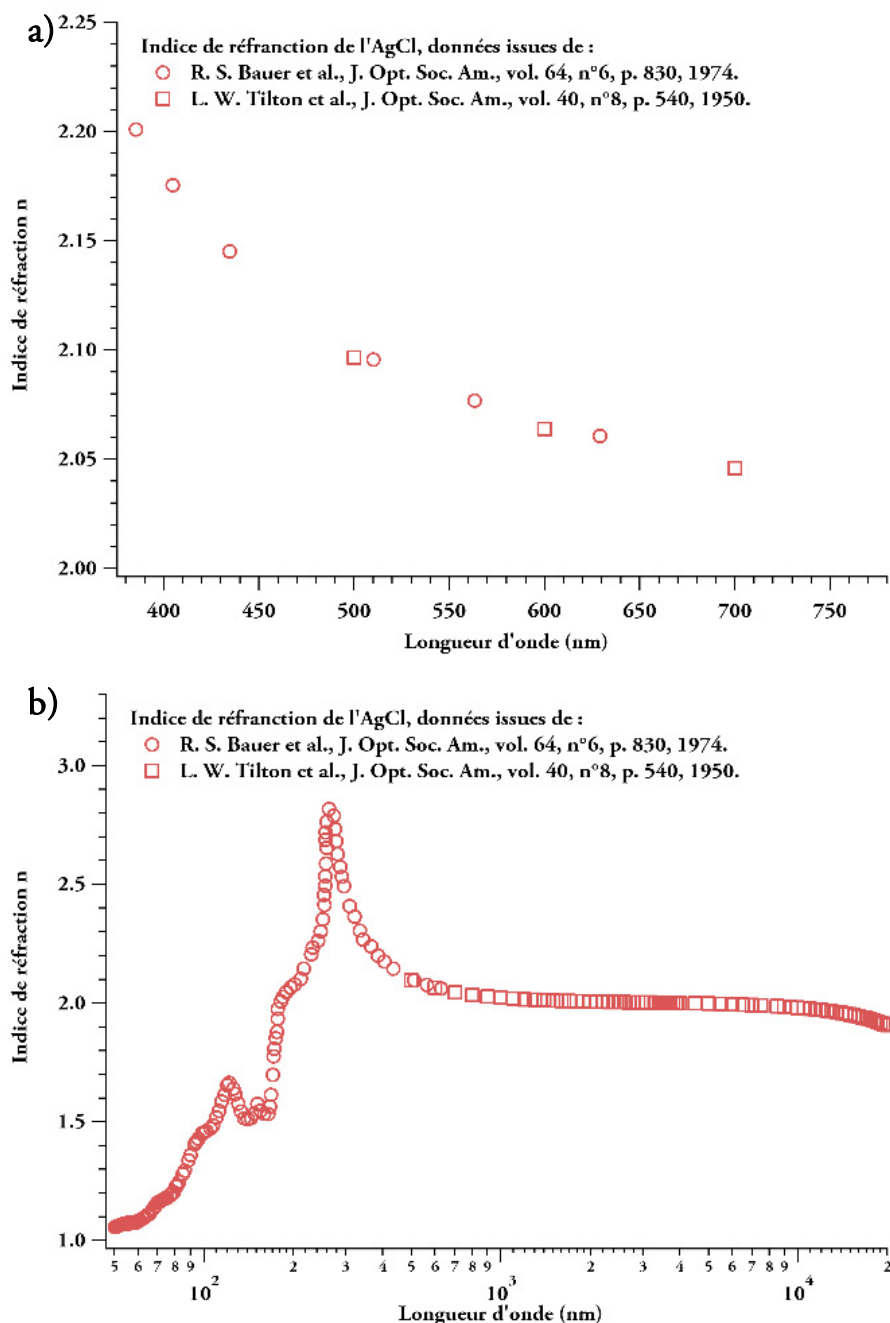


Figure 120 : indice de réfraction du chlorure d'argent en fonction de la longueur d'onde dans la gamme visible (a) et de l'ultraviolet au proche infrarouge (b). Données issues de [317] (ronds), [318] (carrés).

Notons que Carrera et Brown ont effectué des mesures d'absorption dans l'ultraviolet lointain en utilisant le rayonnement synchrotron afin de déterminer l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption, mais aussi les parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique du chlorure d'argent dans la gamme [30 – 240] eV (ou [5 – 40] nm) [310].

## ANNEXE 4.9 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA PHOTOSENSIBILITE DU CHLORURE D'ARGENT

Plusieurs travaux expérimentaux sur la photolyse du chlorure d'argent ont été effectués par Hilsch et Pohl en 1930 [86], afin de discuter de l'apparition de l'image latente, par Brown et Wainfan en 1957, qui étudient l'effet de l'atmosphère de recuit des cristaux de chlorure d'argent [87] et par Moser, Nail et Urbach en 1959 [88]. Les travaux postérieurs menés par Nail, Moser et Urbach montrent toutefois que les résultats d'Hilsch et Pohl ont été probablement obtenus sur des cristaux de chlorure d'argent contenant des impuretés. Leur étude a été conduite sur des cristaux de chlorure d'argent obtenus par différentes voies, plus ou moins purs et polycristallins, les monocristaux les plus purs étant obtenus par la technique de Bridgeman [315].

### *Nature et détection en spectroscopie UV-visible du produit de photolyse du chlorure d'argent*

Hilsch et Pohl, ainsi que Moser, Nail et Urbach observent que la réaction de photolyse du chlorure d'argent se manifeste par l'apparition d'une bande d'absorption large centrée entre 540 – 580 nm selon les auteurs [86]–[88] et de largeur à mi-hauteur comprise entre 150 et 200 nm. Le spectre d'absorption des photoproduits de volume a été mesuré par Moser, Nail et Urbach au cours de l'exposition à un rayonnement de longueur d'onde 436 nm (figure 121) et est en accord avec les données d'Hilsch et Pohl. La large bande d'absorption qui grandit est associée à la formation de nanoparticules d'argent métallique. Cette bande d'absorption varie très peu en fonction de la température à laquelle elle est mesurée [86], [319].

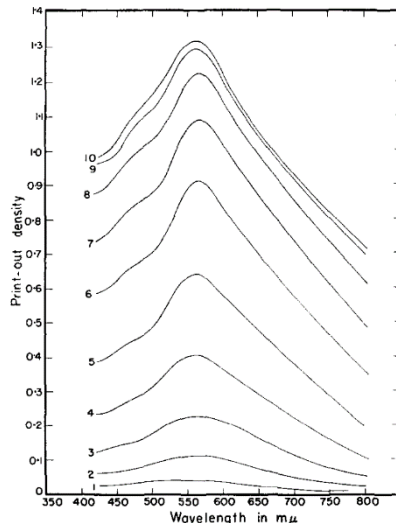


Figure 121 : spectres d'absorption successifs enregistrés lors du noircissement de volume par exposition à un rayonnement de longueur d'onde 436 nm d'un cristal de chlorure d'argent contenant 2,2 ppm de  $\text{Cu}^+$ .

L'éclairement énergétique est donnée ce qui permet de calculer les expositions énergétiques suivantes, en  $\text{kJ m}^{-2}$  : 0,1 (1), 0,3 (2), 0,8 (3), 1,7 (4), 3,5 (5), 7,6 (6), 14,5 (7), 28,1 (8), 32,7 (9), 89,6 (10). L'épaule prononcée qui est formé autour de 440 nm est associé à la formation d'ions  $\text{Cu}^{2+}$ . Extrait de [88].

Moser, Nail et Urbach, ainsi que Brown et Wainfan utilisent la théorie de Mie pour décrire les nanoparticules d'argent, correspondant selon leurs calculs les plus simples à des sphères d'argent métallique de 60 nm de

diamètre. Toutefois, ils notent que la position du maximum varie très peu, ce qui indiquerait, que la taille des nanoparticules d'argent ne varie pas et que ces nanoparticules seraient donc créées avec une taille de 60 nm [87], [88]. Brown et Wainfan suggèrent donc que le pic d'absorption élargi est dû à une dispersion de taille variable de nanoparticules d'argent sphériques [87]. Rohloff a calculé, en s'appuyant sur la théorie de Mie et sur des mesures effectuées sur des cristaux de chlorure d'argent exposés puis laminés, l'influence de la circularité de nanoparticules d'argent dispersées dans un cristal de chlorure d'argent sur leurs propriétés d'absorption. Ces nanoparticules elliptiques ont des propriétés dichroïques : le maximum du pic d'absorption est décalé vers les grandes longueurs d'ondes pour une lumière polarisée parallèlement au grand axe de la nanoparticule [89]. Ainsi Duboc, cité par Moser, Nail et Urbach, suggère que la bande d'absorption apparaissant dans un cristal de chlorure d'argent photolysé est due à une distribution aléatoire de nanoparticules d'argent elliptiques de circularité variable [88].

#### *Photolyse de cristaux de chlorure d'argent à basse température*

Kaiser, qui étudie le spectre d'absorption du système Ag-AgCl obtenu par condensation observe, si le système est condensé à des températures plus basses que 90 K un pic d'absorption autour de 375 nm ; ce pic disparaît à température ambiante et un pic à 500 nm est formé. Il formule ainsi l'hypothèse que le pic à 375 nm est dû à l'absorption d'atomes d'argent dans le réseau cristallin et qui forment des nanoparticules à des températures assez hautes pour que les ions puissent diffuser dans le réseau [319]. De même, Atobe *et al.*, qui conduisent des expériences d'irradiation de cristaux de chlorure d'argent à 20K, n'observent pas de pic d'absorption caractéristique du noircissement ; ils montrent qu'après recuit à 300K, ce pic apparaît et qu'après recuit à 500K, le pic d'absorption se déplace de 532 à 540 nm. Ils en déduisent que des atomes d'argent isolés sont produits à froid et s'agrègent en nanoparticules lors du recuit, le déplacement du pic, prédit par la théorie de Mie étant dû à la croissance des nanoparticules [163], [320].

#### *Suivi des cinétiques de photolyse*

L'enregistrement des cinétiques de photolyse du chlorure d'argent ainsi que leurs interprétations ont fait l'objet d'un soin particulier de la part de Moser, Nail et Urbach [88]. Leur expérience consiste à exposer des monocristaux purs de chlorure d'argent à des rayonnements peu intenses, centrés autour de 365 nm et 436 nm ; le chlorure d'argent absorbant beaucoup plus à 365 qu'à 436 nm, l'action du rayonnement sera concentrée à la surface du cristal dans le premier cas, et sera uniforme dans le volume du cristal dans le second. La création de photoproduits est détectée en mesurant des variations d'absorbance de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-5}$  autour de 600 nm. Les auteurs précisent avoir vérifié que la lumière utilisée pour l'analyse n'a pas d'influence sur les propriétés d'absorption du cristal.



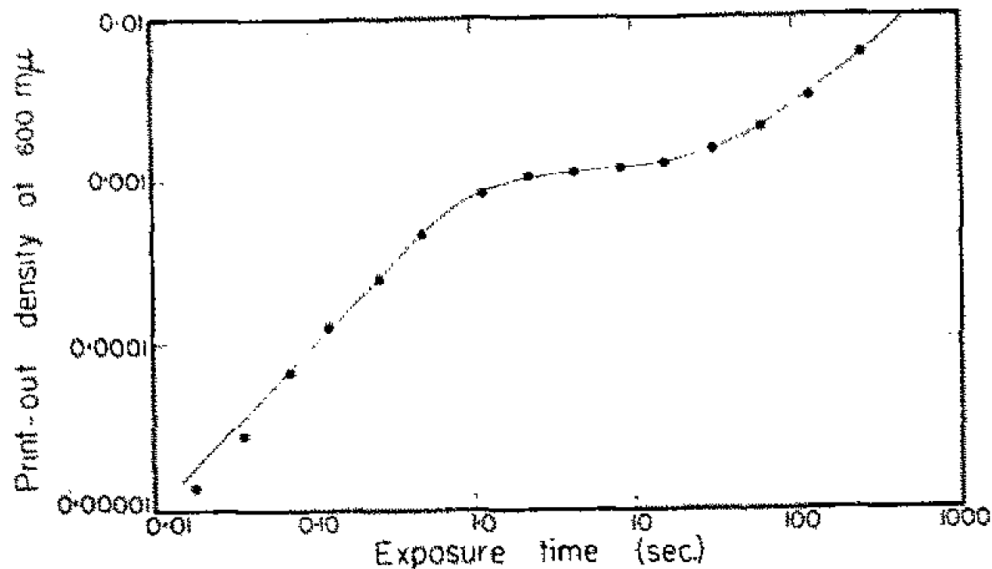


Figure 122 : absorbance mesurée à 600 nm en fonction du temps d'exposition à la lumière centrée sur 405 nm ; nous pouvons calculer<sup>78</sup> un éclairement énergétique de  $0,9 \text{ W m}^{-2}$  (donc une exposition énergétique maximale de  $270 \text{ J/m}^2$ ). Extrait de [88].

Comme le montre la figure 122, le noircissement du cristal de chlorure d'argent intervient en deux étapes. Aux temps courts de l'exposition, il y a linéarité entre l'absorbance induite par l'exposition et le temps d'exposition ; après un palier sans augmentation de l'absorbance, un deuxième processus de noircissement se met en place. Ce deuxième processus est lui aussi linéaire mais beaucoup moins efficace – une quantité moins importante de produits de photolyse est créée par photon absorbé. Les auteurs associent le premier processus à un noircissement en volume et pour le prouver, montrent que l'absorbance à saturation du premier processus est proportionnelle à l'épaisseur du cristal exposé [88]. Ce produit de réaction se manifeste par une couleur violette, visible en transmission [86], [87].

<sup>78</sup> Le nombre de « quanta » absorbés par unité de surface par seconde est donné. En connaissant l'énergie d'un quanta (l'énergie d'un photon associé à la longueur d'onde 436 nm) on peut calculer l'énergie absorbée par unité de surface et par unité de temps. Les auteurs donnent aussi le coefficient d'absorption en  $\text{cm}^{-1}$  et l'épaisseur du cristal. On peut ainsi calculer l'absorbance. En supposant que le cristal ne réfléchit pas, on peut calculer l'éclairement énergétique à partir de l'absorbance et de l'énergie absorbée par unité de surface et par unité de temps. Pour résumer, on a donc :

$$\text{Eclairement énergétique} = \frac{1,986 \cdot 10^{-12}}{1 - 10^{-k \times e}} \times \frac{\text{"Light intensity"}}{\lambda}$$

Avec l'éclairement énergétique en  $\text{W m}^{-2}$ , k le coefficient d'absorption donné en  $\text{cm}^{-1}$  par les auteurs, e l'épaisseur du cristal en cm,  $\lambda$  la longueur d'onde d'exposition en nm, et la « light intensity » donnée par les auteurs en nombre de quanta absorbés par  $\text{cm}^2$  par seconde.

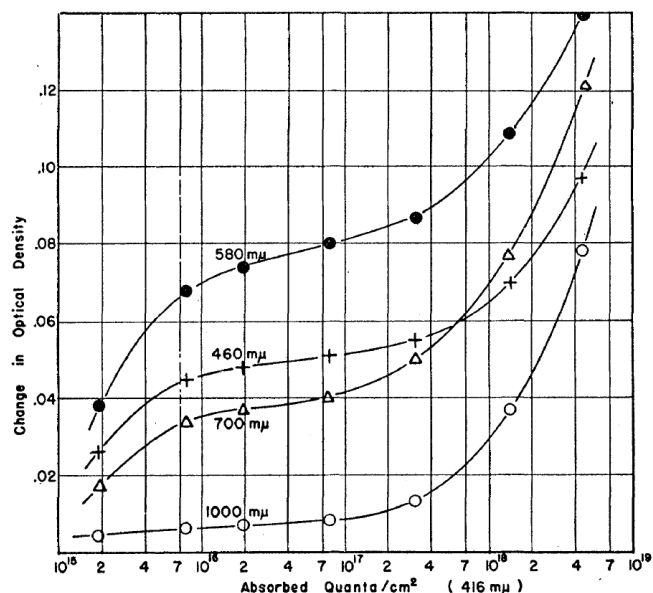


Figure 123 : variations d'absorbance mesurées à différentes longueur d'onde en fonction de la dose lumineuse centrée sur 416 nm par le cristal de chlorure d'argent. Extrait de [87].

Brown et Wainfan choisissent d'afficher ces courbes en termes de variation d'absorbance, en raison de leurs difficultés à obtenir des cristaux de départ ayant les mêmes propriétés d'absorbance (Figure 123). De plus, ils présentent la variation d'absorbance à plusieurs longueurs d'onde [87].

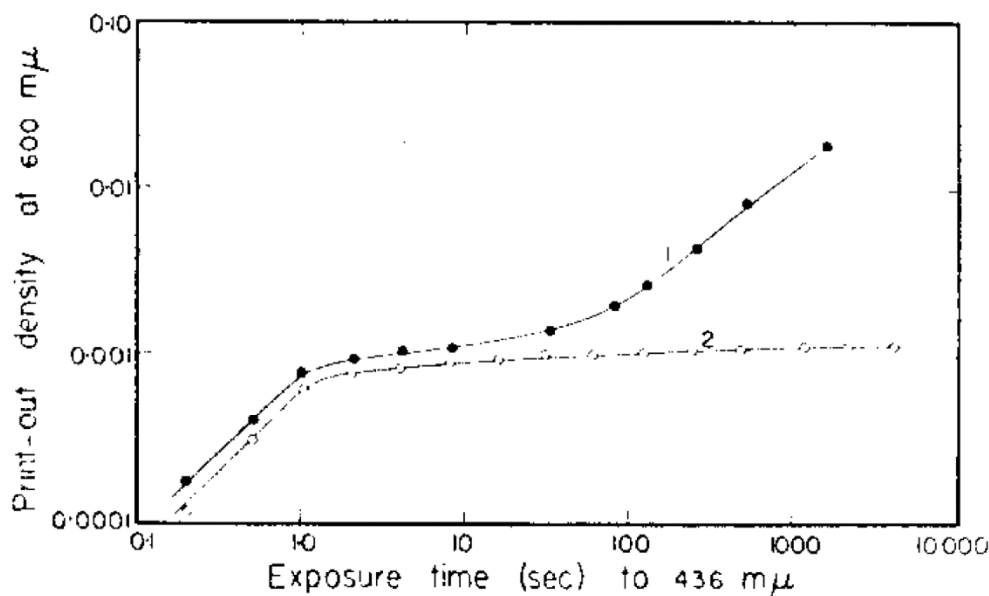


Figure 124 : courbe de noircissement similaire à celle de la figure 122 pour un rayonnement de longueur d'onde 436 nm et d'éclairement énergétique  $7 \text{ W m}^{-2}$  ; le cristal correspondant à la courbe 1 n'a pas été préexposé, les deux surfaces du cristal correspondant à la courbe 2 ont été préexposées à un rayonnement de longueur d'onde 365 nm. Extrait de [88].

Le deuxième processus, qui arrive aussi à saturation après une exposition prolongée, est associé à un noircissement de la surface du cristal. Pour le prouver, les auteurs exposent les deux faces d'un cristal de

chlorure d'argent à un rayonnement de longueur d'onde 365 nm, fortement absorbé et donc n'irradiant que les surfaces du cristal ; lorsqu'exposé à un rayonnement de longueur d'onde 436 nm, ce cristal ne présente pas de seconde phase d'augmentation de l'absorbance, ses surfaces étant déjà saturées [88]. De leur côté, Brown et Wainfan effectuent une découpe de 25  $\mu\text{m}$  à la surface exposée du cristal pour retrouver un bloc présentant la même couleur violette en transmission que le cristal exposé dans le volume. D'autre part, ils expliquent que durant la phase de noircissement de volume, le pic d'absorption à 580 nm se forme, tandis que durant la phase de noircissement de surface, c'est l'absorption sur toute la gamme analysée qui croît au même rythme, comme on peut le voir sur la figure 123 [87].

Luckey, qui a étudié le noircissement de surface en exposant des cristaux de chlorure d'argent à des rayonnements UV, explique que lors du noircissement de surface, du dichlore désorbe ce qui lui permet de suivre la photolyse de surface en détectant un changement de pression dans l'enceinte sous vide dans laquelle il expose les cristaux. La réaction en surface est donc contrôlée par la diffusion des trous et des électrons depuis le volume du cristal jusqu'à sa surface. Cette description est validée par des calculs théoriques d'efficacité de production de  $\text{Cl}_2$  qui se rapprochent des valeurs qu'il obtient [321]–[323]. Notons que les travaux de Sharma *et al.* qui suivent la photolyse de cristaux de chlorure d'argent exposés aux UV par XPS montre la formation de  $\text{Cl}_2$  adsorbé ; il est donc possible qu'une partie du chlore ne quitte pas immédiatement la surface du cristal [261].

### *Réciprocité<sup>t</sup> du noircissement du chlorure d'argent*

Moser, Nail et Urbach ont étudié le noircissement de volume de cristaux de chlorure d'argent à plusieurs intensités, mais n'ont pas estimé l'efficacité du noircissement dans chaque cas ; toutefois, ils montrent qu'en exposant à la même dose, mais à une intensité 80 fois moindre, le noircissement de volume est beaucoup moins efficace [88]. De son côté, Luckey note qu'à température ambiante, l'efficacité de la photolyse de surface augmente à basse intensité lumineuse d'exposition, ce qu'il explique par l'instabilité des électrons piégés [321].

Von der Osten *et al.* ont par ailleurs étudié le phénomène de non-réciprocité dans des cristaux purs de chlorure d'argent. Ils étudient, en fonction de l'éclairement énergétique d'exposition, le noircissement de volume des cristaux en suivant leur absorbance au cours de l'exposition aux UV. Ils constatent que l'allure et la pente de la courbe de noircissement affichée en fonction de la dose incidente est variable [324].

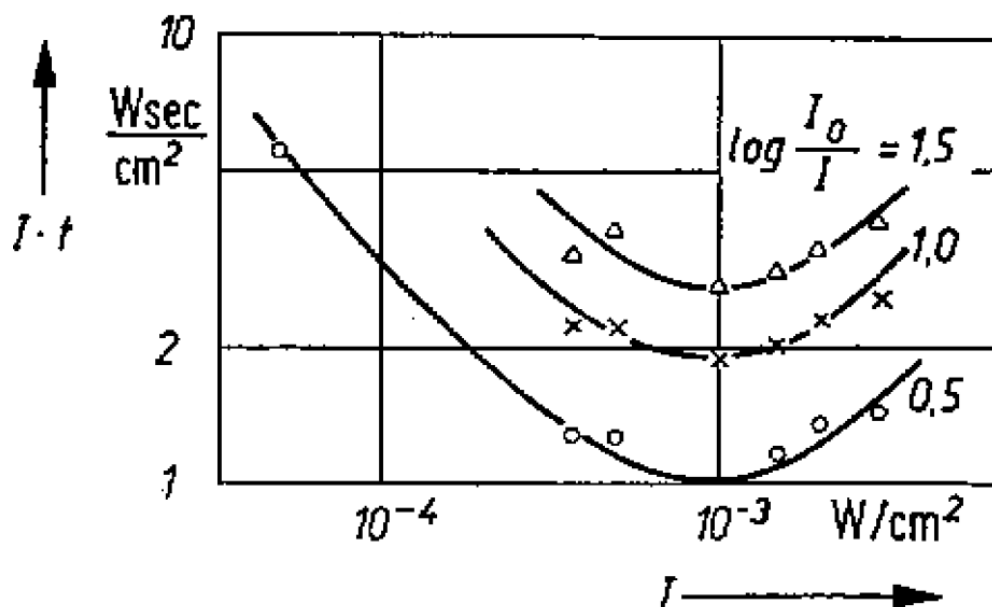


Figure 125 : doses nécessaires pour atteindre une absorbance de 0,5, 1 et 1,5 en fonction des intensités d'exposition d'un cristal pur de chlorure d'argent. Extrait de [324].

Ils affichent donc les doses nécessaires pour atteindre une absorbance donnée pour différentes intensités (Figure 125). La courbe fait apparaître un minimum à  $10^{-3} \text{ W m}^{-2}$ , l'intensité optimale d'exposition pour laquelle la dose nécessaire à noircir le cristal est la plus basse [324].

Enfin, notons que Rousseau et Leroi ont pu observer la création d'argent photolytique par un processus à deux photons en irradiant un cristal de chlorure d'argent avec un laser de 30 kW centré sur 694,3 nm, soit le double d'une longueur d'onde absorbée fortement par le chlorure d'argent [325].

#### *Influence des conditions de préparation et des impuretés sur la photolyse du chlorure d'argent*

Plusieurs aspects de la préparation des cristaux de chlorure d'argent ont été étudiés. D'une part, les cristaux préparés par la méthode de Bridgman, par Brown et Wainfan et Moser, Nail et Urbach sont recuits dans différentes atmosphères. Si les cristaux sont recuits dans le dichlore le cristal résultant sera très peu noirci [87], [88] ; dans l'air, le noircissement sera plus marqué [87], mais moins que s'il est recuit dans le vide ou dans le diazote [87], [88].

D'autre part, les trainées dues à des contraintes mécaniques visibles sur les cristaux à l'aide de filtres polarisants, éliminables par recuit, n'ont pas d'effets sur la cinétique de photolyse du cristal [87], [88].

Enfin, Moser, Nail et Urbach émettent l'idée que la concentration de produits de photolyse de volume à saturation est déterminée par la concentration de défauts dans le cristal : impuretés, défauts ponctuels du réseau cristallins ou défauts de plus grande dimension, les cristaux les plus purs qu'ils ont obtenus ne noircissant que très peu [85]. Ceci les amène, pour déterminer l'efficacité de formation d'argent – le nombre d'atomes d'argent créés par photon absorbé – à s'intéresser à l'influence des impuretés présentes dans les cristaux de chlorure d'argent et particulièrement du cuivre [88], [162]. Ils notent, que l'ajout de cuivre sous

forme  $\text{Cu}^{2+}$  déplace le seuil d'absorption du chlorure d'argent d'environ 100 nm pour 1 ppm de  $\text{Cu}^{2+}$ , contrairement à l'ajout de  $\text{Cu}^+$  qui le déplace peu. De plus, ils précisent que l'ajout de  $\text{Cu}^+$  dans le cristal ne modifie pas l'efficacité du processus de noircissement de volume, mais en augmente la concentration de photoproduits à saturation<sup>79</sup>. Ils notent une proportion entre l'absorbance au palier de noircissement et la concentration en ions  $\text{Cu}^+$  ajoutés au cristal, ce qui leur permet de déterminer que pendant le noircissement de volume, un ion  $\text{Cu}^+$  est *consommé* par photon absorbé. Ils supposent ensuite que l'ion  $\text{Cu}^+$  agit comme un piège pour les trous formés par l'absorption d'un photon ; ayant piégé un trou, il est converti en  $\text{Cu}^{2+}$ , tandis que l'électron libéré s'associe avec un ion  $\text{Ag}^+$  pour donner un atome d'argent métallique. L'équivalence est donc directe : pendant le noircissement de volume, un ion  $\text{Ag}^+$  est réduit par photon absorbé. Ce modèle de formation du photoproduit a été validé par des simulations effectuées par Sliker [326], qui reprend les données de Moser, Nail et Urbach. Ce résultat est similaire à celui qu'Hilsch et Pohl avaient calculé [86].

---

<sup>79</sup> Des mesures de conductivité leurs permettent de déterminer que le cuivre (I) est présent en substitution de l'argent dans le réseau cristallin, tandis que le cuivre (II), faiblement soluble dans le chlorure d'argent est majoritairement présent sous forme de précipités.

## ANNEXE 4.10 ETUDE EN LUMIERE POLARISEE DU SYSTEME PHOTOCHROMIQUE AG-AGCL

La figure 126 présente les spectres d'absorption d'une série de 12 échantillons exposés par Ageev *et al.* à différents rayonnements visibles monochromatiques.

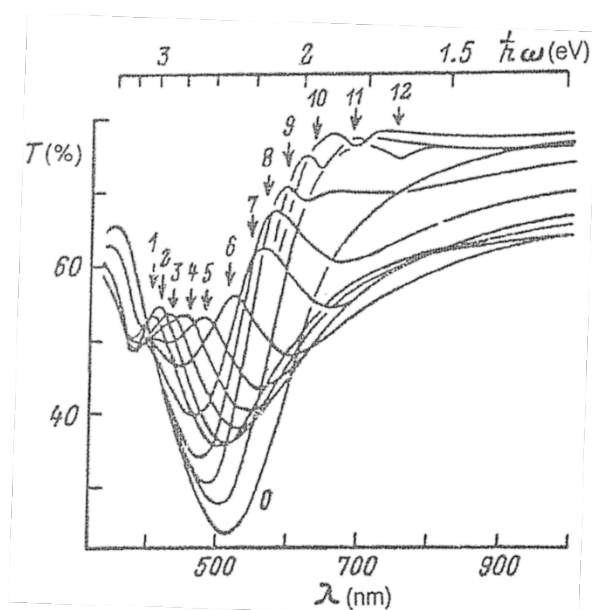


Figure 126 : spectres de transmission obtenus sur un film Ag/AgCl non exposé (0) et exposés à différentes longueurs d'ondes, indiquées par les flèches (1 à 12). Extrait de [215].

L'exposition à la lumière polarisée induit un dichroïsme, l'effet Weigert, dans les films Ag-AgCl qu'ils étudient. Ageev *et al.*, qui étudient par ailleurs les holographies, proposent le modèle suivant : lors de l'exposition, les chaînes de nanoparticules d'argent se résorbent principalement selon la direction de polarisation du rayonnement d'exposition, induisant une baisse de l'absorbance autour de la longueur d'onde d'exposition principalement selon la même direction ; l'effet responsable de l'élargissement de la bande d'absorption étant principalement l'interaction dipôle-dipôle dû à la proximité des nanoparticules d'argent [218].

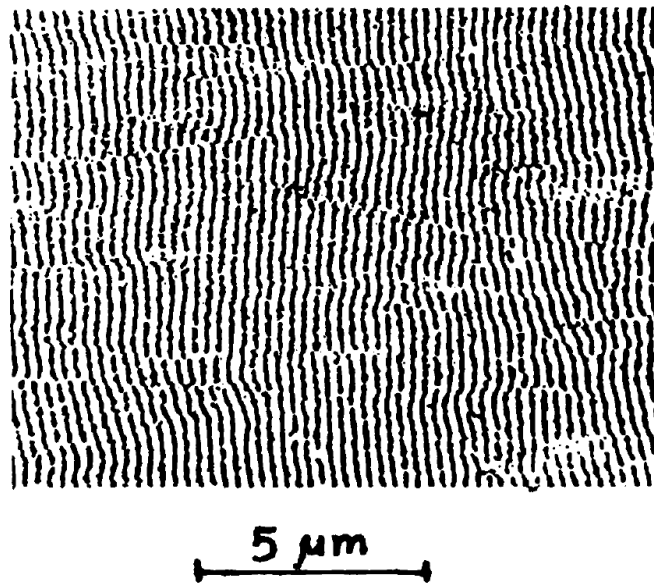


Figure 127 : photomicrographies d'un échantillon préparé par évaporation successive d'un film mince d'argent puis d'un film de 20 – 30 nm de chlorure d'argent et soumis à une exposition prolongée à la lumière polarisée d'un laser à 442 nm. La période du signal est de 344 nm. Extrait de [218].

Enfin, ils estiment que ces effets de photoadaptation de fréquence sont prépondérants dans la première phase d'exposition (à des doses inférieures à  $100 \text{ kJ m}^{-2}$  [215] ou  $50 \text{ kJ m}^{-2}$  à 579 nm [216]) ; si l'exposition se poursuit, des phénomènes d'interférence apparaissent dus à l'arrangement périodique des nanoparticules, comme montré sur la figure 127. En résultent des propriétés d'absorption dues à un mélange de photoadaptation de fréquence et d'interférence [215].

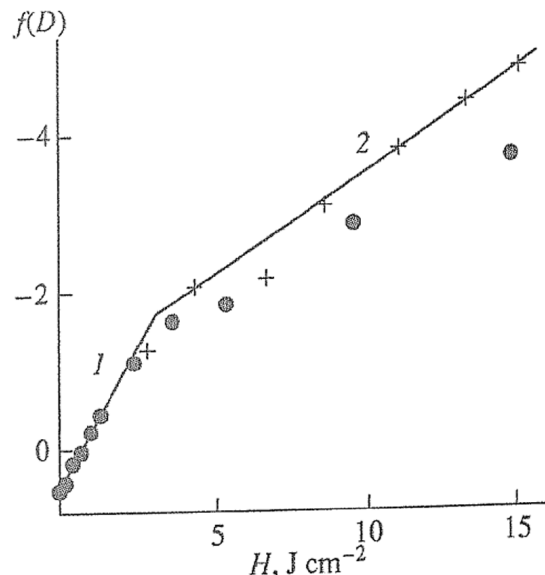


Figure 128 : évolution de  $f(D) = \exp(Df) \times \ln[\exp(D-Df)-1]$  avec  $D$  et  $Df$  l'absorbance à la longueur d'onde d'exposition (579 nm) et la même absorbance à saturation. Cette formule correspond à la solution de l'équation différentielle proposée pour décrire l'évolution de l'absorbance en fonction de la dose par Ageev et al. [216]. Les ronds et les croix correspondent aux mesures expérimentales, les droites servent à illustrer les deux phases linéaires.



Ces deux phases de l'exposition sont visibles sur la figure 128, et correspondent aux deux pentes observées dans l'évolution de la fonction solution de l'équation différentielle utilisée pour décrire la cinétique de la réaction. Les auteurs expliquent cet ordre d'apparition par la différence de distances caractéristiques à chaque phénomène : à un moment avancé de l'exposition à 579 nm, la distance moyenne entre deux chaînes de nanoparticules est de 100 nm, tandis que la période du réseau créé est de 322 nm [217], [218]. Le rapport entre ces distances est le même que le rapport entre les efficacités de chaque phénomène – prises comme les pentes des droites de la figure 128 – ce qui met en évidence l'importance de la diffusion de l'argent dans le film dans chacun de ces phénomènes [216].

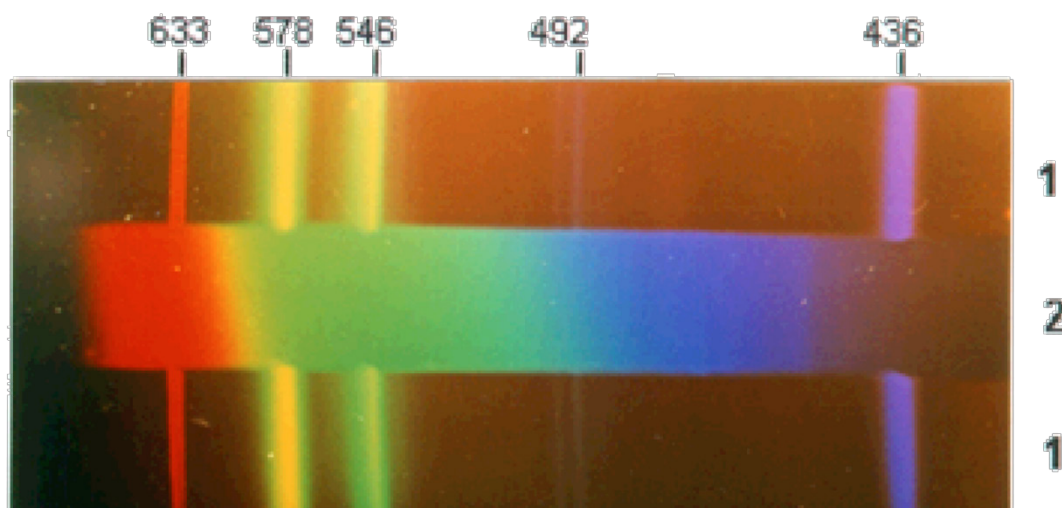


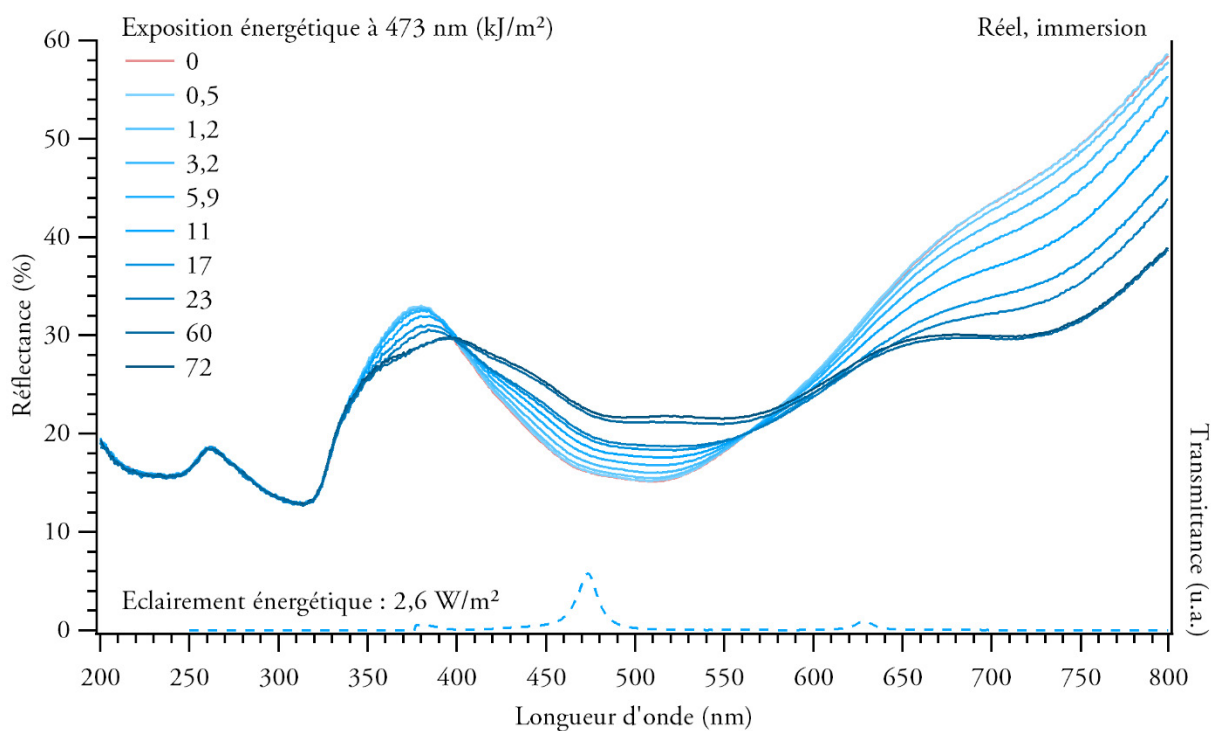
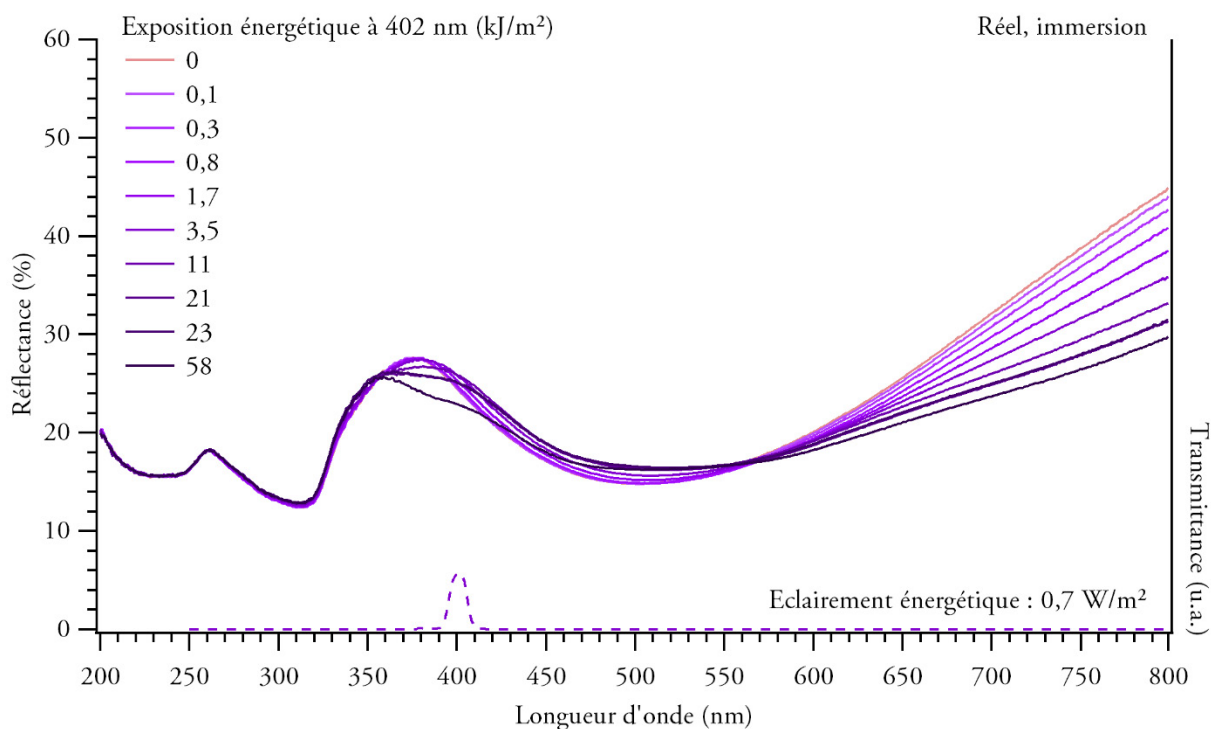
Figure 129 : reproduction des spectres visibles d'une lampe à arc à vapeur de mercure et de la raie d'un laser hélium-néon (1) et d'une lampe à arc xénon (2). Extrait de [327].

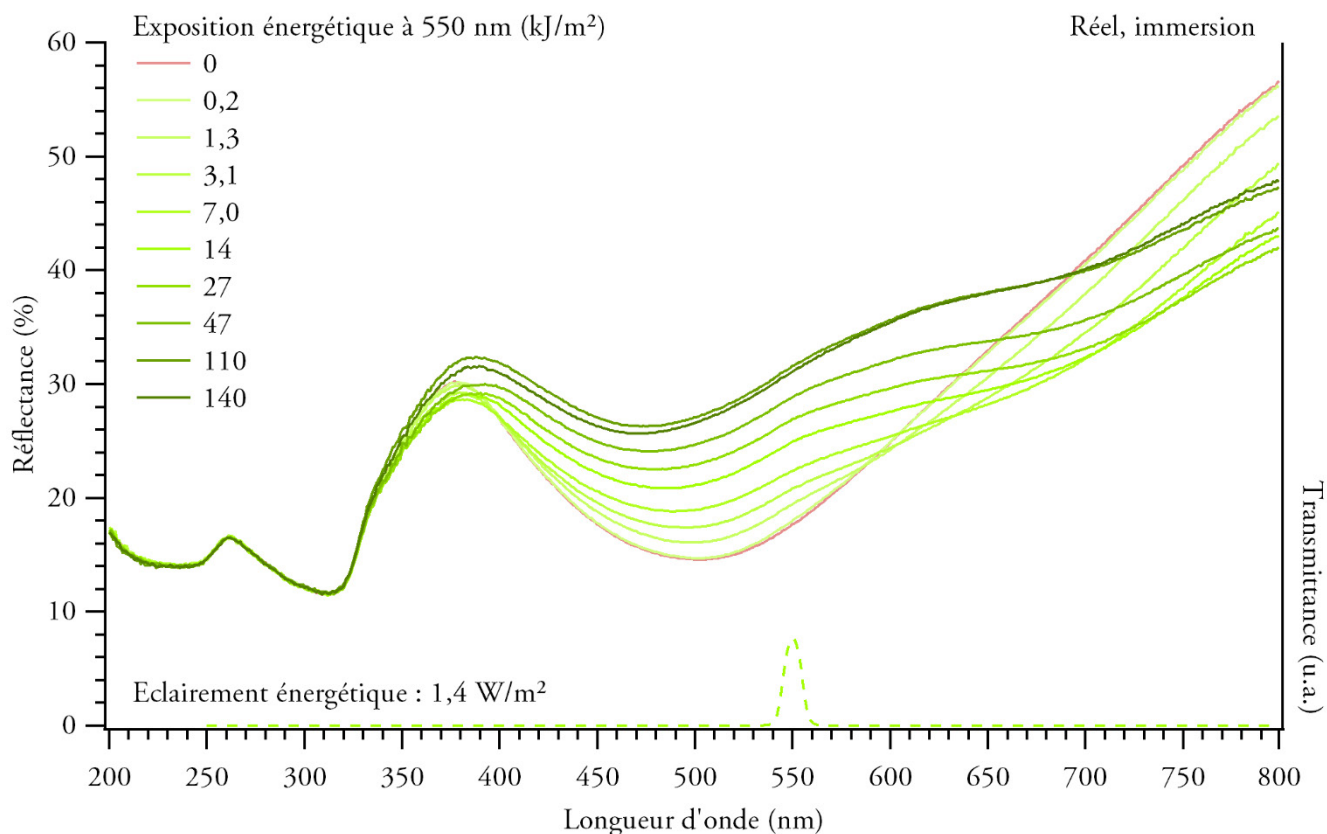
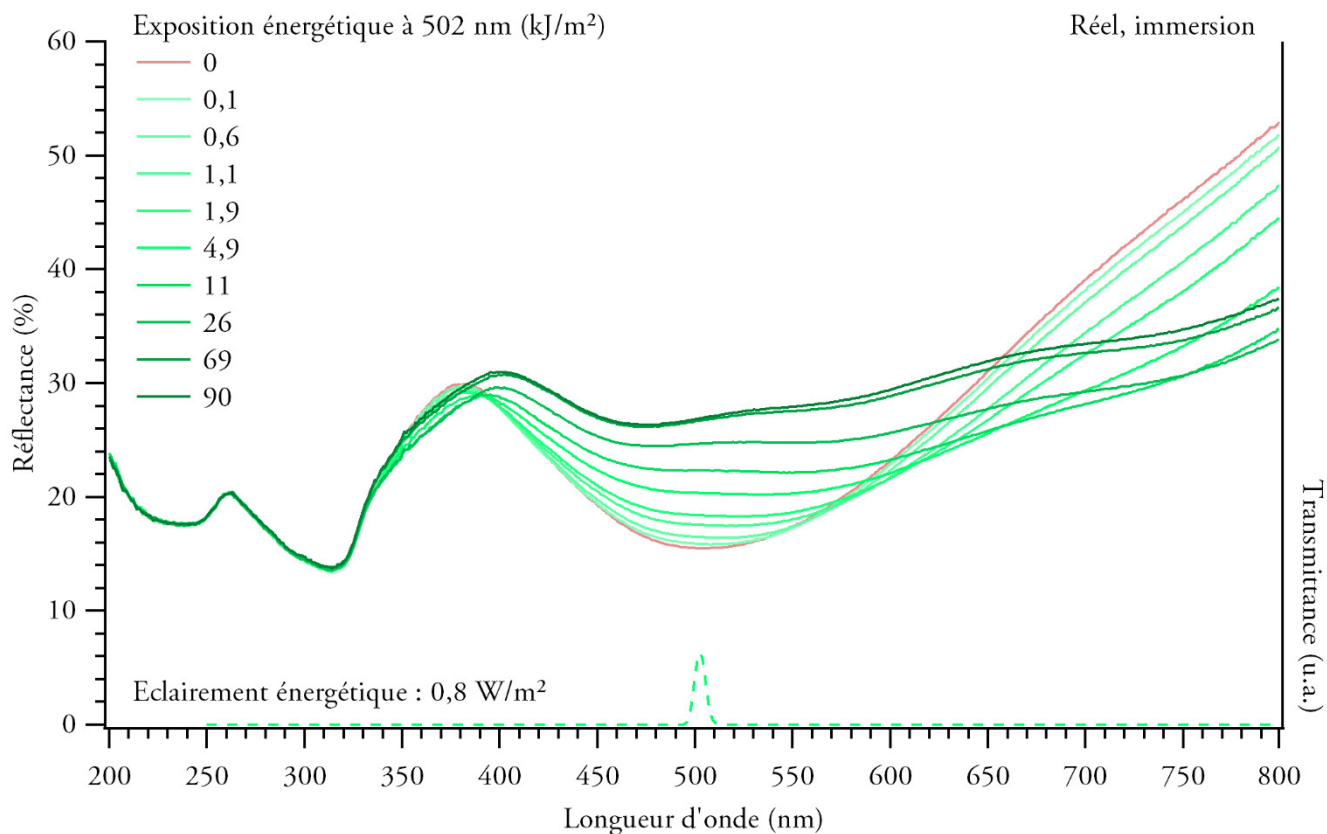
Enfin, Ageev *et al.* ont mis en application les résultats obtenus pour obtenir, sur un film de chlorure d'argent de 30 nm dopé par une suspension de nanoparticules d'argent de diamètre moyen de 10 nm, la reproduction d'un spectre visible (Figure 129) [327].

## Annexe 5. Résultats d'analyses complémentaires

### ANNEXE 5.1 SERIES DE SPECTRES UV-VISIBLES OBTENUS LORS DE LA COLORATION DES ECHANTILLONS SENSIBLES

#### *Echantillons réels sensibilisés par immersion*





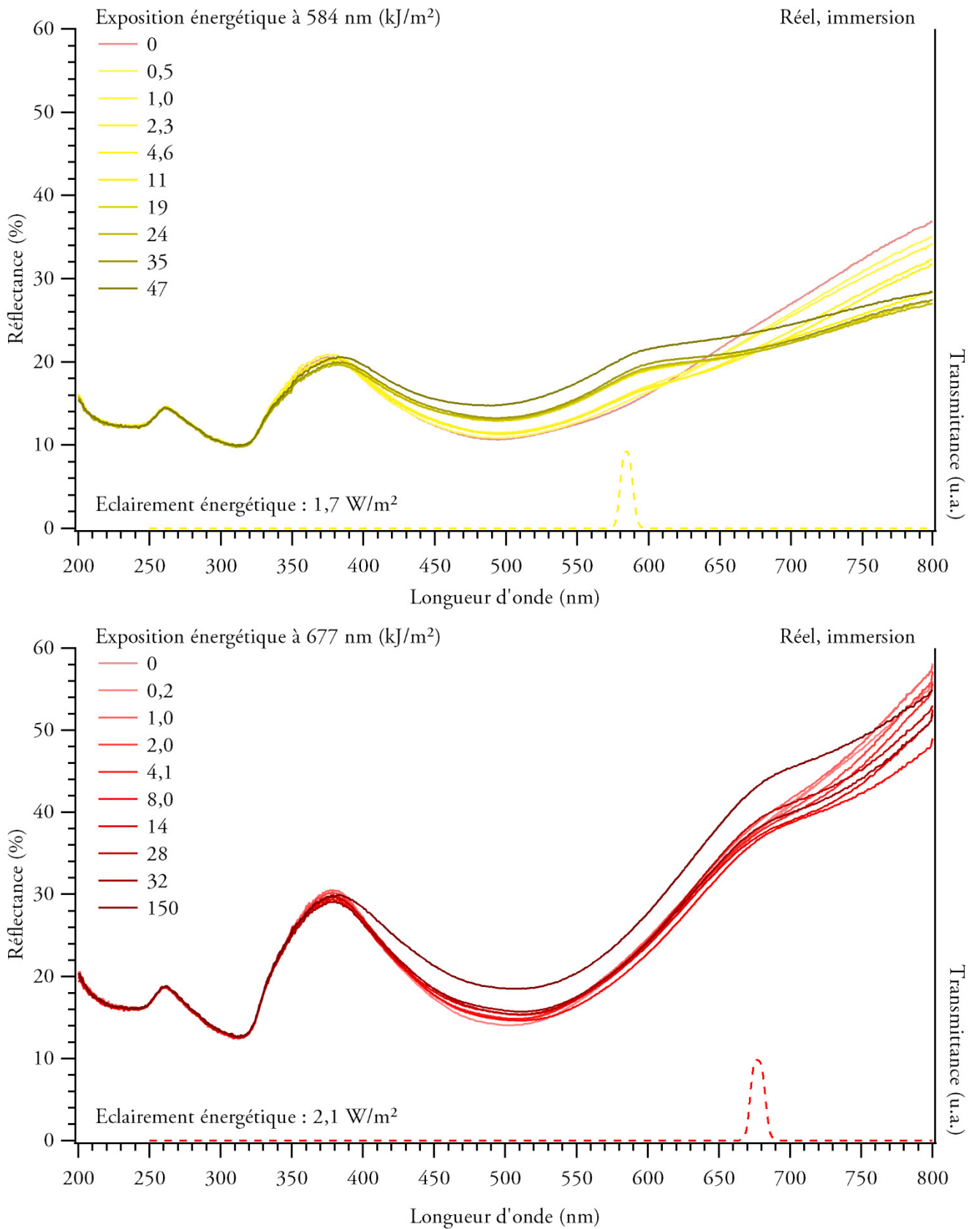
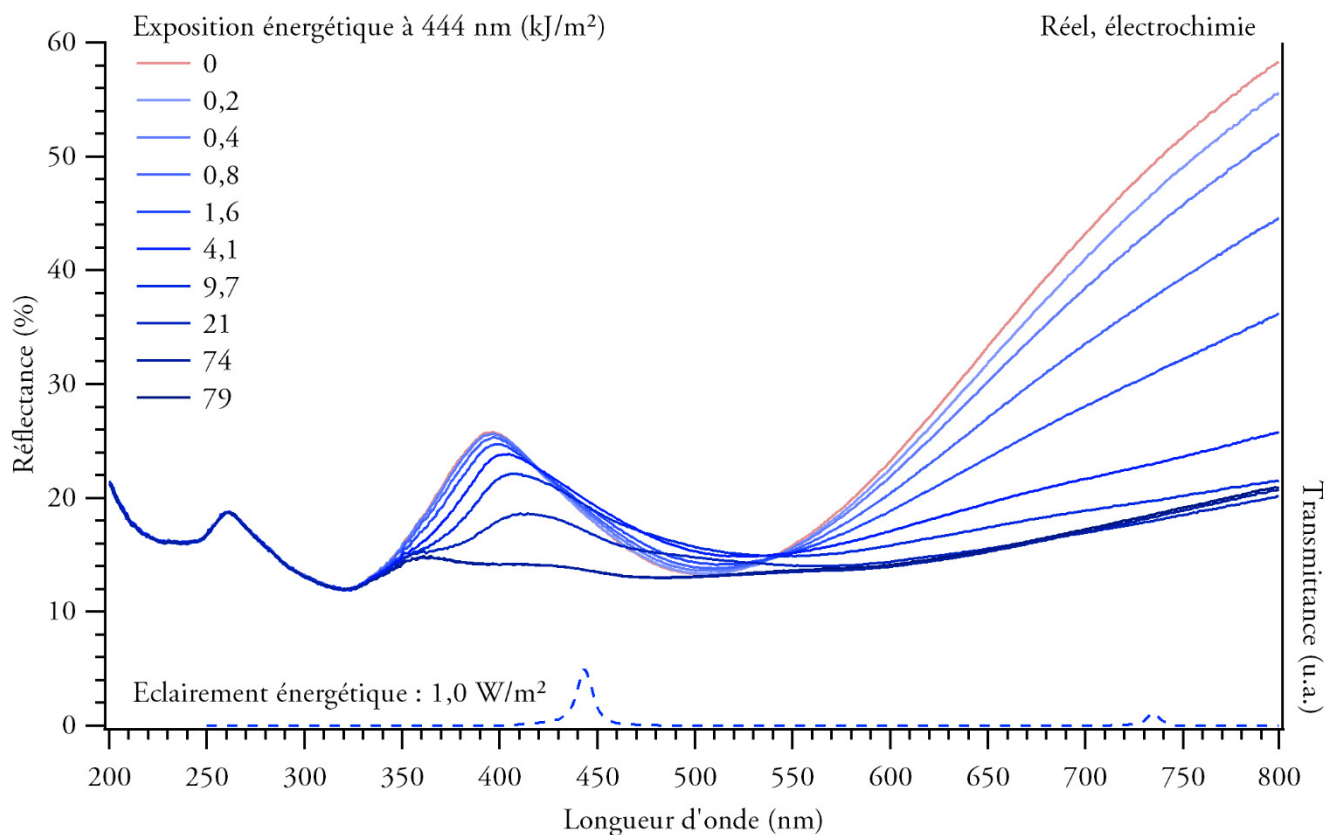
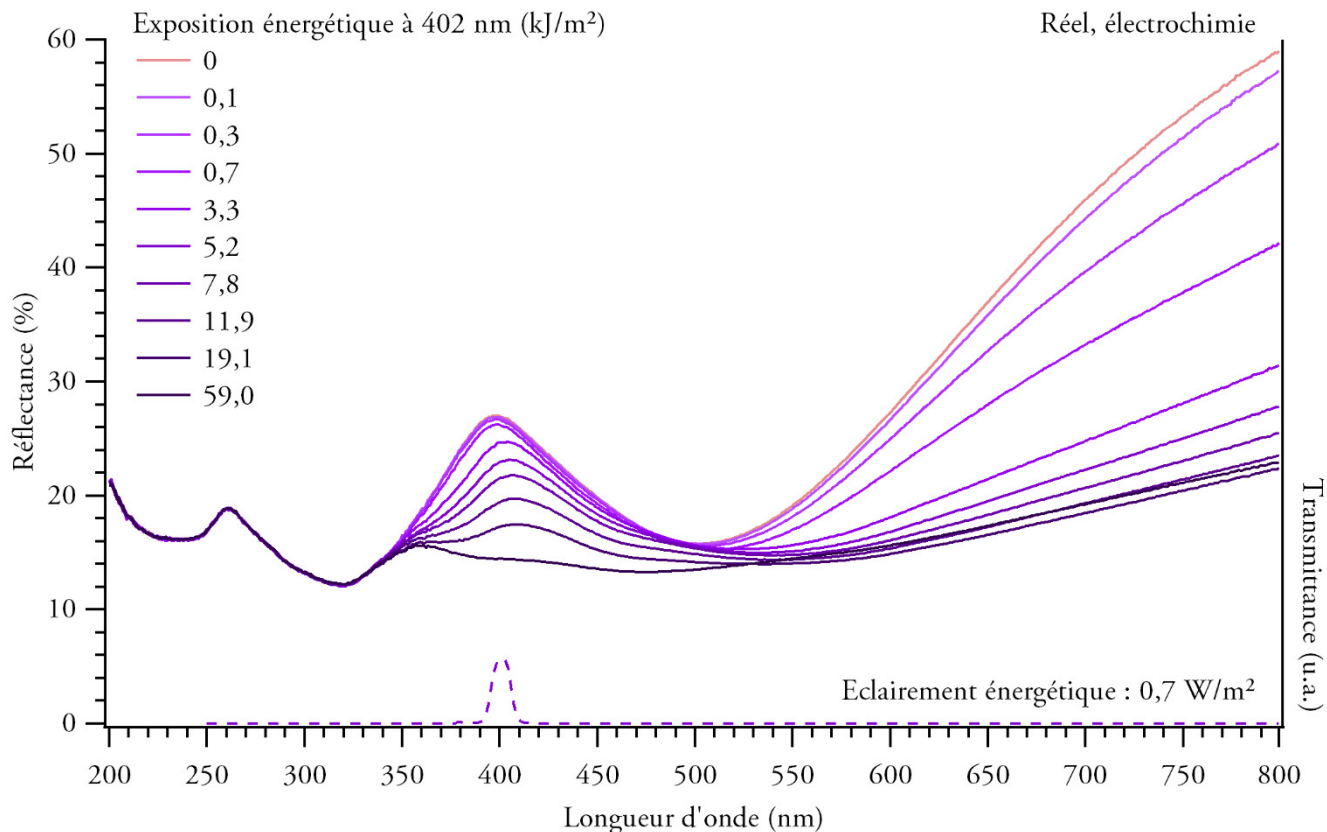
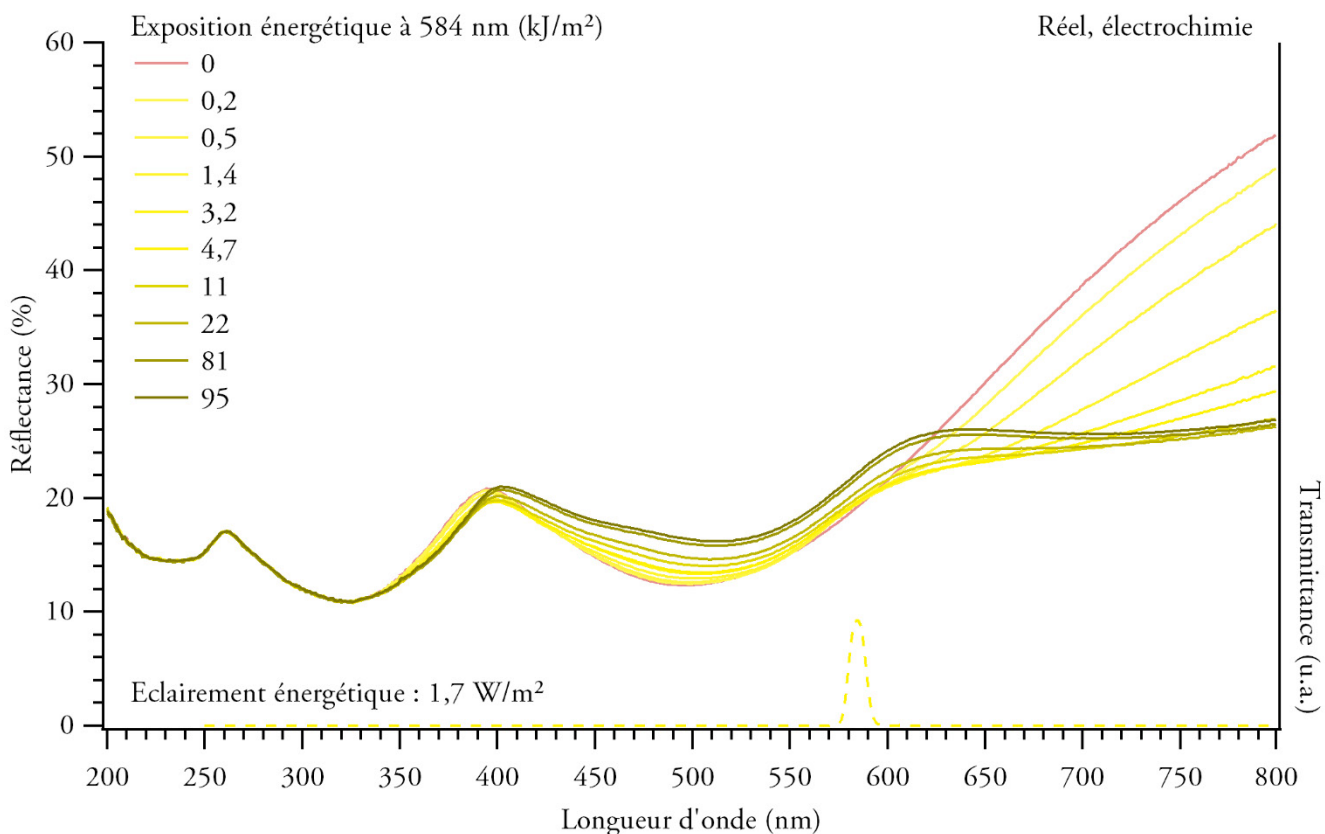
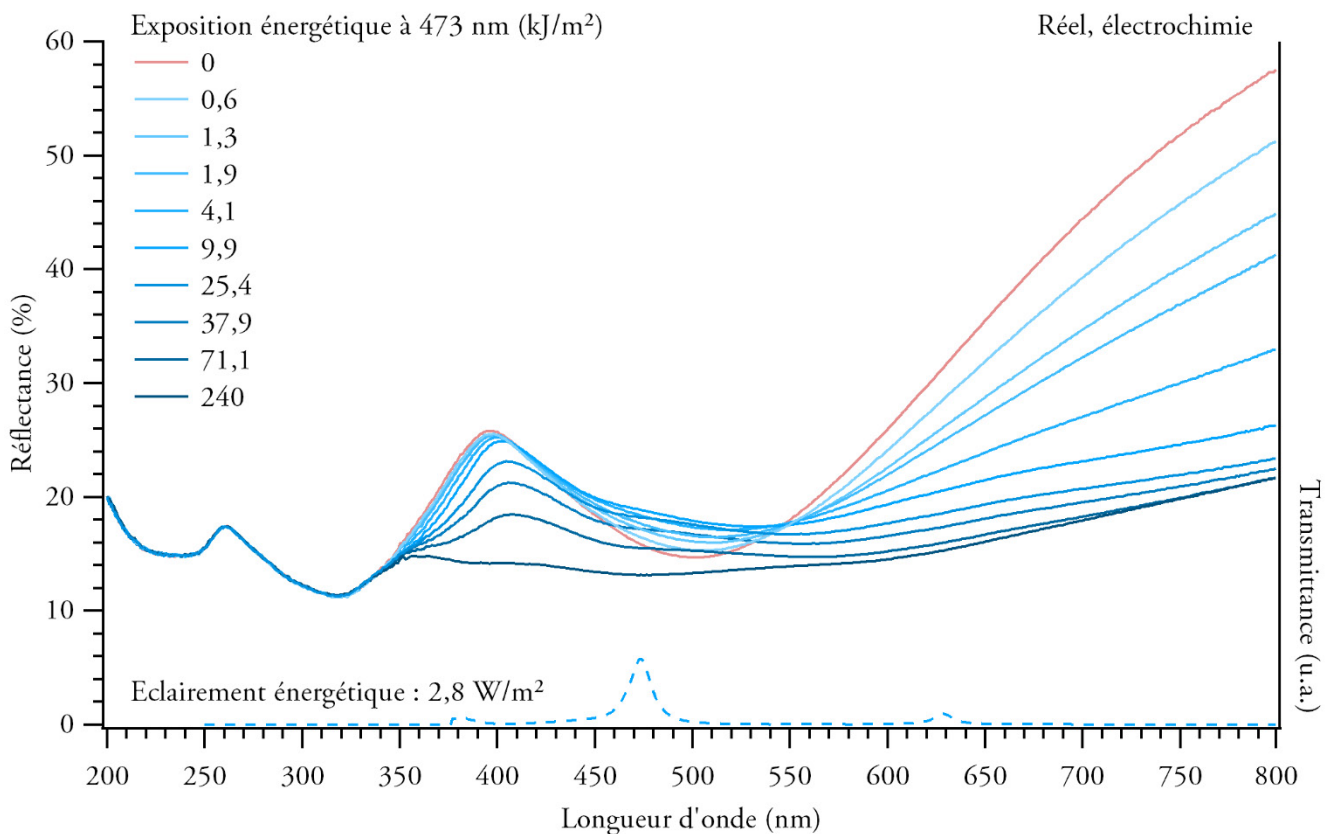


Figure 130 : spectres de réflectance successifs obtenus sur six échantillons réels sensibilisés par immersion lors de leurs colorations.

*Echantillons réels sensibilisés par électrochimie*







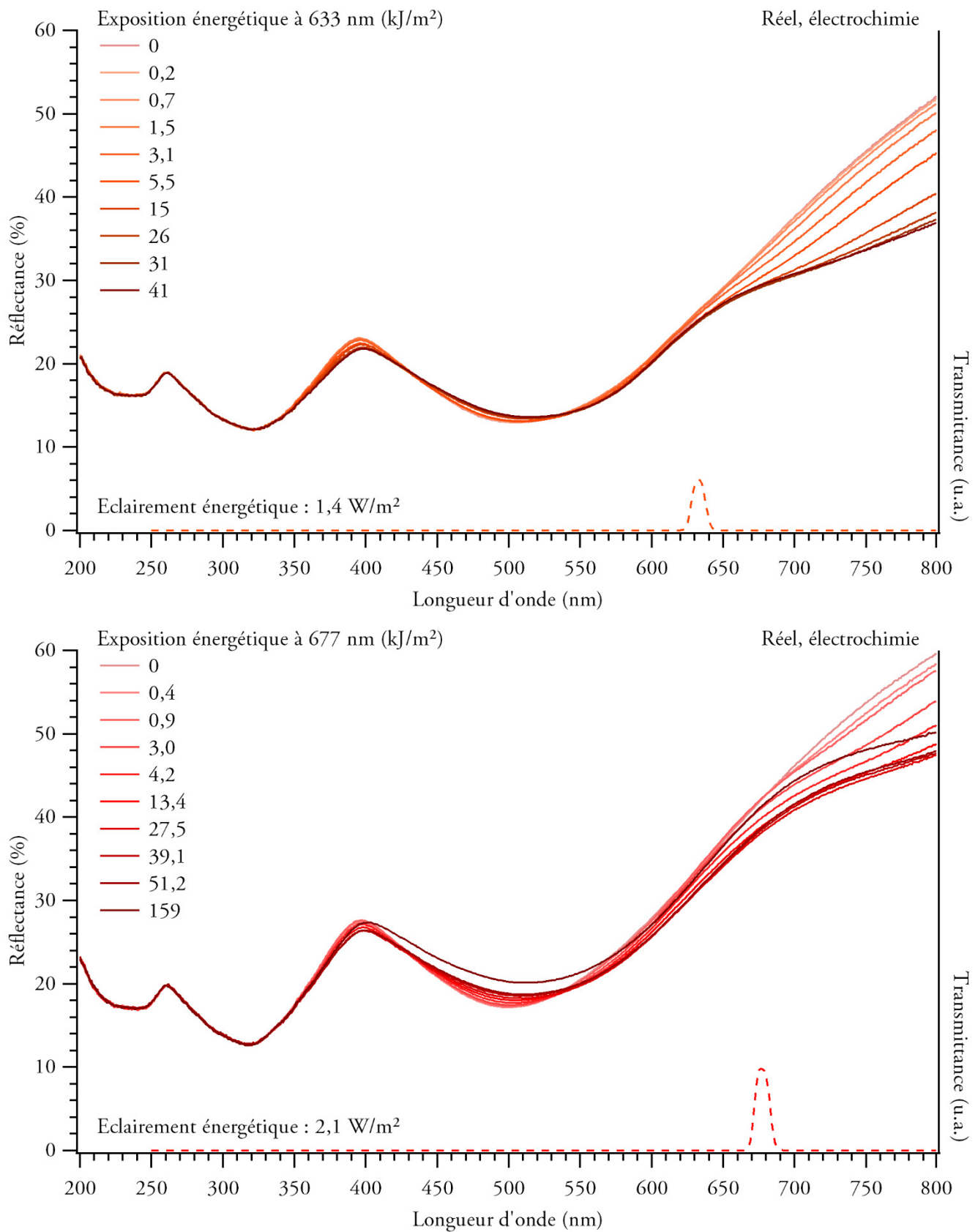
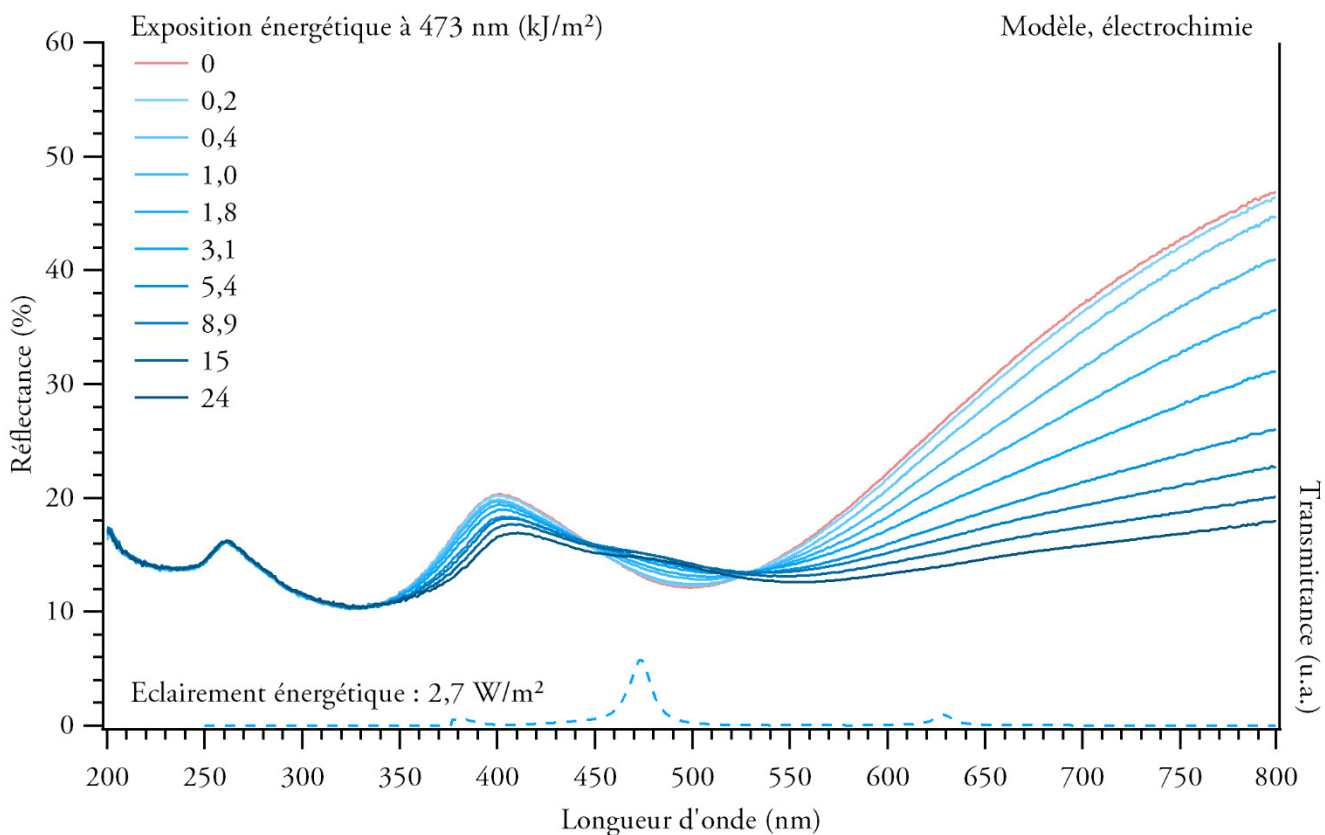
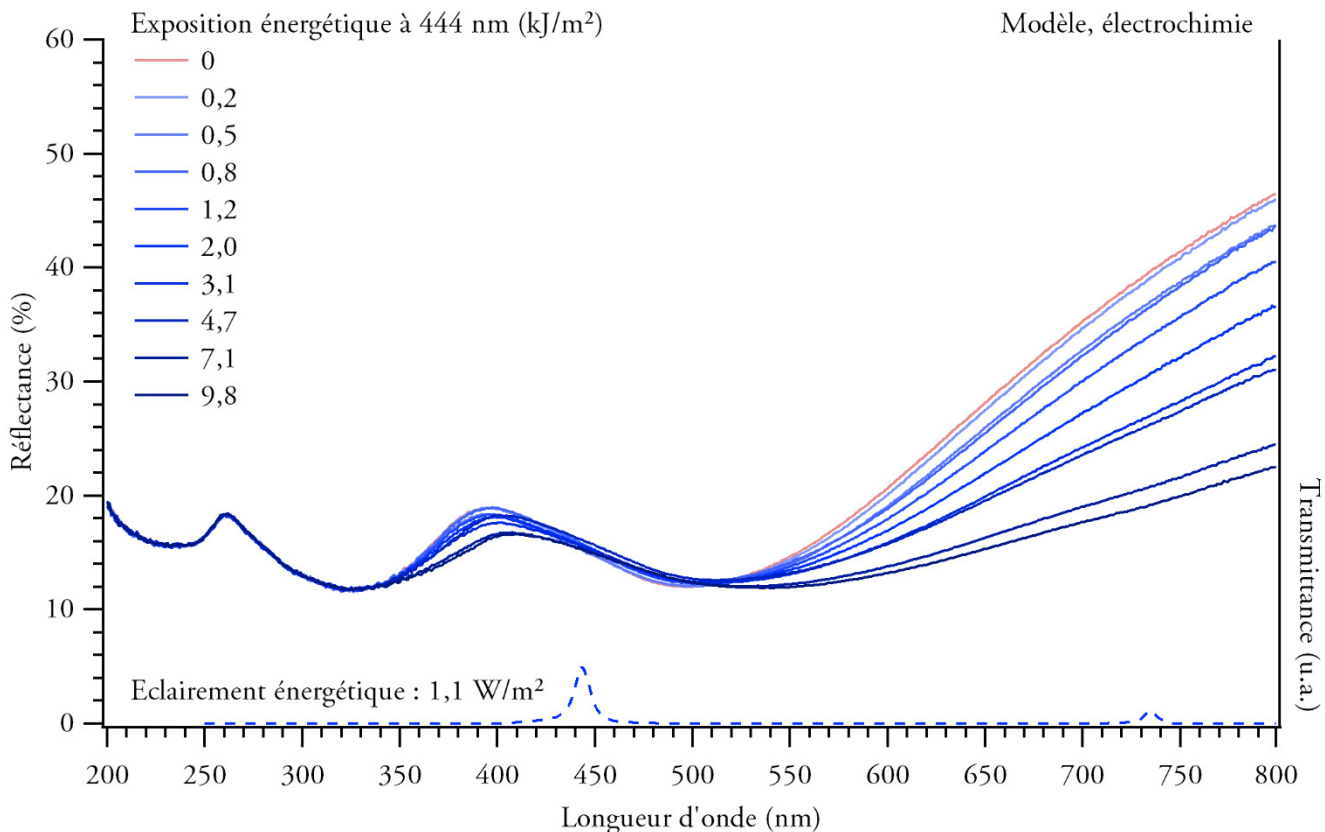
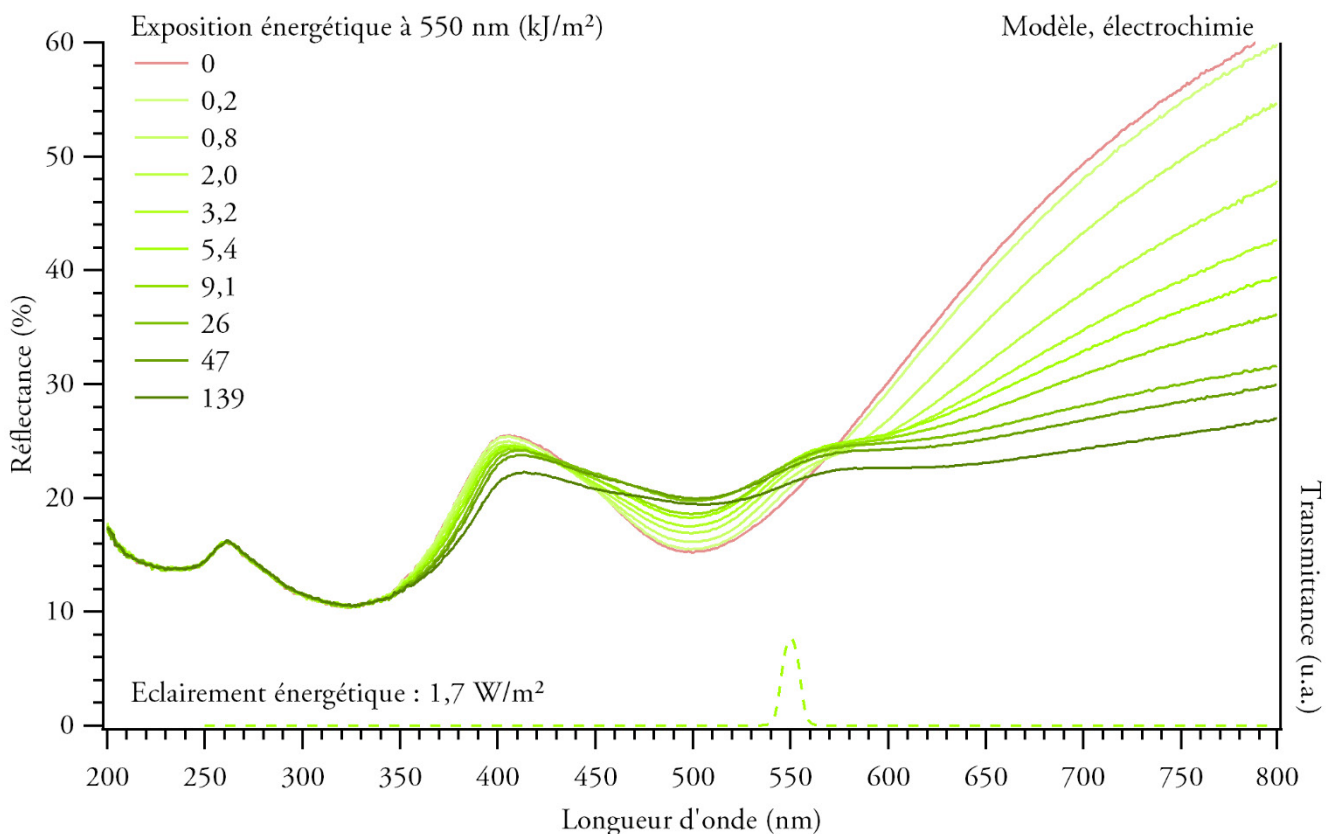
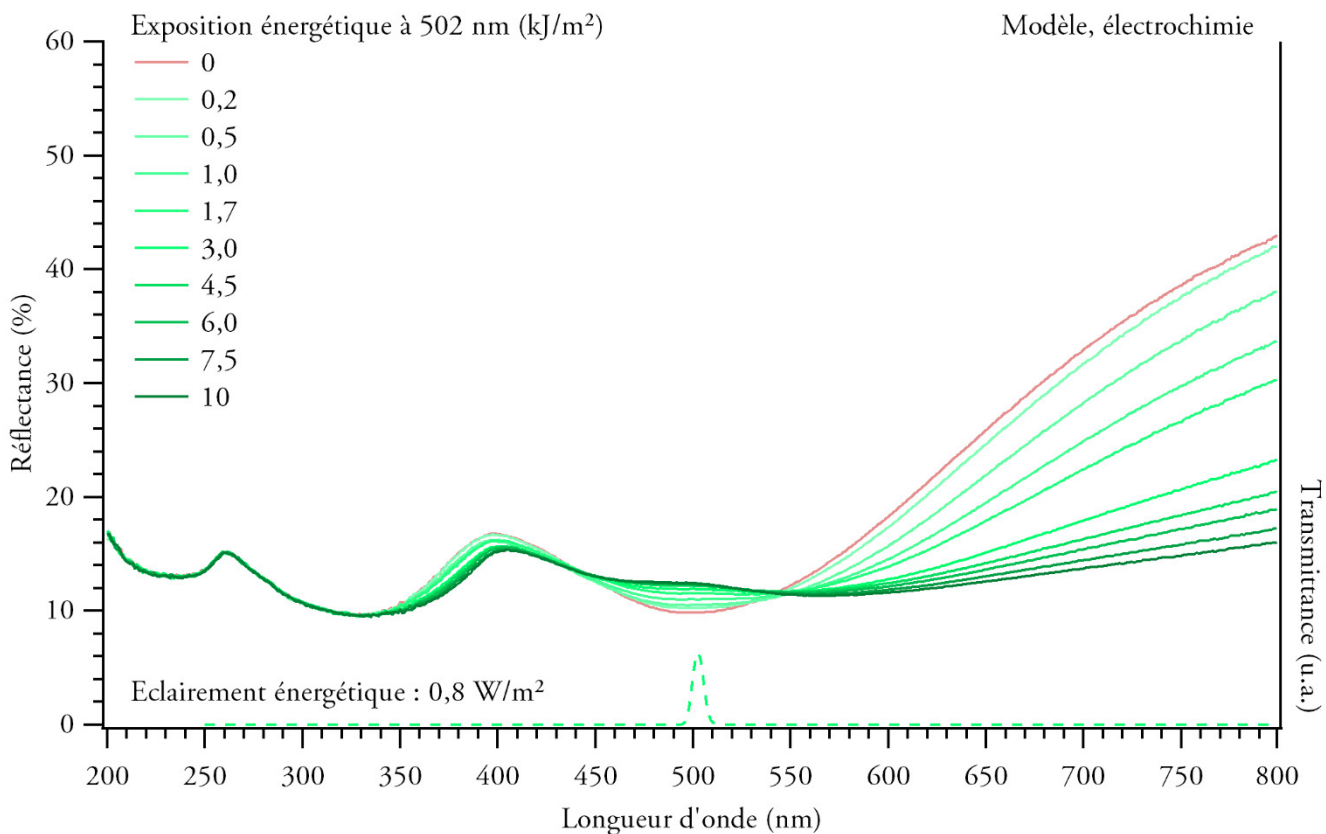


Figure 131 : spectres de réflectance successifs obtenus sur six échantillons réels sensibilisés par électrochimie lors de leurs colorations.



*Echantillons modèles sensibilisés par électrochimie*





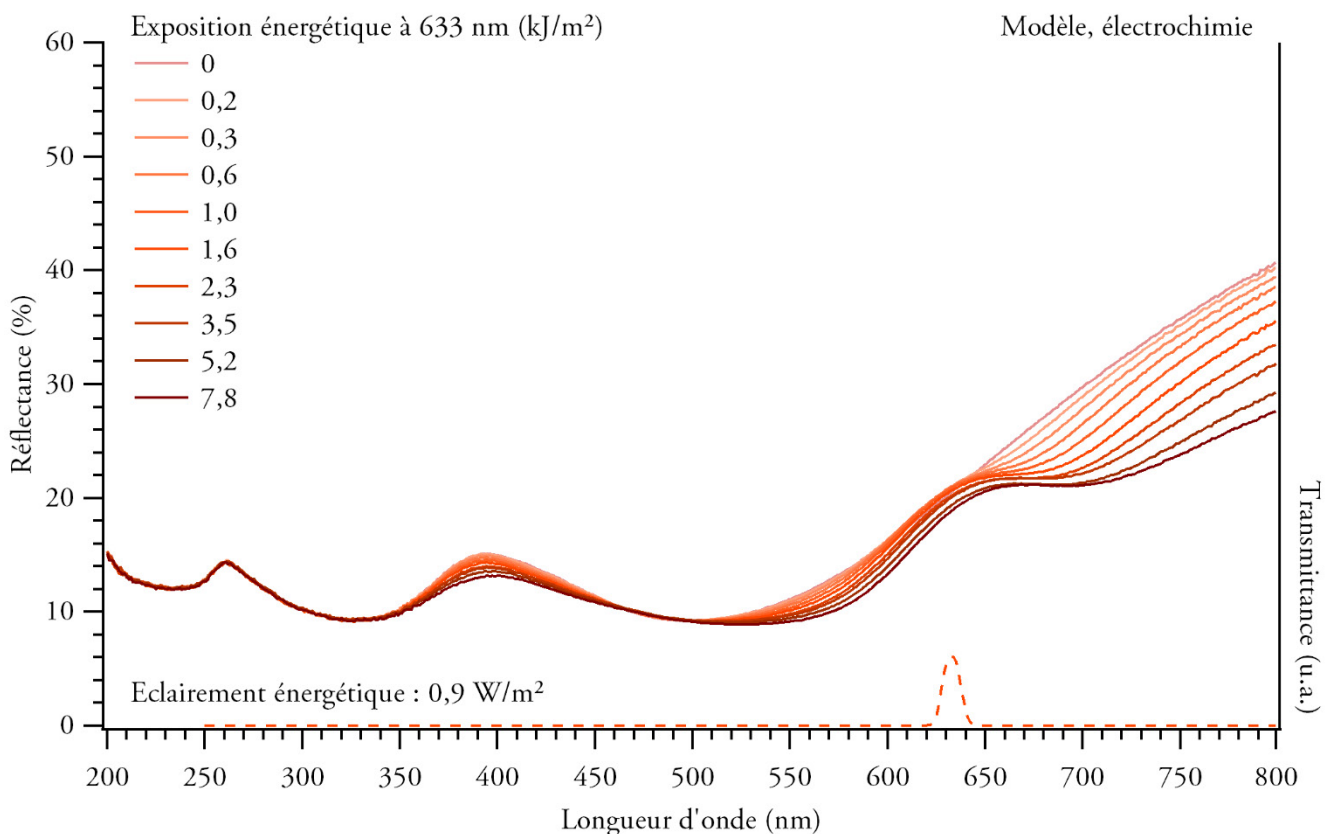
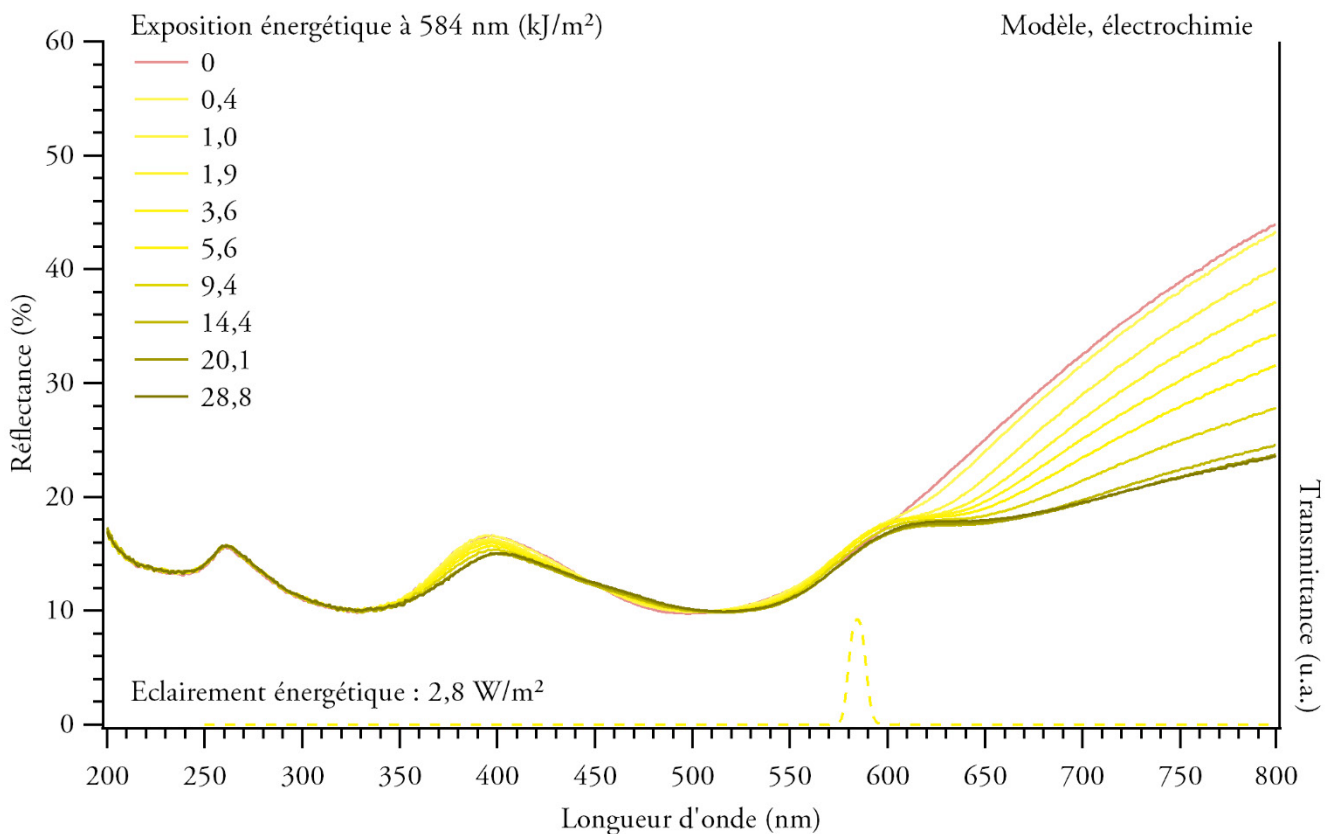


Figure 132 : spectres de réflectance successifs obtenus sur six échantillons modèles sensibilisés par électrochimie lors de leurs colorations.

## ANNEXE 5.2 EVOLUTION DES POINTS CARACTERISTIQUES DES SPECTRES DE REFLECTANCE LORS DE LA COLORATION

### *Evolution du maximum local de réflectance situé dans le violet*

La figure 133 présente pour chaque série d'échantillons la variation de réflectance au niveau du maximum local de réflectance situé dans le violet (a, b, c), et la variation de sa position (d, e, f) en fonction de l'exposition énergétique.

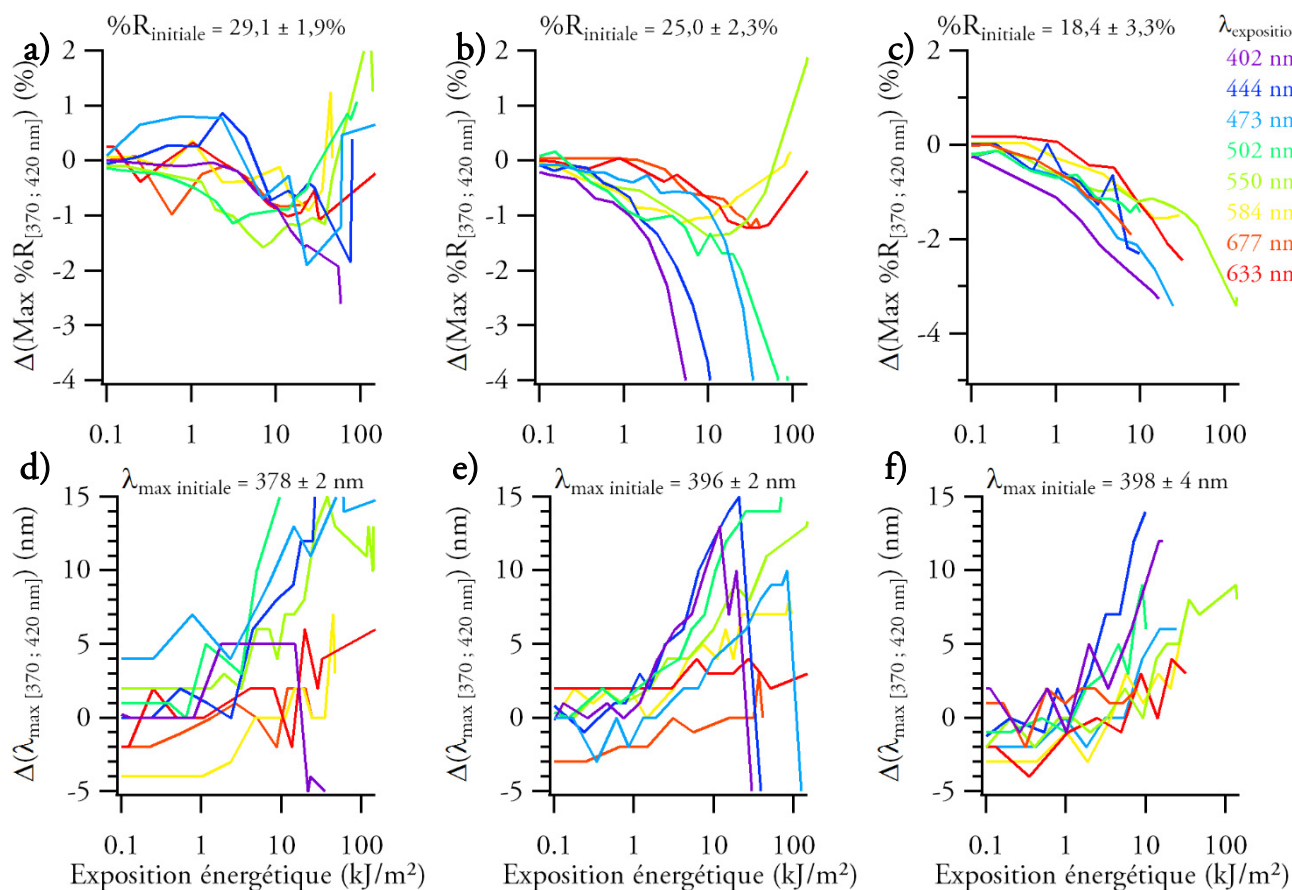


Figure 133 : variation du maximum local de réflectance situé dans la gamme [380 ; 420 nm] (a, b, c) et variation de sa position (d, e, f) par rapport à l'échantillon sensible de départ lors de l'exposition d'échantillons réels sensibilisés par immersion (a, d), réels sensibilisés par électrochimie (b, e) et modèles sensibilisés par électrochimie (c, f). Les valeurs de réflectance et de position initiales du maximum local indiquées sont des moyennes sur les échantillons sensibles de départ.

Nous voyons sur les figures 133a, b et c que la réflectance au niveau du premier maximum local dans le visible décroît au cours de l'exposition puis augmente pour certaines longueurs d'onde, particulièrement pour les grandes longueurs d'onde d'exposition (supérieures à 502 nm) dans les échantillons réels (figures 133a et b) ; pour les échantillons modèles, elle ne fait que décroître (figure 133c), peut être en raison des faibles expositions énergétiques auxquelles nous avons étudié ces échantillons. La diminution de réflectance au niveau du maximum local pour les échantillons exposés aux courtes longueurs d'onde (402, 444 et 473 nm) est donc plus importante que pour les autres expositions.

Sur les figures 133d, e et f, nous constatons que ce maximum local de réflectance se déplace vers les grandes longueurs d'onde lors de l'exposition dans tous les cas ; nous expliquons la diminution brutale observée dans certains cas (violet figure 133e par exemple) par le fait que le point mesuré n'est plus le maximum local à partir d'une certaine exposition énergétique.

### *Evolution du minimum de réflectance dans le visible*

Les figures 134a, b, et c, montrent la variation de réflectance minimale dans le visible lors de l'exposition. Elle est constante ou bien augmente lors de l'exposition pour la plupart des longueurs d'onde ; dans certains cas, notamment pour les courtes longueurs d'onde d'exposition, elle diminue à partir d'une certaine exposition énergétique, probablement du fait de la création d'un second minimum local.

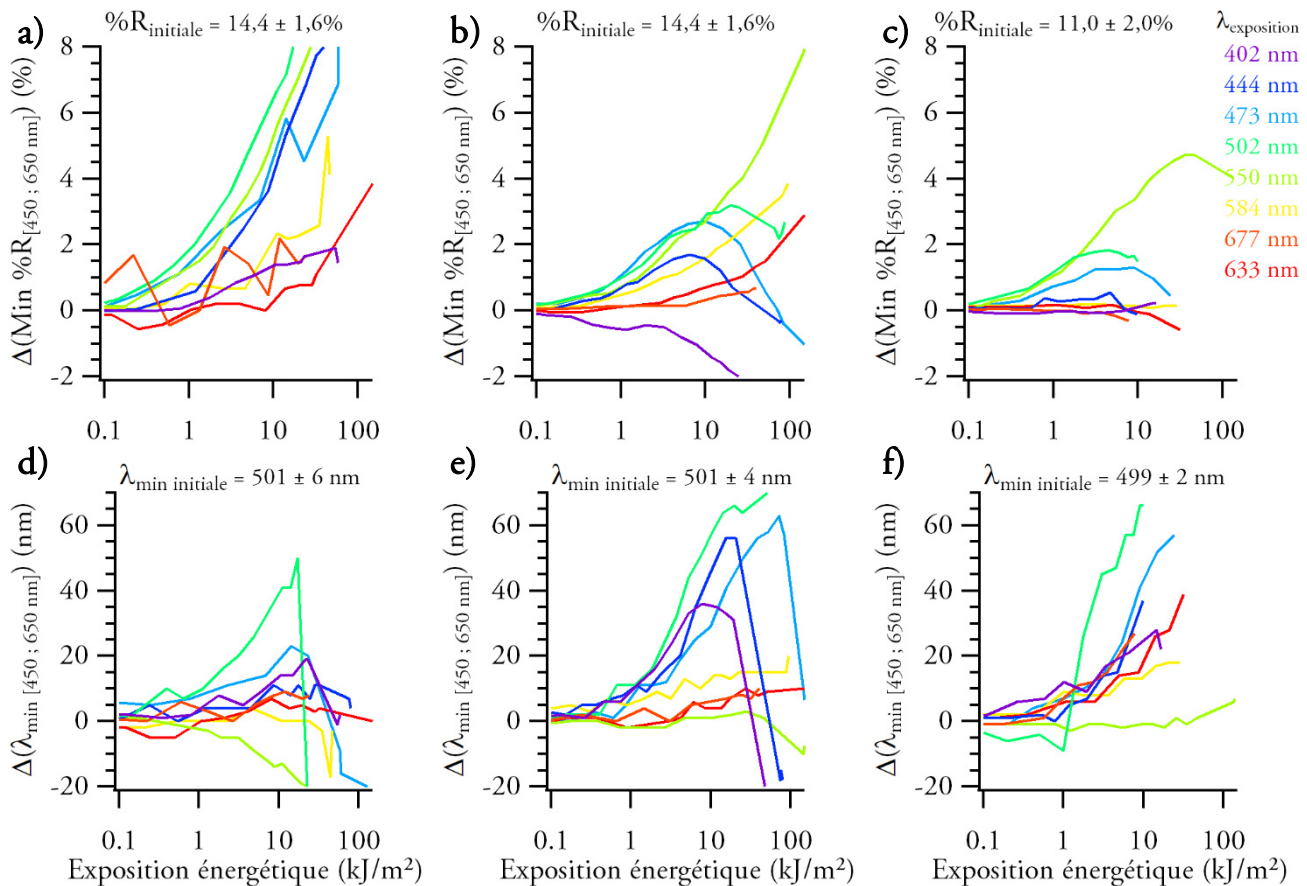


Figure 134 : variation du minimum local de réflectance dans la gamme [450 ; 650 nm] (a, b, c) et variation de sa position (d, e, f) par rapport à l'échantillon sensible de départ lors de l'exposition d'échantillons réels sensibilisés par immersion (a, d), réels sensibilisés par électrochimie (b, e) et modèles sensibilisés par électrochimie (c, f). Les valeurs de réflectance et de position initiales du minimum local indiquées sont des moyennes sur les échantillons sensibles de départ.

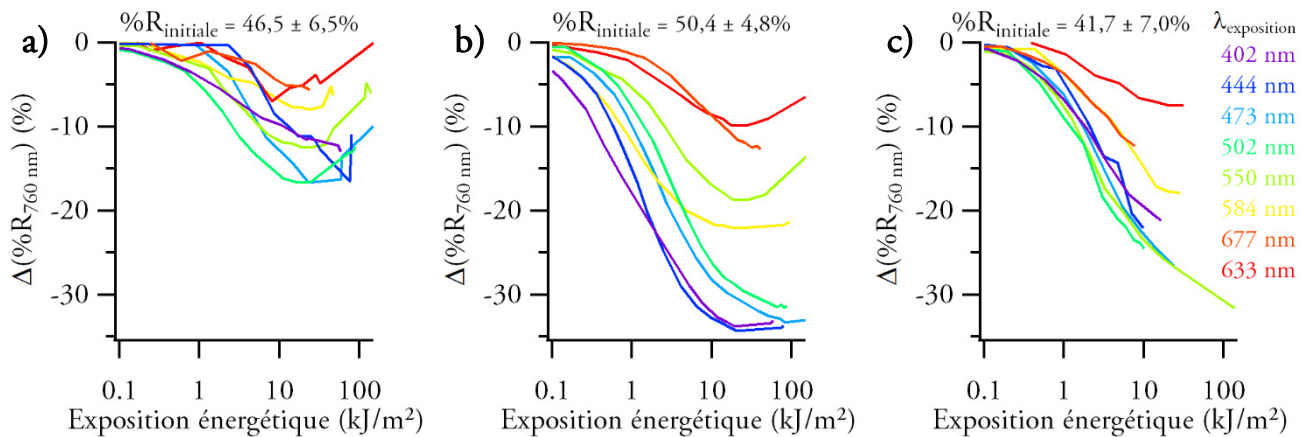
Nous voyons sur les figures 134d, e, et f, qui montrent le déplacement du minimum lors de l'exposition, que le minimum local initial est déplacé vers les grandes longueurs d'onde (excepté lors de l'exposition à un rayonnement centré sur 550 nm, où le contraire est observé). Nous expliquons la chute brutale observée dans



certain cas par la création d'un second minimum à plus courte longueur d'onde dont la réflectance est, au bout d'une certaine exposition énergétique, inférieure à celle du minimum initial.

### *Evolution de la réflectance dans la gamme des longueurs d'onde supérieures à 600 nm*

Nous avons mesuré la variation de réflectance à 760 nm, soit 83 nm au-delà de la plus grande longueur d'onde d'exposition, pour chaque série d'échantillons (figure 135a, b, c).



*Figure 135 : variation de la réflectance à 760 nm par rapport à l'échantillon sensible de départ lors de l'exposition d'échantillons réels sensibilisés par immersion (a), réels sensibilisés par électrochimie (b) et modèles sensibilisés par électrochimie (c). Les valeurs de réflectance initiales indiquées sont des moyennes sur les échantillons sensibles de départ.*

Nous constatons à l'étude de la figure 135 que lors de l'exposition d'échantillons réels (a et b) à la plupart des longueurs d'onde d'exposition, la réflectance à 760 nm diminue dans un premier temps avant d'augmenter. Pour les échantillons modèles (c), la réflectance à 760 nm ne fait que diminuer, ce qui peut être dû aux plus faibles expositions énergétiques auxquelles nous avons étudié ces échantillons (de l'ordre de 10 kJ/m<sup>2</sup>). Nous voyons sur ces figures que l'augmentation de réflectance observée à partir d'une certaine exposition énergétique au niveau du maximum local de réflectance dans le visible pour les grandes longueurs d'onde d'exposition (figure 133a, b et c) concerne en fait tout le spectre.

Il est ici difficile de tirer des conclusions sur le comportement des échantillons exposés aux rayonnements centrés sur 444 nm et 473 nm, dans la mesure où les filtres interférentiels utilisés présentent chacun une deuxième bande passante centrée respectivement sur 735 nm et 629 nm, et de transmittance respectivement 4,25 et 6 fois moins élevée (figure 95 p. 199). Ces échantillons sont donc exposés principalement du côté des courtes longueurs d'onde mais aux grandes expositions énergétiques, ils se comportent comme s'ils étaient exposés à un rayonnement de grande longueur d'onde, comme on peut le voir sur la figure 11a p. 33 où il y a apparition d'un épaulement dans la gamme [630 ; 730 nm], de la même manière que si l'échantillon était exposé dans cette gamme de longueurs d'onde.

### Evolution de la réflectance à 430 nm ou autour de la longueur d'onde d'exposition

Les figures 136a, b, et c montrent la variation de réflectance à 430 nm, position arbitraire que nous avons choisie pour étudier l'apparition de l'épaulement, lors de l'exposition aux courtes longueurs d'onde ; les figures 136d, e, et f montrent la variation de réflectance à la longueur d'onde d'exposition lors de l'exposition aux grandes longueurs d'onde et à 502 nm, cette dernière longueur d'onde adoptant les deux comportements précités.

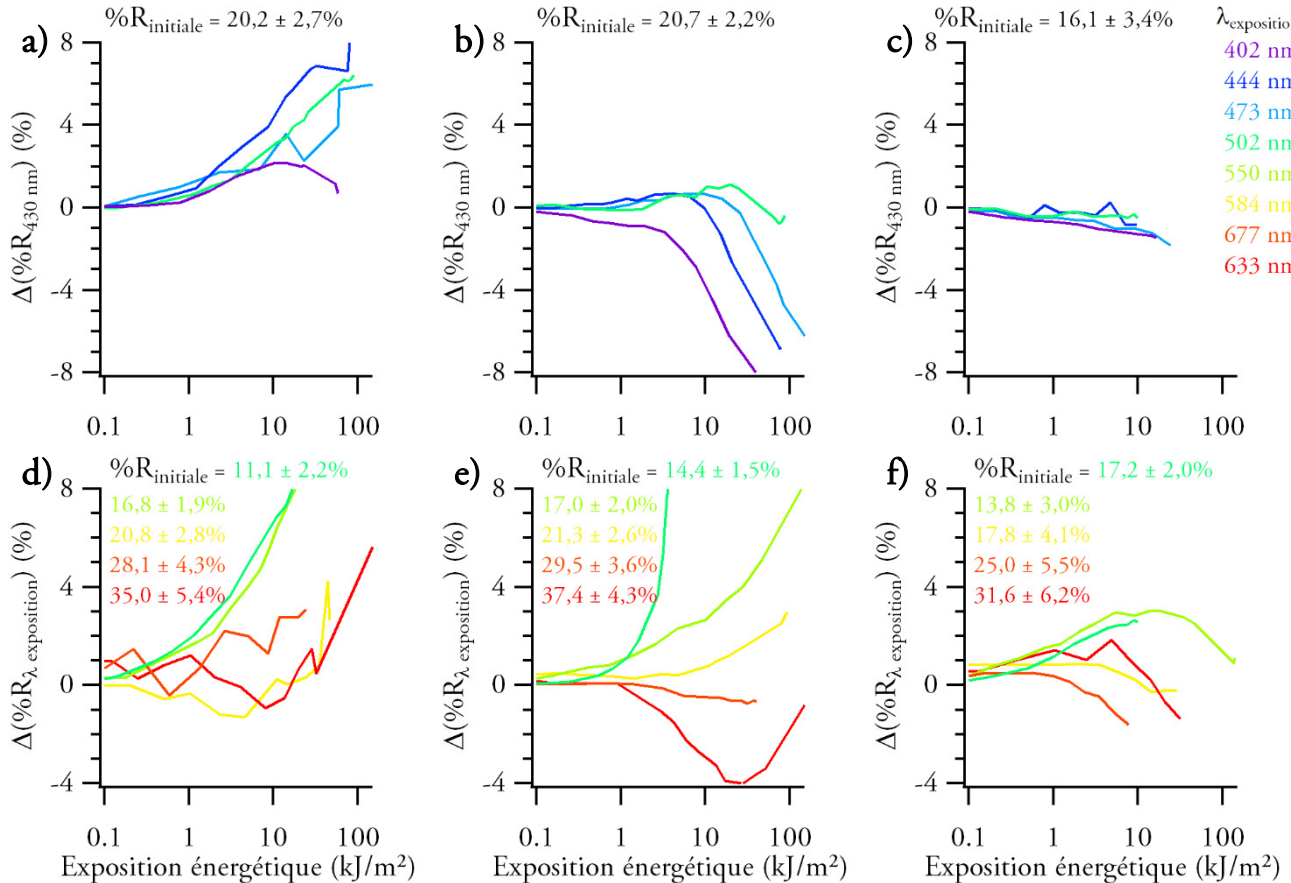


Figure 136 : variation de la réflectance à 430 nm (a, b, c) et à la longueur d'onde d'exposition (d, e, f) par rapport à l'échantillon sensible de départ lors de l'exposition d'échantillons réels sensibilisés par immersion (a, d), réels sensibilisés par électrochimie (b, e) et modèles sensibilisés par électrochimie (c, f). Les valeurs de réflectance initiales indiquées sont des moyennes sur les échantillons sensibles de départ (à 430 nm pour les figures a, b, c et à la longueur d'onde d'exposition correspondant à la couleur utilisée pour les figures d, e, f).

Nous constatons ici une différence majeure entre les méthodes de sensibilisation des échantillons réels (figure 136a, b, d et e) ; lors de l'exposition d'échantillons sensibilisés par immersion, il y a augmentation de la réflectance à 430 nm pour les courtes longueurs d'onde (a) et augmentation de la réflectance à la longueur d'onde d'exposition pour les grandes longueurs d'onde (d). Lors de l'exposition d'échantillons sensibilisés par électrochimie il y a diminution de la réflectance à 430 nm pour les courtes longueurs d'onde (b) et diminution de la réflectance à la longueur d'onde d'exposition pour l'orangé et le rouge (e). De plus, nous voyons sur ces figures que pour les échantillons réels, l'augmentation de la réflectance à la longueur d'onde



d'exposition est toujours beaucoup plus rapide, en termes d'exposition énergétique, pour l'exposition à 502 nm (figure 136d, e).

### ANNEXE 5.3 PHASES CRISTALLINES DANS LE VOLUME DE LA COUCHE SENSIBLE

Nous avons étudié des échantillons modèles sensibilisés par électrochimie en XRD. La longueur d'atténuation des rayons X au seuil K du cuivre (8,04 keV ou 1,5406 Å), est de 9,9 µm [69] ; les échantillons modèles étant moins épais, toutes les phases cristallines les constituant ont pu être identifiées. Une feuille d'argent Berta 80 a été séparée en deux morceaux et l'un a été sensibilisé par électrochimie ; nous avons mesuré ces deux échantillons déposés sur un porte échantillon en silicium avec un diffractomètre Bruker D2 PHASER ; nous avons enregistré des diagrammes sur des plages angulaires restreintes afin de limiter les effets possibles dus aux rayons X.

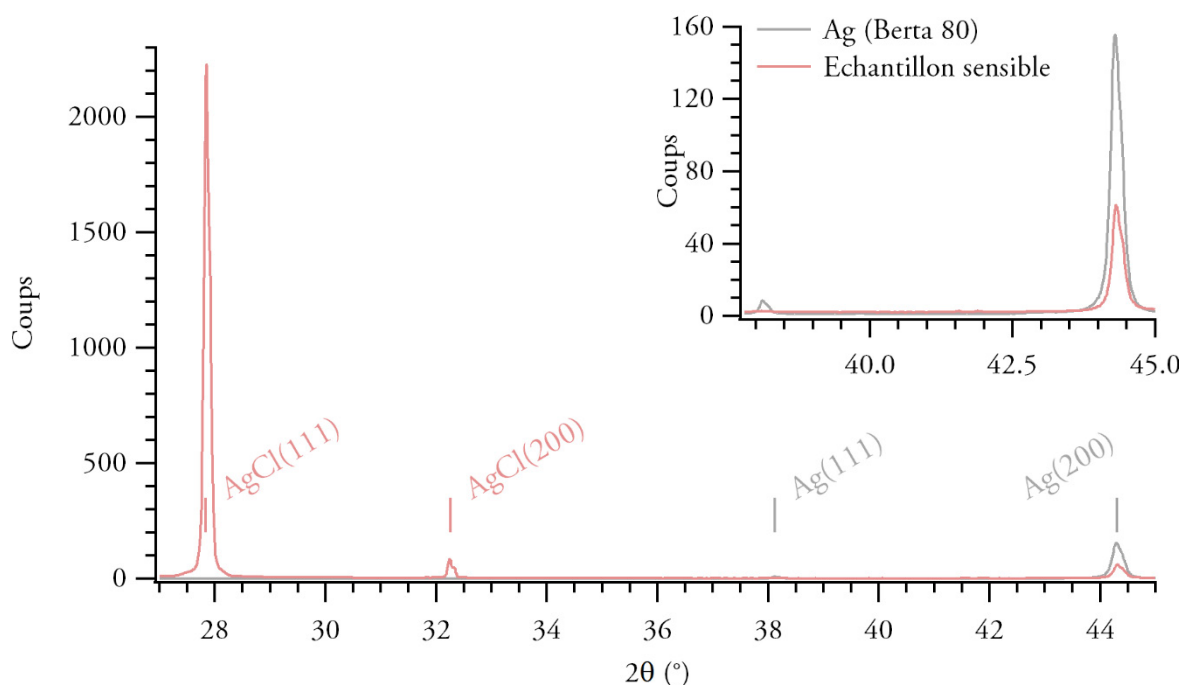


Figure 137 : diagrammes XRD obtenus sur une feuille d'argent Berta 80 avant et après sensibilisation par électrochimie en comptant 2 *spas*, avec des pas de 0,01° pour l'argent et 0,02° pour l'échantillon sensible.

Encart : zoom sur la plage [31,8 – 45°] du diagramme.

Sur la figure 137, qui présente les diagrammes obtenus sur ces deux échantillons, nous constatons la présence pour l'échantillon sensible des pics associés aux familles de plans AgCl(111), AgCl(200) et Ag(200) ; sur l'échantillon non sensibilisé, seul ce dernier pic est présent. Des détails sur la structure cristalline du chlorure d'argent sont donnés en annexe p. 232.

Nous déduisons de ces diagrammes la présence d'argent métallique dans le volume de la couche sensible. Il n'est pas exclu que ces échantillons ne soient pas sensibilisés intégralement et que le signal de l'argent métallique soit dû au substrat non sensibilisé.

Enfin, nous mesurons des rapports d'intensité entre les pics (200) et (111) de l'argent sur la feuille d'argent de 18, et entre les pics (200) et (111) du chlorure d'argent sur l'échantillon sensible de 0,038. Ces ratios des pics calculés avec le logiciel Bruker à partir des données cristallographiques publiées pour l'argent [108] et le chlorure d'argent [107] polycristallins sont respectivement de 0,462 et 2,02. Ainsi, nous observons une orientation préférentielle selon le plan (200) pour l'argent dans la feuille d'argent et selon le plan (111) pour le chlorure d'argent dans l'échantillon sensible.

#### ANNEXE 5.4 COMPARAISON DES SPECTRES XAS DES STANDARDS DE CHLORURE D'ARGENT AVEC LES SPECTRES ISSUS DE LA LITTERATURE

La figure 138 présente les spectres d'absorption obtenus sur la pastille de chlorure d'argent standard précipité au CRCC et issus d'études précédentes (Sekine, Lombi *et al.* [102], [103] et Veronesi *et al.* [104]).

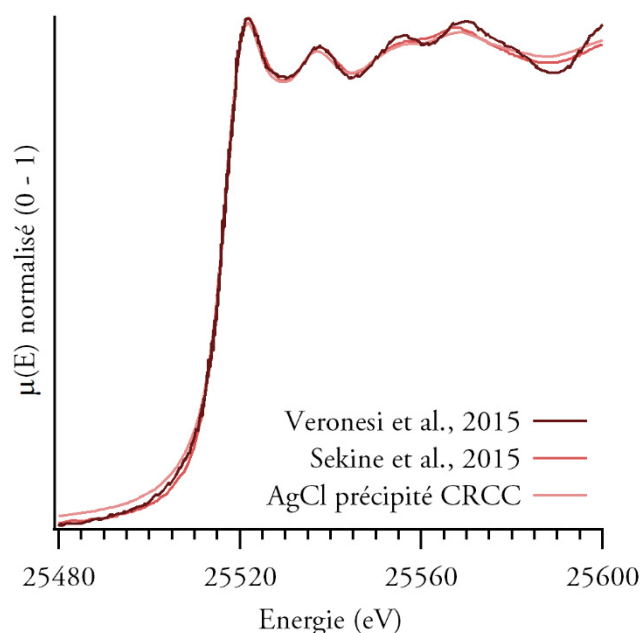


Figure 138 : spectres d'absorption X d'une pastille de chlorure d'argent précipité au CRCC comparé avec ceux obtenus par Sekine *et al.* [103] sur une dispersion de nanoparticules de chlorure d'argent de taille centrée sur 80 nm et par Veronesi *et al.* [104] sur une pastille standard de chlorure d'argent (Sigma Aldrich).

Le spectre obtenu par Veronesi *et al.* présente quelques différences avec celui que nous avons obtenu sur le chlorure d'argent précipité au CRCC, notamment à partir de la troisième oscillation après seuil, tandis que les spectres obtenus par Sekine, Lombi *et al.* semblent assez similaires à ce que nous avons obtenu.

## ANNEXE 5.5 AFFINEMENT DES SIGNAUX EXAFS DES STANDARDS DE CHLORURE D'ARGENT ET D'ARGENT

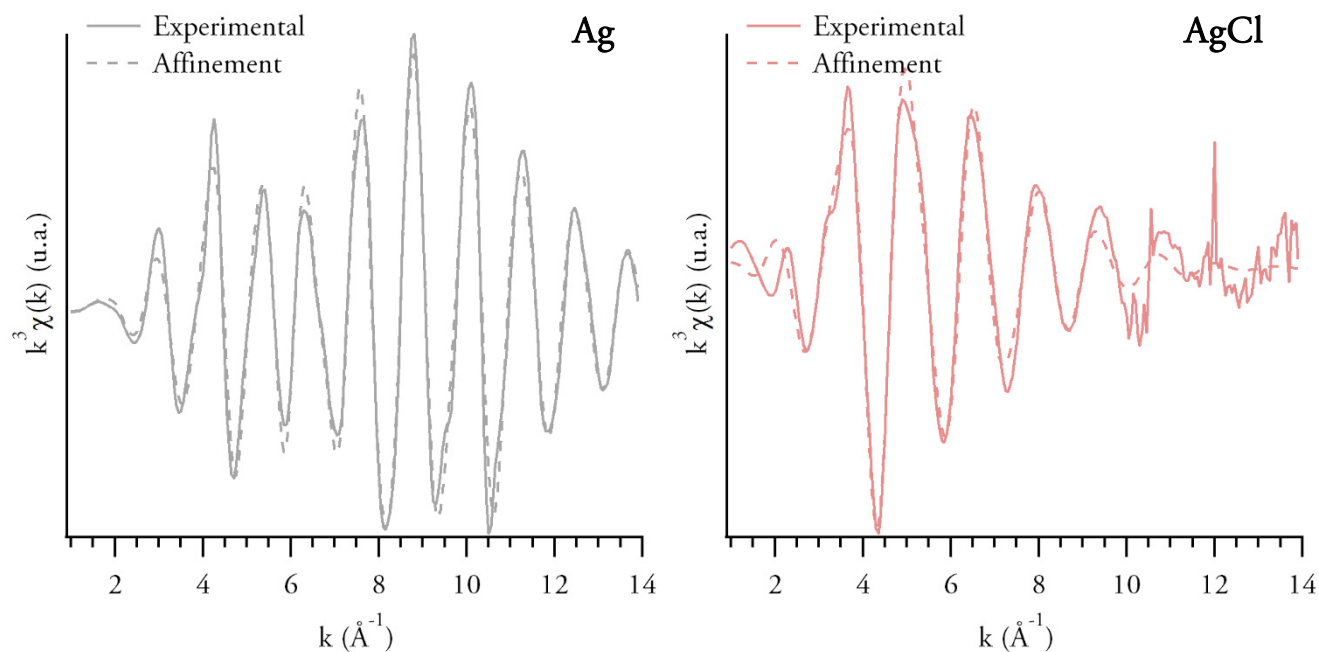


Figure 139 : signaux EXAFS en  $k^3$  des spectres présentés en figure 30 p. 67 (en lignes pleines) avec résultats des meilleurs affinements (en pointillés) correspondant à l'affinement montré figure 32 (pour le chlorure d'argent, il est obtenu avec une valeur de  $S0^2$  de 0,71).

## ANNEXE 5.6 PROFONDEUR DE PENETRATION DES RX EN FONCTION DE L'ANGLE D'INCIDENCE AUTOUR DU SEUIL K DE L'ARGENT

La figure 140 présente la profondeur de pénétration des rayons X à 25525 eV dans le chlorure d'argent, soit une dizaine d'électronvolts plus haut que le seuil K de l'argent, en fonction de l'angle d'incidence. Cette grandeur représente la profondeur mesurée perpendiculairement à la surface pour laquelle l'intensité des RX est divisée par  $e$ , le nombre d'Euler, par rapport à l'intensité en surface.

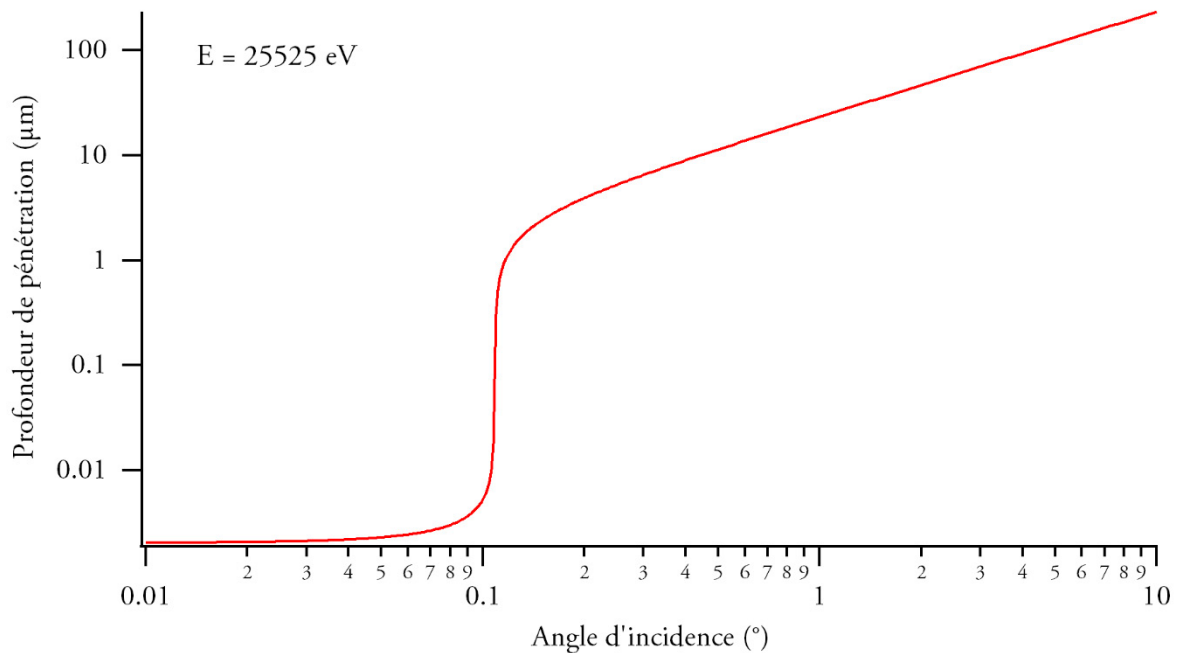
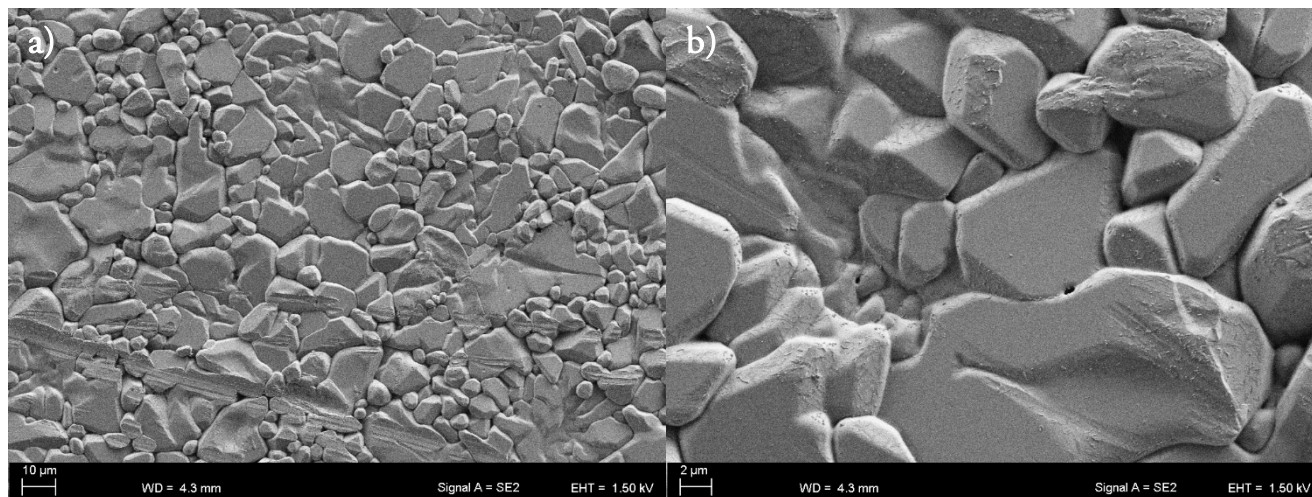


Figure 140 : profondeur de pénétration des RX à 25525 eV dans le chlorure d'argent en fonction de l'angle d'incidence. Calculé à partir de [69].

La couche sensible est épaisse de 2,5 μm. Ainsi, pour des angles d'incidence inférieurs à 0,2°, seule la couche sensible devrait être analysée.

## ANNEXE 5.7 ECHANTILLONS SENSIBILISES PAR EMPLOI DE VAPEURS D'HYPOCHLORITE DE SODIUM

Seulement deux images d'un échantillon unique sensibilisé aux vapeurs d'eau chlorée ont été prises. De même qu'à la surface des échantillons sensibilisés par immersion simple, les grains peuvent être plutôt anguleux ou bien plutôt arrondis. Toutefois, les arrêtes sont ici moins tranchantes et les grains sont aussi plus joints les uns aux autres.

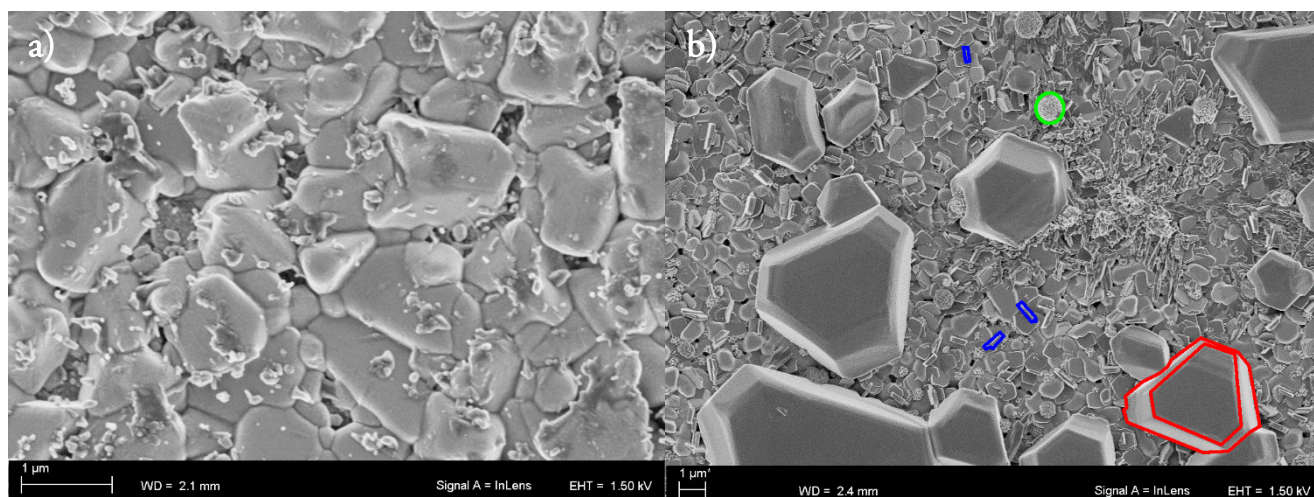


*Figure 141 : vues en électrons secondaires d'un échantillon sensibilisé par l'emploi des vapeurs d'une solution d'hypochlorite de sodium*

Ces grains ont une taille allant de 2 à 25  $\mu\text{m}$  et leur taille moyenne est de 8  $\mu\text{m}$ .

## ANNEXE 5.8 PRESENCE D'IMPURETES EN SURFACE D'ECHANTILLONS MAL RINCES

La figure 142a présente une image obtenue sur un échantillon réel sensibilisé par immersion ; on y voit des amas de taille inférieure à 100 nm et de formes variables en plus des grains typiquement observés sur ce type d'échantillons. Nous avons observé ces impuretés uniquement sur deux échantillons sensibilisés par immersion et jamais sur des échantillons sensibilisés par électrochimie.



*Figure 142 : images en électrons secondaires d'un échantillon réel sensibilisé par immersion (a) et d'un échantillon réel sensibilisé par immersion et volontairement non rincé et non séché (b).*

Nous attribuons la présence de ces amas à un mauvais rinçage de l'échantillon. La figure 142b présente une image obtenue sur un échantillon réel sensibilisé par immersion, volontairement non rincé et non séché. Nous y observons des cristaux de plusieurs dizaines de micromètres (en rouge), des cristaux en feuillets micrométriques (en bleu) et des cristaux en rose des sables (en vert). Nous expliquons ces observations par la cristallisation des espèces inorganiques contenues dans la solution de sensibilisation NaCl et CuSO<sub>4</sub>, ce que des analyses EDX confirment.



## ANNEXE 5.9 SPECTRE EEL DU PLASMON DE VOLUME DU CHLORURE D'ARGENT

La figure 143a montre la zone analysée, où nous avons acquis un spectre dans le grain et un spectre dans le vide ; nous avons ensuite soustrait le spectre du vide au spectre du chlorure d'argent après les avoir normalisé sur l'intégrale sous le spectre (figure 143b).

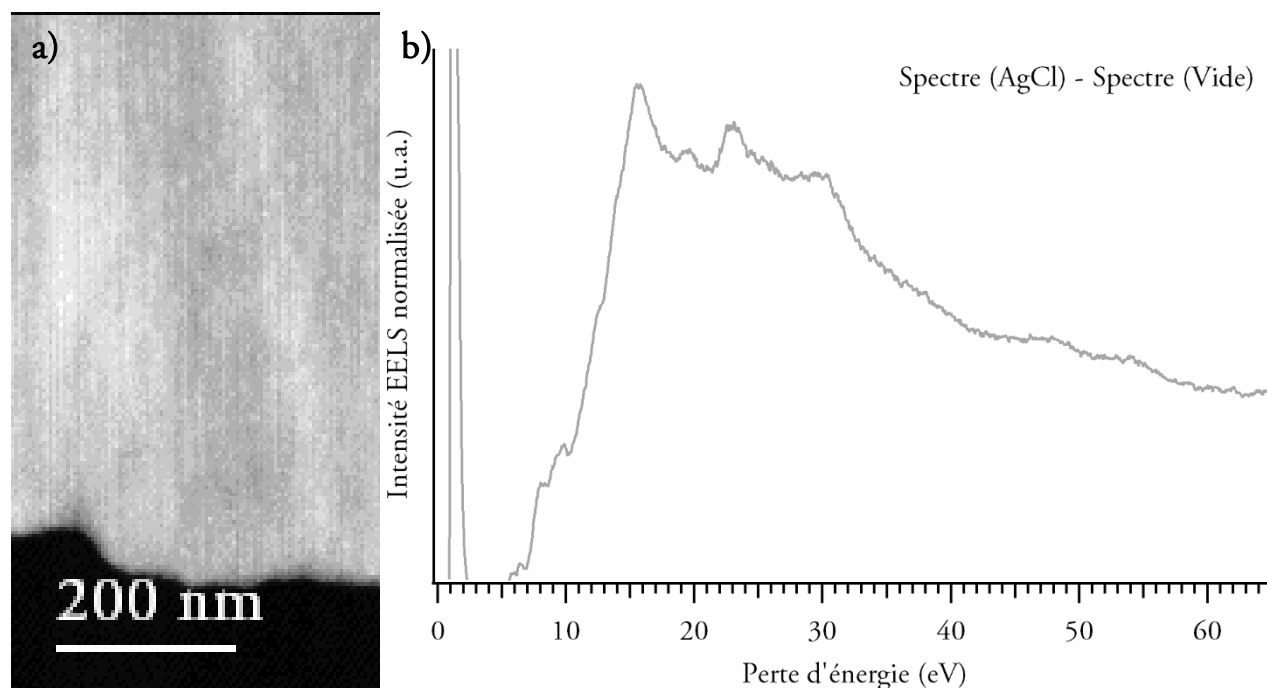


Figure 143 a) image en champ sombre (HAADF) du détail d'un grain présent dans une coupe transversale d'échantillon modèle sensibilisé par électrochimie. b) spectre EEL obtenu sur l'image ci-contre en soustrayant au spectre du chlorure d'argent normalisé (zone grise sur la figure 143a) le spectre du vide normalisé (zone noire sur la figure 143a) en normalisant par l'aire sous le spectre. Les conditions expérimentales sont précisées p. 221.

Ce spectre expérimental est en cours d'interprétation dans le cadre d'un travail doctoral par Arnaud Lorin au Laboratoire des Solides Irradiés<sup>80</sup>, par comparaison avec le spectre calculé en utilisant la théorie fonctionnelle de la densité dépendante au temps (TD-DFT) et l'approximation adiabatique de densité locale (ALDA) [246].

<sup>80</sup> LSI, UMR 7642 CEA - CNRS - Ecole polytechnique, Palaiseau, France.



## ANNEXE 5.10 VARIATIONS LOCALISEES DE DISTRIBUTION DE TAILLES DES NANOPARTICULES

La figure 144 présente les variations de distribution de tailles de nanoparticules lors de l'exposition en fonction de la localisation des nanoparticules.

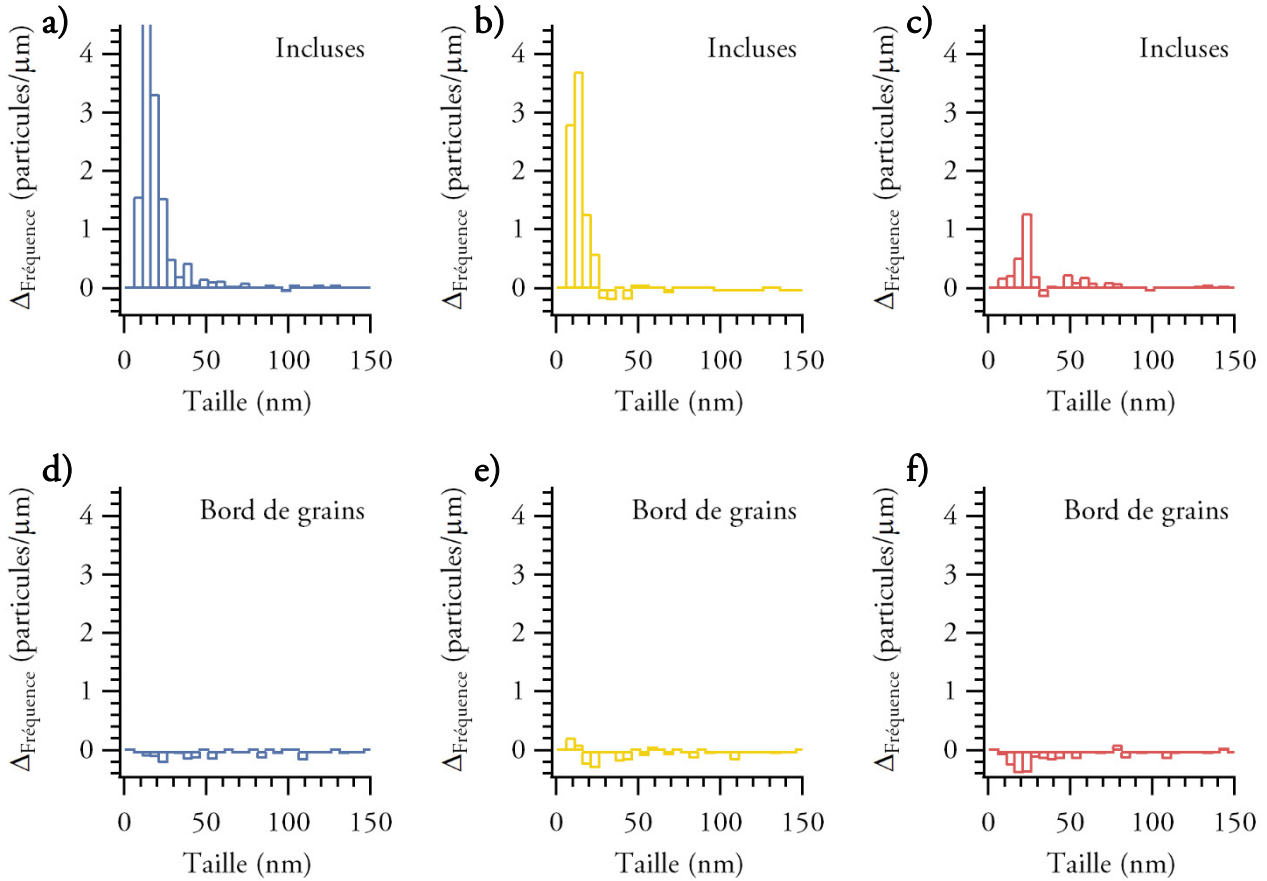


Figure 144 : variations de distribution de tailles de nanoparticules par rapport à l'échantillon sensible de départ pour les échantillons de la deuxième série colorés en bleu (a, d), jaune (b, e) et rouge (c, f) pour les nanoparticules incluses (a, b, c) et de bord de grains (d, e, f).

Nous voyons que la plupart des nanoparticules est créée dans les grains lors de l'exposition et disparaissent des bords de grains.



# Liste des tableaux

---

Tableau 1 : temps d'exposition nécessaires pour noircir le chlorure d'argent selon la couleur de la lumière utilisée selon Senebier [25]. .....	13
Tableau 2 : concentrations massique et molaire en sulfate de cuivre et en chlorure de sodium des solutions d'immersion. Pour effectuer ces calculs, le « sulfate de cuivre du commerce » [22] est considéré dans sa forme la plus courante, c'est-à-dire hydraté $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et « eau salée » [13] est compris comme de l'eau saturée en sel. ....	16
Tableau 3 : coordonnées $L^*a^*b^*$ moyennes et écarts-types calculées à partir des spectres de réflectance (moyennes et écarts-types présentés en figure 6) des échantillons sensibles et couleurs résultantes affichées dans le système RVB. ....	26
Tableau 4, ligne 1 : couleurs affichées à partir de la longueur d'onde maximale des lumières utilisées. Lignes 2, 3, 4 : couleurs affichées à partir des spectres de réflectance des échantillons sensibles de départ (fonds) et de ceux des échantillons exposés à $10 \text{ kJ m}^{-2}$ (carrés colorés). ....	38
Tableau 5 : comportements observés sur les spectres de réflectance lors de la coloration des échantillons réels selon la méthode de sensibilisation. ....	39
Tableau 6 : résultats de tests de présence d'éléments en HAXPES et en XPS pour des échantillons réels sensibilisés par immersion et par électrochimie. Une case vide correspond à un élément non testé.....	52
Tableau 7 : paramètres cristallographiques calculés à partir de [108] pour l'argent et [107] pour le chlorure d'argent et paramètres structuraux du meilleur affinement affiché sur la figure 32 (pointillés). Le facteur R est la moyenne des trois facteurs R associés aux affinements en $k^1$ , $k^2$ et $k^3$ .....	69
Tableau 8 : dimensions, épaisseurs des dépôts d'argent, nombre de faces plaquées et nombre de plaques et de plaqués commandés. Tous les plaqués ont été faits par l'Orfèvrerie du Marais, à l'exception des plaques de dimension $180 \times 130 \text{ mm}^2$ . ....	188
Tableau 9 : positions mesurées des transitions directe et indirecte.....	234



# Liste des illustrations

---

Figure 1 a) teintes prises par le papier sensibilisé au chlorure d'argent par Herschel lorsqu'il est exposé à un spectre solaire. Extrait de [37]. b) couleurs prises par exposition aux lumières colorées par des papiers sensibilisés par Hunt en utilisant différentes solutions chlorurées. Extrait de [38].	14
Figure 2 : principe de la sensibilisation par électrochimie ; la plaque d'argent branchée au pôle positif et la tige de platine branchée au pôle négatif de la pile plongent dans la solution d'acide chlorhydrique séparés de 8 à 10 cm. Extrait de [22].	17
Figure 3 : Edmond Becquerel, Spectres solaires, 1848, images photochromatiques, musée Nicéphore Niépce, Chalon-sur-Saône. Ces deux reproductions de spectres solaires ont été obtenues sur deux plaques sensibles préparées par électrochimie : celle du haut n'a pas subi d'étape de pré-exposition aux rayons infrarouges, contrairement à celle du bas comme décrit dans le cartouche.	19
Figure 4 : Edmond Becquerel, v. 1848, image photochromatique, Bibliothèque centrale du Muséum national d'Histoire naturelle, Paris. Photographie par Bertrand Lavédrine. Cette image a été obtenue en reproduisant par contact une gravure colorée.	20
Figure 5 : de gauche à droite : plaquette d'argent de départ, échantillons sensibles et échantillons exposés à la lumière bleue, verte, jaune, et rouge (de gauche à droite, de haut en bas). Les échantillons du haut ont été sensibilisés par électrochimie, les échantillons du bas par immersion. Après balance des blancs.	23
Figure 6 : moyennes plus ou moins les écarts-types de 8 spectres de réflectance obtenus sur des échantillons réels sensibilisés par immersion, par électrochimie, et modèles sensibilisés par électrochimie.	25
Figure 7 a) photographie numérique du sujet de la prise de vue inversée selon un axe vertical b) image photochromatique du sujet ci-dessus prise à la camera obscura avec Dominique Genty le 10/09/2016.	28
Figure 8 : spectres de réflectance successifs obtenus sur deux échantillons réels sensibilisés par électrochimie lors de l'exposition à des filtres interférentiels de transmittance centrées sur 550 nm (a) et 502 nm (b).	30
Figure 9 : spectres de réflectance successifs obtenus sur deux échantillons modèles sensibilisés par électrochimie lors de l'exposition à des filtres interférentiels de transmittance centrées sur 402 nm (a) et 677 nm (b).	31
Figure 10 : spectres de réflectance successifs obtenus sur deux échantillons réels sensibilisés par immersion lors de l'exposition à des filtres interférentiels de transmittance centrées sur 444 nm (a) et 633 nm (b).	32
Figure 11 : spectres de variation de réflectance successifs obtenus sur deux échantillons réels sensibilisés par immersion lors de l'exposition à des filtres interférentiels de transmittance centrées sur 473 nm (a) et 584 nm (b).	33
Figure 12 : évolution de la teinte dans le plan ( $a^*$ , $b^*$ ) lors de l'exposition d'échantillons réels sensibilisés par immersion (a), par électrochimie (b) et d'échantillons modèles sensibilisés par électrochimie (c) jusqu'aux	

- expositions énergétiques regroupées dans le tableau (d). Les séries ont subi un changement de repère en plaçant l'origine aux coordonnées moyennes de chaque échantillon sensible de départ. Les marqueurs en forme de croix indiquent les coordonnées pour une exposition de  $10 \text{ kJ m}^{-2}$ . Les couleurs des axes représentent les gammes  $[-128 ; 128]$  des coordonnées  $a^*$  et  $b^*$  pour  $L = 49$ ..... 36
- Figure 13 : variation des coordonnées  $L^*$  (a, b, c) et  $C^*$  (d, e, f) par rapport à l'échantillon sensible de départ lors de l'exposition d'échantillons réels sensibilisés par immersion (a, d), réels sensibilisés par électrochimie (b, e) et modèles sensibilisés par électrochimie (c, f). Les valeurs de coordonnées initiales affichées sont des moyennes sur les échantillons sensibles de départ. .... 37
- Figure 14 : chroma  $C^*$  des échantillons réels sensibilisés par immersion (carrés) et par électrochimie (étoiles) à une exposition énergétique de  $10 \text{ kJ m}^{-2}$  en fonction de la longueur d'onde d'exposition..... 40
- Figure 15 : différence de couleur  $\Delta E^*$  entre les échantillons colorés à  $10 \text{ kJ m}^{-2}$  pour huit longueurs d'onde d'exposition et les échantillons sensibles de départ pour des échantillons réels sensibilisés par immersion (carrés) et par électrochimie (étoiles). .... 41
- Figure 16 : ordres de grandeur des épaisseurs sondées selon la composition de la couche et les conditions d'analyse. Les conditions expérimentales et les calculs permettant d'obtenir les épaisseurs sondées seront décrits dans les sous-parties suivantes. .... 43
- Figure 17 a) spectres EDX obtenus sur un échantillon réel sensibilisé par immersion, un réel sensibilisé par électrochimie (décalé de 5 kcps) et un modèle sensibilisé par électrochimie (décalé de 10 kcps) avec les attributions des transitions ; au-delà de 5 keV, aucune raie n'est observées. b) Ratios Ag/Cl calculés à partir des résultats de semi-quantification  $\varphi(\rho z)$  et PB-ZAF (moyenne de 3 quantifications). L'incertitude est prise comme l'écart-type des ratios calculés additionné de l'incertitude estimée par le logiciel (en  $3\text{-}\sigma$ )..... 45
- Figure 18 a) spectres XPS dans la gamme d'énergie des électrons Ag 3d mesurés sur le même point d'un échantillon réel sensibilisé par immersion en début et en fin d'analyse (2h20 d'irradiation par les RX).  $E = 1487 \text{ eV}$ ,  $E_{\text{pass}} = 20 \text{ eV}$ . b) spectres HAXPES dans la gamme d'énergie des électrons Ag  $2p_{3/2}$  mesurés successivement sur le même point d'un échantillon bleu à température ambiante, en utilisant un filtre de transmittance 13,467 % (dépôt d'argent sur silicium sensibilisé par immersion et coloré en bleu). Les doses calculées sont 16 MGy, 48,4 MGy, 109 MGy.  $E = 10000 \text{ eV}$ ,  $E_{\text{pass}} = 100 \text{ eV}$ ..... 48
- Figure 19 a) échantillon bleu analysé à température ambiante (après balance des blancs et augmentation de la luminosité) b) agrandissement de la zone de l'échantillon encadré en rouge sur la figure 19a ; la zone irradiée pendant 4h correspond à la tâche. c) et d) images en électrons secondaires d'une zone non irradiée (c) et de la zone irradiée par le faisceau de rayons X (d). .... 49
- Figure 20 a) schéma de principe du mouvement continu de l'échantillon ; l'échantillon bouge et le tracé du faisceau RX est représenté en bleu b) échantillon rouge analysé à 200 K en mouvement continu (après balance des blancs et augmentation de la luminosité) c) agrandissement de l'échantillon présenté sur la figure b ; la zone irradiée correspond au rectangle foncé. d) spectres HAXPES des photoélectrons Ag  $2p_{3/2}$  mesurés

successivement sur un dépôt d'argent sur silicium sensibilisé par immersion et coloré en bleu en mouvement à 200 K en utilisant un filtre de transmittance 5,841 %. Epass = 100 eV.....	50
Figure 21 : spectre HAXPES prospectif obtenu sur un dépôt d'argent sur silicium sensibilisé par immersion et coloré en bleu fixe à température ambiante à 10 keV en utilisant un filtre de transmittance 5,841 %. Encart : zoom sur la plage [9 – 10 keV du spectre]. Epass = 100 eV. ....	51
Figure 22 a) spectres HAXPES (E = 9900 eV, sommes de 10 spectres, Epass = 100 eV) dans la gamme de la bande de valence obtenus à température ambiante, sans filtre sur un dépôt d'argent après bombardement ionique (gris, intensité mesurée divisée par 2) ; à 200 K avec un filtre de transmittance 5,841 % sur un dépôt d'argent de 1 µm sur silicium sensibilisé par immersion mouvant sous faisceau (rose).....	55
Figure 23 a) spectres d'absorption UV-visible d'une pastille de précipité de chlorure d'argent pur ; moyenne (ligne pleine) et écart type (pointillés) de 14 spectres d'absorption calculés d'échantillons modèles sensibilisés par électrochimie ; les positions des transitions $\Gamma$ et L sont repérées par les points d'inflexion du spectre. .57	57
Figure 24 : schéma du processus de photocatalyse de la dégradation de polluants organiques par Ag@AgCl. Extrait de [95]. ....	58
Figure 25 : pastille de chlorure d'argent commercial de 13 mm de diamètre mesurée sur ROCK ; l'échantillon a été déplacé et est resté sur trois points respectivement pendant 36 minutes, 1h53 et 3h44, ce qui explique les trois marques observées de gauche à droite ; le verso de la pastille est collée à de l'adhésif Kapton® jaune. ....	61
Figure 26 : spectres d'absorption normalisés (a, b, c, le nombre hors parenthèse est l'exposition énergétique, le nombre en parenthèses la dose) normalisés et leurs dérivées (d, e, f) obtenus sur : .....	63
Figure 27 : spectres d'absorption UV-visible (1 – Réflectance – Transmittance) des pastilles de chlorure d'argent Ultra Dry et précipité au CRCC.....	64
Figure 28 : spectres (détection pas à pas sur la ligne SAMBA) de pastilles de chlorure d'argent dans du nitrure de bore pour différentes sources de chlorure d'argent. Encart : TF des signaux EXAFS correspondant en $k^3$ , fenêtre d'apodisation [3 ; 10] Å <sup>-1</sup> . ....	65
Figure 29 : moyennes sur 1500 spectres (en transmission sur la ligne ROCK) de deux pastilles de chlorure d'argent Ultra Dry, pure (2 points) et diluée dans de la cellulose (7 points).....	66
Figure 30 : moyennes de 23 spectres (détection pas à pas sur la ligne SAMBA) d'une pastille de chlorure d'argent précipité au CRCC dilué dans du nitrure de bore et de la référence d'argent métallique ; positions caractéristiques en énergie pour chaque spectre (encart).....	67
Figure 31 : schéma des chemins de diffusion @Cl.1@ (en haut à gauche) et @Ag.1@ (en haut à droite) dans AgCl et @Ag.1@ (en bas à gauche) et @Ag.2@ (en bas à droite) dans Ag. @ représente l'atome absorbeur. ....	68



Figure 32 : TF des signaux EXAFS en $k^3$ (fenêtre d'apodisation de type Hanning [3 ; 12]) des spectres présentés en figure 30 (en lignes pleines) avec résultats des meilleurs affinements (en pointillés). Pour le chlorure d'argent, le meilleur affinement est obtenu avec une valeur de $S0^2$ de 0,71.....	69
Figure 33 a) moyennes de 1500 spectres (en transmission sur la ligne ROCK) d'une pastille pure d'oxyde d'argent standard et de la référence d'argent métallique ; positions caractéristiques en énergie (encart). b) TF des signaux EXAFS des spectres ci-dessus en $k^3$ , fenêtre d'apodisation [3 ; 14] Å.....	71
Figure 34 : position du seuil (a) et intensité du pic à 2,7 Å de la TF du signal EXAFS (b) de spectres obtenus à un angle d'incidence variable sur des échantillons sensibles et colorés (en rose) et sur une plaque d'argent avant et après polissage (en gris).....	72
Figure 35 : moyennes 1200 spectres (en fluorescence sur la ligne ROCK) d'un échantillon réel sensibilisé par immersion pour différents angles d'incidence ; TF des signaux EXAFS en $k^3$ , fenêtre d'apodisation [3 ; 12] Å (encart).....	73
Figure 36 : TF des signaux EXAFS en $k^3$ , fenêtre d'apodisation [3 ; 10] Å, obtenus sur des échantillons modèles sensibilisés par électrochimie (en pointillés) et sur des pastilles de chlorure d'argent (lignes pleines) sur ROCK (a, en transmission, moyenne sur 36000 spectres) et sur SAMBA (b, en détection pas à pas, moyenne sur 3 spectres). L'épaulement sur le spectre de l'échantillon modèle sensible à 2,6 Å, indiqué par une flèche sur (b), est associé à la présence d'une coche d'argent métallique. ....	74
Figure 37 a) images en électrons secondaires (MEB-FEG, Jeol, 6700) de grains de chlorure d'argent irradiés par le faisceau électronique pendant 0, 10, 20 et 60 minutes. Extrait de [132]. b) Image en électrons secondaires (MEB-FEG, Zeiss Ultra, détecteur « In Lens ») de la surface d'un daguerréotype altéré présentant des cristaux de chlorure d'argent ; sur ces derniers, des nanoparticules d'argent (en blanc) sont apparues lors de l'irradiation au faisceau d'électrons. Extrait de [133].....	81
Figure 38 : images en électrons secondaires extraites d'une série d'images d'un dépôt d'argent sur silicium coloré en bleu : 1 <sup>ère</sup> image (a, 2,1 $e^- \text{Å}^{-2}$ , 0,4 GGy), 6 <sup>ème</sup> image (b, 13 $e^- \text{Å}^{-2}$ , 2,4 GGy), 11 <sup>ème</sup> image (c, 23 $e^- \text{Å}^{-2}$ , 4,4 GGy). La luminosité et le contraste des images (b) et (c) ont été corrigés pour que les dynamiques de niveau de gris soient comparables. ....	85
Figure 39 : diamètre moyen (a) et nombre (b) de nanoparticules créées lors de l'irradiation par le faisceau électronique d'échantillons obtenus en sensibilisant un dépôt d'argent de 1 $\mu\text{m}$ sur silicium par immersion puis colorés. ....	86
Figure 40 : vue en coupe transversale d'une couche sensible en STEM avant irradiation (a) et après irradiation en mode TEM en focalisant le faisceau sur une autre zone de la couche (b).....	87
Figure 41 : images d'une couche sensible prises successivement en STEM (dose électronique par image : 320 $e^- \text{Å}^{-2}$ , dose par image : 0,9 GGy).....	88
Figure 42 : images d'une couche sensible prises successivement en STEM. 12 minutes séparent la première image (a, 300 $e^- \text{Å}^{-2}$ , 4,9 GGy) de la dernière (b, 40000 $e^- \text{Å}^{-2}$ , 110 GGy). Sur cet échantillon, nous avons	

n'avons pas observé le phénomène de radiolyse mais nous avons observé le phénomène de pulvérisation électronique.....	89
Figure 43 a, b, c) micrographies électroniques de grains de bromure d'argent aux formes cubiques (a), octaédriques (b) et tabulaires (c) ; les grains tabulaires sont de forme hexagonale régulière, hexagonale et triangulaire. Extrait de [141]. .....	92
Figure 44 : images en électrons secondaires d'un film de chlorure d'argent obtenu en plongeant une feuille d'argent métallique dans une solution de chlorure de fer (III) ; l'encart est un agrandissement montrant la présence de nanoparticules d'argent métallique en surface des grains de chlorure d'argent. Extrait de [143]. .....	93
Figure 45 a, b, c) images en électrons secondaires d'échantillons réels sensibilisés par immersion et colorés. Certains grains caractéristiques sont entourés en bleu (grains arrondis) ou en rouge (grains facettés). d) Distribution de taille des grains observés sur les échantillons sensibilisés par immersion. ....	94
Figure 46 a, b, c) images en électrons secondaires d'échantillons réels sensibilisés par électrochimie et colorés. Certains plans de croissances caractéristiques sont entourés en bleu (hexagonal régulier), rouge (hexagonal irrégulier) ou vert (rectangulaires). Un grain caractéristique est entouré en jaune. d) Distribution de taille des grains observés sur les échantillons sensibilisés par électrochimie.....	95
Figure 47 a) image en électrons secondaires d'un échantillon modèle sensibilisé par électrochimie. b, c) Distributions de taille des grains observés sur le recto (b) et le verso (c) d'échantillons modèles sensibilisés par électrochimie. ....	97
Figure 48 : séries d'images STEM en champ sombre (HAADF) raboutées de coupes transversales d'échantillons modèles sensibilisés par électrochimie et colorés en bleu (a, 11 images) (b, 20 images). Un trou caractéristique de la porosité interne aux grains est entouré en rouge. Des espaces inter-grains internes à la couche sont entourés en bleu. Un espace inter-grains visible depuis le recto de la couche est entouré en vert. Un résidu d'argent métallique est entouré en orange.....	100
Figure 49 : distribution de taille des grains observés en TEM sur les coupes transversales d'échantillons modèles sensibilisés par électrochimie.....	100
Figure 50 a) image en champ clair (TEM) d'un échantillon modèle sensibilisé par électrochimie. b) agrandissement de la zone entourée en rouge sur la figure 50a. c) Transformée de Fourier de la figure 50b. d) Distances inter-réticulaires mesurées sur la figure 50c avec les attributions effectuées et les distances théoriques calculées à partir du paramètre de maille du chlorure d'argent mesuré par Hull et Keen [107]. .....	102
Figure 51 a, b, c) images en champ sombre de nanoparticules observées dans les coupes transversales d'échantillons modèles sensibilisés par électrochimie et colorés : une nanoparticule de bord de grain entourée en bleu (a), plusieurs nanoparticules incluses et plusieurs nanoparticules de joint de grains entourées en vert (b), plusieurs nanoparticules incluses entourées en rouge et une nanoparticule de bord de grain entourée en	

bleu (c). Distribution de taille des nanoparticules observées sur un jeu de 4 échantillons en fonction de leur localisation.....	104
Figure 52 a, b) cartographies d'intensité EDX intégrées sur les raies Ag L (a) et Cl K (b) et normalisées (0 : noir ; 1 : blanc). c) image en champ sombre de la zone analysée.....	105
Figure 53 a) image en champ clair (TEM) d'un échantillon modèle sensibilisé par électrochimie. b) agrandissement de la zone entourée en rouge sur la figure 53a. c) Transformée de Fourier de la figure 53b. d) Distances inter-réticulaires mesurées sur la figure 53c avec les attributions effectuées et les distances théoriques calculées à partir du paramètre de maille de l'argent mesurée par Wyckoff [108] et du chlorure d'argent mesuré par Hull et Keen [15]. .....	106
Figure 54 : principe de la photographie interférentielle tel que décrit par Lippmann. Extrait de [186]. ..	114
Figure 55 : schéma du dispositif mis au point par Wiener afin de tester la validité de l'hypothèse interférentielle. Extrait de [192]. .....	116
Figure 56 a) image photochromatique obtenue par le procédé de Niépce de Saint-Victor prise par David Burder. b) La même image observée à travers un prisme. Extraite de [189]. .....	118
Figure 57 : taille moyenne des grains mesurés sur les zones colorées des échantillons réels sensibilisés par immersion (a), par électrochimie (b) et de l'échantillon modèle sensibilisé par électrochimie (c). Les barres d'erreur représentent les écarts types.....	119
Figure 58 a) échantillon réel sensibilisé par électrochimie et exposé à la lumière dispersée par un prisme pendant 3h (Eclairement énergétique $\approx 3 \text{ W m}^{-2}$ ). La partie claire de l'échantillon a été protégée durant le dépôt de carbone qui a été effectué sur le reste de la surface. La zone entourée en noir correspond à la zone imagée en MEB b) Images en électrons secondaires (détecteur « In Lens ») raboutées de la zone entourée en noir sur l'échantillon. Le halo central des images est dû au faible grandissement pour ce détecteur « In Lens ». Les lignes blanches correspondent au micro-marquage effectué manuellement sur l'échantillon. c, d, e, f) Images en électrons secondaires (détecteur « In Lens ») des zones encadrées sur l'image à faible grandissement. La couleur de l'encadré indique la couleur d'exposition déduite de la position de la zone.....	121
Figure 59 : distributions de distance à la surface des nanoparticules de plusieurs échantillons modèles sensibilisés par électrochimie et colorés.....	123
Figure 60 : image STEM en champ sombre (HAADF) d'une coupe transversale d'un échantillon modèle sensibilisé par électrochimie et coloré en violet. La sensibilisation n'est pas complète et il reste une couche d'argent métallique dans le volume de l'échantillon.....	124
Figure 61 : variations d'absorptance lors de la coloration d'échantillons modèles sensibilisés par électrochimie. Les transmittances des filtres utilisés pour la coloration sont tracées en lignes discontinues. ....	125
Figure 62 a, b, c) spectres EDX obtenus sur des échantillons colorés réels sensibilisés par immersion (a), par électrochimie (b) et modèles sensibilisés par électrochimie (c) ; au-delà de 5 keV, aucun pic n'est observé. d)	

Ratios Ag/Cl calculés à partir des résultats de semi-quantification $\varphi(\rho z)$ (moyenne de 3 quantifications). L'incertitude est prise comme l'écart-type des ratios calculés plus l'incertitude estimée par le logiciel (en $3\sigma$ ).....	126
Figure 63 : spectres HAXPES ( $E = 9900$ eV, sommes de 10 spectres) dans la gamme de la bande de valence obtenus à température ambiante, sans filtre, sur un dépôt d'argent après bombardement ionique (gris) et à 200 K avec un filtre de transmittance à cette énergie de 5,841 % sur des échantillons colorés mouvant (bleu, vert, rouge). Les spectres sont normalisés sur le maximum de la bande de valence. L'origine de l'énergie de liaison, correspond au niveau de Fermi de l'argent.....	128
Figure 64 : moyennes sur 1500 spectres (en transmission sur la ligne ROCK) d'échantillons modèles sensibilisés par électrochimie et colorés et leurs dérivées (encarts). ....	129
Figure 65 : TF des signaux EXAFS en $k^3$ , fenêtre d'apodisation [3 ; 8] Å correspondant aux spectres présentés en figure 64. ....	130
Figure 66 : photos du montage expérimental d'étude de la coloration d'un échantillon modèle sensible en XAS en transmission.....	130
Figure 67 : moyennes sur 300 spectres (en transmission sur la ligne ROCK) d'un échantillon modèle sensibilisé par électrochimie soumis à un rayonnement centré sur 436 nm lors de l'enregistrement des spectres.....	131
Figure 68 : spectres d'absorption de cristaux de chlorure d'argent photolysés puis exposés à des rayonnements de longueur d'onde 550 nm (a) et 650 nm (b). Extrait de [86].....	135
Figure 69 a) spectres d'absorption d'un cristal de chlorure d'argent contenant du cuivre (I) et photolysé (1) et du même cristal après exposition à un rayonnement de 546 nm (2). b) Différence d'absorbance après exposition au rayonnement 546 nm. Extrait de [88].....	136
Figure 70 : images en microscopie électronique d'un échantillon préparé par évaporation successive d'un film de 100 nm de chlorure d'argent et d'un film de 12 nm d'argent avant (a) et après (b) exposition à la lumière blanche (lampe incandescente) à une exposition de $1000 \text{ kJ m}^{-2}$ . Les films de chlorure d'argent ont été dissouts à l'aide d'un fixateur. Ces images sont publiées sans échelle ; en les comparant aux images présentées dans [218], la taille des zones imagées peut être estimée à $0,7 \mu\text{m}$ . Extrait de [217]. ....	137
Figure 71 : film de $\text{TiO}_2$ nanoporeux ( $25 \times 50 \text{ mm}^2$ ) contenant des nanoparticules d'argent métallique exposé à des lumières colorées à l'aide d'une lampe xénon et de filtres interférentiels de bande passante 10 nm, de gauche à droite : bleu (460 nm, $360 \text{ kJ m}^{-2}$ ), vert (520 nm, $198 \text{ kJ m}^{-2}$ ), rouge (630 nm, $180 \text{ kJ m}^{-2}$ ), blanc (sans filtre, $2880 \text{ kJ m}^{-2}$ ). Chaque tache fait 6 mm de diamètre. Extrait de [220].....	138
Figure 72 : mécanisme de photochromie des films Ag- $\text{TiO}_2$ proposé par Naoi, Ohko et Tatsuma. Les nanoparticules représentées absorbent dans la gamme de longueur d'onde correspondant à la couleur donnée sur le schéma. Extrait de [220]. ....	139

Figure 73 : spectres d'absorption des films de nanoparticules d'argent déposées sur un support en $\text{TiO}_2$ avant (spectres A) et après (spectres B) exposition à un rayonnement quasi-monochromatique centré sur 480 nm (a) et 600 nm (b) ; les transmittances des filtres interférentiels utilisés sont données par les spectres C. Extrait de [225].	140
Figure 74 : mécanisme proposé pour le changement des propriétés d'absorption lors de l'exposition observé par Matsubara et al. [225].	141
Figure 75 : spectres d'absorption (a et c) des deux séries d'échantillons étudiés en TEM et expositions énergétiques reçues par ces échantillons lors de coloration et de préparation (b et d).	144
Figure 76 a) nombre de nanoparticules d'argent par unité de longueur de couche analysée. b) Volume occupé par les nanoparticules pour les échantillons de la deuxième série.	146
Figure 77 : taille moyenne des nanoparticules observées dans les échantillons de la première série en fonction de la longueur d'onde d'exposition. Certains échantillons de cette série étaient sensibles au faisceau électronique, les résultats n'ont dans ce cas pas été pris en compte.	147
Figure 78 : histogrammes de distribution de taille des nanoparticules situées en bord de grains (carrés) et dans les grains (croix) pour les échantillons de la seconde série : sensible (a), bleu (b), jaune (c), rouge (d). La fréquence indiquée dans la légende correspond au nombre de nanoparticules incluses ou bien en bord de grains rencontrées par unité de longueur de couche analysée.	148
Figure 79 : histogrammes de distribution de rapports d'aspect des nanoparticules situées en bord de grains (carrés) et dans les grains (croix) pour les échantillons de la seconde série : sensible (a), bleu (b), jaune (c), rouge (d).	149
Figure 80 a) histogrammes de distribution de tailles des nanoparticules rencontrées dans les échantillons sensibles et colorés de la deuxième série. b, c, d) Variations de distribution de taille de nanoparticules par rapport à l'échantillon sensible de départ pour les échantillons de la deuxième série colorés en bleu (b), jaune (c) et rouge (d). Encarts : agrandissements dans la fenêtre [20 ; 80] nm et [-0,4 ; 0,4] nanoparticules/ $\mu\text{m}$ .	151
Figure 81 a) Spectres extraits des zones encadrées de couleurs correspondantes sur b) l'image HAADF de la nanoparticule analysée. c et d) Cartographies d'intensité intégrée autour de $1,9 \pm 0,1$ eV (c) et $2,9 \pm 0,1$ eV (d) et normalisées sur l'intensité maximale des deux cartographies.	158
Figure 82 a) image HAADF d'une nanoparticule d'argent déposée sur un nanofil de ZnO et c, d, e, f) cartographies d'intensité EELS obtenues dans la zone entourée par un rectangle blanc discontinu, centrées autour de 2,79 eV (c), 3,79 eV (d), 3,21 eV (e), 3,47 eV (f). Le mode à 3,79 eV (d) correspond au plasmon de volume de l'argent. Les modes à 3,21 eV (e) et 3,47 eV (f) correspondent à la nanoparticule en contact avec le vide tandis que le mode à 2,79 eV (c) correspond à la nanoparticule en contact avec ZnO. Extrait de [236].	159

Figure 83 a) Spectres extraits des zones encadrées de couleurs correspondantes sur b) l'image HAADF de la nanoparticule analysée. c, d et e) Cartographies d'intensité intégrée autour de $1,8 \pm 0,1$ eV (c), $2,1 \pm 0,1$ eV (d) et $3,0 \pm 0,1$ eV (e) et normalisées sur l'intensité maximale des trois cartographies. Le pic à 3,8 eV dans le spectre de couleur jaune correspond au plasmon de volume de l'argent [158]–[160].	160
Figure 84 : cartographies d'intensité EELS d'une nanoparticule d'or intégrées entre 1,8 et 1,9 eV (a) et 2,3 et 2,4 eV (b). Extrait de [237].	161
Figure 85 a) énergies des modes de résonance plasmonique localisés côté vide (en jaune) et côté AgCl (en vert clair) en fonction des grands axes des nanoparticules. Les lignes discontinues noires sont des guides pour l'œil. Encart : exemple de localisation des modes. b) Energies des modes de résonance plasmonique localisés autour des grands côtés, vers le centre des nanoparticules incluses (en jaune) et localisés autour des petits côtés des nanoparticules incluses (en vert clair) en fonction des grands axes des nanoparticules.	162
Figure 86 : schéma illustrant l'hypothèse sur la position des modes de résonance à haute énergie pour les nanoparticules « incluses ». Lorsque leur taille augmente, la probabilité pour que les nanoparticules soient sectionnées lors de l'ultramicrotomie augmente et l'épaisseur de chlorure d'argent les entourant diminue.	164
Figure 87 : schéma récapitulant les processus de coloration des images photochromatiques mis en évidence en STEM et en EELS. La couche représentée ne correspond qu'à la couche sensible, isolée de son substrat d'argent métallique. Sur le spectre d'absorption de la couche sensible sont représentés les modes de résonance plasmonique correspondant à la gamme énergétique absorbée.	171
Figure 88 : image en électrons secondaires d'une plaquette d'argent produite par l'orfèvre François Cadoret.	188
Figure 89 a) image en microscopie optique d'un échantillon, la zone grise correspond à l'argent, la zone orangée au laiton. b) Image en électrons rétrodiffusés de la tranche d'un échantillon sensible. Le support en laiton est à droite, la zone claire correspond à l'argent et la zone noire la résine.	189
Figure 90 : spectres XRF d'une plaquette de laiton commandée à l'Orfèvrerie du Marais avec un dépôt d'argent sur une des faces. En jaune, la face laiton, en gris la face argentée. Les raies du rhodium, du nickel et du titane (non indiquées) sont dues à la source de rayons X.	190
Figure 91 : spectre XRF obtenu sur une feuille d'argent n° 80 commandée à l'orfèvre Berta. Les raies du rhodium, du nickel et du titane (non indiquées) sont dues à la source de rayons X.	191
Figure 92 : photographie (a) et image en électron secondaires (b) d'un dépôt d'argent préparé par pulvérisation cathodique.	192
Figure 93 : schéma du module sphère intégrante utilisé dans le spectrophotomètre CARY 5000. Adapté de [259].	197
Figure 94 : espace $L^*a^*b^*$ CIE1976. Extrait de [260].	198

Figure 95 a) spectres de transmittance des filtres interférentiels utilisés pour l'exposition des échantillons sensibles, mesurés à partir d'une source de lumière polychromatique xénon 75 W. b) position des longueurs d'onde maximales des pics de transmittances des filtres avec les largeurs à mi-hauteur et les éclaircissements énergétiques mesurés pour un éclaircissement en lumière blanche de $90 \text{ W m}^{-2}$ .....	199
Figure 96 : montage d'exposition et de mesure par spectroscopie UV-visible des échantillons. a) à gauche, le contrôleur et l'alimentation de la lampe, au milieu la lampe xénon équipée d'un filtre interférentiel bleu montée sur un pied d'appareil photo dirigée vers le spectrophotomètre b) couche sensible modèle fixée sur le porte échantillon en position de mesure, vers la sphère intégrante ; la lampe est éteinte. c) le porte échantillon est fixé vers l'extérieur, vers la lampe ; l'échantillon est donc exposé à la lumière bleue de la lampe xénon.....	200
Figure 97 : libre parcours moyen inélastique des électrons dans divers matériaux en fonction de leur énergie cinétique. Extrait de [68]. .....	201
Figure 98 : schéma de la ligne GALAXIES. Extrait de [66]. .....	202
Figure 99 : spectre d'absorption X d'une feuille d'argent métallique. Les deux rectangles rouge et bleu présentent respectivement les régions XANES et EXAFS. ....	203
Figure 100 : schéma d'une expérience XAS en transmission .....	204
Figure 101 : schéma d'une expérience XAS en détection de fluorescence à un angle d'incidence $\alpha$ . .....	205
Figure 102 : différentes étapes du traitement des données XAS. Soustraction du fond continu (de a à b), extraction du signal EXAFS (de b à c) et transformée de Fourier du signal EXAFS (de c à d). .....	206
Figure 103 : schéma de la ligne de lumière ROCK. Extrait de [99]. .....	208
Figure 104 : schéma du monochromateur « Quick EXAFS » de la ligne ROCK. Extrait de [100]. .....	208
Figure 105 : schéma de la ligne de lumière SAMBA. Extrait de [273]. .....	210
Figure 106 : schéma récapitulatif des principales interactions entre un faisceau d'électrons et un échantillon. ....	211
Figure 107 : images obtenues en TEM en champ clair (a) et en STEM en champ sombre annulaire à grand angle (b) d'une même zone d'un échantillon modèle. En haut à droite : le film de carbone. En bas : le grain de chlorure d'argent. Des nanoparticules d'argent de taille $< 5 \text{ nm}$ sont dispersées dans le chlorure d'argent, deux nanoparticules d'argent de quelques dizaines de nanomètres sont incluses dans le chlorure d'argent et une autre est localisée en bord de grain.....	213
Figure 108 : schéma récapitulatif des étapes de la préparation des échantillons pour la microscopie électronique en transmission. ....	217
Figure 109 : image en champ sombre (STEM-HAADF) d'une lame FIB préparée à partir d'un échantillon réel sensibilisé par immersion et coloré en rouge. VG HB501 100 kV. ....	219
Figure 110 : image en champ sombre et cartographies d'intensité EELS intégrées autour des seuils éléments indiqués. VG HB501 100 kV, EC 114 nA, $T = 77\text{K}^{75}$ . .....	219



- Figure 111 : Félix Nadar, Becquerel, Album de référence de l'Atelier Nadar. Vol. 8, 1900, photographie sur papier albuminé, Bibliothèque nationale de France, département des Estampes et de la photographie...223
- Figure 112 : diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule de chlorure d'argent ; la plus haute orbitale occupée (HO) est une orbitale non liante  $3p(\text{Cl})$  ; la plus basse vacante (BV) est une orbitale antiliante  $\sigma^* 5s(\text{Ag})$  ; la transition HO/BV a lieu à 3,9 eV. Extrait de [245]. .....229
- Figure 113 : première zone de Brillouin de la maille CFC avec les points  $\Gamma$  (centre de la zone), L (centre d'une face hexagonale), W (sommet) et X (centre d'une face carrée) et les lignes  $\Delta$  (de  $\Gamma$  à X),  $\Lambda$  (de  $\Gamma$  à L) et Z (diagonale d'un carré) de haute symétrie. Extrait de [245]. .....230
- Figure 114 : structure de bandes du chlorure d'argent calculée par DFT ; le niveau de plus haut de la bande de valence a été placé au 0 d'énergie. Extrait de [307]. .....231
- Figure 115 : densités d'états du chlorure d'argent totales et projetées selon plusieurs orbitales calculées par une approche semi-empirique ; la ligne en pointillés représente le niveau de Fermi  $\varepsilon_F = -10,3$  eV. Extrait de [245]. .....231
- Figure 116 a) vue de côté de la maille cristalline du chlorure d'argent et ses plans  $\{1\ 0\ 0\}$  (b) et  $\{1\ 1\ 1\}$  (c) ; les sphères grises représentent les ions argent, les roses les ions chlorures.....232
- Figure 117 a) spectres d'absorption du chlorure d'argent en fonction de la température. Extrait de [86]. b) taille de la bande interdite du chlorure d'argent en fonction de la température, déterminée à partir de mesures d'absorbance. Extrait de [85]. .....233
- Figure 118 : spectre d'absorption d'échantillons de chlorure d'argent obtenus par recristallisation de chlorure d'argent contenant du cuivre selon les quantités suivantes, en masse (1) AgCl pur ; (2) 3 ppm ; (3) 30 ppm ; (4) 100 ppm. Extrait de [162]. .....234
- Figure 119 : indice de réfraction  $n$  et coefficient d'extinction  $k$  du chlorure d'argent calculés à partir de mesures de réflectance sur la gamme [1,9 – 21,2 eV]. Extrait de [227]. .....235
- Figure 120 : indice de réfraction du chlorure d'argent en fonction de la longueur d'onde dans la gamme visible (a) et de l'ultraviolet au proche infrarouge (b). Données issues de [317] (ronds), [318] (carrés). ...236
- Figure 121 : spectres d'absorption successifs enregistrés lors du noircissement de volume par exposition à un rayonnement de longueur d'onde 436 nm d'un cristal de chlorure d'argent contenant 2,2 ppm de  $\text{Cu}^+$ . L'éclairement énergétique est donnée ce qui permet de calculer les expositions énergétiques suivantes, en  $\text{kJ m}^{-2}$  : 0,1 (1), 0,3 (2), 0,8 (3), 1,7 (4), 3,5 (5), 7,6 (6), 14,5 (7), 28,1 (8), 32,7 (9), 89,6 (10). L'épaule prononcée qui est formé autour de 440 nm est associé à la formation d'ions  $\text{Cu}^{2+}$ . Extrait de [90]. .....237
- Figure 122 : absorbance mesurée à 600 nm en fonction du temps d'exposition à la lumière centrée sur 405 nm ; nous pouvons calculer un éclairement énergétique de  $0,9\ \text{W m}^{-2}$  (donc une exposition énergétique maximale de  $270\ \text{J/m}^2$ ). Extrait de [90]. .....239
- Figure 123 : variations d'absorbance mesurées à différentes longueur d'onde en fonction de la dose lumineuse centrée sur 416 nm par le cristal de chlorure d'argent. Extrait de [89]. .....240

Figure 124 : courbe de noircissement similaire à celle de la figure 122 pour un rayonnement de longueur d'onde 436 nm et d'éclairement énergétique $7 \text{ W m}^{-2}$ ; le cristal correspondant à la courbe 1 n'a pas été préexposé, les deux surfaces du cristal correspondant à la courbe 2 ont été préexposées à un rayonnement de longueur d'onde 365 nm. Extrait de [90].	240
Figure 125 : doses nécessaires pour atteindre une absorbance de 0,5, 1 et 1,5 en fonction des intensités d'exposition d'un cristal pur de chlorure d'argent. Extrait de [324].	242
Figure 126 : spectres de transmission obtenus sur un film Ag/AgCl non exposé (0) et exposés à différentes longueurs d'ondes, indiquées par les flèches (1 à 12). Extrait de [215].	244
Figure 127 : photomicrographies d'un échantillon préparé par évaporation successive d'un film mince d'argent puis d'un film de 20 – 30 nm de chlorure d'argent et soumis à une exposition prolongée à la lumière polarisée d'un laser à 442 nm. La période du signal est de 344 nm. Extrait de [218].	245
Figure 128 : évolution de $f(D) = \exp(Df) \times \ln[\exp(D-Df)-1]$ avec D et Df l'absorbance à la longueur d'onde d'exposition (579 nm) et la même absorbance à saturation. Cette formule correspond à la solution de l'équation différentielle proposée pour décrire l'évolution de l'absorbance en fonction de la dose par Ageev et al. [216]. Les ronds et les croix correspondent aux mesures expérimentales, les droites servent à illustrer les deux phases linéaires.	245
Figure 129 : reproduction des spectres visibles d'une lampe à arc à vapeur de mercure et de la raie d'un laser hélium-néon (1) et d'une lampe à arc xénon (2). Extrait de [327].	246
Figure 130 : spectres de réflectance successifs obtenus sur six échantillons réels sensibilisés par immersion lors de leurs colorations.	249
Figure 131 : spectres de réflectance successifs obtenus sur six échantillons réels sensibilisés par électrochimie lors de leurs colorations.	252
Figure 132 : spectres de réflectance successifs obtenus sur six échantillons modèles sensibilisés par électrochimie lors de leurs colorations.	255
Figure 133 : variation du maximum local de réflectance situé dans la gamme [380 ; 420 nm] (a, b, c) et variation de sa position (d, e, f) par rapport à l'échantillon sensible de départ lors de l'exposition d'échantillons réels sensibilisés par immersion (a, d), réels sensibilisés par électrochimie (b, e) et modèles sensibilisés par électrochimie (c, f). Les valeurs de réflectance et de position initiales du maximum local indiquées sont des moyennes sur les échantillons sensibles de départ.	256
Figure 134 : variation du minimum local de réflectance dans la gamme [450 ; 650 nm] (a, b, c) et variation de sa position (d, e, f) par rapport à l'échantillon sensible de départ lors de l'exposition d'échantillons réels sensibilisés par immersion (a, d), réels sensibilisés par électrochimie (b, e) et modèles sensibilisés par électrochimie (c, f). Les valeurs de réflectance et de position initiales du minimum local indiquées sont des moyennes sur les échantillons sensibles de départ.	257

Figure 135 : variation de la réflectance à 760 nm par rapport à l'échantillon sensible de départ lors de l'exposition d'échantillons réels sensibilisés par immersion (a), réels sensibilisés par électrochimie (b) et modèles sensibilisés par électrochimie (c). Les valeurs de réflectance initiales indiquées sont des moyennes sur les échantillons sensibles de départ. ....	258
Figure 136 : variation de la réflectance à 430 nm (a, b, c) et à la longueur d'onde d'exposition (d, e, f) par rapport à l'échantillon sensible de départ lors de l'exposition d'échantillons réels sensibilisés par immersion (a, d), réels sensibilisés par électrochimie (b, e) et modèles sensibilisés par électrochimie (c, f). Les valeurs de réflectance initiales indiquées sont des moyennes sur les échantillons sensibles de départ (à 430 nm pour les figures a, b, c et à la longueur d'onde d'exposition correspondant à la couleur utilisée pour les figures d, e, f). ....	259
Figure 137 : diagrammes XRD obtenus sur une feuille d'argent Berta 80 avant et après sensibilisation par électrochimie en comptant 2 s/pas, avec des pas de 0,01° pour l'argent et 0,02° pour l'échantillon sensible. Encart : zoom sur la plage [31,8 – 45°] du diagramme. ....	260
Figure 138 : spectres d'absorption X d'une pastille de chlorure d'argent précipité au CRCC comparé avec ceux obtenus par Sekine et al. [107] sur une dispersion de nanoparticules de chlorure d'argent de taille centrée sur 80 nm et par Veronesi et al. [108] sur une pastille standard de chlorure d'argent (Sigma Aldrich). ....	261
Figure 139 : signaux EXAFS en $k^3$ des spectres présentés en figure 30 p. 67 (en lignes pleines) avec résultats des meilleurs affinements (en pointillés) correspondant à l'affinement montré figure 32 (pour le chlorure d'argent, il est obtenu avec une valeur de $S0^2$ de 0,71).....	262
Figure 140 : profondeur de pénétration des RX à 25525 eV dans le chlorure d'argent en fonction de l'angle d'incidence. Calculé à partir de [69]......	263
Figure 141 : vues en électrons secondaires d'un échantillon sensibilisé par l'emploi des vapeurs d'une solution d'hypochlorite de sodium.....	264
Figure 142 : images en électrons secondaires d'un échantillon réel sensibilisé par immersion (a) et d'un échantillon réel sensibilisé par immersion et volontairement non rincé et non séché (b). ....	265
Figure 143 a) image en champ sombre (HAADF) du détail d'un grain présent dans une coupe transversale d'échantillon modèle sensibilisé par électrochimie. b) spectre EEL obtenu sur l'image ci-contre en soustrayant au spectre du chlorure d'argent normalisé (zone grise sur la figure 143a) le spectre du vide normalisé (zone noire sur la figure 143a) en normalisant par l'aire sous le spectre. Les conditions expérimentales sont précisées p. 222.....	266
Figure 144 : variations de distribution de tailles de nanoparticules par rapport à l'échantillon sensible de départ pour les échantillons de la deuxième série colorés en bleu (a, d), jaune (b, e) et rouge (c, f) pour les nanoparticules incluses (a, b, c) et de bord de grains (d, e, f).....	267



# Références bibliographiques

---

- [1] B. Lavédrine, J.-P. Gandolfo, C. Capderou, R. Guinée, et J. P. McElhone, *The Lumière autochrome: history, technology, and preservation*. Los Angeles: Getty Conservation Institute, 2013.
- [2] B. Lavédrine, « Peindre avec la lumière. Entre art et science, les prémices de la photographie couleur au XIX<sup>e</sup> siècle », in *L'impressionnisme entre art et science : la lumière au prisme d'Augustin Fresnel (de 1790 à 1900)*, Musée du Louvre, Éd. 2018, p. 97-112.
- [3] F. Arago, « Séance du 11 mars 1839 », *Comptes Rendus Hebd. Séances Académie Sci.*, vol. 8, p. 362, mars 1839.
- [4] F. Arago, « Le Daguerrotypage », *Comptes Rendus Hebd. Séances Académie Sci.*, vol. 9, p. 250-267, août 1839.
- [5] N. Boulouch, « Peindre avec le soleil ? », *Études Photogr.*, n° 10, p. 50-75, nov. 2001.
- [6] E. de Saint-Ours, « La photochromie : réception critique et développements (1848-1895) », Mémoire de stage, Centre de Recherche sur la Conservation, Paris, 2015.
- [7] E. de Saint-Ours, « Réception critique de la photochromie », présenté à Edmond Becquerel et la naissance de la photographie couleur, Paris, 2015.
- [8] E. Becquerel, « De l'image photographique colorée du spectre solaire », *Comptes Rendus Hebd. Séances Académie Sci.*, vol. 26, p. 181-183, févr. 1848.
- [9] E. Becquerel, « Mémoire sur la constitution du spectre solaire », *Bibl. Univers. Genève*, vol. 40, n° 2, p. 341-367, 1842.
- [10] E. Becquerel, « Mémoire sur la constitution du spectre solaire », *Comptes Rendus Hebd. Séances Académie Sci.*, vol. 14, p. 901-905, 1842.
- [11] E. Becquerel, *Image daguerrienne sans mercure par l'action continuatrice des rayons rouges observée par Mr Edmond Becquerel*. 1840.
- [12] J. Fatet, « Les recherches d'Edmond Becquerel sur la nature de la lumière entre 1839 et 1843, histoire d'une interaction réussie entre science et photographie. », Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, 2005.
- [13] E. Becquerel, « De l'image photographique colorée du spectre solaire », *Ann. Chim. Phys.*, vol. 22, p. 451-459, 1848.
- [14] E. Becquerel, « De l'image photochromatique du spectre solaire et des images colorées obtenues à la chambre obscure », *Ann. Chim. Phys.*, vol. 25, p. 447-474, 1849.
- [15] E. Becquerel, « Nouvelles recherches sur les impressions colorées produites lors de l'action chimique de la lumière », *Ann. Chim. Phys.*, vol. 42, p. 81-106, 1854.
- [16] T. Young, « The Bakerian Lecture: On the Theory of Light and Colours », *Philos. Trans. R. Soc. Lond.*, vol. 92, n° 0, p. 12-48, janv. 1802. <https://doi.org/10.1098/rstl.1802.0004>
- [17] G. Lippmann, « La photographie des couleurs », *Comptes Rendus Hebd. Séances Académie Sci.*, vol. 112, p. 274-275, févr. 1891.
- [18] E. Becquerel, « Observations de M. Edm. Becquerel sur la Communication de M. Lippmann », *Comptes Rendus Hebd. Séances Académie Sci.*, vol. 112, p. 275-277, févr. 1891.
- [19] H. Becquerel, *Les Expériences de M. Edmond Becquerel sur les actions chimiques de la lumière et l'héliochromie: Conférence du 20 mars 1892*. Paris, France: Gauthier-Villars, 1892.
- [20] E. Becquerel, « De l'image photochromatique du spectre solaire, et des images colorées obtenues dans la chambre obscure », *Comptes Rendus Hebd. Séances Académie Sci.*, vol. 27, p. 483, nov. 1848.

- [21] E. Becquerel, « Nouvelles recherches sur les impressions colorées produites lors de l'action chimique de la lumière (troisième Mémoire) », *Comptes Rendus Hebd. Séances Académie Sci.*, vol. 39, p. 63-67, juill. 1854.
- [22] E. Becquerel, « Chapitre IV. Reproduction des couleurs par l'action de la lumière », in *La lumière, ses causes et ses effets. Tome second : Effets de la lumière. Livre III : Photographie*, Paris: F. Didot frères, fils et Cie, 1867, p. 209-234.
- [23] G. Fabricius, « II. Argentum », in *De metallicis rebus ac nominibus observationes variae & eruditae*, vol. 3, 8 vol., Tiguri, Zürich: Jakob Gessner, 1566, p. 6-10.
- [24] G. B. Beccari, « De vi, quam ipsa per se lux habet, non colores modo, sed etiam texturam rerum, salvis interdum coloribus, immutandi », *Comment. Bononiensi Sci. Artium Inst. Atque Acad.*, vol. 4, p. 74-87, 1757.
- [25] J. Senebier, « Mémoire quatorzième. Sur l'influence de la lumière solaire pour modifier les êtres du règne minéral. », in *Mémoires physico-chymiques, sur l'influence de la lumière solaire pour modifier les êtres des trois règnes de la nature, & sur tout ceux du règne végétal*, vol. 3, 3 vol., Genève: Barthélemi Chirol, 1782, p. 186-210.
- [26] C.-W. Scheele, « §LXIII Troisième Expérience », in *Traité chimique de l'air et du feu (Traduction : Philippe Frédéric de Dietrich)*, Paris, 1781, p. 133-136.
- [27] D. Diderot et D. D'Alembert, « Lune Cornée », *Encyclopédie ou Dictionnaire raisonné des sciences, des arts et des métiers*, vol. 9. Samuel Faulche, Neufchastel, p. 741-742, 1765-1751.
- [28] W. Herschel, « Experiments on the Solar, and on the Terrestrial Rays that Occasion Heat; With a Comparative View of the Laws to Which Light and Heat, or Rather the Rays Which Occasion Them, are Subject, in Order to Determine Whether They are the Same, or Different. Part I. », *Philos. Trans. R. Soc. Lond.*, vol. 90, p. 293-326, janv. 1800. <https://doi.org/10.1098/rstl.1800.0016>
- [29] J. W. Ritter, « Auszüge aus Briefen an den Herausgeber », *Ann. Phys.*, vol. 7, n° 4, p. 527, 1801. <https://doi.org/10.1002/andp.18010070407>
- [30] K. Nielsen, « Another Kind of Light: The Work of T.J. Seebeck and His Collaboration with Goethe. Part I », *Hist. Stud. Phys. Biol. Sci.*, vol. 20, n° 1, p. 107-178, 1989. <https://doi.org/10.2307/27757637>
- [31] J. Frercks, H. Weber, et G. Wiesenfeldt, « Reception and discovery: the nature of Johann Wilhelm Ritter's invisible rays », *Stud. Hist. Philos. Sci. Part A*, vol. 40, n° 2, p. 143-156, juin 2009. <https://doi.org/10.1016/j.shpsa.2009.03.014>
- [32] J. W. Ritter, « XVII. Bemerkungen zu Herschel's neueren Untersuchungen über das Licht; - vorgelesen in der Naturforschenden Gesellschaft zu Jena, im Frühling 1801 », in *Physisch-chemische Abhandlungen in chronologischer Folge*, vol. 2, 3 vol., Leipzig: C.H. Reclam, 1806, p. 81-107.
- [33] T. J. Seebeck, « Von der chemischen Action des Lichts und der farbigen Beleuchtung », in *Zur Farbenlehre*, vol. 2, 2 vol., Tübingen: J.G. Cottaschen, 1810, p. 716-720.
- [34] T. Wedgwood et H. Davy, « An Account of a method of copying Paintings upon Glass, and of making Profiles, by the agency of Light upon Nitrate of Silver », *J. R. Inst. G. B.*, vol. 1, p. 170-174, 1802.
- [35] N. Niépce, « Lettre de Nicéphore Niépce à Claude Niépce », 05-mai-1816.
- [36] W. H. Fox Talbot, « XXXVII. Some account of the art of photogenic drawing », *Philos. Mag. Ser. 3*, vol. 14, n° 88, p. 196-211, mars 1839. <https://doi.org/10.1080/14786443908649709>
- [37] John F. W. Herschel, « On the Chemical Action of the Rays of the Solar Spectrum on Preparations of Silver and Other Substances, Both Metallic and Non-Metallic, and on Some Photographic Processes », *Philos. Trans. R. Soc. Lond.*, vol. 130, p. 1-59, 1840.

- [38] R. Hunt, « XLVIII. Experiments and observations on light which has permeated coloured media, and on the chemical action of the solar spectrum », *Philos. Mag. Ser. 3*, vol. 16, n° 103, p. 267-275, avr. 1840. <https://doi.org/10.1080/14786444008650041>
- [39] B. V. Andryushechkin, K. N. Eltsov, et V. M. Shevlyuga, « Atomic structure of silver chloride formed on Ag(111) surface upon low temperature chlorination », *Surf. Sci.*, vol. 433-435, p. 109-113, août 1999. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(99\)00058-8](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(99)00058-8)
- [40] B. Lavédrine et C. Barthe, « About The Exhibition of Early Color Photographs Of Becquerel and Ducos Du Hauron », in *PMG*, Vancouver, 2005.
- [41] A. Niépce de Saint-Victor, « Second Mémoire sur l'héliochromie », *Comptes Rendus Hebd. Séances Académie Sci.*, vol. 34, p. 215-218, févr. 1852.
- [42] A. Niépce de Saint-Victor, « Troisième Mémoire sur l'héliochromie », *Comptes Rendus Hebd. Séances Académie Sci.*, vol. 35, p. 694-697, nov. 1852.
- [43] A. Niépce de Saint-Victor, « Quatrième Mémoire sur l'héliochromie », *Comptes Rendus Hebd. Séances Académie Sci.*, vol. 54, p. 281-284, févr. 1862.
- [44] A. Niépce de Saint-Victor, « Cinquième Mémoire sur l'héliochromie », *Comptes Rendus Hebd. Séances Académie Sci.*, vol. 56, p. 90-93, janv. 1863.
- [45] A. Niépce de Saint-Victor, « Sixième Mémoire sur l'héliochromie », *Comptes Rendus Hebd. Séances Académie Sci.*, vol. 63, p. 567-569, oct. 1866.
- [46] A. Niépce de Saint-Victor, « Note sur un nouveau procédé pour obtenir des images photographiques sur plaqué d'argent », *Comptes Rendus Hebd. Séances Académie Sci.*, vol. 31, p. 491-492, sept. 1850.
- [47] Internationale Beleuchtungskommission, Éd., *Colorimetry*, 3. ed. Vienna: CIE, Central Bureau, 2004.
- [48] Internationale Beleuchtungskommission, « Colorimetry — Part 4: CIE 1976 L\*a\*b\* Colour Space », CIE Central Bureau, Vienna, ISO 11664-4:2008(E)/CIE S014-4/E, 2007.
- [49] Météo France, « Quel temps faisait-il? », [En ligne]. Disponible sur: <http://www.meteofrance.com/climat/meteo-date-passee>. [Consulté le: 22-juill-2018].
- [50] T. S. Kuntzleman et E. C. Jacobson, « Teaching Beer's Law and Absorption Spectrophotometry with a Smart Phone: A Substantially Simplified Protocol », *J. Chem. Educ.*, vol. 93, n° 7, p. 1249-1252, juill. 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.5b00844>
- [51] T. S. Kuntzleman et E. C. Jacobson, « Wavelength to Colour Relationship », [En ligne]. Disponible sur: <https://acado.org/demos/wavelength-to-colour-relationship/>. [Consulté le: 19-août-2018].
- [52] E. H. Land, « Experiments in color vision », *Sci. Am.*, vol. 200, n° 5, p. 84-94 passim, mai 1959.
- [53] D. B. Judd, « Appraisal of Land's Work on Two-Primary Colour Projections », *J. Photogr. Sci.*, vol. 8, n° 4, p. 125-140, juill. 1960. <https://doi.org/10.1080/00223638.1960.11736708>
- [54] J.-L. Pouchou, « Les méthodes de quantification en microanalyse X », in *Microscopie électronique à balayage et Microanalyses*, Les Ulis: EDP Sciences, 2009, p. 435-470.
- [55] J.-L. Pouchou et F. Pichoir, « Quantitative Analysis of Homogeneous or Stratified Microvolumes Applying the Model "PAP" », in *Electron Probe Quantitation*, K. F. J. Heinrich et D. E. Newbury, Éd. Boston, MA: Springer US, 1991, p. 31-75. [https://doi.org/10.1007/978-1-4899-2617-3\\_4](https://doi.org/10.1007/978-1-4899-2617-3_4)
- [56] D. Drouin, A. R. Couture, D. Joly, X. Tastet, V. Aimez, et R. Gauvin, « CASINO V2.42 - A Fast and Easy-to-use Modeling Tool for Scanning Electron Microscopy and Microanalysis Users », *Scanning*, vol. 29, n° 3, p. 92-101, mai 2007. <https://doi.org/10.1002/sca.20000>
- [57] F. Charlot et P. Jonnard, « Les interactions électron - matière », in *Microscopie électronique à balayage et Microanalyses*, Les Ulis: EDP Sciences, 2009, p. 13-62.
- [58] J. Ruste et F. Brisset, « Le spectromètre de rayons X à sélection d'énergie (EDS) », in *Microscopie électronique à balayage et Microanalyses*, Les Ulis: EDP Sciences, 2009, p. 287-346.



- [59] R. Prohaska et A. Fisher, « X-Ray Response of Daguerreotype Photographic Plates », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 40, n° 3, p. 283-285, 1982. <https://doi.org/10.1063/1.93040>
- [60] W. Sesselmann et T. J. Chuang, « Reaction of chlorine with Ag surfaces and radiation effects by X-ray photons and Ar<sup>+</sup> ions », *Surf. Sci.*, vol. 184, n° 3, p. 374-388, juin 1987. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(87\)80364-3](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(87)80364-3)
- [61] C. A. Strydom, J. F. van Staden, et H. J. Strydom, « An XPS investigation of silver chloride coated ion-selective electrodes », *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 277, n° 1-2, p. 165-177, janv. 1990. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(90\)85099-Q](https://doi.org/10.1016/0022-0728(90)85099-Q)
- [62] H. Saijo, T. Kitamura, et H. Ohtani, « Adsorption of cyanine dyes on AgCl crystals studied by XPS », *Surf. Sci.*, vol. 177, n° 2, p. 431-443, déc. 1986. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(86\)90150-0](https://doi.org/10.1016/0039-6028(86)90150-0)
- [63] R. G. Copperthwaite et M. Steinberg, « Surface defect centres in irradiated AgCl studied by X-ray photoelectron spectroscopy », *Solid State Commun.*, vol. 28, n° 11, p. 915-917, déc. 1978. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(78\)90110-2](https://doi.org/10.1016/0038-1098(78)90110-2)
- [64] M. G. Mason, « Photoelectron-Spectroscopy Studies of Band Structures of Silver-Halides », *Phys. Rev. B*, vol. 11, n° 12, p. 5094-5102, 1975. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.11.5094>
- [65] « GALAXIES, Données techniques », 19-juin-2018, [En ligne]. Disponible sur: <https://www.synchrotron-soleil.fr/fr/lignes-de-lumiere/galaxies>.
- [66] D. Céolin *et al.*, « Hard X-ray photoelectron spectroscopy on the GALAXIES beamline at the SOLEIL synchrotron », *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, vol. 190, p. 188-192, oct. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2013.01.006>
- [67] G. N. George *et al.*, « X-ray-induced photo-chemistry and X-ray absorption spectroscopy of biological samples », *J. Synchrotron Radiat.*, vol. 19, n° 6, p. 875-886, nov. 2012. <https://doi.org/10.1107/S090904951203943X>
- [68] H. Shinotsuka, S. Tanuma, C. J. Powell, et D. R. Penn, « Calculations of electron inelastic mean free paths. X. Data for 41 elemental solids over the 50 eV to 200 keV range with the relativistic full Penn algorithm: Calculations of electron inelastic mean free paths. X », *Surf. Interface Anal.*, vol. 47, n° 9, p. 871-888, sept. 2015. <https://doi.org/10.1002/sia.5789>
- [69] B. L. Henke, E. M. Gullikson, et J. C. Davis, « X-Ray Interactions: Photoabsorption, Scattering, Transmission, and Reflection at E = 50-30,000 eV, Z = 1-92 », *At. Data Nucl. Data Tables*, vol. 54, n° 2, p. 181-342, juill. 1993. <https://doi.org/10.1006/adnd.1993.1013>
- [70] J. M. Holton, « A beginner's guide to radiation damage », *J. Synchrotron Radiat.*, vol. 16, n° 2, p. 133-142, mars 2009. <https://doi.org/10.1107/S0909049509004361>
- [71] D. Vogel, P. Kruger, et J. Pollmann, « Ab initio electronic structure of silver halides calculated with self-interaction and relaxation-corrected pseudopotentials », *Phys. Rev. B*, vol. 58, n° 7, p. 3865-3869, août 1998. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.3865>
- [72] S. Glaus et G. Calzaferri, « The band structures of the silver halides AgF, AgCl, and AgBr: A comparative study », *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 2, n° 4, p. 398-401, avr. 2003. <https://doi.org/10.1039/b211678b>
- [73] E. Apra, E. Stefanovich, R. Doesi, et C. Roetti, « An ab initio Hartree-Fock study of silver chloride », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 186, n° 4-5, p. 329-335, nov. 1991. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(91\)90187-E](https://doi.org/10.1016/0009-2614(91)90187-E)
- [74] S. Ono, M. Kobayashi, et T. Tomoyose, « Covalency of noble metal halides », *Solid State Ion.*, vol. 176, n° 3-4, p. 363-366, janv. 2005. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.08.011>
- [75] E. Becquerel, « Procès-verbal de la séance du 18 décembre 1857 », *Bull. Société Fr. Photogr.*, vol. 4, p. 6-18, 1858.

- [76] M. Carey Lea, « On Red and Purple Chloride, Bromide and Iodide of Silver; on Heliochromy and on the Latent Photographic Image », *Am. J. Sci.*, vol. 33, n° 197, p. 349-364, mai 1887. <https://doi.org/10.2475/ajs.s3-33.197.349>
- [77] M. Carey Lea, « Des chlorure, bromure et iodure d'argent rouges et pourpres. De l'héliochromie et de l'image photographique latente (Traduit par H. C.) », *Bull. Société Fr. Photogr.*, vol. 4, n° 9, p. 225-246, 1888.
- [78] J. Tejada, N. J. Shevchik, W. Braun, A. Goldmann, et M. Cardona, « Valence Bands of AgCl and AgBr - UV Photoemission and Theory », *Phys. Rev. B*, vol. 12, n° 4, p. 1557-1566, 1975. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.12.1557>
- [79] R. S. Bauer et W. E. Spicer, « Silver-halide valence and conduction states: Temperature-dependent ultraviolet-photoemission studies », *Phys. Rev. B*, vol. 14, n° 10, p. 4539-4550, nov. 1976. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.14.4539>
- [80] R. S. Bauer, « The Electronic States and Electron-Lattice Interaction in The Silver Halides: Photoemission Studies », PhD Thesis, Stanford University, Stanford, 1971.
- [81] G. Panaccione *et al.*, « High-energy photoemission in silver: resolving d and sp contributions in valence band spectra », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 17, n° 17, p. 2671-2679, mai 2005. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/17/17/015>
- [82] V. K. Kaushik, « XPS core level spectra and Auger parameters for some silver compounds », *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, vol. 56, n° 3, p. 273-277, juin 1991. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(91\)85008-H](https://doi.org/10.1016/0368-2048(91)85008-H)
- [83] F. C. Brown, « Electronic properties and band structure of the silver halides », *J. Phys. Chem.*, vol. 66, n° 12, p. 2368-2376, déc. 1962. <https://doi.org/10.1021/j100818a015>
- [84] F. Moser et F. Urbach, « Optical Absorption of Pure Silver Halides », *Phys. Rev.*, vol. 102, n° 6, p. 1519-1523, 1956. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.102.1519>
- [85] N. R. Nail, F. Moser, P. E. Goddard, et F. Urbach, « Optical Absorption Measurements on Silver Halide Crystals », *Phys. Rev.*, vol. 98, n° 5, p. 1557, juin 1955. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.98.1528>
- [86] R. Hilsch et R. W. Pohl, « Zur Photochemie der Alkali- und Silberhalogenidkristalle », *Z. Für Phys.*, vol. 64, n° 9-10, p. 606-622, sept. 1930. <https://doi.org/10.1007/BF01397211>
- [87] F. C. Brown et N. Wainfan, « Photolytic Darkening and Electronic Range in AgCl », *Phys. Rev.*, vol. 105, n° 1, p. 93-99, janv. 1957. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.105.93>
- [88] F. Moser, N. R. Nail, et F. Urbach, « Optical Absorption Studies of the Volume Photolysis of Large Silver Chloride Crystals », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 9, n° 3-4, p. 217-234, 1959. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(59\)90100-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(59)90100-3)
- [89] E. Rohloff, « Eine optische Untersuchung der plastischen Verformung von Silberchlorid », *Z. Für Phys.*, vol. 132, n° 5, p. 643-654, oct. 1952. <https://doi.org/10.1007/BF01333222>
- [90] Z. Lou *et al.*, « The synthesis of the near-spherical AgCl crystal for visible light photocatalytic applications », *Dalton Trans.*, vol. 40, n° 16, p. 4104-4110, 2011. <https://doi.org/10.1039/c0dt01795g>
- [91] S. Glaus et G. Calzaferri, « Silver Chloride Clusters and Surface States », *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, n° 27, p. 5622-5630, juill. 1999. <https://doi.org/10.1021/jp990701m>
- [92] P. Wang *et al.*, « Ag@AgCl: A Highly Efficient and Stable Photocatalyst Active under Visible Light », *Angew. Chem.-Int. Ed.*, vol. 47, n° 41, p. 7931-7933, 2008. <https://doi.org/10.1002/anie.200802483>
- [93] X. Zhang, Y. L. Chen, R.-S. Liu, et D. P. Tsai, « Plasmonic photocatalysis », *Rep. Prog. Phys.*, vol. 76, n° 4, p. 046401, avr. 2013. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/76/4/046401>

- [94] R. Dong, B. Tian, C. Zeng, T. Li, T. Wang, et J. Zhang, « Ecofriendly Synthesis and Photocatalytic Activity of Uniform Cubic Ag@AgCl Plasmonic Photocatalyst », *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, n° 1, p. 213-220, janv. 2013. <https://doi.org/10.1021/jp311970k>
- [95] J. Song, J. Roh, I. Lee, et J. Jang, « Low temperature aqueous phase synthesis of silver/silver chloride plasmonic nanoparticles as visible light photocatalysts », *Dalton Trans.*, vol. 42, n° 38, p. 13897-13904, 2013. <https://doi.org/10.1039/c3dt51343b>
- [96] X. Ma, Y. Dai, M. Guo, Y. Zhu, et B. Huang, « Insights into the adsorption and energy transfer of Ag clusters on the AgCl(100) surface », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, n° 22, p. 8722, 2013. <https://doi.org/10.1039/c3cp44519d>
- [97] V. Briois *et al.*, « ROCK: the new Quick-EXAFS beamline at SOLEIL », *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 712, p. 012149, mai 2016. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/712/1/012149>
- [98] E. Fonda, A. Rochet, M. Ribbens, L. Barthe, S. Belin, et V. Briois, « The SAMBA quick-EXAFS monochromator: XAS with edge jumping », *J. Synchrotron Radiat.*, vol. 19, n° 3, p. 417-424, mai 2012. <https://doi.org/10.1107/S0909049512009703>
- [99] E. Sayah, C. La Fontaine, V. Briois, D. Brouiri, et P. Massiani, « Silver species reduction upon exposure of Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst to gaseous ethanol: An in situ Quick-XANES study », *Catal. Today*, vol. 189, n° 1, p. 55-59, juill. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.03.055>
- [100] « Communication personnelle de M. Fonda ».
- [101] A. Michalowicz, J. Moscovici, D. Muller-Bouvet, et K. Provost, « MAX (Multiplatform Applications for XAFS) New Features », *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 430, p. 012016, avr. 2013. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/430/1/012016>
- [102] E. Lombi *et al.*, « Silver speciation and release in commercial antimicrobial textiles as influenced by washing », *Chemosphere*, vol. 111, p. 352-358, sept. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.03.116>
- [103] R. Sekine *et al.*, « Speciation and Lability of Ag-, AgCl-, and Ag<sub>2</sub>S-Nanoparticles in Soil Determined by X-ray Absorption Spectroscopy and Diffusive Gradients in Thin Films », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 49, n° 2, p. 897-905, janv. 2015. <https://doi.org/10.1021/es504229h>
- [104] G. Veronesi *et al.*, « Exposure-dependent Ag<sup>+</sup> release from silver nanoparticles and its complexation in Ag<sub>2</sub>S sites in primary murine macrophages », *Nanoscale*, vol. 7, n° 16, p. 7323-7330, 2015. <https://doi.org/10.1039/c5nr00353a>
- [105] B. Ravel et M. Newville, « ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFFFIT », *J. Synchrotron Radiat.*, vol. 12, n° 4, p. 537-541, juill. 2005. <https://doi.org/10.1107/S0909049505012719>
- [106] S. I. Zabinsky, J. J. Rehr, A. Ankudinov, R. C. Albers, et M. J. Eller, « Multiple-scattering calculations of x-ray-absorption spectra », *Phys. Rev. B*, vol. 52, n° 4, p. 2995-3009, juill. 1995. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.2995>
- [107] S. Hull et D. A. Keen, « Pressure-induced phase transitions in AgCl, AgBr, and AgI », *Phys. Rev. B*, vol. 59, n° 2, p. 750-761, janv. 1999. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.750>
- [108] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures - Volume 1*. New York: Interscience Publishers, 1963.
- [109] A. V. Poiarkova et J. J. Rehr, « Multiple-scattering x-ray-absorption fine-structure Debye-Waller factor calculations », *Phys. Rev. B*, vol. 59, n° 2, p. 948-957, janv. 1999. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.948>
- [110] K. Kadono, M. Shojiya, H. Kageyama, N. Kamijo, Y. Kawamoto, et H. Tanaka, « Extended x-ray absorption fine structure and molecular dynamics simulation studies on the structure of CuX- and AgX-based glasses (X = Cl, Br and I) », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 10, n° 23, p. 5007-5025, juin 1998. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/10/23/008>

- [111] S. D. Kelly, E. A. Stern, et R. Ingalls, « Determining crystalline atomic positions using XAFS, a new addition to the UWXAFS analysis package », *J. Synchrotron Radiat.*, vol. 8, n° 2, p. 311-313, mars 2001. <https://doi.org/10.1107/S0909049500016952>
- [112] Y. A. Krutyakov *et al.*, « New frontiers in water purification: highly stable amphopolycarboxyglycinate-stabilized Ag–AgCl nanocomposite and its newly discovered potential », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 49, n° 37, p. 375501, sept. 2016. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/37/375501>
- [113] M. Itoh, S. Tohno, M. Adachi, T. Yamamoto, et S. Tsukui, « EXAFS Study of Nano-Phase Silver Particles », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 32, n° S2, p. 767, janv. 1993. <https://doi.org/10.7567/JJAPS.32S2.767>
- [114] A. Bulut, « A Glancing Incidence Exafs Study of Evaporated Silver Films on Glass », *Turk. J. Phys.*, vol. 24, n° 4, p. 551-556, mai 2014.
- [115] S. Roesse, A. Kononov, J. Timoshenko, A. I. Frenkel, et H. Hövel, « Cluster Assemblies Produced by Aggregation of Preformed Ag Clusters in Ionic Liquids », *Langmuir*, vol. 34, n° 16, p. 4811-4819, avr. 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b03984>
- [116] G. Agostini *et al.*, « From Isolated Ag<sup>+</sup> Ions to Aggregated Ag<sup>0</sup> Nanoclusters in Silver-Exchanged Engelhard Titanosilicate (ETS-10) Molecular Sieve: Reversible Behavior », *Chem. Mater.*, vol. 21, n° 7, p. 1343-1353, avr. 2009. <https://doi.org/10.1021/cm803216k>
- [117] A. Kafizas, S. A. Parry, A. V. Chadwick, C. J. Carmalt, et I. P. Parkin, « An EXAFS study on the photo-assisted growth of silver nanoparticles on titanium dioxide thin-films and the identification of their photochromic states », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, n° 21, p. 8254, 2013. <https://doi.org/10.1039/c3cp44513e>
- [118] S. a Beccara, G. Dalba, P. Fornasini, R. Grisenti, A. Sanson, et F. Rocca, « Local Thermal Expansion in a Cuprite Structure: The Case of Ag<sub>2</sub>O », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, n° 2, juin 2002. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.89.025503>
- [119] P. R. Sarode, K. R. Priolkar, P. Bera, M. S. Hegde, S. Emura, et R. Kumashiro, « Study of local environment of Ag in Ag/CeO<sub>2</sub> catalyst by EXAFS », *Mater. Res. Bull.*, vol. 37, n° 9, p. 1679-1690, août 2002. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(02\)00797-3](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(02)00797-3)
- [120] L. Tröger, D. Arvanitis, K. Baberschke, H. Michaelis, U. Grimm, et E. Zschech, « Full correction of the self-absorption in soft-fluorescence extended x-ray-absorption fine structure », *Phys. Rev. B*, vol. 46, n° 6, p. 3283-3289, août 1992. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.3283>
- [121] P. Pfalzer *et al.*, « Elimination of self-absorption in fluorescence hard-x-ray absorption spectra », *Phys. Rev. B*, vol. 60, n° 13, p. 9335-9339, oct. 1999. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.9335>
- [122] C. H. Booth et F. Bridges, « Improved Self-Absorption Correction for Fluorescence Measurements of Extended X-Ray Absorption Fine-Structure », *Phys. Scr.*, p. 202, 2005. <https://doi.org/10.1238/Physica.Topical.115a00202>
- [123] D. B. Williams et C. B. Carter, « Specimen Preparation », in *Transmission Electron Microscopy*, Boston, MA: Springer US, 2009, p. 173-193. [https://doi.org/10.1007/978-0-387-76501-3\\_10](https://doi.org/10.1007/978-0-387-76501-3_10)
- [124] R. F. Egerton, P. Li, et M. Malac, « Radiation damage in the TEM and SEM », *Micron*, vol. 35, n° 6, p. 399-409, août 2004. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2004.02.003>
- [125] M. Karuppasamy, F. Karimi Nejadasl, M. Vulovic, A. J. Koster, et R. B. G. Ravelli, « Radiation damage in single-particle cryo-electron microscopy: effects of dose and dose rate », *J. Synchrotron Radiat.*, vol. 18, n° 3, p. 398-412, mai 2011. <https://doi.org/10.1107/S090904951100820X>
- [126] D. B. Williams et C. B. Carter, « Inelastic Scattering and Beam Damage », in *Transmission Electron Microscopy*, Boston, MA: Springer US, 2009, p. 53-71. [https://doi.org/10.1007/978-0-387-76501-3\\_4](https://doi.org/10.1007/978-0-387-76501-3_4)

- [127] F. Grillon, « Les détecteurs utilisés dans le MEB », in *Microscopie électronique à balayage et Microanalyses*, Les Ulis: EDP Sciences, 2009, p. 183-206.
- [128] D. C. Joy et C. S. Joy, « Low voltage scanning electron microscopy », *Micron*, vol. 27, n° 3-4, p. 247-263, juin 1996. [https://doi.org/10.1016/0968-4328\(96\)00023-6](https://doi.org/10.1016/0968-4328(96)00023-6)
- [129] M. Kociak et O. Stéphan, « Mapping plasmons at the nanometer scale in an electron microscope », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, n° 11, p. 3865, 2014. <https://doi.org/10.1039/c3cs60478k>
- [130] J.-L. Lavergne, « Imagerie chimique rapide à haute résolution spatiale “images-spectres” - Application à la caractérisation des cristaux composites d'halogénures d'argent. », Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Lyon, Lyon, 1994.
- [131] T. Malis, S. C. Cheng, et R. F. Egerton, « EELS log-ratio technique for specimen-thickness measurement in the TEM », *J. Electron Microsc. Tech.*, vol. 8, n° 2, p. 193-200, févr. 1988. <https://doi.org/10.1002/jemt.1060080206>
- [132] G. Shi, S. Bao, W. Lai, Z. Rao, X. Zhang, et Z. Wang, « Electron Beam Induced Growth of Silver Nanoparticles: Growth of silver nanoparticles », *Scanning*, vol. 35, n° 2, p. 69-74, mars 2013. <https://doi.org/10.1002/sca.21035>
- [133] S. A. Centeno, F. Schulte, N. W. Kennedy, et A. G. Schrott, « The formation of chlorine-induced alterations in daguerreotype image particles: a high resolution SEM-EDS study », *Appl. Phys. -Mater. Sci. Process.*, vol. 105, n° 1, p. 55-63, oct. 2011. <https://doi.org/10.1007/s00339-011-6570-2>
- [134] C. Goessens, D. Schryvers, J. Vanlanduyt, et R. Dekeyzer, « In-situ HREM Study of Electron-Irradiation Effects in AgCl Microcrystals », *Ultramicroscopy*, vol. 40, n° 2, p. 151-162, févr. 1992. [https://doi.org/10.1016/0304-3991\(92\)90056-P](https://doi.org/10.1016/0304-3991(92)90056-P)
- [135] T. J. Woehl, J. E. Evans, I. Arslan, W. D. Ristenpart, et N. D. Browning, « Direct in Situ Determination of the Mechanisms Controlling Nanoparticle Nucleation and Growth », *ACS Nano*, vol. 6, n° 10, p. 8599-8610, oct. 2012. <https://doi.org/10.1021/nn303371y>
- [136] M. J. Berger, J. S. Coursey, M. A. Zucker, et J. Chang, « Stopping-Powers and Range Tables for Electrons, Protons, and Helium Ions, NIST Standard Reference Database 124 ». National Institute of Standards and Technology, 1993. <https://doi.org/10.18434/T4NC7P>
- [137] J. Schindelin *et al.*, « Fiji: an open-source platform for biological-image analysis », *Nat. Methods*, vol. 9, n° 7, p. 676-682, juill. 2012. <https://doi.org/10.1038/nmeth.2019>
- [138] C. Goessens, D. Schryvers, et J. V. Landuyt, « Transmission electron microscopy studies of (111) twinned silver halide microcrystals », *Microsc. Res. Tech.*, vol. 42, n° 2, p. 85-99, juill. 1998. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0029\(19980715\)42:2<85::AID-JEMT3>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0029(19980715)42:2<85::AID-JEMT3>3.0.CO;2-M)
- [139] W. Van Renterghem *et al.*, « Defects and growth mechanisms of AgCl(100) tabular crystals », *J. Cryst. Growth*, vol. 187, n° 3-4, p. 410-420, mai 1998. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(98\)00004-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(98)00004-9)
- [140] T. Tani, « Structure and Preparation of Silver Halide Grains », in *Photographic Science Advances in Nanoparticles, J-Aggregates, Dye Sensitization, and Organic Devices*, Oxford University Press, 2011, p. 46-81. <https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780199572953.001.0001>
- [141] J. Hamilton, « The Silver-Halide Photographic Process », *Adv. Phys.*, vol. 37, n° 4, p. 359-441, août 1988. <https://doi.org/10.1080/00018738800101399>
- [142] G. Bögels, H. Meekes, P. Bennema, et D. Bollen, « Twin formation and morphology of vapour grown silver halide crystals », *Philos. Mag. -Phys. Condens. Matter Struct. Defects Mech. Prop.*, vol. 79, n° 3, p. 639-653, mars 1999.
- [143] W. Song *et al.*, « Reversible light-dependent molecular switches on Ag/AgCl nanostructures », *Nanoscale*, vol. 9, n° 24, p. 8380-8387, 2017. <https://doi.org/10.1039/C7NR02760E>

- [144] X. Lin, H. Liu, B. Guo, et X. Zhang, « Synthesis of AgCl/Ag/AgCl core-shell microstructures with enhanced photocatalytic activity under sunlight irradiation », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 4, n° 4, p. 4021-4028, déc. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.09.016>
- [145] P. Thévenaz et M. Unser, « User-friendly semiautomated assembly of accurate image mosaics in microscopy », *Microsc. Res. Tech.*, vol. 70, n° 2, p. 135-146, févr. 2007. <https://doi.org/10.1002/jemt.20393>
- [146] D. B. Williams et C. B. Carter, « Diffraction in TEM », in *Transmission Electron Microscopy*, Boston, MA: Springer US, 2009, p. 197-209. [https://doi.org/10.1007/978-0-387-76501-3\\_11](https://doi.org/10.1007/978-0-387-76501-3_11)
- [147] D. B. Williams et C. B. Carter, « High-Resolution TEM », in *Transmission Electron Microscopy*, Boston, MA: Springer US, 2009, p. 483-509. [https://doi.org/10.1007/978-0-387-76501-3\\_28](https://doi.org/10.1007/978-0-387-76501-3_28)
- [148] R. Wu, Y. Zhang, R. Hong, S. Lai, C. Ye, et J. Hu, « One-pot synthesis and its surprisingly electrocatalytic property of mesoporous Pt/AgCl nanocubes with honeycomb shape », *Mater. Lett.*, vol. 89, p. 236-239, déc. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.08.123>
- [149] C. Liang, C.-G. Niu, X.-J. Wen, S.-F. Yang, M.-C. Shen, et G.-M. Zeng, « Effective removal of colourless pollutants and organic dyes by Ag@AgCl nanoparticle-modified CaSn(OH)<sub>6</sub> composite under visible light irradiation », *New J Chem*, vol. 41, n° 13, p. 5334-5346, 2017. <https://doi.org/10.1039/C7NJ00162B>
- [150] A. Zhang *et al.*, « Photocatalytic oxidation removal of Hg<sub>0</sub> by ternary Ag@AgCl/Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> hybrid under fluorescent light », *Fuel Process. Technol.*, vol. 159, p. 222-231, mai 2017. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.01.038>
- [151] Y.-B. Du *et al.*, « Synthesis of Ag/AgCl hollow spheres based on the Cu<sub>2</sub>O nanospheres as template and their excellent photocatalytic property », *Mol. Catal.*, vol. 436, p. 100-110, juill. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.03.022>
- [152] Y. Yang, G. Zhang, et W. Xu, « Facile synthesis and photocatalytic properties of AgAgClTiO<sub>2</sub>/rectorite composite », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 376, n° 1, p. 217-223, juin 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.03.003>
- [153] C. Mirguet, P. Fredrickx, P. Sciau, et P. Colomban, « Origin of the self-organisation of Cu<sup>0</sup>/Ag<sup>0</sup> nanoparticles in ancient lustre pottery. A TEM study », *Phase Transit.*, vol. 81, n° 2-3, p. 253-266, févr. 2008. <https://doi.org/10.1080/01411590701514433>
- [154] P. Sciau, C. Mirguet, C. Roucau, D. Chabanne, et M. Schvoerer, « Double Nanoparticle Layer in a 12<sup>th</sup> Century Lustreware Decoration: Accident or Technological Mastery? », *J. Nano Res.*, vol. 8, p. 133-139, sept. 2009. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JNanoR.8.133>
- [155] S. Elzey, J. Baltrusaitis, S. Bian, et V. H. Grassian, « Formation of paratacamite nanomaterials via the conversion of aged and oxidized copper nanoparticles in hydrochloric acidic media », *J. Mater. Chem.*, vol. 21, n° 9, p. 3162, 2011. <https://doi.org/10.1039/c0jm03705b>
- [156] E. M. Scalzetti, G. M. Gagne, J. H. J. Scott, et S. A. Majetich, « Transmission Electron Microscopic Observations on Technegas and Pertechnegas », *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 28, n° 6, p. 523-530, janv. 1998. <https://doi.org/10.1080/02786829808965543>
- [157] R. Senga et K. Suenaga, « Single-atom electron energy loss spectroscopy of light elements », *Nat. Commun.*, vol. 6, n° 1, déc. 2015. <https://doi.org/10.1038/ncomms8943>
- [158] J. Gong, R. Dai, Z. Wang, et Z. Zhang, « Thickness Dispersion of Surface Plasmon of Ag Nano-thin Films: Determination by Ellipsometry Iterated with Transmittance Method », *Sci. Rep.*, vol. 5, p. 9279, mars 2015.
- [159] P. Zacharias et K. L. Kliewer, « Dispersion relation for the 3.8 eV volume plasmon of silver », *Solid State Commun.*, vol. 18, n° 1, p. 23-26, janv. 1976. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(76\)91392-2](https://doi.org/10.1016/0038-1098(76)91392-2)

- [160] N. Troc, « Étude des propriétés optiques de nanoparticules d'argent sondées par spectroscopies optique et électronique », phdthesis, Université de Lyon, 2016.
- [161] T. B. Devi et M. Ahmaruzzaman, « Bio-inspired sustainable and green synthesis of plasmonic Ag/AgCl nanoparticles for enhanced degradation of organic compound from aqueous phase », *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 23, n° 17, p. 17702-17714, sept. 2016. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6945-1>
- [162] F. Moser, N. R. Nail, et F. Urbach, « Note on the Darkening of Silver Chloride », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 3, n° 1-2, p. 153-155, 1957. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(57\)90063-X](https://doi.org/10.1016/0022-3697(57)90063-X)
- [163] G. Mie, « Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen », *Ann. Phys.*, vol. 330, n° 3, p. 377-445, 1908. <https://doi.org/10.1002/andp.19083300302>
- [164] T. Bolas, « Contributions Towards the Bibliography of Photography in Colours », *J. Soc. Arts*, vol. 45, n° 2318, p. 531-540, 1897.
- [165] A. C. Becquerel, « Introduction Historique », in *Traité de physique considérée dans ses rapports avec la chimie et les sciences naturelles*, vol. 1, Paris: F. Didot frères, fils et Cie, 1842, p. 1-8.
- [166] A. Niépce de Saint-Victor, « Extrait d'un Mémoire sur une relation existant entre la couleur de certaines flammes colorées, avec les images héliographiques colorées par la lumière », *Comptes Rendus Hebd. Séances Académie Sci.*, vol. 32, p. 834-841, juin 1851.
- [167] L.-A. Poitevin, « Action simultanée de la lumière et des sels oxygénés sur le sous-chlorure d'argent violet ; application à l'obtention par la photographie des couleurs naturelles sur papier », *Comptes Rendus Hebd. Séances Académie Sci.*, vol. 61, p. 1111-1112, déc. 1865.
- [168] E. Becquerel, « Remarques de M. Edmond Becquerel pour faire suite à la note de M. Poitevin », *Comptes Rendus Hebd. Séances Académie Sci.*, vol. 61, p. 1113, déc. 1865.
- [169] W. Ross, « On the Probability of producing Actino-polychrome Pictures », *J. Photogr. Soc.*, vol. 2, n° 24, p. 69-73, févr. 1854.
- [170] S. D. Tillman, « Heliochromy », *Photogr. News*, vol. 7, p. 270-271, juin 1863.
- [171] P. Henderson, « On Naturally-Coloured Photographs », *J. Photogr. Soc.*, vol. 2, n° 27, p. 122-123, nov. 1855.
- [172] E. Lacan, « Héliochromie », *Lumière Rev. Photogr. B.-arts - Héliographie - Sci.*, n° 10, p. 37-38, mars 1855. <https://doi.org/ark:/12148/bpt6k5427228f>
- [173] W. Zenker, *Lehrbuch der Photochromie (Photographie in natürlichen Farben)*. Berlin: Selbstverl., 1868.
- [174] R. W. Wood, « Lehrbuch der Photochromie von Wilhelm Zenker », *Science*, vol. 12, n° 299, p. 445-446, sept. 1900. <https://doi.org/10.1126/science.12.299.445>
- [175] P. E. B. Jourdain, « Lehrbuch der Photochromie (Photographie der natürlichen Farben) », *Nature*, vol. 62, n° 1605, p. 316-316, août 1900. <https://doi.org/10.1038/062316a0>
- [176] H. W. Vogel, « Photography in Germany », *Photogr. News*, vol. 34, n° 1666, p. 610-611, août 1890.
- [177] C. Schultz-Sellack, « Über die Färbung der trüben Medien, und die sogenannte farbige Photographie », *Ann. Phys.*, vol. 143, p. 449-451, 1871.
- [178] W. de W. Abney, « The Acceleration of Oxidation Caused by the Least Refrangible End of the Spectrum », *Proc. R. Soc. Lond.*, vol. 27, n° 185-189, p. 291-292, janv. 1878. <https://doi.org/10.1098/rspl.1878.0050>
- [179] W. de W. Abney, « On the Production of Coloured Spectra by Light », *Proc. R. Soc. Lond.*, vol. 29, n° 196-199, p. 190-190, janv. 1879. <https://doi.org/10.1098/rspl.1879.0031>
- [180] P. Connes, « Silver salts and standing waves: the history of interference colour photography », *J. Opt.*, vol. 18, n° 4, p. 147-166, juill. 1987. <https://doi.org/10.1088/0150-536X/18/4/001>



- [181] J. W. S. Rayleigh, « On the maintenance of vibrations by forces of double frequency, and on the propagation of waves through a medium endowed with a periodic structure », *Philos. Mag. Ser. 5*, vol. 24, n° 147, p. 145-159, août 1887. <https://doi.org/10.1080/14786448708628074>
- [182] G. Staats, « Zur Kenntniss der photochromatischen Eigenschaften des Chlorsilbers », *Berichte Dtsch. Chem. Ges.*, vol. 20, n° 2, p. 2322-2323, juill. 1887. <https://doi.org/10.1002/cber.18870200242>
- [183] G. Staats, « Zur Kenntniss der photochromatischen Eigenschaften des Chlorsilbers », *Berichte Dtsch. Chem. Ges.*, vol. 21, n° 2, p. 2199-2200, juill. 1888. <https://doi.org/10.1002/cber.18880210206>
- [184] H. I. Bjelkhagen, « Silver halide emulsions for Lippmann photography and holography », 1992, p. 44-59. <https://doi.org/10.1117/12.57775>
- [185] H. I. Bjelkhagen, « Lippmann photography: Reviving an early colour process », *Hist. Photogr.*, vol. 23, n° 3, p. 274-280, sept. 1999. <https://doi.org/10.1080/03087298.1999.10443331>
- [186] H. I. Bjelkhagen, « Modern Lippmann Photography », janv-2004.
- [187] W. Zenker, « Die Entstehung der Farben in der Photochromie », *Jahrb. Für Photogr. Reprod.*, vol. 5, p. 294-303, 1891.
- [188] A. Berget, « Chapitre I. Un mot d'historique », in *Photographie des couleurs par la méthode interférentielle de M. Lippman*, Paris: Gauthier-Villars et fils, 1891, p. 1-4.
- [189] W. R. Alschuler, « The Source and Nature of Inherent Colour in Early Photographic Processes », présenté à The object glass of science, Museum of the History of Science, Oxford, 2005.
- [190] G. Lippmann, « Conférence sur la photographie des couleurs », in *Les Prix Nobel*, Stockholm: Imprimerie Royale. P.A. Norstedt & Söner, 1909.
- [191] C.-B. Hasselberg, « Le prix Nobel de Physique », in *Les Prix Nobel*, Stockholm: Imprimerie Royale. P.A. Norstedt & Söner, 1909, p. 14-16.
- [192] O. Wiener, « Farbenphotographie durch Körperfarben und mechanische Farbenanpassung in der Natur », *Ann. Phys.*, vol. 291, n° 6, p. 225-281, 1895. <https://doi.org/10.1002/andp.18952910602>
- [193] B. Brunhes, « Idées nouvelles sur la photographie des couleurs, d'après les derniers travaux de M. Otto Wiener », *Rev. Générale Sci. Pures Appliquées*, vol. 6, n° 14, p. 609-613, 1895.
- [194] R. Meldola, « Becquerel and Lippmann's Colour Photographs », *Nature*, vol. 54, n° 1385, p. 28-28, mai 1896. <https://doi.org/10.1038/054028a0>
- [195] C. H. Bothamley, « Becquerel's and Lippmann's Colour Photographs », *Nature*, vol. 54, n° 1387, p. 77-77, mai 1896. <https://doi.org/10.1038/054077a0>
- [196] W. de W. Abney, « Becquerel's Colour Photographs », *Nature*, vol. 54, n° 1389, p. 125, juin 1896. <https://doi.org/10.1038/054125c0>
- [197] de Saint-Florent, « Note », *Bull. Société Fr. Photogr.*, vol. 12, n° 9, p. 252-253, 1896.
- [198] de Saint-Florent, « Note sur la photographie en couleurs sur papier », *Bull. Société Fr. Photogr.*, vol. 12, n° 12, p. 287, 1896.
- [199] A. Graby, « Fixage des photographies en couleurs sur papier - Communication à l'Académie des Sciences », *Cosm. Rev. Sci. Leurs Appl.*, vol. 35, n° 603, p. 80-83, août 1896.
- [200] A. Graby, « Fixage des photographies en couleurs sur papier », *Comptes Rendus Hebd. Séances Académie Sci.*, vol. 123, p. 87, juill. 1896.
- [201] M. Kereun, « L'héliochrome, précurseur de la photographie couleur », présenté à Rencontres autrement, Nancy, 1999.
- [202] M.-A. Languille, C. Gervais, et B. Lavédrine, « Early Photographic Processes and New Scientific Challenges: Scrutinizing Herschel and Becquerel Processes », présenté à International Conference Current Research on photography, Saint Petersburg, Russie, 2014.
- [203] C. Dupont, M. Giraudet, S. Bourgeois, M. Kereun, J.-C. Niépce, et B. Domenichini, « Le principe de l'héliochromie révélé (à l'aide de l'XPS) », présenté à Matériaux, Montpellier, 2014.

- [204] C. Dupont *et al.*, « D'Edmond à Henri Becquerel en passant par Abel Nièpce : l'héliochromie révélée. », présenté à Edmond Becquerel et la naissance de la photographie couleur, Paris, 2015.
- [205] R. Georgieva, N. Starbov, D. Karashanova, et K. Starbova, « Microstructure and related properties of obliquely deposited AgCl thin films », *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 11, p. 1521-1524, oct. 2009.
- [206] S.-W. Kim, H.-E. Chung, J.-H. Kwon, H.-G. Yoon, et W. Kim, « Facile Synthesis of Silver Chloride Nanocubes and Their Derivatives », *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 31, n° 10, p. 2918-2922, oct. 2010. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2010.31.10.2918>
- [207] F. Moser, « Absorption Spectrum of Photochemically Colored Silver Halides », *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 51, n° 6, p. 603, juin 1961. <https://doi.org/10.1364/JOSA.51.000603>
- [208] Acros Organics, « Certificate of Analysis. Catalog Number 12462. Lot Number A0383266. » .
- [209] M. Kociak *et al.*, « Seeing and measuring in colours: Electron microscopy and spectroscopies applied to nano-optics », *Comptes Rendus Phys.*, vol. 15, n° 2-3, p. 158-175, févr. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.crhy.2013.10.003>
- [210] H. Lüppo-Cramer, « Die Grundlagen der photographischen Negativverfahren », in *Ausführliches Handbuch der Photographie*, 3<sup>e</sup> éd., vol. 2, Halle-sur-Saale: W. Knapp, 1927.
- [211] E. Mutter, « Die farbphotographischen Verfahren », in *Farbphotographie*, Vienna: Springer Vienna, 1967, p. 30-121. [https://doi.org/10.1007/978-3-7091-3871-7\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-7091-3871-7_3)
- [212] J.-M. Jonathan, « Traitement optique du signal par effet weigert. », Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 1981.
- [213] J. H. Schulman et W. D. Compton, « Colloids in the Silver Halides », in *Color centers in solids*, Oxford: Pergamon Press, 1963, p. 270-272.
- [214] A. E. Hughes et S. C. Jain, « Metal colloids in ionic crystals », *Adv. Phys.*, vol. 28, n° 6, p. 717-828, déc. 1979. <https://doi.org/10.1080/00018737900101445>
- [215] L. A. Ageev, V. K. Miloslavskii, et K. I. El-Ashkhab, « Spectral photoadaptation in light-sensitive AgCl:Ag thin films », *Opt. Spectrosc.*, vol. 73, n° 2, p. 213-216, août 1992.
- [216] L. A. Ageev, V. K. Miloslavskii, et M. V. Verminskii, « Influence of the Veigert Effect and Spontaneous Periodic Structures on the Spectral Photoadaptation in Thin Light-sensitive AgCl-Ag Films », *Opt. Spectrosc.*, vol. 83, n° 1, p. 148-153, janv. 1997.
- [217] L. A. Ageev et K. I. El-Ashkhab, « Photoinduced changes in the optical absorption of a thin-film AgCl-Ag system », *J. Appl. Spectrosc.*, vol. 60, n° 1-2, p. 124-128, janv. 1994. <https://doi.org/10.1007/BF02606089>
- [218] L. A. Ageev, « Photoinduced effects in light-sensitive films », *Opt. Eng.*, vol. 34, n° 4, p. 960, avr. 1995. <https://doi.org/10.1117/12.197211>
- [219] Y. Ohko *et al.*, « Multicolour photochromism of TiO<sub>2</sub> films loaded with silver nanoparticles », *Nat. Mater.*, vol. 2, n° 1, p. 29-31, janv. 2003. <https://doi.org/10.1038/nmat796>
- [220] K. Naoi, Y. Ohko, et T. Tatsuma, « TiO<sub>2</sub> Films Loaded with Silver Nanoparticles: Control of Multicolor Photochromic Behavior », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, n° 11, p. 3664-3668, mars 2004. <https://doi.org/10.1021/ja039474z>
- [221] J. Okumu, C. Dahmen, A. N. Sprafke, M. Luysberg, G. von Plessen, et M. Wuttig, « Photochromic silver nanoparticles fabricated by sputter deposition », *J. Appl. Phys.*, vol. 97, n° 9, p. 094305, mai 2005. <https://doi.org/10.1063/1.1888044>
- [222] C. Dahmen, A. N. Sprafke, H. Dieker, M. Wuttig, et G. von Plessen, « Optical and structural changes of silver nanoparticles during photochromic transformation », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, n° 1, p. 011923, janv. 2006. <https://doi.org/10.1063/1.2163268>

- [223] K. Kawahara, K. Suzuki, Y. Ohko, et T. Tatsuma, « Electron transport in silver-semiconductor nanocomposite films exhibiting multicolor photochromism », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 7, n° 22, p. 3851, 2005. <https://doi.org/10.1039/b511489f>
- [224] K. L. Kelly et K. Yamashita, « Nanostructure of Silver Metal Produced Photocatalytically in TiO<sub>2</sub> Films and the Mechanism of the Resulting Photochromic Behavior », *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, n° 15, p. 7743-7749, avr. 2006. <https://doi.org/10.1021/jp0550917>
- [225] K. Matsubara et T. Tatsuma, « Morphological changes and multicolor photochromism of Ag nanoparticles deposited on single-crystalline TiO<sub>2</sub> surfaces », *Adv. Mater.*, vol. 19, n° 19, p. 2802-2806, oct. 2007. <https://doi.org/10.1002/adma.200602823>
- [226] K. Matsubara, K. L. Kelly, N. Sakai, et T. Tatsuma, « Effects of adsorbed water on plasmon-based dissolution, redeposition and resulting spectral changes of Ag nanoparticles on single-crystalline TiO<sub>2</sub> », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 10, n° 16, p. 2263, 2008. <https://doi.org/10.1039/b719971f>
- [227] J. J. White et J. W. Straley, « Optical Properties of Silver Chloride », *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 58, n° 6, p. 759-763, 1968.
- [228] T. Tani, « Physical Properties of Silver Halides », in *Photographic Science Advances in Nanoparticles, J-Aggregates, Dye Sensitization, and Organic Devices*, Oxford University Press, 2011, p. 46-81. <https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780199572953.001.0001>
- [229] S. E. Sheppard, « The optical sensitizing of silver halides by colloidal silver », *J. Frankl. Inst.*, vol. 210, n° 5, p. 587-605, nov. 1930. [https://doi.org/10.1016/S0016-0032\(30\)91128-3](https://doi.org/10.1016/S0016-0032(30)91128-3)
- [230] K. M. Mayer et J. H. Hafner, « Localized Surface Plasmon Resonance Sensors », *Chem. Rev.*, vol. 111, n° 6, p. 3828-3857, juin 2011. <https://doi.org/10.1021/cr100313v>
- [231] X. Wu, H. Xie, Z. Qin, K. Tan, Z. Tang, et X. Lu, « Photoelectron Imaging and Theoretical Studies of Silver Monohalides AgX<sup>-</sup> (X = Cl, Br, I) and AuCl<sup>-</sup> », *J. Phys. Chem. A*, vol. 115, n° 24, p. 6321-6326, juin 2011. <https://doi.org/10.1021/jp1100686>
- [232] R. Könenkamp, « Carrier transport in nanoporous TiO<sub>2</sub> films », *Phys. Rev. B*, vol. 61, n° 16, p. 11057-11064, avr. 2000. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.11057>
- [233] A. W. Dweydari et C. H. B. Mee, « Work function measurements on (100) and (110) surfaces of silver », *Phys. Status Solidi A*, vol. 27, n° 1, p. 223-230, janv. 1975. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210270126>
- [234] S. Glaus, G. Calzaferri, et R. Hoffmann, « Electronic Properties of the Silver-Silver Chloride Cluster Interface », *Chem. - Eur. J.*, vol. 8, n° 8, p. 1785, avr. 2002. [https://doi.org/10.1002/1521-3765\(20020415\)8:8<1785::AID-CHEM1785>3.0.CO;2-X](https://doi.org/10.1002/1521-3765(20020415)8:8<1785::AID-CHEM1785>3.0.CO;2-X)
- [235] A. L. Koh *et al.*, « Electron Energy-Loss Spectroscopy (EELS) of Surface Plasmons in Single Silver Nanoparticles and Dimers: Influence of Beam Damage and Mapping of Dark Modes », *ACS Nano*, vol. 3, n° 10, p. 3015-3022, oct. 2009. <https://doi.org/10.1021/nn900922z>
- [236] J. Wei, N. Jiang, J. Xu, X. Bai, et J. Liu, « Strong Coupling between ZnO Excitons and Localized Surface Plasmons of Silver Nanoparticles Studied by STEM-EELS », *Nano Lett.*, vol. 15, n° 9, p. 5926-5931, sept. 2015. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02030>
- [237] C. Diaz-Egea, W. Sigle, P. A. van Aken, et S. I. Molina, « High spatial resolution mapping of surface plasmon resonance modes in single and aggregated gold nanoparticles assembled on DNA strands », *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, n° 1, p. 337, 2013. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-337>
- [238] M. Alsawafta, M. Wahbeh, et V.-V. Truong, « Plasmonic Modes and Optical Properties of Gold and Silver Ellipsoidal Nanoparticles by the Discrete Dipole Approximation », *J. Nanomater.*, vol. 2012, p. 1-10, 2012. <https://doi.org/10.1155/2012/457968>

- [239] J. A. Scholl, A. L. Koh, et J. A. Dionne, « Quantum plasmon resonances of individual metallic nanoparticles », *Nature*, vol. 483, n° 7390, p. 421-427, mars 2012. <https://doi.org/10.1038/nature10904>
- [240] R. M. Evans, « Color perception », in *An introduction to color*, New-York: John Wiley & Sons, 1948, p. 173-185.
- [241] B. Flesch et K. Kincses, « The heliochromy of Veress Ferenc (1867 - 1911) », in *Papers presented at the Centre for Photographic Conservation's first international conference at the Low Wood Conference Centre*, Windermere, 1992.
- [242] K. Chatterjee, S. Banerjee, et D. Chakravorty, « Plasmon resonance shifts in oxide-coated silver nanoparticles », *Phys. Rev. B*, vol. 66, n° 8, août 2002. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.085421>
- [243] D. S. Afanasev, V. F. Anufriyenko, S. F. Ruzankin, T. V. Larina, N. I. Kuznetsova, et V. I. Bukhtiyarov, « Effect of oxygen adsorption on the surface plasmon resonance of oxide-supported silver nanoparticles », *Dokl. Phys. Chem.*, vol. 436, n° 2, p. 23-25, févr. 2011. <https://doi.org/10.1134/S0012501611020035>
- [244] V. M. Rentería-Tapia et J. García-Macedo, « Influence of Oxygen on the Optical Properties of Silver Nanoparticles », *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 8, n° 12, p. 6545-6550, 2008. <https://doi.org/doi:10.1166/jnn.2008.017>
- [245] S. Glaus et G. Calzaferrri, « Silver chloride clusters and surface states », *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, n° 27, p. 5622-5630, juill. 1999. <https://doi.org/10.1021/jp990701m>
- [246] A. Lorin, M. Gatti, L. Reining, et F. Sottile, « Electron Energy Loss Spectra of silver chloride: an ab initio approach », présenté à JEELS, Porquerolles, France, 2018.
- [247] T. Li, A. J. Senesi, et B. Lee, « Small Angle X-ray Scattering for Nanoparticle Research », *Chem. Rev.*, vol. 116, n° 18, p. 11128-11180, sept. 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00690>
- [248] D. Le Messurier, R. Winter, et C. M. Martin, « *In situ* SAXS studies of the morphological changes of an alumina-zirconia-silicate ceramic during its formation », *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 39, n° 4, p. 589-594, août 2006. <https://doi.org/10.1107/S0021889806019637>
- [249] M. Kociak, A. Gloter, et O. Stéphan, « A spectromicroscope for nanophysics », *Ultramicroscopy*, vol. 180, p. 81-92, sept. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2017.02.008>
- [250] R. T. Tung, « The physics and chemistry of the Schottky barrier height », *Appl. Phys. Rev.*, vol. 1, n° 1, p. 011304, mars 2014. <https://doi.org/10.1063/1.4858400>
- [251] A. Cartier-Bresson, *Le vocabulaire technique de la photographie*, Marval. Paris, 2007.
- [252] ISO/TC 12, « Grandeurs et unités — Partie 7: Lumière », ISO, ISO 80000-7:2008(fr), 2008.
- [253] M. Irie, « Photochromism: Memories and Switches Introduction », *Chem. Rev.*, vol. 100, n° 5, p. 1683-1684, mai 2000. <https://doi.org/10.1021/cr980068l>
- [254] Délégation générale à la langue française et aux langues de France, « Photolyse », *Vocabulaire de la chimie et des matériaux*. Commission d'enrichissement de la langue française, p. 189, 2018.
- [255] Analyse et Traitement Informatique de la Langue Française, « Photosensible », *Trésor de la Langue Française informatisé*. Université de Lorraine.
- [256] p. Kowaliski, *Théorie photographique appliquée*. Paris 6<sup>ème</sup>: Masson et compagnie éditeurs, 1972.
- [257] H. C. Kremers, « Optical Silver Chloride », *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 37, n° 5, p. 337, mai 1947. <https://doi.org/10.1364/JOSA.37.000337>
- [258] T. José et B. Vidal, « Diffuse Reflectance Spectroscopy », in *Methods of Soil Analysis Part 5—Mineralogical Methods*, Madison, WI: Soil Science Society of America, 2008, p. 367-385. <https://doi.org/10.2136/sssabookser5.5.c13>
- [259] Agilent Technologies, « Agilent diffuse reflectance accessories (DRAs) for the CARY 4000/5000/6000i UV-Vis-NIR spectrophotometer ». 2013.

- [260] X-rite Pantone, « Tolerancing in Flexo and Offset Printing », *Blox X-rite*, [En ligne]. Disponible sur: <https://www.xrite.com/blog/tolerancing-in-flexo-and-offset-printing>.
- [261] J. Sharma, P. Dibona, et D. A. Wiegand, « XPS Studies of the Photo-Decomposition of AgCl », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 11-2, n° JUL, p. 420-424, 1982. [https://doi.org/10.1016/0378-5963\(82\)90090-3](https://doi.org/10.1016/0378-5963(82)90090-3)
- [262] P. D. S. Hüfner, « Introduction », in *Photoelectron Spectroscopy*, Springer Berlin Heidelberg, 1996, p. 1-26. [https://doi.org/10.1007/978-3-662-03209-1\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-662-03209-1_1)
- [263] V. Briois, C. Cartier Dit Moulin, et M. Verdaguer, « Seuils d'absorption des rayons X : un outil de caractérisation indispensable en chimie de coordination. », *Actual. Chim.*, vol. 3, p. 31-40, 2000.
- [264] C. Den Auwer, J.-L. Bantignies, V. Briois, E. Fonda, A. Michalowicz, et C. Cartier Dit Moulin, « Manuel de l'Ecole d'Initiation à la Spectroscopie d'Absorption X ». Université de Montpellier, Polytech, 2016.
- [265] S. Calvin, *XAFS for Everyone*, 1st Edition. London: Taylor & Francis Group, 2013.
- [266] S. Tanuma, C. J. Powell, et D. R. Penn, « Material dependence of electron inelastic mean free paths at low energies », *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 8, n° 3, p. 2213-2216, mai 1990. <https://doi.org/10.1116/1.577039>
- [267] T. N. Blanton, D. R. Whitcomb, et S. T. Mixture, « An EXAFS study of photographic development in thermographic films », *Powder Diffr.*, vol. 22, n° 2, p. 122-125, juin 2007. <https://doi.org/10.1154/1.2737461>
- [268] M. Cotte *et al.*, « Rediscovering Ducos du Hauron's Color Photography through a Review of His Three-Color Printing Processes and Synchrotron Microanalysis of His Prints », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 57, n° 25, p. 7364-7368, juin 2018. <https://doi.org/10.1002/anie.201712617>
- [269] C. Gervais, M.-A. Lanquille, G. Moretti, et S. Réguer, « Time resolved XANES illustrates a substrate-mediated redox process in Prussian blue cultural heritage materials », *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 712, p. 012139, mai 2016. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/712/1/012139>
- [270] J. Wong, « Reference X-Ray Spectra of Metal Foils ». EXAFS Material, 1999.
- [271] « ROCK, Données techniques », 24-juill-2018, [En ligne]. Disponible sur: <https://www.synchrotron-soleil.fr/fr/lignes-de-lumiere/rock>.
- [272] M. O. Krause et J. H. Oliver, « Natural widths of atomic *K* and *L* levels, *K*  $\alpha$  X-ray lines and several *K L L* Auger lines », *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 8, n° 2, p. 329-338, avr. 1979. <https://doi.org/10.1063/1.555595>
- [273] S. Belin, V. Briois, A. Traverse, M. Idir, T. Moreno, et M. Ribbens, « SAMBA a New Beamline at SOLEIL for XRay Absorption Spectroscopy in the 440keV Energy Range », *Phys. Scr.*, p. 980, 2005. <https://doi.org/10.1238/Physica.Topical.115a00980>
- [274] F. Brisset, M. Repoux, J. Ruste, F. Grillon, et F. Robaut, *Microscopie électronique à balayage et Microanalyses*. Les Ulis: EDP Sciences, 2009.
- [275] D. B. Williams et C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*. Boston, MA: Springer US, 2009. [https://doi.org/10.1007/978-0-387-76501-3\\_10](https://doi.org/10.1007/978-0-387-76501-3_10)
- [276] X. Xu, M. Wang, Y. Pei, C. Ai, et L. Yuan, « SiO<sub>2</sub>@Ag/AgCl: a low-cost and highly efficient plasmonic photocatalyst for degrading rhodamine B under visible light irradiation », *RSC Adv*, vol. 4, n° 110, p. 64747-64755, 2014. <https://doi.org/10.1039/C4RA10843D>
- [277] J. Cao, Y. Zhao, H. Lin, B. Xu, et S. Chen, « Ag/AgBr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: A highly efficient and stable composite photocatalyst for degradation of organic contaminants under visible light », *Mater. Res. Bull.*, vol. 48, n° 10, p. 3873-3880, oct. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.05.120>
- [278] J. Cazaux, « About the role of the various types of secondary electrons (SE1; SE2; SE3) on the performance of LVSEM », *J. Microsc.*, vol. 214, n° 3, p. 341-347, juin 2004. <https://doi.org/10.1111/j.0022-2720.2004.01326.x>

- [279] A. Gloter, A. Douiri, M. Tencé, et C. Colliex, « Improving energy resolution of EELS spectra: an alternative to the monochromator solution », *Ultramicroscopy*, vol. 96, n° 3-4, p. 385-400, sept. 2003. [https://doi.org/10.1016/S0304-3991\(03\)00103-7](https://doi.org/10.1016/S0304-3991(03)00103-7)
- [280] E. Becquerel, « Observations sur la communication de M. Niépce de Saint-Victor », *Comptes Rendus Hebd. Séances Académie Sci.*, vol. 35, p. 697-698, nov. 1852.
- [281] J. Boudreau, « Color Daguerreotypes: Hillotypes Recreated », in *Pioneers of Photography: Their Achievements in Science and Technology*, Springfield (VA): Northeastern University Press, 1988, p. 304.
- [282] L. Hill, *A Treatise on Heliography; or the Production of Pictures by Means of Light, in Natural Colors*. New-York: Robinson & Caswell, 1851.
- [283] J. Campbell, « Heliography », *Sci. Am.*, vol. 8, n° 24, févr. 1853.
- [284] G. W. Simpson, « Photography in natural colours. - Successful Experiment. », *Photogr. News*, vol. 10, n° 389, p. 73-74, févr. 1866.
- [285] A. Chardon, « Procès-verbal de la séance du 1er mars 1888 », *Bull. Société Fr. Photogr.*, vol. 4, n° 3, p. 67, mars 1888.
- [286] R. Colson, *Procédés de reproduction des dessins par la lumière*, Gauthier-Villars. Paris, 1888.
- [287] G.-H. Niewenglowski, *La photographie et la photochimie*. Paris: Félix Alcan, 1897.
- [288] « Photography in natural colours », *Photogr. News*, vol. 34, n° 1649, p. 276-277, avr. 1890.
- [289] J. M. Eder, « Photography in natural colours as effected by Herr Franz Veress of Klausenburg », *Photogr. News*, vol. 34, n° 1653, p. 360, mai 1890.
- [290] « Photographing Natural Colors », *Am. J. Photogr.*, vol. 11, n° 5, p. 132-133, mai 1890.
- [291] A. Londe et H. Gauthier-Villars, « Note sur les épreuves héliochromiques de M. Veresz », *Bull. Société Fr. Photogr.*, vol. 6, n° 7, p. 223-224, juill. 1890.
- [292] E. von Gothard, « Über die neueren Fortschritte der Heliographie », *Jahrb. Für Photogr. Reprod.*, vol. 5, p. 46-50, 1891.
- [293] « Photography in natural colours », *Photogr. News*, vol. 34, n° 1658, p. 449-460, juin 1890.
- [294] H. E. Gunther, « Photography in Germany », *Photogr. News*, vol. 34, n° 1653, p. 357, mai 1890.
- [295] G. Mareschal, « Revue des journaux: La photographie en couleurs », *Photo-Gaz. Rev. Int. Illus. Photogr. E Arts Qui S' Rattach.*, vol. 1, p. 44-46, janv. 1891. <https://doi.org/ark:/12148/bpt6k1159763h>
- [296] « Photographie in natürlichen Farben », *Jahrb. Für Photogr. Reproduktionstechnik*, vol. 5, p. 538-541, 1891.
- [297] E. Vallot, « Procès-verbal de la séance du 4 Juillet 1890 », *Bull. Société Fr. Photogr.*, vol. 6, n° 7, p. 208-209, juill. 1890.
- [298] H. Krone, *Die Darstellung Der Natürlichen Farben Durch Photographie Auf Directem Und Indirectem Wege*, vol. 3. Weimar: K. Schwieger, 1894.
- [299] L.D., « Héliochromie », *Rev. Suisse Photogr.*, vol. 4, n° 11, p. 451-454, nov. 1892. <https://doi.org/10.5169/seals-526481>
- [300] R. Kopp, « English Patent », 20600/1891.
- [301] E. Valenta, *Die Photographie in natürlichen Farben mit besonderer Berücksichtigung des Lippmann'schen Verfahrens*. Halle: Wilhelm Knapp, 1894.
- [302] « Photographie in natürlichen Farben », *Jahrb. Für Photogr. Reproduktionstechnik*, vol. 7, p. 426-438, 1893.
- [303] Z. Huang *et al.*, « Grain rotation and lattice deformation during photoinduced chemical reactions revealed by in situ X-ray nanodiffraction », *Nat. Mater.*, vol. 14, n° 7, p. 691-695, juin 2015. <https://doi.org/10.1038/nmat4311>

- [304] W. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 97th Edition. Boca Raton: CRC Press, 2016.
- [305] F. Bassani, R. S. Knox, et W. B. Fowler, « Band Structure and Electronic Properties of AgCl and AgBr », *Phys. Rev.*, vol. 137, n° 4A, p. 1217-1225, 1965. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.137.A1217>
- [306] R. H. Victora, « Calculated electronic structure of silver halide crystals », *Phys. Rev. B*, vol. 56, n° 8, p. 4417-4421, août 1997. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.4417>
- [307] P. de Boer et R. de Groot, « Conduction band of the photographic compound AgCl », *J. Phys. Chem. A*, vol. 103, n° 26, p. 5113-5115, juill. 1999. <https://doi.org/10.1021/jp984176n>
- [308] W. Gao, W. Xia, Y. Wu, W. Ren, X. Gao, et P. Zhang, « Quasiparticle band structures of CuCl, CuBr, AgCl, and AgBr: The extreme case », *Phys. Rev. B*, vol. 98, n° 4, juill. 2018. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.045108>
- [309] H. Overhof et U. Gerstmann, « Spatial distribution of the conduction-band particle density in silver halides », *Phys. Rev. B*, vol. 62, n° 19, p. 12585-12588, nov. 2000. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.12585>
- [310] N. J. Carrera et F. C. Brown, « Optical Response of AgCl and AgBr in the Near and Extreme Ultraviolet », *Phys. Rev. B*, vol. 4, n° 10, p. 3651-3660, nov. 1971. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.4.3651>
- [311] S. Tutihasi, « Optical Absorption by Silver Halides », *Phys. Rev.*, vol. 105, n° 3, p. 882-884, févr. 1957. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.105.882>
- [312] F. Urbach, « The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids », *Phys. Rev.*, vol. 92, n° 5, p. 1324-1324, déc. 1953. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.92.1324>
- [313] K. Vacek, « The effect of pressure on the optical absorption of silver halides I », *Czechoslov. J. Phys.*, vol. 8, n° 2, p. 225-225, mars 1958. <https://doi.org/10.1007/BF01603697>
- [314] A. S. Balchan et H. G. Drickamer, « The effect of pressure and temperature on the absorption edges of three silver halides », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 19, n° 3-4, p. 261-264, mai 1961. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(61\)90035-X](https://doi.org/10.1016/0022-3697(61)90035-X)
- [315] N. R. Nail, F. Moser, P. E. Goddard, et F. Urbach, « Preparation of Silver Halide Crystals of High Purity », *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 28, n° 4, p. 274-278, 1957.
- [316] G. G. W. Greening, « UV-VIS Absorption Spectra of Molten AgCl and AgBr and of their Mixtures with Group I and II Halide Salts », *Z. Für Naturforschung A*, vol. 70, n° 10, janv. 2015. <https://doi.org/10.1515/zna-2015-0197>
- [317] R. S. Bauer, W. E. Spicer, et J. J. White, « Investigation of the Kramers–Kronig analysis: revised optical constants of AgCl », *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 64, n° 6, p. 830, juin 1974. <https://doi.org/10.1364/JOSA.64.000830>
- [318] L. W. Tilton, E. K. Plyler, et R. E. Stephens, « Refractive Index of Silver Chloride for Visible and Infra-Red Radiant Energy », *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 40, n° 8, p. 540, août 1950. <https://doi.org/10.1364/JOSA.40.000540>
- [319] W. Kaiser, « Eine neue Lichtabsorption in Silberhalogeniden », *Z. Für Phys.*, vol. 132, n° 4, p. 497-507, août 1952. <https://doi.org/10.1007/BF01333193>
- [320] K. Atobe, M. Okada, et M. Nakagawa, « Colloid bands in silver chloride induced by reactor irradiation at low temperature », *Radiat. Eff.*, vol. 35, n° 1-2, p. 111-113, janv. 1978. <https://doi.org/10.1080/00337577808238817>
- [321] G. W. Luckey, « Vacuum Photolysis of Silver Bromide and Silver Chloride », *J. Chem. Phys.*, vol. 23, n° 5, p. 882-890, mai 1955. <https://doi.org/10.1063/1.1742141>



- [322] V. I. Saunders, « On the absorption and vacuum photolysis of silver halides », *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 67, n° 6, p. 830, juin 1977. <https://doi.org/10.1364/JOSA.67.000830>
- [323] N. R. Duboc, « Theory of Silver-Halide Photolysis », *Phys. Rev.*, vol. 98, n° 5, p. 1557, juin 1955. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.98.1528>
- [324] W. Von der Osten, H. Peisl, H. Spalt, et W. Waidelich, « Intensitäts- und Temperaturabhängigkeit der Gitterdefektbildung in UV-belichteten AgCl-Kristallen », *Z. Für Angew. Phys.*, vol. 31, n° 1, p. 37-39, 1971.
- [325] D. L. Rousseau, G. E. Leroi, et G. L. Link, « Two-Photon Induced Chemical Reaction in AgCl », *J. Chem. Phys.*, vol. 42, n° 11, p. 4048-4049, juin 1965. <https://doi.org/10.1063/1.1695880>
- [326] T. R. Sliker, « Rate of Volume Photolysis in Copper-Doped Silver Chloride », *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 53, n° 4, p. 454, avr. 1963. <https://doi.org/10.1364/JOSA.53.000454>
- [327] L. A. Ageev, V. K. Miloslavsky, et A. Nahal, « Holographic recording of visible-light spectra in thin AgCl-Ag waveguide films », *J. Opt. Pure Appl. Opt.*, vol. 1, n° 2, p. 173-177, mars 1999. <https://doi.org/10.1088/1464-4258/1/2/010>



RÉTINE MINÉRALE

il n'y a aucune raison pour cela, car alors on  
simultanément ou successivement et en outre le  
suivant l'état de la surface vient encore compliquer  
Donc plus les mêmes.

ainsi il est essentiel de distinguer les réactions  
du rayonnement sur les matières sensiblement isolées  
de qu'on les rendue plus impénétrable par son  
être considérée que comme une couche hétérogène  
les diverses parties des papiers suivant qu'elle a déjà  
dans qu'il existe dans le rayonnement des rayons  
d'argent isolés.

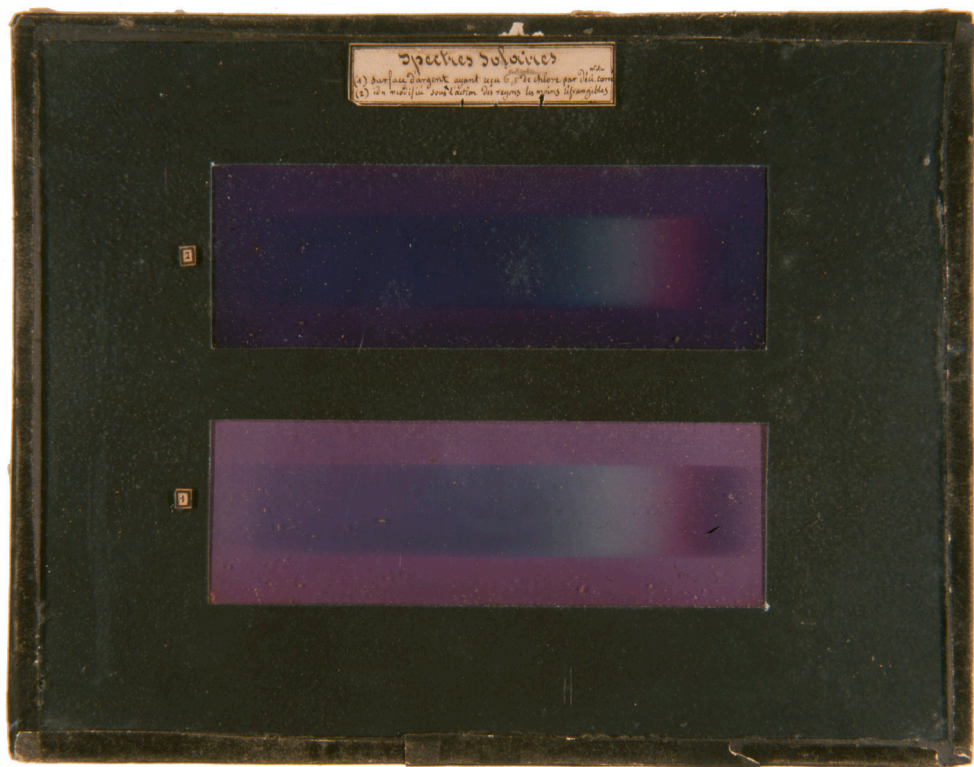
# RÉTINE MINÉRALE

Recherches plastiques autour  
des images photochromatiques  
d' Edmond Becquerel

Bibliothèque du Centre de Recherche sur la Conservation

21/12/2018





Spectres solaires © Musée Nicéphore Niépce, Châlon-sur-Saône

## Les images photochromatiques d'Edmond Becquerel

Edmond Becquerel publie en 1848 un mémoire décrivant le procédé qui lui a permis d'obtenir les premières photographies en couleur; les images photochromatiques, apportant ainsi une solution au problème de la couleur en photographie. Il s'agit de sensibiliser une plaque d'argent, similaire à celles qui sont utilisées par les daguerréotypistes, par l'action d'une solution chlorurée, pour créer une « véritable rétine minérale<sup>1</sup> ». Les temps d'exposition sont assez longs, et Becquerel ne trouve aucun moyen de fixer les couleurs de ces images, vouées à disparaître lorsqu'elles sont exposées à la lumière.

Ainsi ce procédé sera peu utilisé par la suite, mais au sein de la communauté scientifique, ces images interrogent ; notamment, l'origine des couleurs qui apparaissent sur la surface sensible est sujette à débat pendant la seconde moitié du XIX<sup>ème</sup> siècle et aujourd'hui encore, cette question n'a pas trouvé de réponse définitive.

## **À l'origine des couleurs des images photochromatiques d'Edmond Becquerel : étude par spectroscopies et microscopies électroniques**

Mes travaux de thèse se sont intéressés, à la question de l'origine physico-chimique des couleurs des images photochromatiques. Afin de contribuer au débat initié au XIX<sup>ème</sup> siècle, nous avons répliqué le procédé Becquerel en laboratoire et avons réalisé des échantillons colorés. Leurs compositions chimiques et leurs morphologies ont été étudiées par le biais de spectroscopies mises en œuvre au synchrotron, et de microscopies électroniques.

Aucun élément n'a permis d'appuyer les hypothèses émises au XIX<sup>ème</sup> siècle, ce qui nous a conduits à suggérer une origine plasmonique aux couleurs des images photochromatiques : elles seraient dues à une dispersion de nanoparticules d'argent qui s'adapte en taille, forme et localisation lors de l'exposition à la lumière.

Victor de Seauve



## Rétine minérale

Ce projet a été pensé comme une tentative de rendre sensible certains aspects du procédé de photographie en couleur d'Edmond Becquerel. Plusieurs artistes ont été sollicités, en raison de leur intérêt pour les procédés photographiques anciens, pour le dispositif photographique ou bien l'image en mouvement, non fixée. Après une présentation théorique et une mise en contexte historique du procédé Becquerel, place à l'expérimentation : chacune a eu accès au laboratoire et a pu s'emparer du procédé, ou des techniques analytiques.

Le résultat pose question : comment situer ces œuvres, nées d'une « brève rencontre<sup>2</sup> » entre artistes et scientifique ? Les sciences du patrimoine font échantillon de toute œuvre, la science, elle, « traite tout être comme “objet en général”<sup>3</sup> ». En s'emparant du travail de recherche de Victor de Seauve, Danica Chappell, Lia Giraud, Colin Lusinchi, Hanako Murakami et Laure Tiberghien proposent une approche plastique, qui fait du procédé Becquerel un générateur de formes. Un regard nouveau est posé sur ces images photochromatiques, qui intriguent, quelles que soient les pratiques et les disciplines.

<sup>1</sup> Edmond Becquerel, « Reproduction des couleurs par l'action de la lumière » dans *La lumière, ses causes et ses effets*, Paris, F. Didot frères, fils et Cie, 1864, p. 18.

<sup>2</sup> Jean-Marc Lévy-Leblond, *La science n'est pas l'art - Brèves rencontres*, Paris, Hermann, 2010, 119 p.

<sup>3</sup> Maurice Merleau-Ponty, *L'Œil et l'Esprit*, Paris, Gallimard, 1985 [1964], p. 9.

# LIA GIRAUD

**Du point de vue de nulle part**

**Vidéo (muet), boucle, 1 min 57 s, écran TV**

*« On pourrait envisager la réalité comme un ensemble de sphères concentriques qui se révèlent progressivement à mesure que nous nous détachons des contingences du moi<sup>1</sup>. »*

Au coin d'une rue du v<sup>ème</sup> arrondissement, les images photochromatiques d'Edmond Becquerel rencontrent l'Algaégraphie<sup>2</sup>. Ces images sont vivantes, métamorphiques et si sensibles à leur environnement qu'elles ne cessent de tendre vers leur propre disparition.

Parce qu'il est illusoire de croire que le temps peut être fixé et parce qu'un perroquet reste à jamais susceptible<sup>3</sup>, l'idée d'un protocole commun naîtra : le scientifique cherchera à imager l'apparition successive des couleurs jaune, rouge, vert, bleu et leurs surimpressions ; l'artiste filmera une rétine reflétant le passage des saisons.

Scénario : GGRJ, 1 h. GRB, 4h.

PRV, 30 min. TB, 1h30.<sup>4</sup>

Le jaune apparaît nettement, mais le rouge est plus timide. Le bleu absorbe l'espace pictural, mais le vert est paresseux. Objectivement, V. soutient que l'expérience n'est pas dénuée d'intérêt. Subjectivement, L. constate qu'elle est plutôt ratée. Visionner. Accélérer. Ralentir. Inverser. Remanier le temps pour y déceler le résultat et se surprendre à imaginer que l'effet recherché est là.

Pour voir, il faudra opter pour l'objectivité et ne choisir aucun point de vue. Ou bien choisir la subjectivité d'un point de vue, pour constater qu'il n'y a rien à voir.



<sup>1</sup> Thomas Nagel, *Le point de vue de nulle part*, Éditions de l'éclat, Paris, 1993, p.9.

<sup>2</sup> L'Algaographie est un procédé photographique créé par Lia Giraud qui utilise les micro-algues comme support photosensible afin former des image littéralement « vivantes ».

<sup>3</sup> Nadar rapporte, au sujet de l'image photochromatique représentant un perroquet présentée par Becquerel à l'exposition de photographie de 1855, qu'elle avait été surnommée « le perroquet susceptible », en raison de sa sensibilité à la lumière. *Paris Photographie*, mai 1891, p.59.

<sup>4</sup> Pour Grand Grand Rond Jaune, Grand Rond Rouge, Petit Rond Vert, Tutti Bleu.

# DANICA CHAPPELL

**Far from the eye #1 (Loin de l'œil #1)**

**Polychromatic image, in 3 parts**

**31 cm × 26 cm**

**2018**

*“One who knows how to appreciate colour relationships, the influence of one colour on another, their contrasts and dissonances, is promised an infinitely diverse imagery<sup>1</sup>.”*

- Sonia Delaunay

When photography was known, when light was fixed to a surface and no longer only depicted in pigments and inks, the knowledge and practice was aligned to science. By means of questioning photo receptivity, photography evolved incorporating mechanical and technical devices as well as concept and reasoning. Over time people added their own flavour of hand and mind to the action of recording light and photography flourished into an expansive method of expression.

Riffing off photography's history and linked to constructivist practices, I am drawn to the malleable photograph. In search of an object I am inspired by the peripheries, applying a cameraless approach to various applications of darkroom-based processes. In this manner I focus my visual language on combinations of colour, form and tactility.

Exploring how the hand and light sensitive surfaces interact with ‘light shadows’, I construct narratives with materials and process. The aspect of photography that I have been concerned with asks *what is it to feel the medium and the making of the mark – to hold the image in its latency?*

The aim is to abstract causing a dislocation between aspects of perception and process.

Cameraless methods are elastic and sometimes characterised as being cavalier with the techniques of photography. Its geneses can be found in Edmond Becquerel’s polychromatic image experiments, when conventions of photography were coalescing. Becquerel’s tests were carried out on chemically saturated swatches of paper that were then exposed to light

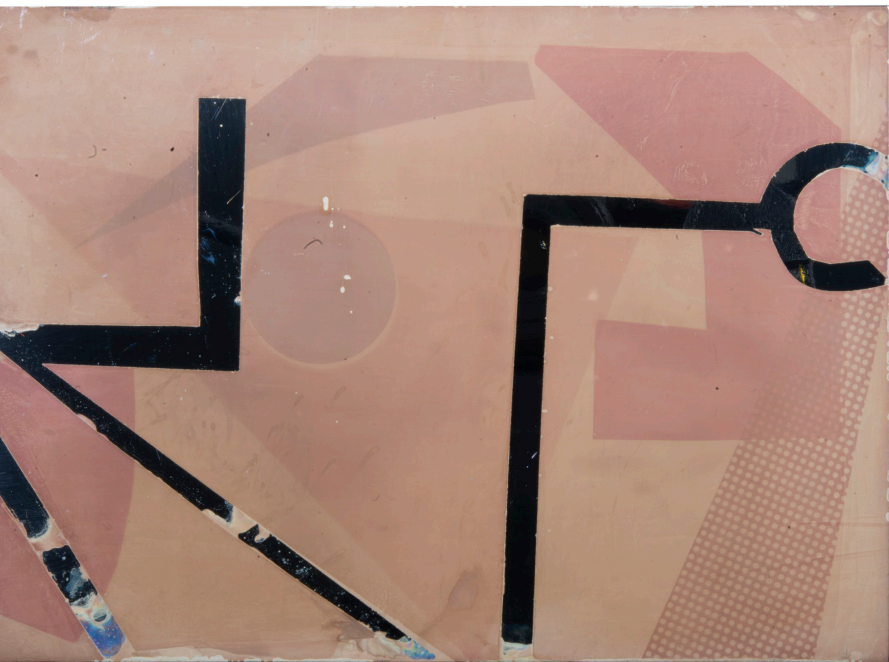
without a camera<sup>2</sup>. The action and application of light, colour and form to a light sensitive substrate highlights latency and potential elasticity in photography.

Becquerel’s polychromatic image process is entirely latent – never fixed – a play with colour and form. The chemical sensitized object records light in hues and shades of colour. An unfixable light sensitive substrate, the image object is ephemeral and ‘bleaches’ out if left open to ambient light – fading into the undertones of the reactive silvered plate. The positive image remains, in its latency, so long as the plate is not further subjected to light. For what time-in-light diminishes, the viewer must rely on memory to discern their recollection and reminds us that we are experiential beings.

<sup>1</sup> Prodger, M. *Artist Sonia Delaunay redefined creativity in early 20th century Paris*. Financial Review, 11 April 2016.

<sup>2</sup> Edmond Becquerel manuscript archive, Central Library MNHN, visited Feb. 2017.







# COLIN LUSINCHI

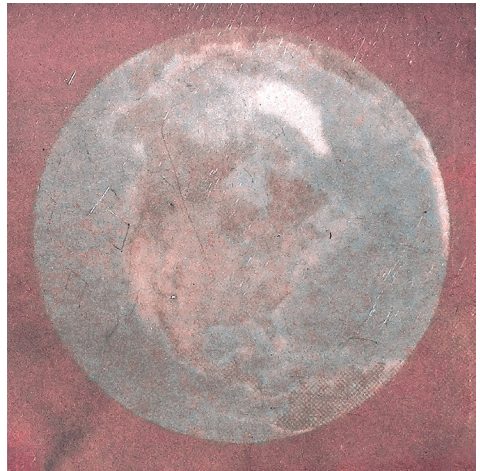
**Révolution photochromatique, 1848 - 2018**

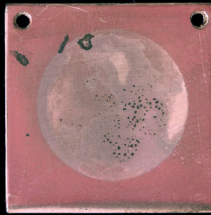
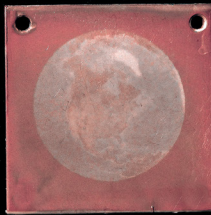
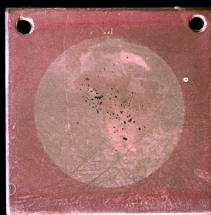
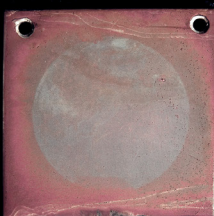
**Série de 12 images photochromatiques, 2 cm × 2 cm, microscope**

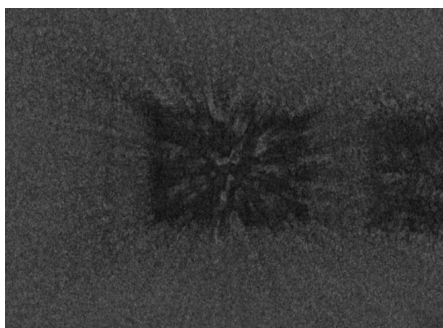
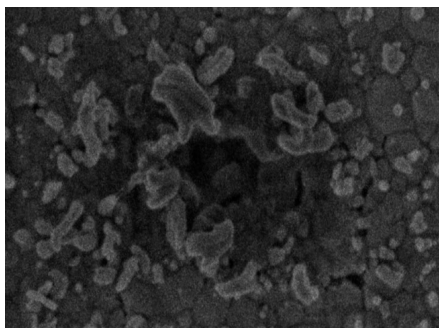
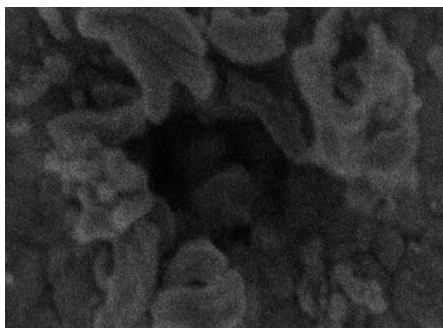
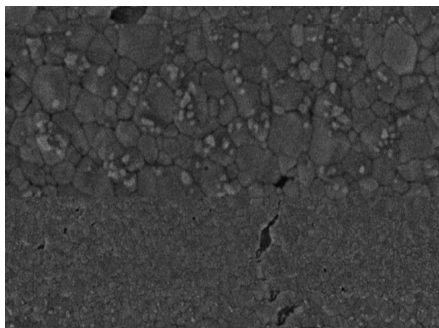
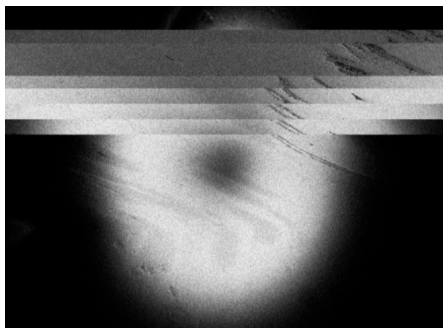
Depuis 160 ans, grâce aux mémoires d'Edmond Becquerel, nous savons produire des images photochromatiques. Vouées à la disparition, certaines images n'ont pu nous parvenir mais le procédé lui ne s'est pas encore consumé.

De quelles couleurs aurait été le voyage spatial de 1848 ?  
Sous quelles apparences la Terre se serait-elle révélée ?  
Au travers de quelles images le monde se serait-il regardé ?

Cette proposition est une série de 12 impressions promises à la disparition de la planète terre, dont la latitude est augmentée de 30 degrés pour chaque nouvelle image.







# HANAKO MURAKAMI

## The Exposure

Vidéo (muet), boucle, 3 min 16, écran TV

Collaboration avec Victor de Seauve, CRC et Imène Estève, IMPMC

L'observation d'une surface photosensible non-exposée, révèle un vrai dilemme. Pour observer un objet la lumière est indispensable mais celle-ci, en exposant la surface sensible, la transforme irrémédiablement. Observer un daguerréotype non exposé dans un microscope électronique n'est pas anodin. Le faisceau électronique balayant l'objet à imager va inévitablement modifier le daguerréotype, de la même manière que l'exposition à la lumière.

Ainsi, nous pouvons observer les effets du faisceau électronique : l'halogénure d'argent en surface de la plaque - correspondant aux grains gris en fond de l'image - se décompose et des particules

d'argent sont formées, dans un mouvement presque organique, et composent une image.

Ce dilemme du regard *changeant* le sujet, est ici insoluble. Néanmoins, pour les grecs antiques, voir l'autre signifiait *le brûler par le regard*. Cette idée était inspirée par l'effet que provoquait l'observation d'autrui, qui sent le regard se poser sur lui. Aujourd'hui, on pense la vision humaine comme l'ensemble des signaux émis par la rétine frappée par les rayons lumineux. Dans le microscope électronique, ce qui *éclaire* brûle la surface sensible, et le regard assiste à la naissance de sa propre image.

# LAURE TIBERGHIE

## Un imaginaire coloré

Image photochromatique, 12 cm × 9 cm

Le procédé Becquerel révèle une contradiction entre lumière et obscurité : les images photochromatiques et leurs couleurs ne peuvent exister sans lumière, mais c'est elle qui les fait disparaître par la suite. C'est dans cette contradiction que vit l'image en mouvement, qui évolue dans le temps lorsqu'elle n'est pas ou peu fixée.

Le composé photosensible, le « pigment caméléon<sup>1</sup> », s'adapte et prend la couleur du rayonnement incident lors de l'exposition ; ainsi, les couleurs des images photochromatiques correspondent à un état de ce composé, qui reste photosensible : « la lumière reprend ce qu'elle a donné<sup>2</sup> ».

Ces plaques suggèrent les couleurs plutôt qu'elles ne les montrent ; un jeu de correspondances s'installe et fait appel à un imaginaire coloré dépassant la gamme de teintes représentée. Ceci rejoint ma pratique photographique et l'idée de représentation de l'invisible.

Les sensations colorées ne peuvent être totalement décrites par les mesures colorimétriques : l'interprétation des couleurs de ces images est compliquée car elles apparaissent sur un fond de teinte framboise, qui est la couleur propre à la dispersion de nanoparticules initialement présente.

<sup>1</sup> Ernest Coustet, *La photographie des couleurs*, p. 55.

<sup>2</sup> Alcide Ducos du Hauron, *La triplique photographique des couleurs et l'imprimerie*, p. 412.









# VICTOR DE SEAUVÉ

## La fabrique du caché

**Image photochromatique (10,8 cm × 80 cm) dans une boîte en bois noire**

Le sujet de cette image photochromatique présentée dans une boîte noire en bois est un nu féminin, photographié par Auguste Belloc dans les années 1850. En 1860, au cours d'une perquisition à l'atelier de ce photographe professionnel, membre de la SFP, loué par la critique, la police découvre une série de nus féminins cachés dans une boîte en carton imitant la reliure des œuvres de Buffon, de laquelle est extraite la photographie choisie. Six ans plus tard, Courbet immortalise ce sujet en peignant *L'Origine du monde* et une partie de la saisie effectuée rejoint les collections de la BNF sous la côte AE, marque de l'Enfer.

Cette pièce est une enquête sur la mémoire cachée, sur ces photographies imprésentables dont on sait qu'elles existent mais que l'on ne peut voir. Les images d'Edmond Becquerel, autant que les images enfermées d'Auguste Belloc provoquent désir et frustration ; la boîte noire excite la curiosité. D'ailleurs, si l'image n'est aperçue qu'un court instant, le temps de distinguer le sujet, comment parler de réaction esthétique ? Elle nous invite aussi à interroger le processus de réaction basé sur une expérience fugace. L'attente face à la boîte noire, l'excitation lors de l'ouverture et la trace laissée par l'apparition de l'image sont en fait le vrai sujet de la pièce.



chlorure pur exposé aux vapeurs mercurielles ?  
, car alors plusieurs réactions peuvent avoir lieu  
et en outre le dépôt inégal des vapeurs mercurielles  
encore compliquer les effets ; les conditions ne sont

les réactions chimiques opérées sous l'influence  
leurible isolés et sur les mélanges, et l'on plaquer  
mable par son exposition à diverses vapeurs ne doit  
de hétérogène pouvant se comporter différemment d'ac-  
tuelle a déjà été plus ou moins impressionnée,  
et des rayons agissant en sens inverse sur les



## RÉSUMÉ

---

Les premières photographies couleurs produites par Edmond Becquerel au Muséum d'Histoire naturelle à Paris en 1848 ont suscité un débat scientifique intense tout au long du XIX<sup>ème</sup> siècle. La question de l'origine des couleurs de ces photographies a vu s'affronter les partisans d'une hypothèse pigmentaire et ceux d'une hypothèse interférentielle. Au cours du XX<sup>ème</sup> siècle, cette question n'a pas été définitivement tranchée. Ce travail doctoral se propose d'appréhender la nature de ces images dites « photochromatiques » par une approche expérimentale. Nous nous sommes dans un premier temps intéressés aux étapes de sensibilisation du plaqué argent et d'exposition de la surface sensible aux rayonnements visibles, dans le but de répliquer le procédé Becquerel et de comprendre la photosensibilité de ces images. Les propriétés optiques des couches sensibles et colorées ont été caractérisées en spectroscopie UV-visible et mises en relation avec leurs compositions chimiques (étudiées en XAS) et leurs morphologies, de l'échelle micro- à nanométrique (étudiées en MEB et TEM). La grande sensibilité des échantillons aux faisceaux photoniques (UV-visible et rayons X) et électroniques a imposé un développement méthodologique afin de comprendre et de limiter les effets de sonde. Les résultats de cette recherche permettent de réfuter l'hypothèse de phénomènes interférentiels comme origine des couleurs des images photochromatiques, hypothèse qui prévaut dans la littérature depuis la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle. Les couches sensibles et colorées sont constituées de grains de chlorure d'argent micrométriques décorés de nanoparticules d'argent. Ces nanoparticules d'argent, que nous avons étudiées en EELS low loss, sont responsables de l'absorption dans le visible des couches sensibles et colorées par résonance de plasmons de surface. Ceci nous conduit à proposer une origine plasmonique aux couleurs des images photochromatiques, hypothèse discutée dans cette thèse.

## MOTS CLÉS

---

Photographie couleur, Edmond Becquerel, nanoparticules d'argent, chlorure d'argent, synchrotron, TEM-EELS

## ABSTRACT

---

The first colour photographs were produced in 1848 by Edmond Becquerel at the Museum of natural History in Paris. The origin of their colours motivated an intense debate between the scientists during the XIX<sup>th</sup> century. Two main hypotheses were proposed, namely a pigmentary hypothesis and an interferential hypothesis. Nowadays the question of the colours of those photochromatic images is still not settled and this doctoral research aims at addressing it by an experimental approach. We first studied the sensitizing of the silver plate and the exposure of the sensitive surface to light in order to replicate the Becquerel process and to gain information on the photosensitivity of these images. The optical properties of the sensitized and coloured layers were characterized by UV-visible spectroscopy and related to their chemical composition (studied by XAS) and their morphologies, from the micro to the nanoscale (studied by SEM and TEM). A methodological development was necessary to understand and overcome the sensitivity of the samples to photonic beams (UV-visible and X-rays) and electronic beams. The results allow us to reject the interferential hypothesis, which prevailed since the end of the XIX<sup>th</sup> century. The sensitized and coloured layers consist in micrometric silver chloride grains decorated by silver nanoparticles. Besides, these nanoparticles, which we investigated by low loss EELS, are responsible for the visible absorption of sensitized and coloured layers through surface plasmon resonance. We suggest that the photochromatic images colours have a plasmonic origin and hereby discuss this hypothesis.

## KEYWORDS

---

Colour photography, Edmond Becquerel, silver nanoparticles, silver chloride, synchrotron, TEM-EELS