



HAL
open science

Photochromisme de films mésoporeux d'oxyde de titane dopés argent appliqué au stockage de données

Nicolas Crespo-Monteiro

► **To cite this version:**

Nicolas Crespo-Monteiro. Photochromisme de films mésoporeux d'oxyde de titane dopés argent appliqué au stockage de données. Autre [cond-mat.other]. Université Jean Monnet - Saint-Etienne, 2012. Français. NNT : 2012STET4027 . tel-02870732

HAL Id: tel-02870732

<https://theses.hal.science/tel-02870732>

Submitted on 16 Jun 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.

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE JEAN MONNET DE SAINT-ETIENNE

Par Nicolas CRESPO-MONTEIRO

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN SCIENCES

**Photochromisme de films mésoporeux
d'oxyde de titane dopés argent appliqué au
stockage de données**

Soutenue à huis clos le 9 juillet 2012 devant le jury composé de :

Mohamed BOUZAOU	Professeur, Université Lille I	Rapporteur
Pierre-François BREVET	Professeur, Université Claude Bernard	Rapporteur
Lucien SAVIOT	Dir. de recherche, Université de Bourgogne	Examineur
Thierry FOURNEL	Professeur, Université Jean Monnet	Examineur
Aziz BOUKENTER	Professeur, Université Jean Monnet	Directeur de thèse
Nathalie DESTOUCHES	Professeur, Université Jean Monnet	Co-directrice

CONFIDENTIEL

A la mémoire de mon père,

A ma mère,

CONFIDENTIEL

CONFIDENTIEL

Remerciements

Le travail de recherche présenté dans ce manuscrit s'est déroulé au sein du laboratoire Hubert Curien de l'université Jean Monnet de Saint-Etienne. Je tiens particulièrement à remercier M. Florent Pigeon, directeur du laboratoire pour m'avoir accueilli durant ces trois années de thèse.

Je remercie sincèrement M. Mohamed Bouazaoui et M. Pierre-François Brevet pour avoir accepté de rapporter ce travail. Je remercie également M. Lucien Saviot et M. Thierry Fournel pour m'avoir fait l'honneur de participer au jury de thèse.

Je souhaite particulièrement remercier M. Aziz Boukenter et Mme Nathalie Destouches pour m'avoir permis de réaliser cette thèse et pour avoir encadré ce travail. J'ai sincèrement apprécié de travailler avec eux et je leur suis reconnaissant pour le temps qu'ils m'ont consacré et toutes les opportunités qu'ils m'ont données au cours de cette thèse. Je souhaiterais quand même adresser une attention particulière à Mme Nathalie Destouches pour son soutien, sa bienveillance, sa disponibilité en dépit de son emploi du temps surchargé, ses compétences et sa rigueur scientifique qui m'ont tant appris, un immense MERCI.

Je tiens maintenant à remercier toutes les personnes avec lesquelles j'ai pu collaborer durant ces années et qui ont permis l'accomplissement de ce travail.

Tout d'abord, merci à Laurence Bois, Francis Vocanson et Latifa Nadar pour avoir synthétisé les différents films utilisés dans cette étude. Merci pour toutes les synthèses que vous avez réalisées de façon à ce que je puisse travailler sur les meilleurs échantillons possibles.

Je souhaite ensuite remercier les personnes qui ont contribué à la réalisation des « belles » images présentes dans ce manuscrit.

Tout d'abord merci à Stéphanie Reynaud, pour les images MEB et les heures passées à retrouver les zones que je voulais analyser. Tu as toujours essayé d'obtenir les meilleures images même si j'attends toujours mon image à $\times 1\,000\,000$. Merci également pour ta sympathie et ta disponibilité.

Merci à Yaya Lefkir, pour la préparation des échantillons pour le MET et les coupes à l'ultra microtome. Malgré les difficultés pour extraire et couper nos échantillons, tu es toujours arrivé à trouver une solution pour que l'on puisse les analyser même si ces découpes ont hanté tes nuits...

Merci à Yann Battie, M Fernand Chassagneux, M Thierry Epicier pour avoir réalisé les images MET présentes dans ce manuscrit.

Merci à Damien Jamon pour les mesures ellipsométriques et M Alexandre Tishchenko pour son appui théorique.

Merci à Emilie Gamet pour tous ces précieux conseils, sa bonne humeur et ses fous rires partagés. Merci aussi pour m'avoir toujours encouragé et remonté le moral lorsque je baissais les bras devant mes expériences ratées.

Merci à Christophe Hubert pour ses nombreux conseils et sa sympathie.

Je remercie aussi tous ceux qui m'ont aidé lors de mes expérimentations : Jean-Yves Michalon, Anthony Cazier, Gérard Bernaud, Jean-Claude Pommier, Frédéric Celle.

Durant cette thèse j'ai pu m'exercer à l'enseignement. Je souhaiterais remercier Marie-Françoise Blanc-Mignon pour avoir accepté d'être ma tutrice de monitorat ainsi que Thomas Oliver, Baptiste Moine et Emmanuel Marin avec qui j'ai eu la chance de pouvoir travailler.

Je voudrais remercier ma famille sans qui tout ça aurait été impossible. Vous m'avez toujours encouragé et soutenu même si pour certains des milliers de kilomètres nous séparent. Votre joie de vivre et vos intentions ont toujours su me donner du courage et l'envie de me surpasser. Merci à ma sœur pour son soutien et pour avoir toujours été prête à m'aider même si elle n'a jamais bien compris ce que je faisais. Merci à Marie pour ses sourires et ses « bisous magiques » qui guérissent toutes les blessures. Un merci plus particulier à mes parents, mes deux piliers, mes deux ancres. L'un est resté, l'autre est parti, mais vous m'avez toujours soutenu et permis de faire ce que je voulais même si c'était loin d'être gagné. Merci de votre confiance et de tout votre amour : tout ce travail est le vôtre.

Enfin, je voudrai remercier la personne qui partage ma vie et qui est prête à me suivre au bout du monde. Tu m'as toujours soutenu, et tu as su me relever quand je baissais les bras, ta douceur et ton amour m'ont porté et amélioré, cette rédaction aurait été impossible sans toi. Un immense merci pour ta patience et ton soutien au cours de ces derniers mois et pour tout le reste...

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	9
CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART ET CONTEXTE DE L'ETUDE	13
1. LES NANOPARTICULES METALLIQUES ET LE PHOTOCHROMISME	13
1.1 PROPRIETES OPTIQUES DES NANOPARTICULES METALLIQUES	13
1.1.1 Propriétés optiques des métaux nobles	13
1.1.2 Propriétés optiques d'une nanoparticule métallique isolée	17
1.1.3 Propriétés optiques d'un ensemble de particules	27
1.2 ETAT DE L'ART SUR LE PHOTOCHROMISME	29
1.2.1 Les matériaux organiques	30
1.2.2 Les matériaux hybrides organiques-inorganiques	33
1.2.3 Les matériaux inorganiques	34
1.2.4 Conclusion sur les composants photochromes	42
1.3 CROISSANCE DE NANOPARTICULES METALLIQUES DANS DES FILMS MESOPOREUX	43
1.3.1 Elaboration des films mésoporeux dopés avec des précurseurs métalliques	43
1.3.2 La croissance optique	48
1.3.3 Conclusion sur la croissance optique dans les films mésoporeux	49
2 L'AUTHENTIFICATION DE PRODUITS MANUFACTURES	50
2.1 CONTEXTE DE LA CONTREFAÇON	50
2.2 CRITERES PERMETTANT L'AUTHENTIFICATION DE PRODUITS	52
2.3 TECHNIQUES UTILISEES POUR L'AUTHENTIFICATION DE PRODUITS	53
2.3.1 Prise d'images	53
2.3.2 Enregistrement de figures d'interférences	54
2.3.3 Analyse du matériau	55
2.4 CONCLUSION SUR L'AUTHENTIFICATION DES PRODUITS MANUFACTURES	56
3 CONCLUSION	56
CHAPITRE 2 : L'UTILISATION DES FILMS TIO₂/AG COMME SUPPORT DE DONNEES RECONFIGURABLES	59
1 CARACTERISTIQUES DES INSCRIPTIONS RECONFIGURABLES	59
1.1 CARACTERISATION DES FILMS AVANT INSCRIPTION	59
1.2 ECRITURE DE MOTIFS RECONFIGURABLES	61
1.3 EFFACEMENT DES MOTIFS	64
1.3.1 Effacement en lumière monochromatique	65
1.3.2 Influence de la longueur d'onde et de l'intensité	70

1.3.3	<i>Dichroïsme</i>	73
1.4	CYCLES D'ECRITURE/EFFACEMENT	75
1.5	MIGRATION DES SELS D'ARGENT	77
1.5.1	<i>Migration durant les insolation UV</i>	77
1.5.2	<i>Migration durant les insolation visibles</i>	80
1.5.3	<i>Migration durant les cycles d'écriture/effacement</i>	81
1.6	STABILITE DES MOTIFS DANS LE TEMPS	82
2	METHODES NUMERIQUES POUR LA PHOTO-INSCRIPTION D'IMAGES COMPLEXES	
MONOCHROMES		83
2.1	ECRITURE POINT PAR POINT	84
2.2	ECRITURE EN CONTINU.....	87
3	APPLICATION DU MARQUAGE RECONFIGURABLE A L'AUTHENTIFICATION DE PRODUITS	89
3.1	INSCRIPTION ET EFFACEMENT DE MOTIFS ALEATOIRES RECONFIGURABLES OPTIQUEMENT	90
3.2	LECTURE DE L'INFORMATION PHOTO-INDUITE.....	92
3.3	AUTHENTIFICATION DU PRODUIT.....	93
3.3.1	<i>Le recalage</i>	93
3.3.2	<i>Mesures de corrélation</i>	97
3.4	REPRODUCTIBILITE DE LA METHODE DE PHOTO-INSCRIPTIONS RECONFIGURABLES	99
3.5	STABILITE DU SYSTEME DANS LE TEMPS	101
3.6	CONCLUSION SUR L'APPLICATION DU MARQUAGE RECONFIGURABLE A L'AUTHENTIFICATION DE PRODUITS	102
4	CONCLUSION	102
CHAPITRE 3 : L'UTILISATION DES FILMS TiO₂/AG COMME SUPPORT DE DONNEES PERMANENTES. 105		
1	IDENTIFICATION ET CARACTERISATION DES PHASES CRISTALLINES DU TiO₂	105
1.1	LES PHASES CRISTALLINES DU TiO ₂	105
1.1.1	<i>Anatase</i>	106
1.1.2	<i>Brookite</i>	107
1.1.3	<i>Rutile</i>	107
1.1.4	<i>Comparaison anatase/rutile</i>	108
1.2	METHODES DE CARACTERISATION UTILISEES	108
1.2.1	<i>Spectroscopie Raman</i>	109
1.2.2	<i>Microscopie électronique en transmission</i>	110
1.2.3	<i>Microscopie à force atomique</i>	112
2	INSCRIPTIONS ET PROPRIETES DES MOTIFS PERMANENTS	113
2.1	PHOTO-INSCRIPTIONS PERMANENTES SOUS FAISCEAU UV	113
2.1.1	<i>Cristallisation photo-induite</i>	113
2.1.2	<i>Comportement photochromique des zones cristallisées</i>	117
2.1.3	<i>Rôle de l'argent</i>	118

2.1.4	<i>Influence de l'intensité et de la durée d'insolation sur la cristallisation</i>	120
2.2	PHOTO-INSCRIPTIONS PERMANENTES SOUS FAISCEAU VISIBLE	124
2.2.1	<i>Cristallisation photo-induite</i>	124
2.2.2	<i>Comportement photochrome des zones densifiées</i>	127
2.2.3	<i>Rôle de l'argent</i>	129
2.2.4	<i>Influence de l'intensité sur la cristallisation</i>	131
2.3	STABILITE DES INSCRIPTIONS DANS LE TEMPS	138
2.4	RESISTANCE DES INSCRIPTIONS DANS UN ENVIRONNEMENT A HAUTE TEMPERATURE	138
3	CONCLUSION	140
CHAPITRE 4 : L'UTILISATION DES FILMS TiO₂/Ag POUR L'INSCRIPTION DE MOTIFS MULTICOLORES 143		
1	MISE EN PLACE D'UN NOUVEAU SYSTEME D'ECRITURE ET DE CARACTERISATION <i>IN SITU</i>	143
2	INSCRIPTION ET PROPRIETE DES MOTIFS COLORES	148
2.1	ECHANTILLON UTILISE	148
2.2	PHOTO-INSCRIPTION DES MOTIFS.....	150
2.3	PROPRIETES DES MOTIFS PHOTO-INDUITS	156
2.3.1	<i>Comportement photochrome des zones colorées</i>	159
2.3.2	<i>Stabilité des motifs colorés</i>	160
3	INFLUENCE DES CONDITIONS D'INSOLATION SUR LA COULEUR PHOTO-INDUITE	163
3.1	INFLUENCE DE LA VITESSE D'ECRITURE	163
3.2	INFLUENCE DE L'INTENSITE INCIDENTE	167
3.3	INFLUENCE DE LA LONGUEUR D'ONDE	169
4	METHODES NUMERIQUES POUR LA PHOTO-INSCRIPTION D'IMAGES COLOREES	172
5	CONCLUSION	177
CONCLUSION GENERALE		
179		
ANNEXE 1 : INTERACTION D'UNE ONDE ELECTROMAGNETIQUE AVEC UN METAL		
183		
ANNEXE 2 : RELATIONS DE KRAMERS-KRONIG		
187		
ANNEXE 3 : EXTENSION DE LA THEORIE DE MIE AUX PARTICULES CŒUR-COQUILLES SPHERIQUES 189		
ANNEXE 4 : THEORIE DE GANS		
191		
ANNEXE 5 : CALCUL DE LA RESOLUTION THEORIQUE DE L'ENSEMBLE OBJECTIF/COLLIMATEUR		
195		
REFERENCES		
197		
LISTE DE MES PUBLICATIONS		
206		

CONFIDENTIEL

Introduction générale

Depuis l'Antiquité, les maîtres verriers savaient fabriquer des œuvres d'art aux couleurs fascinantes comme le rouge rubis. La coupe de Lycurgus qui présente une coloration verte lorsqu'on l'observe en réflexion et rouge rubis en transmission est l'exemple le plus connu et le plus ancien de ce savoir-faire. Il s'est avéré au début du XX^{ème} siècle, grâce notamment aux travaux de Maxwell-Garnett [1] et de Mie [2] que la coloration de ces verres est liée à des inclusions nanométriques de métaux nobles. Du fait de leur faible taille, les électrons libres de ces nanoparticules métalliques ont la possibilité d'osciller en phase lorsqu'ils sont excités par une onde électromagnétique. Ce phénomène physique plus connu sous le nom de résonance plasmon de surface localisée induit une bande d'absorption dans le spectre UV/visible du matériau et est responsable de sa coloration. Les caractéristiques de cette bande d'absorption dépendent essentiellement de la nature, la forme, la taille des nanoparticules, de l'indice de réfraction du milieu environnant et de la distance interparticule.

Au milieu du XX^{ème}, il a été démontré par Goetz [3] et Clarks [4] que l'argent adsorbé sur des colloïdes d'oxyde de titane (TiO_2), pouvait induire un changement de couleur réversible de celui-ci lors d'une excitation lumineuse, du photochromisme. Sous insolation UV, des électrons de la bande de valence du TiO_2 sont excités et migrent vers les charges positives Ag(I) , réduisant celles-ci et formant des nanoparticules d'argent Ag(0) . La formation de ces nanoparticules entraîne alors une coloration brun-gris du matériau. Réversiblement, l'interaction des nanoparticules d'argent avec une lumière visible à travers leur résonance plasmon de surface localisée, induit la migration d'électrons vers la bande de conduction de l'oxyde de titane, entraînant l'oxydation de l'argent métallique Ag(0) en espèces Ag(I) . Il en résulte alors un blanchiment de la couleur photo-induite. En 2003, cette propriété a été revisitée et une nouvelle fonctionnalité induisant du photochromisme multicolore a été rapportée dans des matériaux nanocomposites constitués de nanoparticules d'argent dans des films nanoporeux d'oxyde de titane [5]. Les films de couleur initialement brun-gris, deviennent sous une insolation avec une lumière monochromatique visible pratiquement de la même couleur que la lumière les ayant insolés. Ce changement de couleur se produit en présence d'une distribution relativement large des tailles des nanoparticules d'argent et correspond à une oxydation sélective des nanoparticules dont la résonance plasmon de surface correspond à la longueur d'insolation [5], [6]. De tels matériaux peuvent trouver de nombreuses applications comme la copie couleur de papier réinscriptible, les fenêtres « intelligentes », les mémoires optiques multi-longueur d'onde Cependant, la faible stabilité obtenue pour les couleurs photo-induites réduit drastiquement les potentialités de ces matériaux et seule une amélioration substantielle de cette stabilité reste en mesure d'ouvrir la voie à de réelles applications.

C'est dans ce cadre, que nous nous sommes intéressés, au sein du laboratoire Hubert Curien, à la stabilité de la coloration de ces matériaux en vue de leur utilisation comme support de données reconfigurables notamment dans le domaine de la traçabilité sécurisée des produits manufacturés. La demande dans ce domaine est forte et l'utilisation du photochromisme a connu ces dernières années un fort regain d'intérêt [5–10]. Dans ce contexte concurrentiel, nous avons opté pour une approche basée sur le contrôle par voie optique de la croissance de nanoparticules d'argent dans des films mésoporeux d'oxyde de titane ; le contrôle de la croissance devant améliorer significativement la stabilité mais aussi les sélectivités spatiale et spectrale.

La stratégie adoptée a très vite permis d'obtenir une solution de rupture sur la question cruciale de la stabilité. Ce succès nous a encouragé à orienter notre activité principalement sur les applications liées aux marquages reconfigurables ou permanents ; handicapés jusqu'à maintenant par ce manque justement de stabilité. Cette orientation s'est probablement faite au détriment du volet portant sur l'étude approfondie des mécanismes microscopiques de photocroissance des nanoparticules. Mais, l'important investissement nécessaire au développement de procédés de photoinscription fiables et robustes ne permettait pas de mener à bien les deux volets à la fois.

L'ensemble de ces travaux, et plus particulièrement la synthèse des films mésoporeux d'oxyde de titane, ont été réalisés en collaboration avec le Laboratoire Multimatériaux et Interface (LMI) de l'université Lyon 1.

Nous présenterons tout d'abord dans ce manuscrit les propriétés optiques des nanoparticules d'argent de façon à introduire des éléments théoriques qui seront utilisés par la suite pour simuler la réponse de nanoparticules d'argent dans une matrice d'oxyde de titane. Dans ce premier chapitre, un état de l'art sur les matériaux photochromes sera aussi présenté de façon à situer le comportement photochromique des films TiO_2/Ag par rapport aux autres composants photochromes. Nous aborderons la réalisation de films mésoporeux par voie sol-gel ainsi que la réduction optique qui permet de faire croître des nanoparticules métalliques dans de tels films. Enfin, les enjeux et les contraintes de la traçabilité sécurisée seront introduits, ainsi que différentes méthodes permettant l'authentification de produits manufacturés.

Dans le second chapitre, nous démontrerons que les films mésoporeux d'oxyde de titane imprégnés d'argent peuvent être utilisés comme support de données reconfigurables. Nous verrons que la mésostructure des films permet de contrôler la taille des nanoparticules formées et qu'il est possible de blanchir et d'effacer des motifs photo-inscrits en lumière visible monochromatique. Le comportement photochromique des films ainsi que la stabilité des inscriptions seront aussi détaillés. Dans une deuxième partie, nous verrons que de tels films peuvent être utilisés pour la photo-inscription d'images complexes monochromes et dans une troisième partie nous montrerons que ces films peuvent être utilisés pour réaliser

de nouveaux marquages reconfigurables permettant l'authentification de produits manufacturés.

Dans le troisième chapitre, nous nous intéresserons à l'utilisation de tels films comme supports de données permanentes. Nous démontrerons qu'il est possible, par une simple variation des conditions d'insolation, d'induire une cristallisation locale de la matrice de TiO_2 qui peut être utilisée pour photo-inscrire des motifs permanents résistants à des environnements à haute température. Nous verrons que cette cristallisation peut être induite en lumière UV comme en lumière visible monochromatique. Nous aborderons aussi à travers ce chapitre l'influence des sels d'argent sur la cristallisation de la matrice de TiO_2 ainsi que le comportement photochromique des films dans les zones cristallisées.

Dans le quatrième chapitre, nous montrerons que les films mésoporeux d'oxyde de titane imprégnés d'argent peuvent aussi être utilisés pour inscrire des motifs multicolores. Nous verrons que l'inscription de ces motifs colorés ne nécessite aucune réduction préalable des sels d'argent en nanoparticules métalliques et que les couleurs photo-induites présentent des propriétés colorimétriques différentes de celles rapportées dans la littérature. A travers ce chapitre, nous aborderons aussi l'influence des conditions d'insolation sur les couleurs photo-induites.

Enfin, nous terminerons par une conclusion générale qui regroupera les différentes propriétés des films mésoporeux d'oxyde de titane imprégnés d'argent et qui présentera aussi des perspectives sur l'utilisation de ces films.

CONFIDENTIEL

Chapitre 1 : Etat de l'art et contexte de l'étude

1. Les nanoparticules métalliques et le photochromisme

1.1 Propriétés optiques des nanoparticules métalliques

Cette partie préliminaire consacrée aux propriétés optiques des nanoparticules métalliques a pour objectif d'introduire des éléments théoriques qui seront utilisés par la suite pour simuler la réponse de nanoparticules d'argent dans une matrice d'oxyde de titane.

Avant de traiter le cas des ensembles de nanoparticules dans une matrice hôte, nous verrons comment, à partir de l'état massif, il est possible de déterminer les propriétés optiques d'une nanoparticule d'argent.

1.1.1 Propriétés optiques des métaux nobles

Dans cette étude, nous avons utilisé exclusivement des nanoparticules d'argent. L'argent fait partie de la famille des métaux nobles, à l'état atomique ses orbitales d sont totalement remplies et il ne possède qu'un seul électron sur une orbitale de type s ^[1]. A l'état solide, les électrons des orbitales d font partis de la bande de valence et les électrons des orbitales s font partis de la bande de conduction. Dans le cas de l'argent et plus généralement des métaux nobles, il existe aussi une bande hybride (située dans la bande de conduction) appelée bande sp qui résulte d'un chevauchement entre les orbitales s et p (Figure 1.1). Dans ces métaux, deux transitions électroniques sont alors possibles : les transitions interbandes et les transitions intrabandes (Figure 1.1). Les transitions interbandes correspondent à des transitions entre la bande de valence d vers des niveaux de la bande conduction situés au-dessus du niveau de Fermi (dans le cas de l'argent le niveau de Fermi

^[1] Structure électronique de l'argent (Z=47) : $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^{10}(4s)^2(4p)^6(4d)^{10}(5s)^1$ ou $[\text{Kr}](4d)^{10}(5s)^1$

est de 5.53 eV, ce qui correspond à une longueur d'onde d'environ 248 nm) et les transitions intrabandes correspondent à des transitions entre deux niveaux de la bande de conduction.

La fonction diélectrique ϵ des métaux nobles devra donc prendre en compte ces deux transitions et peut s'écrire de la manière suivante :

$$\epsilon = 1 + \chi^{\text{intra}} + \chi^{\text{inter}} \quad (1.1)$$

Avec χ^{intra} la susceptibilité électrique issue des transitions intrabandes et χ^{inter} la susceptibilité électrique issue des transitions interbandes (des rappels théoriques sur l'interaction d'une onde électromagnétique avec un métal sont reportés en Annexe 1). Comme nous le verrons par la suite, la contribution intrabande des métaux nobles peut être décrite par le modèle de Drude et la contribution interbande peut être estimée à partir des mesures de la fonction diélectrique des métaux massifs.

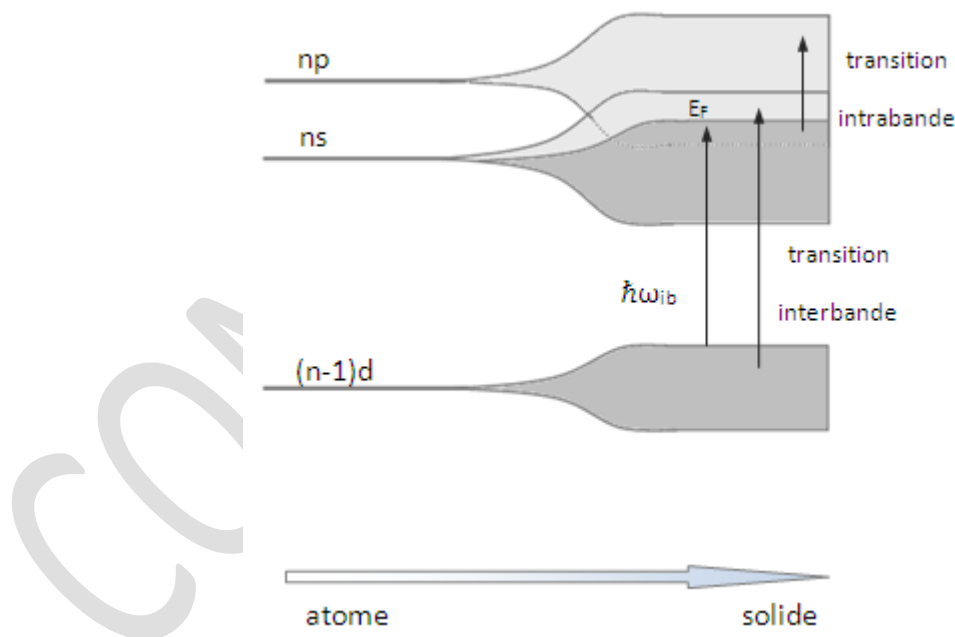


Figure 1.1 : Evolution de la structure électronique des métaux nobles en allant de l'atome vers l'état massif et représentation des transitions interbande et intrabande

1.1.1.1 Transitions intrabandes : le modèle de Drude

Ce modèle, introduit par P. Drude en 1900 [11], permet de décrire les transitions intrabande des métaux nobles et des alcalins en s'inspirant des concepts de la théorie cinétique des gaz. Les métaux sont assimilés à un gaz d'électrons libres, évoluant dans un réseau d'ions métalliques lourds et immobiles. En appliquant la théorie cinétique des gaz aux électrons et en les considérant comme libres et indépendants, le mouvement de tout le nuage électronique peut être calculé comme étant la moyenne des mouvements des électrons individuels. Le mouvement d'un électron est déterminé en appliquant le principe fondamental de la dynamique et en considérant que :

- Les collisions aléatoires électron-électron et électron-phonon peuvent être modélisées par une force de viscosité $\vec{f} = -m_{eff}\Gamma_0\vec{v}$ où m_{eff} représente la masse effective des électrons (masse effective qui a pour but de prendre en compte l'influence des charges positives présentes dans le milieu), \vec{v} la vitesse des électrons et Γ_0 un coefficient d'amortissement visqueux correspondant à une constante de relaxation des électrons (Γ_0 peut être reliée au libre parcours moyen des électrons l par $\Gamma_0 = \frac{v_f}{l}$ avec v_f la vitesse de Fermi).
- Lorsque l'électron est soumis à un champ électrique \vec{E}_l de pulsation ω (\vec{E}_l étant le champ local autour de l'électron), une force $\vec{f}_e = -e\vec{E}_l$ (avec e la charge de l'électron) est exercée sur celui-ci.

Après la résolution de l'équation du mouvement, le déplacement de l'électron au cours du temps (\vec{r}) du fait du champ \vec{E}_l est donné par :

$$\vec{r} = -\frac{e}{m_{eff}} \frac{\vec{E}_l}{\omega^2 + i\Gamma_0\omega} \quad (1.2)$$

La susceptibilité électrique des contributions intrabandes χ^{intra} peut alors être déterminée à partir du moment dipolaire \vec{p} . En considérant le champ local \vec{E}_l égal au champ incident \vec{E} , on obtient :

$$\chi^{intra} = \frac{N\vec{p}}{\varepsilon_0\vec{E}} = \frac{Ne\vec{r}}{\varepsilon_0\vec{E}} = -\frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma_0)} \quad (1.3)$$

Avec N le nombre d'électrons, ε_0 la permittivité du vide et $\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m_{eff}}}$ la fréquence plasma

Pour des fréquences dans le domaine du spectre visible $\omega \gg \Gamma_0$, la partie réelle et la partie imaginaire de la susceptibilité électrique peuvent être approximées par :

$$\chi_r^{intra} \approx -\frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (1.4)$$

$$\chi_i^{intra} \approx \frac{\omega_p^2 \Gamma_0}{\omega^3} \quad (1.5)$$

1.1.1.2 Transitions interbandes

La susceptibilité électrique des contributions interbandes (χ^{inter}) peut être évaluée à l'aide de calculs quantiques qui dépassent le cadre de cette section introductive. Dans ce travail, nous l'avons estimé à partir de mesures expérimentales de la fonction diélectrique ^[2] et des valeurs de la susceptibilité électrique des contributions intrabandes (issue du modèle de Drude), de la manière suivante [13], [14] :

- Si $\omega \leq \omega_{ib}$ l'absorption due aux transitions interbande dans ce domaine est négligeable et $\chi_i^{inter}(\omega) = 0$
- Si $\omega > \omega_{ib}$ l'équation (1.11) indique que la composante imaginaire des transitions interbandes peut être obtenue à partir de la fonction diélectrique expérimentale en faisant : $\chi_i^{inter}(\omega) = \varepsilon_i^{exp}(\omega) - \chi_i^{drude}(\omega)$

Avec ω_{ib} la pulsation seuil interbande (dans le cas de l'argent $\omega_{ib} = 3,9 \text{ eV}$ [13]), χ_i^{inter} la composante imaginaire de la susceptibilité électrique des transitions interbandes, χ_i^{drude} la composante imaginaire de susceptibilité électrique déterminée par le modèle de Drude et ε_i^{exp} la composante imaginaire de la fonction diélectrique expérimentale.

^[2] Dans cette étude les mesures expérimentales de la fonction diélectrique de l'argent, sont issues du recueil de Palik [12]

La partie réelle de la susceptibilité électrique liée aux composantes interbandes χ_r^{inter} peut ensuite être déduite de χ_i^{inter} à partir des relations de Kramers-Kronig (Annexe2).

1.1.2 Propriétés optiques d'une nanoparticule métallique isolée

1.1.2.1 Résonance plasmon de surface localisée dans les nanoparticules métalliques

Dans le cas des nanoparticules métalliques, les propriétés optiques ne peuvent plus être déduites de celles de l'état massif à cause de leur faible taille qui leur confère un confinement diélectrique. Les électrons libres ont alors la possibilité d'osciller lorsqu'ils sont excités par une onde électromagnétique incidente, ce phénomène physique est connu sous le nom de résonance plasmon de surface localisée (Figure 1.2).

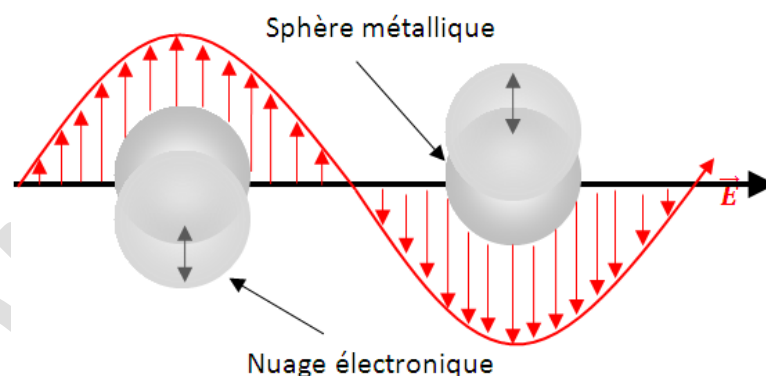


Figure 1.2 : Schéma illustrant l'oscillation collective des électrons de conduction d'une nanoparticule métallique excitée par un champ électrique oscillant

Cette résonance induit une bande d'absorption qui, dans le cas des métaux nobles, est située dans le domaine du visible. Ce phénomène particulier d'absorption lumineuse associé à l'excitation de nanoparticules métalliques est à l'origine d'une coloration du matériau utilisée depuis l'antiquité pour colorer des verres. La coupe de Lycurgus (Figure 1.3) datant du IV^{ème} siècle en est une illustration célèbre. Sa teinte rougeâtre en transmission est attribuée à la présence de nanograins d'or d'environ 70 nm de diamètre dans le verre.



Figure 1.3 : Coupe de Lycurgus éclairée en réflexion (à gauche) et en transmission (à droite)

La fonction diélectrique ϵ des nanoparticules métalliques ne peut donc plus être considérée comme étant celle de l'état massif. Une approche phénoménologique dans le cas de nanoparticules sphériques consiste à comparer le diamètre de la nanoparticule ($2R$) au libre parcours moyen l des électrons de conduction :

- Si $2R \gg l$ la fonction diélectrique peut être assimilée à celle du massif
- Si $2R \ll l$ la fonction diélectrique ne peut plus être assimilée à celle du massif car le libre parcours moyen des électrons sera limité par la surface de la nanoparticule.

Dans le cas où le libre parcours moyen des électrons est limité par la surface de la nanoparticule ($2R \ll l$), des collisions additionnelles vont se produire et le libre parcours moyen des électrons va diminuer. La constante de relaxation Γ_0 du modèle de Drude va donc être sous-estimée dans ce cas. Une contribution supplémentaire permettant de prendre en compte ces éléments, déterminée de manière empirique, doit être ajoutée [15] :

$$\Gamma(R) = \Gamma_0 + \frac{Av_f}{R} \quad (1.6)$$

Avec v_f la vitesse de Fermi et A une constante proche dans le cas de l'argent de 1. Cette constante A peut aussi être calculée avec différents modèles comme par exemple celui de Kawabata et Kubo [16].

Ainsi, la fonction diélectrique d'une nanoparticule métallique ϵ^{np} peut se déduire de l'équation (1.1) :

$$\epsilon^{np}(R) = 1 + \chi^{inter} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma(R))} \quad (1.7)$$

Cette fonction diélectrique donne des résultats convenables pour des particules d'argent d'au moins 200 atomes ; nanoparticules avec un rayon supérieur à 1 nm environ [15]. Il reste donc maintenant à calculer la réponse de ces nanoparticules métalliques lorsqu'elles sont soumises à une onde électromagnétique.

1.1.2.2 Réponse optique d'une sphère : la théorie de Mie

Dans le cas de l'interaction d'une onde plane avec une particule sphérique de taille quelconque évoluant dans un milieu non absorbant, une approche électromagnétique rigoureuse développée par G. Mie [2] peut être utilisée pour modéliser la réponse optique de la particule. Cette théorie repose sur la résolution de l'équation d'onde ^[3] en coordonnées sphériques et permet d'obtenir les sections efficaces d'extinction et d'absorption de la particule. Avant de donner ces solutions, revenons sur la notion de section efficace.

Lors de l'interaction d'une particule avec une onde électromagnétique une partie du champ est absorbée et une autre diffusée par la particule (Figure 1.4). Les sections efficaces respectives d'absorption et de diffusion, homogènes à une surface, sont définies de la manière suivante :

$$\sigma_{abs} = \frac{W_{abs}}{I_0} \quad (1.8)$$

$$\sigma_{diff} = \frac{W_{diff}}{I_0} \quad (1.9)$$

$$\sigma_{ext} = \sigma_{diff} + \sigma_{abs} \quad (1.10)$$

Avec W_{abs} et W_{diff} les puissances perdues par absorption et diffusion; I_0 l'intensité incidente.

^[3] $\Delta \vec{E} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}$ équation d'onde pour un milieu linéaire homogène et isotrope

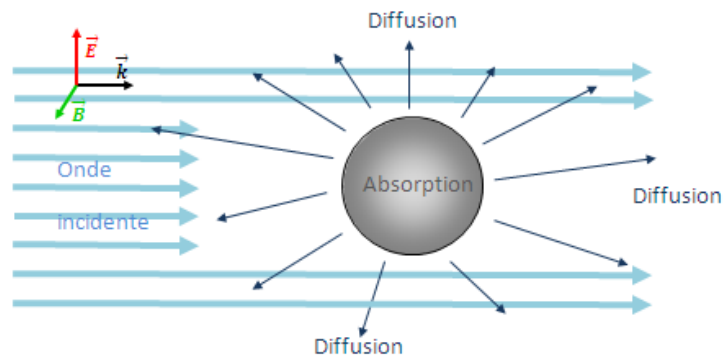


Figure 1.4 : Schéma illustrant l'interaction d'une particule métallique avec une onde électromagnétique

Tout se passe comme si on interposait sur la trajectoire du faisceau lumineux incident d'intensité I_0 une surface fictive qui matérialiserait la puissance prélevée par la nanoparticule (Figure 1.5). On peut noter qu'à la résonance, la section efficace augmente, entraînant ainsi une extinction plus importante (Figure 1.5).

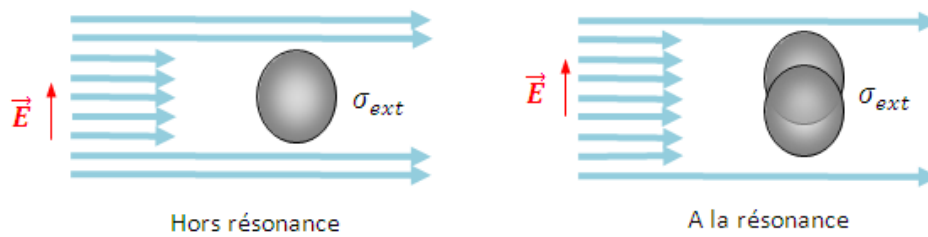


Figure 1.5 : Schéma illustrant la notion de section efficace

En développant les champs sous forme d'harmoniques sphériques, les sections efficaces sont définies de la manière suivante :

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) \text{Re}(a_L + b_L) \quad (1.11)$$

$$\sigma_{diff} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) (|a_L|^2 + |b_L|^2) \quad (1.12)$$

$$\sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{diff} \quad (1.13)$$

Avec $k = \frac{2\pi}{\lambda} n_m$ où λ est la longueur d'onde et n_m l'indice du milieu extérieur; a_L et b_L représentent respectivement l'amplitude de diffusion des champs électriques et magnétiques et sont définis par [2] :

$$a_L = \frac{m \psi_L(mx) \psi_L'(x) - \psi_L(x) \psi_L'(mx)}{m \psi_L(mx) \xi_L'(x) - \xi_L(x) \psi_L'(mx)} \quad (1.14)$$

$$b_L = \frac{\psi_L(mx) \psi_L'(x) - m \psi_L(x) \psi_L'(mx)}{\psi_L(mx) \xi_L'(x) - m \xi_L(x) \psi_L'(mx)} \quad (1.15)$$

où $\psi_L = x J_L(x)$ est la fonction de Riccati-Bessel d'ordre L, $\xi_L = x h_L^{(1)}(x)$ la fonction de Riccati-Hankel d'ordre L, x est un paramètre de taille ($x = kR$ avec R le rayon de la particule), $m = \frac{n_{np}}{n_m}$ le rapport des indices de réfraction de la particule n_{np} et du milieu extérieur n_m .

Les sections efficaces sont donc exprimées en une série infinie d'harmoniques dont l'ordre 1 correspond au mode dipolaire, l'ordre 2 au mode quadripolaire et les ordres supérieurs à des modes multipolaires [17–19]. Plus le diamètre de la particule est grand, plus le nombre de modes nécessaire pour décrire le champ est grand. Par exemple, pour une particule d'argent de 120 nm, il faut au moins 6 modes.

Dans le cadre de l'approche quasi statique [17], [19], qui consiste à supposer que les particules ont un rayon négligeable devant la longueur d'onde ($R \ll \lambda$), les expressions des sections efficaces peuvent être considérablement simplifiées. Dans ce cas-là, les modes multipolaires ont une amplitude négligeable et on peut se limiter à l'ordre 1. Les relations (1.11) et (1.12) deviennent alors :

$$\sigma_{ext} = 3V \varepsilon_m^{3/2} \frac{\omega}{c} \frac{3 \varepsilon_i^{np}}{(\varepsilon_r^{np} + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_i^{np 2}} \quad (1.16)$$

$$\sigma_{diff} = (3V)^2 \varepsilon_m^2 \left(\frac{\omega}{c}\right)^4 \frac{(\varepsilon_r^{np} - \varepsilon_m)^2 + \varepsilon_i^{np 2}}{(\varepsilon_r^{np} + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_i^{np 2}} \quad (1.17)$$

Avec $V = \frac{4}{3} \pi R^3$ le volume de la particule de rayon R, $\varepsilon^{np} = \varepsilon_r^{np} + i \varepsilon_i^{np}$ la fonction diélectrique de la particule et ε_m la fonction diélectrique du milieu environnant. Pour des particules avec $R \ll \lambda$, la section efficace de diffusion peut être négligée devant la section efficace d'absorption $\sigma_{ext} \approx \sigma_{abs}$. La section efficace d'extinction est alors maximale quand son dénominateur est minimal, c'est-à-dire quand :

$$(\varepsilon_r^{np} + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_i^{np 2} = \text{minimum} \quad (1.18)$$

Si la composante imaginaire $\varepsilon_i \ll 1$ ou si sa dispersion $\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial \omega}$ est négligeable, le dénominateur est minimum pour $\varepsilon_r^{np} = -2\varepsilon_m$. En écrivant la fonction diélectrique du métal dans le cas des métaux nobles (équation 1.1) et en utilisant la relation (1.4) pour déterminer la contribution des électrons libres par le modèle de Drude, on obtient :

$$\omega_{ps} = \frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon_r^{int} + 2\varepsilon_m}} \quad (1.19)$$

Où ω_{ps} est la pulsation de la résonance plasmon de surface. On constate que la pulsation de la résonance plasmon de surface ω_{ps} est inférieure à la pulsation de la résonance plasma ω_p . Cette pulsation ω_{ps} dépend des propriétés optiques de la nanoparticule mais aussi des propriétés optiques du milieu environnant.

Cette théorie multipolaire est valable pour des sphères de n'importe quel diamètre mais si la forme des particules n'est plus sphérique, elle ne peut plus être utilisée. Dans les matériaux utilisés pour cette étude, les particules qui auront un rapport d'aspect proche de celui d'une sphère seront considérées comme sphériques et leur réponse simulée, pour simuler les calculs, avec la théorie de Mie. Dans le cadre de particules suffisamment diluées pour ne pas avoir de couplage entre elles, la théorie de Mie sera aussi utilisée en considérant le milieu environnant comme un milieu isotrope, homogène et non absorbant. Cependant, il faut noter que dans le cadre de notre étude la théorie de Mie ne peut pas être appliquée à tout le domaine visible-proche UV. Le TiO_2 étant un milieu absorbant dans le domaine de l'ultra-violet, il faudra restreindre l'utilisation de cette théorie aux énergies inférieures au gap du TiO_2 soit environ 3.2 eV (correspondant à une longueur d'onde de 387 nm).

1.1.2.3 Paramètres influençant la position de la résonance plasmon de surface localisée

1.1.2.3.1 Influence de l'environnement

Comme nous l'avons vu précédemment, la résonance des plasmons de surface est influencée par la nature de la nanoparticule mais aussi par son environnement. La polarisabilité effective des électrons libres étant affectée par la polarisabilité du milieu environnant, la pulsation de la résonance plasmon le sera aussi. La Figure 1.6 simule par la théorie de Mie, l'évolution de la section efficace d'absorption d'une nanoparticule métallique d'argent^[4] de 4 nm de rayon, lorsque l'indice de réfraction du milieu environnant évolue. On constate que l'augmentation de l'indice de réfraction du milieu environnant décale la résonance plasmon vers le rouge et qu'un changement d'indice de 1 à 2.6 entraîne une variation de la longueur d'onde de la résonance plasmon d'environ 215 nm.

^[4] La fonction diélectrique de la nanoparticule métallique d'argent est calculée en se servant de l'équation (1.7), en prenant comme permittivité expérimentale de l'argent, les valeurs données par Palik [12], $\omega_p = 1,365681 \cdot 10^{16}$, $\Gamma_0 = 2,673077 \cdot 10^{13}$ et $\omega_{ib} = 3,9$ eV

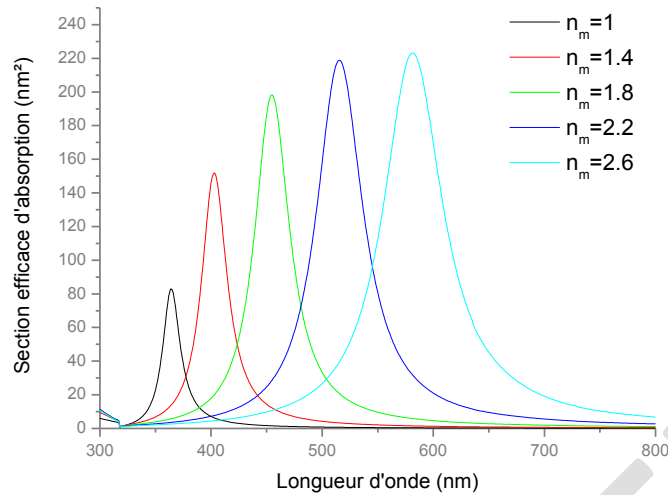


Figure 1.6 Simulation obtenue avec la théorie de Mie montrant l'influence de l'indice du milieu environnant sur la section efficace d'absorption d'une nanoparticule métallique d'argent de 4 nm de rayon

Dans les films utilisés pour cette étude, les nanoparticules métalliques d'argent ne sont pas toujours en contact direct avec la matrice d'oxyde de titane (TiO₂). Une couche intermédiaire (par exemple d'air ou d'oxyde) peut être présente entre la nanoparticule et la matrice. Dans ce cas-là, la position de la résonance plasmon dépend aussi de ce milieu intermédiaire. Pour modéliser ce type d'interaction la théorie de Mie ne suffit plus. Nous utilisons alors une théorie multicouche basée sur le même formalisme que celui développé par Mie [17], [19] (Annexe 3). Nous disposons au laboratoire d'un code développé par le Professeur A. Tishchenko basé sur cette approche.

1.1.2.3.2 Influence de la taille

La taille des particules influence aussi fortement la pulsation de la résonance plasmon. La Figure 1.7 présente la variation avec le diamètre, déterminée par la théorie de Mie^[5], de la section efficace d'absorption d'une nanoparticule métallique d'argent sphérique; nanoparticule située dans une matrice d'oxyde de titane.

^[5] La fonction diélectrique de la nanoparticule métallique d'argent est calculée en se servant de l'équation (1.7), en prenant comme permittivité expérimentale de l'argent, les valeurs données par Palik [12], $\omega_p = 1,365681 \cdot 10^{16}$, $\Gamma_0 = 2,673077 \cdot 10^{13}$ et $\omega_{ib} = 3,9$ eV. L'indice de réfraction du milieu ambiant est issue de mesures ellipsométriques (UVISEL Jobin Yvon Ellipsometer) réalisées sur un film mésoporeux de TiO₂ utilisé dans cette étude.

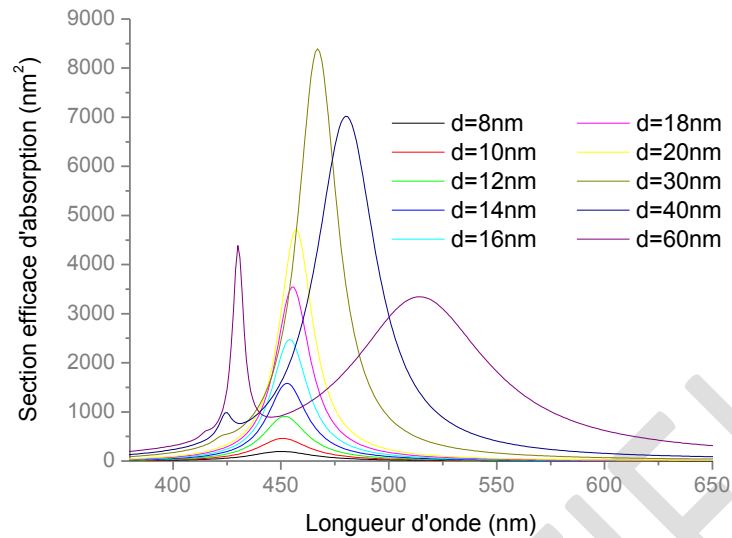


Figure 1.7 : Simulation obtenue à partir de la théorie de Mie montrant l'influence de la taille des particules sur la section efficace d'absorption (nanoparticule sphérique d'argent dans une matrice de TiO_2)

Lorsque la taille des particules augmente, la position de la résonance plasmon se décale vers le rouge. A partir de 40 nm des modes multipolaires apparaissent. Ces modes sont dus à l'apparition d'un déphasage, lié au fait que les électrons de conduction de la particule ne sont pas soumis, à un instant donné, au même champ électrique local. Ces modes d'ordres supérieurs, dont la contribution est prise en charge par la théorie de Mie absorbent mais ne réémettent pas de champ électrique.

Les résultats de la modélisation montrent qu'en dessous de certaine taille il n'y a plus de déplacement significatif de la résonance mais on assiste à un élargissement du pic de résonance. Le volume disponible pour les électrons devient très restreint entraînant une augmentation de la diffusion des électrons par collisions entre eux et contre les parois de la particule. Il faut cependant garder en mémoire que d'autres effets quantiques sont à prendre en compte dans le cas de particules de très petites tailles. Ces effets ne seront pas détaillés dans cette étude mais on peut cependant citer l'étalement des fonctions d'ondes des électrons de conduction, en dehors de la particule (« spillout effect ») qui conduit à un étalement de la résonance plasmon et à un décalage vers le rouge [20]. D'autres modèles plus complets sont donc nécessaires pour l'étude de particules de très petites tailles [21–23].

1.1.2.3.3 Influence de la forme

L'un des facteurs qui affecte de manière significative la résonance plasmon est la forme des particules. Une déviation morphologique même légère par rapport à la sphère a un impact considérable sur l'allure de la bande de résonance plasmon. Par exemple, lorsqu'une particule à une forme allongée, on constate la présence de deux pics de résonance dans la réponse de la particule métallique (spectre nommé « rod » dans la Figure 1.8) [24]. Les deux résonances sont associées aux modes électroniques oscillant selon les différents axes de la particule.

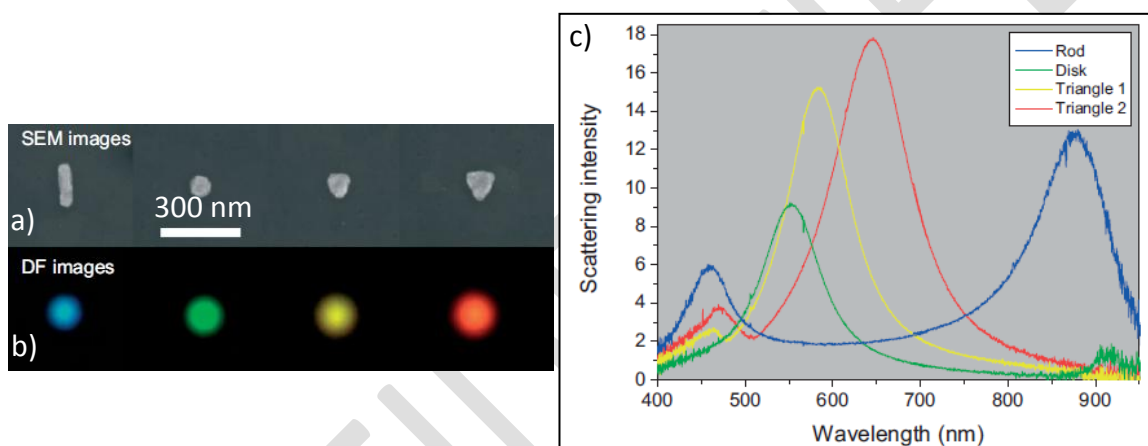


Figure 1.8 : Illustration de l'influence de la forme des nanoparticules sur l'allure de la bande de résonance plasmon [24]. Forme des nanoparticules (a), couleur en champ sombre (b) et spectres de diffusion en champ sombre (c)

La théorie de Gans [17], [19], [25] peut être utilisée pour modéliser l'interaction du champ électrique avec une nanoparticule sphéroïdale de petite taille et de faible rapport d'aspect (Annexe 4).

1.1.3 Propriétés optiques d'un ensemble de particules

1.1.3.1 Notion de milieu effectif : modèle de Maxwell-Garnett

La théorie de Maxwell-Garnett [1] est basée sur la polarisation induite par un champ électrique uniforme sur des nanoparticules sphériques dispersées aléatoirement dans un matériau hôte d'indice différent. Ce modèle repose sur l'approche quasi-statique et considère que l'ensemble des nanoparticules peut être équivalent à un dipôle unique, isolé dans la matrice, dont la polarisabilité est la somme des polarisabilités individuelles. La polarisation induite \vec{P} sur le dipôle unique est donnée par la relation suivante :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 (\varepsilon_{eff} - \varepsilon_m) \vec{E} \quad (1.20)$$

où ε_{eff} et ε_m représentent respectivement la fonction diélectrique effective et la fonction diélectrique de la matrice hôte. En combinant les relations 1.17, 1.18 et 1.20, on retrouve la formule de Maxwell-Garnett [1], qui relie la fonction diélectrique effective ε_{eff} du milieu hétérogène, aux fonctions diélectriques de la matrice hôte ε_m (supposée continue) et des particules métalliques sphériques ε^{np} :

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_m} = q \frac{\varepsilon^{np} - \varepsilon_m}{\varepsilon^{np} + 2\varepsilon_m} \quad (1.21)$$

Avec q la fraction volumique de métal dans le milieu hétérogène.

Ce modèle n'est valable que pour des fractions volumiques inférieures à 10% et pour des distances interparticules élevées (afin d'éviter le couplage interparticule) [19].

1.1.3.2 Couplage interparticules

Comme nous l'avons vu précédemment, dans le cadre de nanoparticules sphériques les sections efficaces de diffusion et d'extinction peuvent être déterminées convenablement

à l'aide de la théorie de Mie. Cependant, si les nanoparticules sont suffisamment proches les unes des autres (typiquement à une distance inférieure ou égale au rayon de la particule) cette théorie n'est plus valable car des couplages interparticules peuvent avoir lieu. Ces couplages proviennent d'un champ électrique additionnel au niveau d'une particule créé par la polarisation des sphères voisines.

Lorsque les oscillations sont transverses (Figure 1.9) les forces de Coulomb s'ajoutent, ce qui entraîne une augmentation du champ électrique et une augmentation de la fréquence de résonance (décalage vers le bleu). A contrario, quand les oscillations sont longitudinales, (Figure 1.10) les forces de Coulomb se soustraient, ce qui entraîne une diminution du champ électrique et une diminution de la fréquence de résonance (décalage vers le rouge).

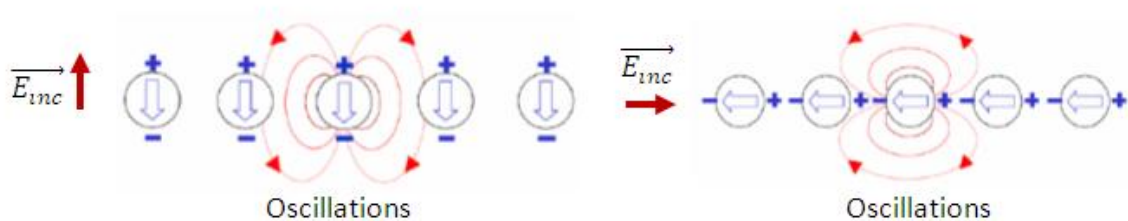


Figure 1.9 : Illustration du couplage interparticules dans les cas d'oscillations transverses (à gauche) et longitudinales (à droite)

Dans le cas d'un fort couplage interparticules, des modèles plus complexes non analytiques doivent être utilisés. Parmi ces modèles qui ne seront pas détaillés dans cette étude, on peut citer la théorie de Mie généralisée (GMT) [26], la méthode des éléments finis (MET) [27], les méthodes des différences finies dans le domaine temporel (FDTD) [28], l'approximation de dipôle discret (DDA) [29],... Au laboratoire, un code basé sur une approche multipolaire a été développé par le Professeur A. Tishchenko pour modéliser la réponse optique de ces ensembles [30].

Dans le cadre de notre étude, des nanoparticules d'argent sont introduites dans des matrices de TiO_2 pour générer un comportement photochrome du matériau. Dans ce cas, la bande d'absorption dans le domaine du visible causée par les résonances plasmon des nanoparticules peut être déformée et/ou supprimée sous excitation photonique. Nous proposons dans le paragraphe suivant un état de l'art sur les matériaux photochromes et plus particulièrement sur les matériaux photochromes inorganiques à base de nanoparticules métalliques pour en détailler le fonctionnement et les propriétés. Nous expliquerons à l'issue de ce paragraphe de quelle manière notre travail se positionne par rapport aux travaux de la littérature, son intérêt et son originalité.

1.2 Etat de l'art sur le photochromisme

Les matériaux photochromes font partie de la vaste famille des matériaux X-chromes, à savoir des matériaux qui changent de couleur sous l'effet d'une excitation extérieure (température, pression, lumière, ...). Plus spécifiquement, un matériau photochrome est une substance chimique, organique et/ou inorganique pouvant subir une transformation réversible par absorption d'une radiation électromagnétique (dans le domaine spectral de l'ultraviolet, visible et infrarouge) entre deux formes A et B ayant des spectres d'absorption différents (Figure 1.10) [31]. La réaction retour de l'espèce B vers l'espèce A peut être obtenue optiquement, thermiquement (on parle alors de photochromisme de type T) ou photochimiquement (on parle alors de photochromisme de type P). Quand $\lambda_{max}(A) < \lambda_{max}(B)$ le photochromisme est dit positif et quand $\lambda_{max}(A) > \lambda_{max}(B)$ on parle de photochromisme négatif ou inverse.

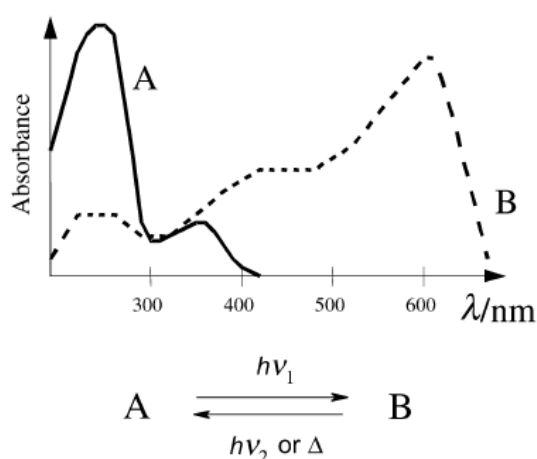


Figure 1.10 : Illustration du photochromisme positif [31]

Historiquement le premier composé photochrome organique à l'état solide a été observé en 1899 par Markwald qui utilisa le terme « phototropie » pour caractériser ce phénomène. Ce mot a été utilisé jusqu'en 1950 où Yehuda Hirshberg de l'institut des sciences de Weizmann en Israël suggéra le terme photochromisme (du grec phos : lumière et chroma : couleur) pour décrire ce phénomène. L'intérêt du photochromisme a été continu mais limité jusqu'aux années 1940-1960 où l'on vit l'apparition d'articles portant notamment sur le mécanisme et la synthèse des spiropyranes (photochromes organiques)[32], [33]. Les années 1970 et 1980 ont été marquées par l'apparition de verres photochromes permettant entre autre de limiter l'éblouissement provoqué par un ensoleillement intense [34], [35].

Durant ces trois dernières décennies, de nombreuses recherches ont été faites dans le but de créer des matériaux photochromes hybrides et composites présentant de nouvelles fonctionnalités non disponibles ou permettant d'améliorer au moins une fonctionnalité existante [36–38]. En 2003, une nouvelle fonctionnalité permettant d'obtenir du photochromisme multicolore a été découverte dans une matrice de TiO_2 dopée avec des nanoparticules d'argent [5]. Le but de ces nouvelles recherches est d'obtenir de nouveaux composants photochromes bistables (composants qui ne peuvent basculer d'un état à l'autre que sous une influence extérieure) possédant une bonne réversibilité afin de les utiliser dans des applications potentielles comme les supports d'informations réinscriptibles, les afficheurs de données, les fenêtres « intelligentes », la photographie auto-développante, les photo-marqueurs

Dans cette partie, nous présenterons succinctement le photochromisme dans les matériaux organiques, les matériaux hybrides organiques/inorganiques, les matériaux inorganiques puis nous détaillerons plus précisément le cas des couches d'oxyde de titane dopées à l'argent que nous avons utilisées au cours de ce travail.

1.2.1 Les matériaux organiques

Les matériaux photochromes organiques sont les composants qui ont été les plus étudiés jusqu'à présent. Il en existe un nombre impressionnant et ils peuvent être regroupés en plusieurs grandes familles qui peuvent elles-mêmes être classées en 6 catégories [31] (ces catégories dépendent de la nature de la réaction chimique impliquée lors du changement réversible entre les deux espèces). Cette partie ne détaillera pas chaque grande familles mais présentera succinctement les 6 catégories afin d'avoir un aperçu des mécanismes chimiques mis en jeu lors du photochromisme organique. Pour plus d'information à ce sujet, on peut se reporter à l'ouvrage de Bouas-Laurent [31]. Dans le cas des matériaux organiques, la transformation d'une molécule photochromique A en une nouvelle espèce B s'apparente à une réaction chimique réversible. Les réactions chimiques possibles peuvent être divisées de la façon suivante [31] :

- Les réactions péricycliques

Réactions dans lesquelles les liaisons chimiques sont réorganisées de façon à obtenir un ensemble cyclique d'atomes. Le passage d'une espèce à l'autre est réalisé par l'ouverture et la fermeture de ces cycles d'atomes (Figure 1.11). Parmi les familles de composés

organiques photochromes impliquant ce type de réaction, nous pouvons citer les spiropyranes, les spirooxazines, les chromènes, les fulgides....

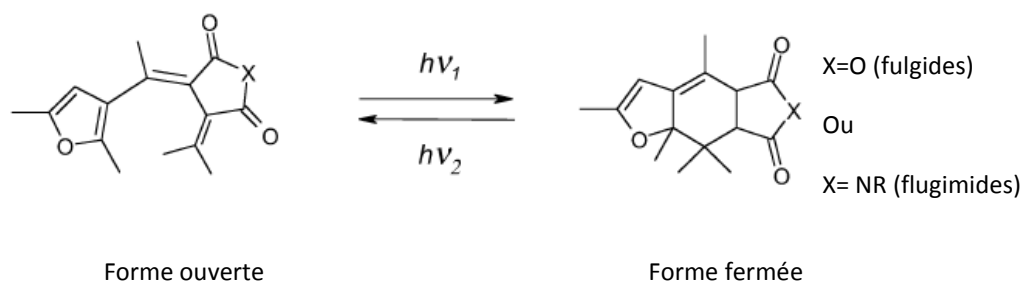


Figure 1.11 : Illustration d'une réaction péricyclique [31]

- Les réactions d'isomérisation cis-trans

Le photochromisme provient du changement de positionnement des groupes fonctionnels par rapport à une double liaison au sein d'une molécule (Figure 1.12). Dans le cas d'une isomérisation cis, les groupes fonctionnels sont du même côté de la double liaison et dans le cas trans, ils sont de part et d'autre. Parmi les familles de composés organiques photochromes impliquant ce type de réaction, nous pouvons citer les stilbènes, les composés azoïques, les azines

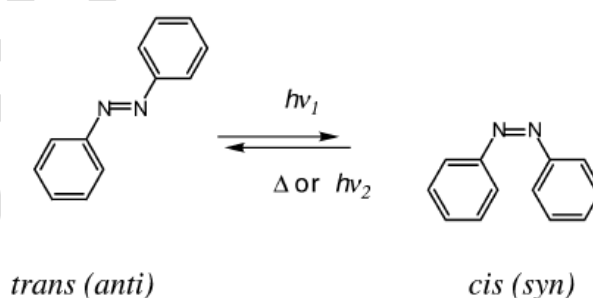


Figure 1.12 : Illustration d'une réaction cis-trans [31]

- Les réactions de transfert d'hydrogène intramoléculaire

Réactions dans lesquelles un transfert d'hydrogène intramoléculaire s'effectue (Figure 1.13). Cette réaction est trouvée dans les anils, les benzylpyridines

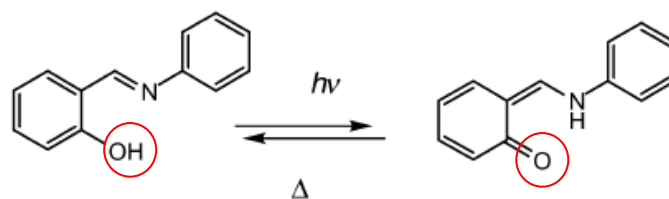


Figure 1.13 : Illustration d'une réaction par transfert d'hydrogène [31]

- Les réactions de transfert de groupe intramoléculaire

Cette réaction est similaire à la précédente, la seule différence réside dans le fait que cette fois-ci, c'est un groupe d'atomes qui est transféré (Figure 1.14). Cette réaction se produit dans les quinones polycycliques.

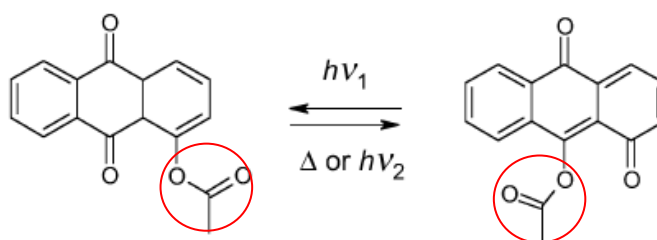


Figure 1.14 : Illustration d'une réaction par transfert de groupe intramoléculaire [31]

- Les réactions par processus de dissociation

Changement d'espèce par clivage hétérolytique d'une liaison (coupure d'une liaison covalente en deux parties dont l'une conserve la totalité du doublet d'électrons liant) (Figure 1.15). Cette réaction se produit dans le tetrachloronaphthalene, hydrazine....

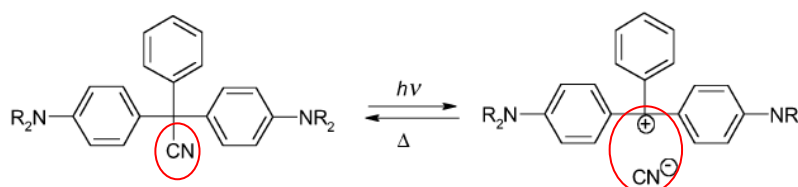


Figure 1.15 : Illustration d'une réaction par processus de dissociation [31]

- Les réactions de transfert d'électrons

Le photochromisme provient dans ce cas d'un transfert d'électrons (oxydo-réduction) photo-induit (Figure 1.16). Nous pouvons noter que ces composants peuvent aussi être électrochromiques c'est-à-dire que leur comportement photochromique peut résulter de réactions électro-chimiques.

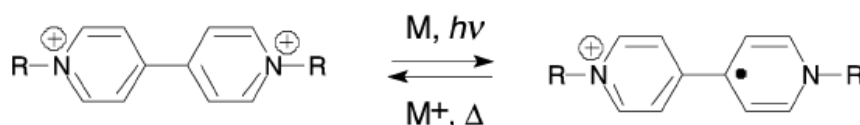


Figure 1.16 : illustration d'une réaction par transfert d'électrons [31]

Les inconvénients de la plupart des photochromes organiques sont leur mauvaise stabilité thermique (difficulté pour stabiliser l'espèce B), leur détérioration au cours des cycles et leur faible résistance chimique. Pour améliorer le photochromisme de ces photochromes, des matériaux hybrides organiques-inorganiques ont été réalisés.

1.2.2 Les matériaux hybrides organiques-inorganiques

Les molécules organiques photochromes peuvent aussi être combinées à des composants inorganiques afin d'obtenir de nouveaux matériaux hybrides combinant les avantages de la partie organique (flexibilité, grande variété de compositions...) et les avantages de la partie inorganique (stabilité thermique, résistance chimique...) [39]. Le photochromisme dans ce type de matériau réside dans le transfert de charges (électrons, trous, protons) entre la partie organique et la partie inorganique. Pour que le matériau soit photochromique, il faut que les charges puissent passer de manière réversible d'un composant à l'autre sous radiation électromagnétique. Cette condition est la principale difficulté de leur réalisation. Souvent, l'interaction entre la partie organique et inorganique empêche un transfert réversible de charges. Le composant photochrome ne peut alors plus basculer d'un état à l'autre sous radiation électromagnétique et se trouve stabilisé en un seul état. L'autre problème de ce type de matériau réside dans la difficulté d'obtenir un matériau homogène (difficulté pour répartir les molécules organiques dans la matrice inorganique ou inversement).

1.2.3 Les matériaux inorganiques

Dans la littérature, la plupart des recherches ont été portées sur les matériaux organiques. Cependant, les matériaux inorganiques présentent certains avantages : ils offrent une meilleure stabilité thermique, sont plus robustes et ont une meilleure résistance chimique. Toutefois, si on n'utilise qu'un seul composé inorganique tel que MoO_3 ou WO_3 (composés les plus étudiés dans les années 1950), leur activité photochrome est généralement faible. Ils ne manifestent qu'une faible réversibilité (par exemple WO_3 blanchit thermiquement et MoO_3 ne peut être coloré qu'une seule fois), une faible coloration, une réponse lente, leur réponse spectrale est étroite (tous les photochromes organiques basés sur une transition métal/oxyde à l'exception de V_2O_5 répondent seulement au bleu ou à la lumière UV), ...

Pour obtenir des matériaux inorganiques avec une bonne réponse photochrome, il est nécessaire de créer des matériaux composites inorganiques/inorganiques. L'intérêt de ce type de matériau réside dans la combinaison des propriétés individuelles de différents composants. Les propriétés résultantes dépendent de la nature chimique de chaque composant, de l'interface et de la synergie entre les composants. Dans ces systèmes, le photochromisme résulte de l'échange photo-induit des électrons et des trous entre les deux composants. Les recherches réalisées sur ce type de matériau composite ont été essentiellement basées sur les matériaux composites semi-conducteur/semi-conducteur et semi-conducteur/métal.

En ce qui concerne les matériaux composites semi-conducteur/semi-conducteur, il a été rapporté que ce type de matériau pouvait augmenter la coloration d'une espèce inorganique. C'est le cas par exemple de WO_3 en présence de MoO_3 , des oxydes des éléments Ti, Ta, Nb, Zn et Zr ou pour MoO_3 avec du TiO_2 [39]. Cette augmentation de coloration peut aussi être obtenue en utilisant des matériaux composites semi-conducteurs/métal comme par exemple une couche d'or ou de platine déposée sur du WO_3 ou du MoO_3 [39]. Le dépôt de cette couche permet de créer une barrière de Schottky à l'interface entre le métal et le semi-conducteur, qui facilite la séparation des paires électron-trou photo-générées. Les électrons photo-générés sous excitation UV sont entraînés vers le cœur de l'oxyde via la bande de conduction et les trous migrent vers l'interface (métal/semi-conducteur) via la bande de valence, ce qui rend la séparation de charges plus efficace. L'autre avantage lié à cette surface métallique dans le cas d'un métal noble (Au, Pt) est l'inhibition de la photo-corrosion à la surface du semi-conducteur, ce qui permet d'avoir des composants photochromes plus stables.

Comme nous venons de le voir, l'utilisation de matériaux composites inorganique/inorganique permet d'améliorer grandement le photochromisme. Nous allons maintenant nous intéresser plus en détail à un matériau composite TiO_2/Ag pour lequel la

combinaison d'un semi-conducteur et d'un métal a permis d'obtenir une nouvelle fonctionnalité : le photochromisme multicolore.

1.2.3.1 Particularité des couches TiO_2/Ag

La particularité des couches TiO_2/Ag , hormis leurs propriétés de photocatalyse et d'auto-nettoyage, est leur capacité à générer du photochromisme multicolore [5]. Cette partie sera donc consacrée à l'étude des mécanismes conduisant au photochromisme multicolore au sein de ces matériaux.

1.2.3.1.1 Principe général

La présence de nanoparticules d'argent dans un matériau diélectrique se traduit par l'apparition d'une bande d'absorption dans le domaine du visible liée à la résonance plasmon des nanoparticules d'argent. Comme nous l'avons vu dans la section 1.1, la position de cette bande d'absorption dépend des caractéristiques des nanoparticules (nature du matériau, forme, taille) mais aussi de ceux de la matrice environnante. La présence d'un ensemble inhomogène de particules entraîne un élargissement de la bande d'absorption (d'autant plus important que l'indice de la matrice hôte est élevé) qui peut dans le cas d'une matrice d'oxyde de titane couvrir pratiquement tout le domaine du spectre visible (Figure 1.17). L'apparition de cette bande d'absorption modifie les caractéristiques optiques de l'échantillon qui prend alors une coloration brunâtre (Figure 1.17).

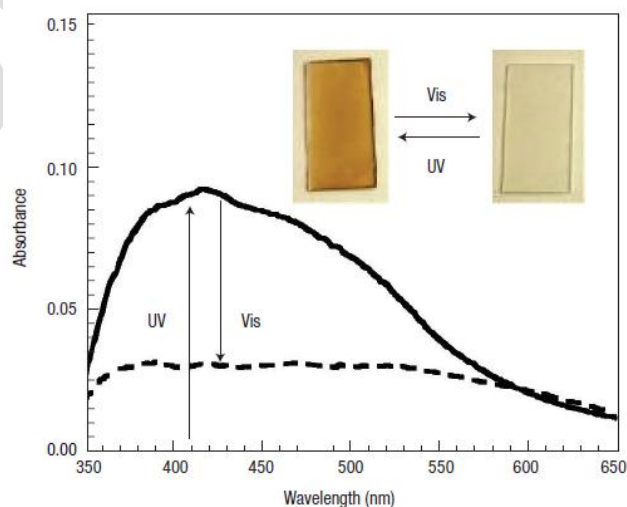


Figure 1.17 : Illustration du photochromisme dans un film d'oxyde de titane contenant de l'argent [5]

L'insolation d'un tel échantillon à l'aide d'une longueur d'onde ou d'une plage de longueurs d'onde appartenant à sa bande de résonance plasmon permet de réduire son absorption au voisinage de celle-ci. Cette diminution de l'absorption entraîne un « trou » dans la bande plasmon inhomogène et la zone insolée devient pratiquement de la même couleur que l'illuminant. Dans le cas d'une lumière polychromatique telle que la lumière blanche, il est possible de réduire l'absorption à toutes les longueurs d'onde et de blanchir l'échantillon (Figure 1.17). Ce changement de couleur, dû à l'oxydation de nanoparticules, est réversible. Toutefois, lors de la réalisation de cycles successifs de réduction/oxydation, une baisse de l'absorbance est observée (Figure 1.18). Dans cette étude, la variation de l'absorbance des films utilisés sera aussi testée lors de cycles de réduction/oxydation afin de pouvoir quantifier l'efficacité des films étudiés.

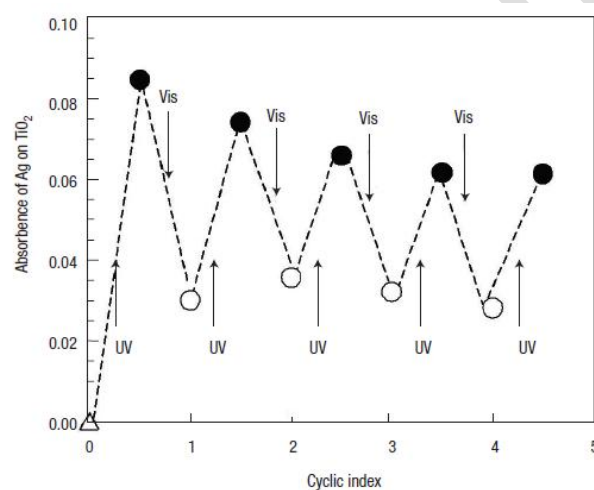


Figure 1.18 : Cycles de réduction (coloration brunâtre) et d'oxydation (blanchiment) de nanoparticules d'argent dans un film d'oxyde de titane [5]

Ce phénomène a été observé avec des nanoparticules d'argent, d'or ou de cuivre [5], [40] dans des films semi-conducteurs de type n de ZnO ou de TiO₂ et non dans des matrices conductrices (ITO) ou diélectriques (SiO₂) [41]. La majorité des travaux rapportés dans la littérature concernent uniquement le couple TiO₂/Ag car il s'avère être le plus efficace. Cette partie lui sera consacrée.

1.2.3.1.2 Formation des nanoparticules d'argent

Le caractère photochromique des films TiO₂/Ag a été rapporté en présence de de TiO₂ cristallisé dans sa forme anatase [5–7], [41] ou rutile [8–10]. Les nanoparticules d'argent

peuvent alors être formées soit à la surface de cristaux massifs [8–10], soit au sein de films nanocomposites TiO_2/Ag denses [42], [43] ou poreux [5–7], [41], [44]. Aucune étude rapportée dans la littérature ne concerne des films avec des porosités contrôlées, qui permettraient un ajustement de la taille des particules, au sein du film. Dans ce manuscrit, nous étudierons l'influence de ce type de films sur le comportement photochrome des matériaux TiO_2/Ag .

Dans le cas des films nanocomposites TiO_2/Ag denses, l'argent est introduit directement dans les films lors du dépôt par pulvérisation magnétron. Un post-traitement thermique permet ensuite de faire croître les nanoparticules à l'intérieur du film [42], [43]. En ce qui concerne les cristaux massifs de TiO_2 ou les films poreux, les nanoparticules d'argent ne sont pas directement présentes dans le film. Leur formation résulte de la réduction de précurseurs métalliques par diffusion ionique lors de l'immersion des films dans des solutions de nitrate d'argent. La réduction de ces précurseurs est alors ensuite obtenue par traitement optique [5–10], [44] ou électro-chimique [41]. Les précurseurs d'argent sont réduits par les électrons fournis par l'oxyde de titane lorsqu'il est éclairé avec une radiation d'énergie supérieure à sa bande interdite d'environ 3.2 eV (dans ce cas, des électrons de la bande de valence du TiO_2 peuvent être excités et passer dans la bande de conduction libérant ainsi des électrons).

Selon le mode de réduction et le type de matrice utilisés (poreuse ou dense), les nanoparticules formées présentent des distributions de tailles et des densités de nanoparticules variables qui influencent leurs propriétés photochromiques. Dans la suite de ce manuscrit, nous traiterons exclusivement des cristaux massifs ou des films poreux de TiO_2 , car ceux-ci sont les composés les plus étudiés dans la littérature. De plus, la formation des particules, dans ce type de matériau, se rapproche fortement de la méthode que nous utiliserons (réduction optique de précurseurs d'argent, préalablement introduit dans le film par une diffusion ionique).

1.2.3.1.3 Oxydation des nanoparticules d'argent

1.2.3.1.3.1 Mécanismes de photo-oxydation [41], [43]

Après la formation des nanoparticules d'argent, l'insolation des films avec une lumière visible entraîne une excitation collective des électrons libres et peut aussi conduire à la génération d'ions Ag^+ . Afin d'engendrer une oxydation durable des nanoparticules, les électrons et les ions Ag^+ doivent être séparés pour éviter leur recombinaison.

A l'interface entre un métal et un semi-conducteur, il peut exister une barrière de potentiel appelée barrière Schottky (barrière de potentiel électrostatique liée au fait que le travail d'extraction du métal (énergie minimale nécessaire à l'émission d'un électron de conduction) est supérieur à celui du semi-conducteur). Dans le cas de l'argent et du TiO_2 , le potentiel de cette barrière est suffisamment bas pour permettre le passage des électrons excités à la surface des nanoparticules à la bande de conduction du TiO_2 (Figure 1.19(a)). Les molécules d'oxygène absorbées au sein de la matrice de TiO_2 permettent alors de capter ces électrons et de former des molécules de O_2^- ou H_2O_2 . Dans le cas d'une matrice conductrice telle que l'ITO, la barrière de potentiel formée est trop faible pour empêcher les électrons de revenir sur les nanoparticules et dans le cas d'une matrice isolante cette barrière de potentiel est trop importante pour promouvoir les électrons excités à la bande de conduction.

Les électrons peuvent aussi être transférés directement des nanoparticules excitées vers les molécules d'oxygène (Figure 1.19(b)) ou vers des nanoparticules voisines non excitées dans le cas d'une insolation en lumière monochromatique [8].

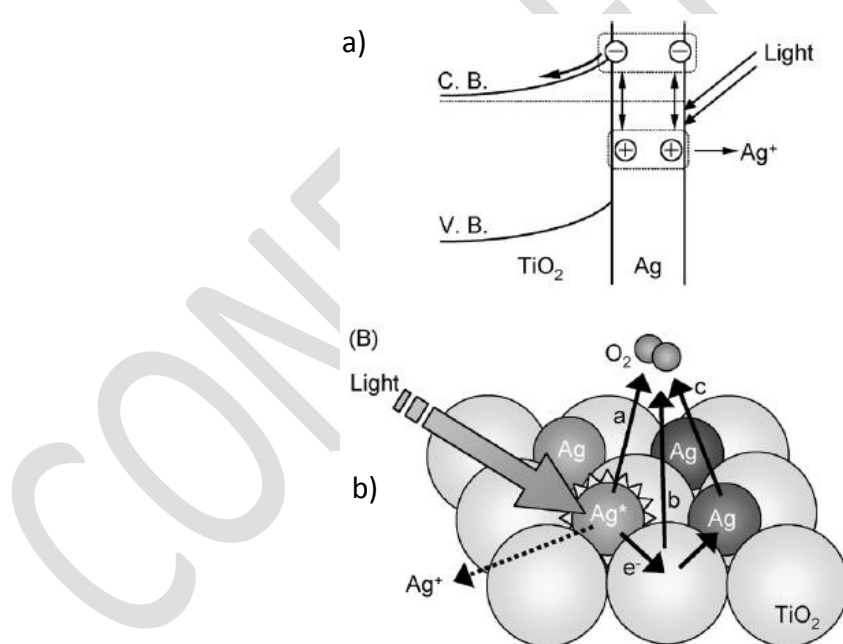


Figure 1.19 : Mécanisme proposé pour la séparation de charges à l'interface nanoparticule / TiO_2 (a), schéma illustrant le transfert des électrons vers les molécules d'oxygène [41] (b)

1.2.3.1.3.2 Insolation en lumière monochromatique et oxydation sélective des nanoparticules d'argent

Une insolation en lumière blanche de films de TiO_2/Ag constitués d'un ensemble hétérogène de nanoparticules, permet de blanchir le film en oxydant toutes les nanoparticules (voir Figure 1.17). En revanche, si l'onde incidente est monochromatique ou quasi-monochromatique, seule une partie des nanoparticules est excitée et oxydée (celles dont la résonance plasmon de surface localisée correspond à la longueur d'onde incidente). Cette oxydation sélective, entraîne une diminution de l'absorption à la longueur d'onde incidente, ainsi qu'une coloration de l'échantillon correspondant à celle de l'illuminant (Figure 1.20).

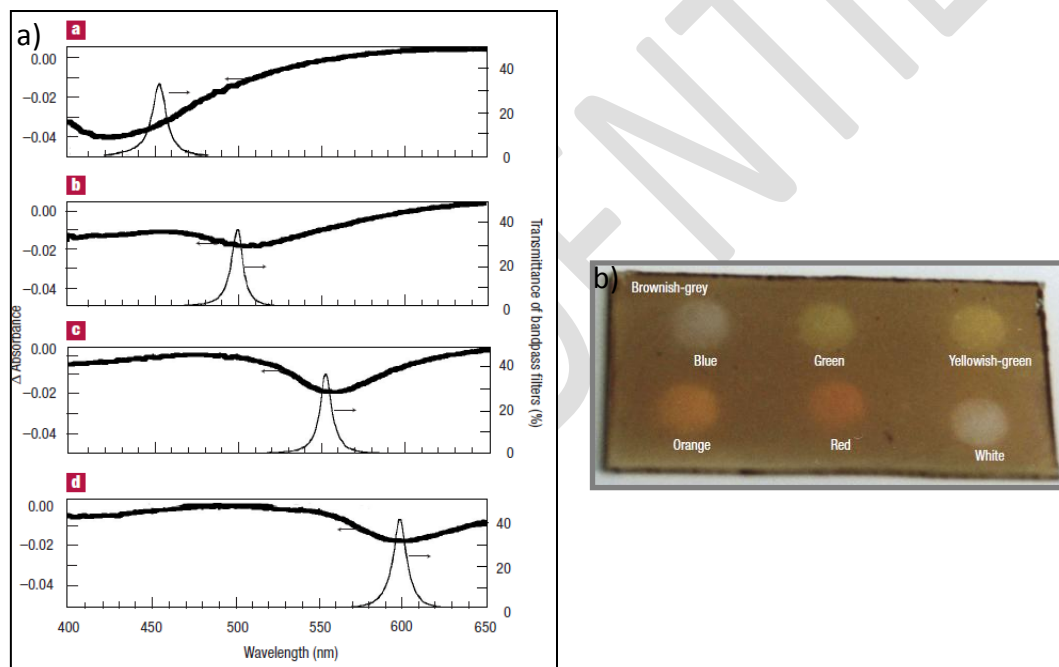


Figure 1.20 : Variation d'absorbance obtenue après insolation à 450, 500, 550 et 600 nm, respectivement a, b, c et d (a). Coloration obtenue en insolant le film pendant 5 min avec différentes longueurs d'ondes. Les intensités utilisées sont d'environ 10 mW.cm^{-2} sauf pour le blanc où l'intensité est de 50 mW.cm^{-2} [5] (b)

Des auteurs, tels que Matsubara [8], ont montré que cette diminution d'absorption au voisinage de la longueur d'onde d'excitation pouvait s'accompagner d'une augmentation de l'absorption aux autres longueurs d'ondes (Figure 1.21(a)). Ces variations spectrales ont été corrélées aux variations des distributions de taille des nanoparticules mesurées avant et après insolation (Figure 1.21(b)) et ont conduit à l'interprétation suivante (Figure 1.22) [38] :

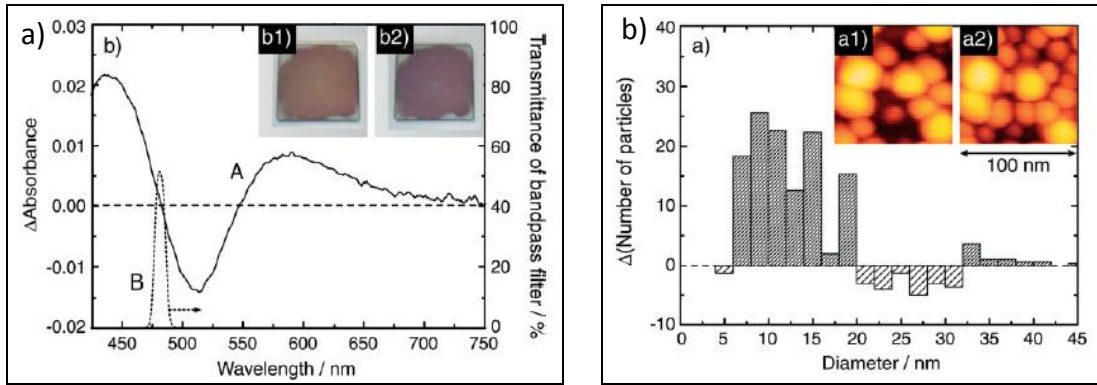


Figure 1.21 : Variation spectrale (a) et variation des diamètres latéraux des nanoparticules d'argent (b) après insolation à 480 nm [8]

Lors d'une insolation en lumière monochromatique, les nanoparticules dont la résonance plasmon absorbe la longueur d'onde incidente, se trouvent excitées. Certains électrons issus de ces particules peuvent être transférés vers l'oxygène absorbé dans la matrice comme décrit précédemment. Les ions Ag^+ quant à eux peuvent s'associer avec les atomes d'oxygène sur la surface de TiO_2 , ou diffuser dans la couche d'eau adsorbée à la surface du film (Figure 1.22, voie a). Certains de ces ions peuvent se recombinaison avec les électrons de la bande de conduction de TiO_2 et former de nouvelles nanoparticules plus petites. Si des nanoparticules non résonantes à la longueur d'onde de la lumière incidente existent au voisinage des nanoparticules résonantes, les ions peuvent aussi se recombinaison avec les nanoparticules non résonantes et participer à leur croissance (Figure 1.22, voie b). Après une oxydation sélective ou non, les films peuvent retrouver leur couleur initiale par réinsolation en lumière UV.

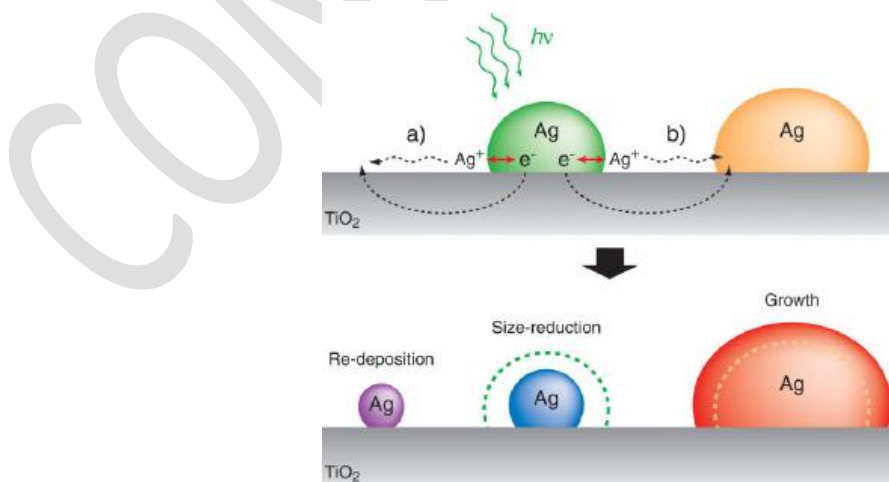


Figure 1.22 : Illustration des changements morphologiques pouvant se produire lors d'une insolation en lumière monochromatique

1.2.3.1.4 Influence des conditions environnementales sur l'oxydation des nanoparticules

De nombreux travaux démontrent que la photo-oxydation des nanoparticules d'argent nécessite la présence d'oxygène ou d'eau dans l'atmosphère ambiante susceptibles de diffuser au sein de la matrice poreuse [5], [41], [44]. Les nanoparticules d'argent restent en effet stables lors d'une insolation visible sous atmosphère inerte ou sous vide.

La vapeur d'eau présente dans l'atmosphère conditionne également la manière dont les particules sont modifiées lors de la photo-oxydation. Dans des conditions humides, l'eau absorbée à la surface des films permet d'améliorer la conduction ionique des ions Ag^+ photo-générés. Ceci engendre une plus grande migration des ions Ag^+ et la formation de petites particules à des distances plus importantes de la nanoparticule « mère » ayant été excitée (100 nm pour des conditions humides et 15 nm pour des conditions sèches)[9]. La densité de particules et plus précisément la distance entre celles-ci, joue également un rôle sur leur reformation, dans la mesure où les ions Ag^+ iront préférentiellement se redéposer sur des particules voisines non résonnantes plutôt que de créer de nouvelles particules [45].

1.2.3.1.5 Stabilité des inscriptions

Le principal inconvénient des couleurs photo-générées est leur faible stabilité (elles n'excèdent généralement pas 24h). La rapidité avec laquelle il est possible de blanchir ou de colorer les matériaux dépend de l'efficacité avec laquelle les charges peuvent être séparées. Afin de prolonger la durée de vie des colorations photo-induites et d'éviter leur décoloration spontanée, il est nécessaire d'empêcher cette séparation de charges. Des auteurs tels que Naoi [7] ont proposé de réaliser un traitement chimique des échantillons après leur coloration avec du thiooctadécane ou du thiofluorodécane. Ces composés thiolés modifient la surface des nanoparticules et rendent beaucoup plus difficile le transfert d'électrons de la surface des nanoparticules vers le TiO_2 ou vers l' O_2 . Ils permettent de faire passer la durée de vie des photo-inscriptions de quelques heures à quelques jours (Figure 1.23). L'ajout d'un composé thiolé inhibe aussi le caractère photochromique des couches, mais il peut être dégradé sous insolation UV.

A l'inverse, le changement de couleur peut être accéléré en améliorant l'efficacité du transfert électronique ou en augmentant l'activité catalytique de la réduction de l'oxygène. Cet effet catalytique peut être notamment obtenu en déposant sous la couche photochromique un film métallique (Pt par exemple) [41]. L'élévation de la température induit également une décoloration plus rapide des films.

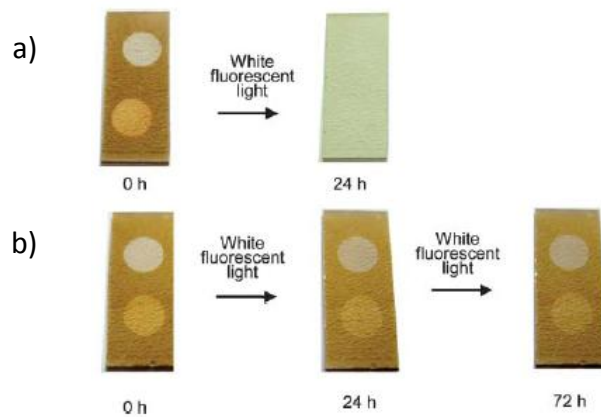


Figure 1.23 : Changement de couleur sous lampe fluorescente des échantillons TiO₂/Ag modifiés (b) ou non (a) par du thiofluorodécane [7]

1.2.4 Conclusion sur les composants photochromes

Les photochromes organiques sont les composés les plus étudiés, ils présentent une large gamme de couleurs mais sont généralement peu stables. Les composants inorganiques quant à eux offrent une meilleure stabilité thermique mais leur activité photochrome est généralement faible (faible coloration, faible réversibilité). Des matériaux hybrides permettent d'améliorer le photochromisme en combinant les avantages de la partie organique (coloration, grande variété de compositions) aux avantages de la partie inorganique (stabilité thermique, résistance chimique). Cependant, ces matériaux sont généralement difficiles à synthétiser à cause du transfert de charges entre la partie organique et la partie inorganique qui est souvent trop faible pour induire une bonne réversibilité des couleurs. Des composants composites inorganiques-inorganiques peuvent aussi être utilisés pour améliorer le photochromisme. Le composé TiO₂/Ag présente l'avantage de manifester du photochromisme multicolore mais la stabilité des couleurs photo-générées n'excède jamais quelques jours.

Dans ce travail, nous utiliserons des films mésoporeux d'oxyde de titane avec des tailles de pores homogènes dans le but de contrôler la taille des particules formées. Le caractère photochrome de ces films et leur efficacité seront testés et comparés à la littérature. Nous étudierons aussi dans quelles conditions la porosité des films ne permet plus de contrôler la taille des particules formées et quelles en sont les conséquences sur le comportement photochromique des films. La stabilité des couleurs photo-induites ainsi que leur réversibilité au cours du temps seront aussi étudiées.

1.3 Croissance de nanoparticules métalliques dans des films mésoporeux

Selon la nomenclature éditée par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [46], un solide est qualifié de mésoporeux s'il contient des pores dont le diamètre est compris entre 2 et 50 nm. Pour des diamètres de pores en dessous de 2nm, les solides sont dits microporeux et au-dessus de 50 nm, on parle de solides macroporeux. Les premières procédures concernant la réalisation de matériaux mésoporeux datent des années 1970 où plusieurs brevets ont été déposés [47–49]. Ces brevets sont pratiquement passés inaperçus et ce n'est qu'à partir des années 1990, avec les travaux rapportés par Yanagisawa [50] et Beck [51] que les recherches sur ces matériaux n'ont cessé de croître. Cet essor a été motivé par les applications potentielles de ces matériaux dans le domaine de la catalyse, la détection de gaz, l'optique, le photovoltaïque ... [52–55].

Après avoir introduit succinctement l'élaboration de tels matériaux par une méthode sol-gel, nous nous intéresserons à la croissance optique de nanoparticules métalliques à l'intérieur de ces films. Cette méthode de croissance a été choisie car elle permet de réaliser des réductions résolues spatialement tout en permettant une adaptation aisée dans le domaine industriel.

1.3.1 Elaboration des films mésoporeux dopés avec des précurseurs métalliques

Les films mésoporeux d'oxyde de titane dopés argent utilisés dans cette étude ont été réalisés par une méthode de type sol-gel par L. Nadar (doctorante) et F. Vocanson (Professeur) chimistes membres de l'équipe nanoparticules au laboratoire Hubert Curien ou par L. Bois, chargée de recherche au laboratoire Multimatériaux et Interfaces.

Dans cette étude nous avons utilisé deux types de synthèse pour élaborer les films mésoporeux. Elles reposent toutes les deux sur un processus d'auto-assemblage induit par évaporation (EISA). Dans la première synthèse, le précurseur d'oxyde de titane a été de l'orthotitanate de tétrabutyle (TBT) et dans la seconde, le précurseur a été du tétraisopropoxide de titane (TTIP) mélangé avec de l'acétylacétone (AcAc). Dans les deux cas, une quantité appropriée de copolymère tribloc P123 (agent structurant) dissoute dans de l'éthanol a été mélangée à la solution contenant le précurseur métallique après ajout d'acide chlorhydrique (HCl). Pour la seconde synthèse, de l'eau ultrapure a été rajoutée au mélange. Les rapports molaires utilisés pour ces synthèses ont été fixés à : TBT/P123/éthanol/HCl = 1:0.017:26.08:8.76 pour la première et à TTIP/P123/éthanol/HCl/H₂O/AcAc =

1:0.025:28.5:0.015:29.97:0.5 pour la seconde. Des films hybrides organiques/inorganiques ont ensuite été obtenus par dépôt des solutions à l'aide d'une méthode trempage-retrait (dip-coating) sur des substrats de verre. Lors de ces dépôts, l'humidité ambiante était de l'ordre de 45% et la vitesse de tirage de 20 mm.mn⁻¹. Les films issus de la première synthèse (films [TBT]) ont été séchés pendant 24 heures à température ambiante avant l'extraction du copolymère à l'éthanol chaud dans un appareil de type Soxhlet. Les films issus de la seconde solution (films [TTIP]) ont quant à eux été chauffés à 340°C après leur dépôt pour calciner le copolymère.

Nous présenterons ici succinctement les principes du procédé utilisé pour ces synthèses. Pour plus d'informations, il est possible de se référer à l'ouvrage de Brinker [56].

1.3.1.1 Principe du procédé sol-gel

Le procédé sol-gel a été introduit en 1845 par le chimiste Français J.J Ebelmen [57] et permet à partir de précurseurs en solution, la synthèse de verres, de céramiques, de poudres ou de couches minces d'oxydes métalliques [58–60]. Le principe repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation qui ont pour but de former un réseau d'oxydes. L'avantage de cette méthode est de pouvoir synthétiser des matériaux à des températures proches de la température ambiante et de permettre l'insertion de constituants organiques dans des réseaux d'oxydes métalliques (on parle alors de composés hybrides organiques-inorganiques).

L'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution-gélification », qui qualifient les deux étapes de ce procédé. Dans la première étape, le système se trouve dans une phase liquide dans laquelle les précurseurs réactifs sont contenus. Il existe deux types de solutions :

- Les solutions obtenues à partir des sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures...) en solution aqueuse, on parle alors de synthèse sol-gel par voie inorganique ou colloïdale. Cette voie est peu chère mais est difficile à contrôler, ce qui la rend encore très peu utilisée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.
- Les solutions obtenues à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. On parle alors de synthèse sol-gel par voie métallo-organique ou polymérique. Cette voie est plus coûteuse mais permet un meilleur contrôle.

Dans la deuxième étape, le système se trouve sous forme de gel. Ce gel est constitué d'un réseau tridimensionnel d'oxyde dans lequel des liaisons chimiques de Van der Waals assurent la cohésion mécanique du matériau.

Pour passer d'une étape à l'autre (solution/gélification) des réactions d'hydrolyse-condensation doivent avoir lieu. Succinctement les réactions d'hydrolyses sont des réactions d'initiation qui permettent la génération de groupements hydroxyles $-OH$ et la formation de groupes $M-OH$ (où M est un métal). Elles sont obtenues par ajout d'eau pour la voie métallo-organique et par changement de pH pour la voie inorganique. La réaction de condensation correspond à la polymérisation des précurseurs, c'est-à-dire à leur assemblage par des liaisons chimiques (formation de groupes $M-O-M$).

Cependant, il faut noter que ces réactions sont influencées par le rapport $[H_2O]/[M]$, la température, le pH, la nature du précurseur et les concentrations des réactifs. Il s'avère donc nécessaire de contrôler ces paramètres pour obtenir un sol reproductible. Toutefois, les deux paramètres les plus cruciaux qui doivent être contrôlés sont le pH et le rapport $[H_2O]/[M]$.

1.3.1.2 Films mésostructurés élaborés par voie sol-gel

Les films mésostructurés élaborés par voie sol-gel sont obtenus à partir d'un processus appelé EISA (Evaporation Induced Self Assembly) [61] qui consiste à réaliser une condensation du précurseur inorganique autour d'un agent structurant. Avant de voir en quoi consiste ce processus, il convient d'introduire ce qu'est un agent structurant.

Les agents structurants jouent un rôle essentiel dans l'élaboration des films mésostructurés car ce sont eux qui déterminent la taille et la forme de la structure réalisée. Ce sont généralement des tensioactifs (aussi appelés agents de surface) c'est-à-dire des composés qui modifient la tension superficielle entre deux surfaces. Les tensioactifs sont essentiellement des molécules organiques présentant deux polarités différentes (molécules amphiphiles), l'une lipophile (apolaire) et l'autre hydrophile (polaire). L'utilisation de ces tensioactifs dans la synthèse des matériaux mésostructurés est basée sur leur auto-assemblage. Quand on utilise des tensioactifs dans un solvant polaire, les molécules tensioactives vont se répartir à l'interface liquide/air de façon à réduire les contacts entre la solution polaire et la partie lipophile (apolaire). A partir d'une certaine concentration plus connue sous le nom de concentration micellaire critique (CMC), l'interface air/liquide est saturée en molécules. Les molécules amphiphiles excédentaires vont alors s'associer entre elles pour minimiser les contacts entre les parties lipophiles et le solvant polaire. Cette association va former de petits agrégats appelés micelles (Figure 1.24). La forme de ces micelles dépend des propriétés physico-chimiques du solvant (température, pH, ...) du

tensioactif lui-même (taille de la tête hydrophile par rapport au corps hydrophobe) et de la concentration du tensioactif [61], [62]. En contrôlant ces paramètres il est alors possible d'obtenir différentes formes de micelles parmi lesquelles on peut citer les sphères, les vermicules, les cubes ... [61]. Dans cette étude, les tensioactifs utilisés sont le copolymère tribloc P123 et le copolymère tribloc F127.

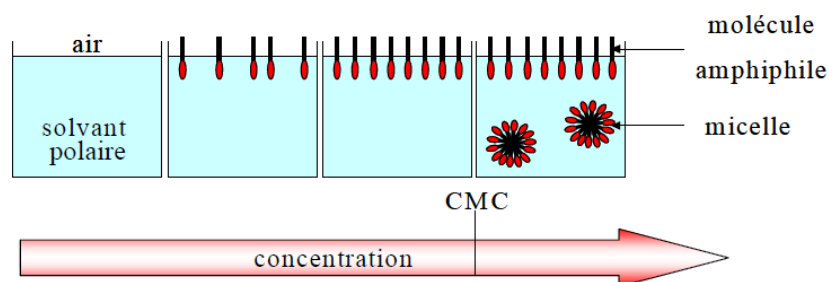


Figure 1.24 : Illustration de la formation des micelles

Lors de l'élaboration de films mésostructurés, les agents structurants préalablement dissous dans un solvant volatil sont ajoutés au précurseur métallique lors de la réalisation du sol. Dans cette étude les précurseurs métalliques sont des alcoxydes (le tetra-isoproxyde de titane (TTIP) ou le tetrabutylorthotitanate (TBT)), leur hydrolyse se fait donc par ajout d'eau.

La condensation du composé organique et la mésostructuration du film sont ensuite obtenues par une évaporation rapide du solvant lors du dépôt du sol. Cette évaporation peut se faire à l'aide de différentes méthodes dont les deux plus couramment utilisées (et utilisées dans cette étude) sont le dip-coating et le spin-coating. Ces méthodes ne seront pas détaillées dans cette étude mais pour obtenir plus d'informations, on peut se référer notamment à l'ouvrage de Brinker [56]. Très succinctement, le dip-coating est une méthode de trempage/retrait qui consiste à immerger un substrat dans un sol puis à le retirer à une vitesse constante. Le spin-coating est une méthode qui consiste à mettre en rotation un substrat sur lequel quelques gouttes de sol ont été déposées.

Généralement avant le dépôt, la concentration en tensioactif dans le sol est plus faible que la CMC et les molécules amphiphiles ne sont pas agrégées entre elles. Leur auto-agrégation en micelles est obtenue lors de l'évaporation du solvant. Durant cette phase, la concentration en molécules amphiphiles augmente au fur et à mesure que le solvant s'évapore, tant et si bien qu'au bout d'une certaine quantité de solvant évaporée leur concentration devient supérieure à la CMC [61]. Durant cette auto-organisation, le réseau inorganique doit se condenser pour figer la mésostructure ainsi formée. Une étape de vieillissement du sol doit alors être réalisée avant le dépôt pour que la partie inorganique

commence à se condenser. Ce processus dépend fortement des conditions environnementales dont les plus critiques sont bien évidemment la température et l'humidité (modification de l'évaporation du solvant et de la cinétique de condensation).

1.3.1.3 Films mésoporeux avec précurseurs métalliques

Les films mésoporeux sont obtenus par l'élimination de la partie organique des films mésostructurés hybrides organiques-inorganiques. Cette suppression de la partie organique peut se faire par différents procédés, dont les deux plus couramment utilisées sont le traitement chimique (dissolution du composé organique) et le traitement thermique (calcination du composé organique).

Après élimination de la partie organique, un réseau inorganique mésoporeux est obtenu avec des tailles et des formes de pores correspondant à la géométrie des agents structurants utilisés (Figure 1.25). Dans le cadre de notre étude, on obtient après élimination du copolymère un film mésoporeux d'oxyde de titane avec des pores sphériques de l'ordre de 10 nm. Cependant, une microporosité coexiste à l'intérieur du matériau dans les murs d'oxyde. Cette microporosité (de l'ordre de quelques angströms) correspond à des condensations locales incomplètes du réseau d'oxyde [62].

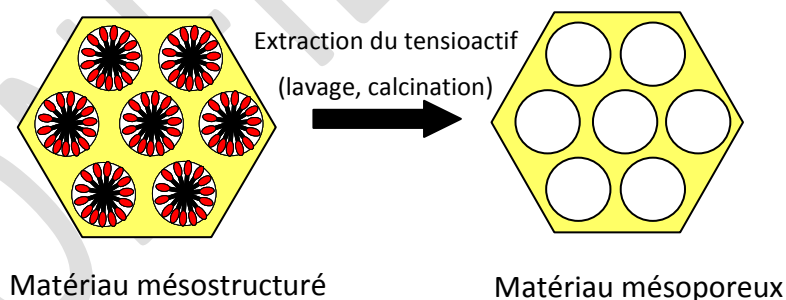


Figure 1.25 : Illustration de l'élaboration de films mésoporeux à partir de films hybrides organiques-inorganiques mésostructurés

Les précurseurs métalliques sont ensuite introduits dans le film par imprégnation du matériau dans une solution contenant des sels métalliques (dans cette étude, il s'agit d'une solution aqueuse de nitrate d'argent ammoniacal). A partir de ces précurseurs métalliques, il est alors possible de faire croître des nanoparticules à l'intérieur du film, en utilisant par exemple une réduction optique.

1.3.2 La croissance optique

La croissance optique consiste simplement à exposer un matériau sous un faisceau lumineux. Ce type de réduction présente l'avantage de pouvoir être localisé (réduction dans la zone insolée par le faisceau lumineux), contrairement à d'autres types de réductions (chimique, thermique...). La résolution spatiale de la zone insolée peut être de taille micrométrique voire de la centaine de nanomètres lorsque des sources lumineuses cohérentes sont utilisées (la résolution est cependant limitée par la diffraction).

La réduction optique de précurseurs métalliques peut être divisée en deux grandes parties qui sont la réduction par absorption à 2 photons et la réduction par absorption à 1 photon.

1.3.2.1 Croissance optique par absorption à 2 photons

La réduction optique par absorption à 2 photons est un processus d'optique non-linéaire qui consiste à générer des paires-électrons trous par absorption multiphotonique. Les lasers utilisés sont généralement des lasers pulsés émettant dans l'infrarouge. La forte puissance nécessaire à ce processus d'absorption contraint la formation de particules uniquement au voisinage du point focal (zone où l'intensité lumineuse est la plus forte) où des paires électrons-trous sont générées par le matériau hôte. L'inconvénient de ces puissances très élevées est qu'elles entraînent généralement une détérioration locale du matériau. Les études rapportées dans la littérature utilisent donc majoritairement des matériaux massifs comme matrice hôte [63], [64]. Cependant, même si les films ne sont pas mésostructurés, la taille et la répartition des particules formées peuvent être contrôlées.

Fukushima et ses collaborateurs [65] ont montré qu'il était possible de faire croître et de contrôler la taille de particules d'or dans des films de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ avec un processus de réduction par absorption à 2 photons en utilisant un laser femtoseconde émettant à 790nm (Figure 1.26(a)). La taille des nanoparticules formées dépend alors du temps d'exposition (Figure 1.26(b)). Ce procédé de croissance peut aussi être utilisé pour créer des motifs complexes [64].

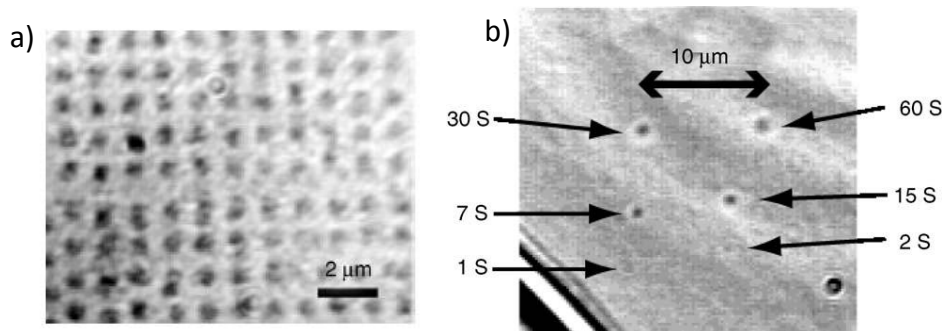


Figure 1.26 : Images optiques montrant la formation de nanoparticules d'or dans une matrice $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ par absorption à deux photons (a). L'image (b) illustre l'influence du temps d'exposition sur la taille des particules

1.3.2.2 Croissance optique par absorption à 1 photon

L'absorption à 1 photon demande beaucoup moins d'énergie que l'absorption à 2 photons et permet de limiter les détériorations de la matrice hôte. Cependant, l'énergie des photons est quelque fois insuffisante pour libérer des paires électrons-trous et des photo-initiateurs doivent être utilisés. C'est le cas par exemple des matrices silicatées. Y. Battie et ses collaborateurs [66] ont rapporté qu'il était possible de faire croître des nanoparticules d'argent dans des films de silice mésostructurés en utilisant la dégradation du copolymère (F127). Ce copolymère initialement présent dans les films peut être dégradé et générer des paires électrons-trous lorsqu'il est insolé en lumière UV voire visible. Les nanoparticules ainsi formées sont alors confinées à l'intérieur des pores.

Il existe peu d'études dans la littérature traitant de la croissance optique de nanoparticules métalliques dans les films mésoporeux et à ma connaissance aucune dans les matrices de TiO_2 . Quelques études rapportent cependant un confinement des particules à la taille des pores dans des films poreux de TiO_2/Ag réduit UV [7], [67].

1.3.3 Conclusion sur la croissance optique dans les films mésoporeux

La croissance optique présente l'avantage de pouvoir réduire localement les nanoparticules et semble permettre un confinement de celles-ci à la taille des pores. Grâce à

sa simplicité d'utilisation et à la possibilité de l'adapter aisément dans des applications industrielles, il semble possible d'utiliser cette réduction pour créer, dans les films mésoporeux d'oxyde de titane, des motifs reconfigurables optiquement qui pourraient être utilisés pour créer des marquages servant à l'authentification de produits manufacturés.

2 L'authentification de produits manufacturés

Longtemps cantonnée aux produits de luxe, la contrefaçon s'attaque aujourd'hui à tous les secteurs industriels et enregistre une montée en puissance inquiétante. Les produits contrefaits saisis dans l'union européenne ont été multipliés par 7 en 10 ans et par 3 en 5 ans aux Etats-Unis [68]. La contrefaçon n'épargne plus aucun pays, elle est devenue un phénomène mondial aux conséquences économiques, sociales et sanitaires. Pour faire face à ce fléau, les entreprises sont alors sans cesse obligées d'augmenter la protection de leur création en utilisant notamment des systèmes de marquage de plus en plus complexes.

Dans cette partie, nous présenterons tout d'abord le contexte de la contrefaçon de manière à introduire les enjeux et les contraintes de la lutte anti-contrefaçon. Nous étudierons dans une seconde partie quels sont les critères qui permettent d'authentifier un produit original d'un produit contrefait, puis nous verrons dans une dernière partie les technologies utilisées pour réaliser ceci.

2.1 Contexte de la contrefaçon

Contrefaire des produits est un phénomène très ancien, les fouilles archéologiques ont depuis longtemps mis à jour des amphores copiées, des sceaux falsifiés, des documents truqués, de faux produits tels le blé «égyptien», récolté en Sicile, l'huile «de l'Attique» pressée en Espagne... Mais jusqu'à très récemment la contrefaçon n'était qu'un phénomène relativement marginal. Ce n'est désormais plus du tout le cas, la contrefaçon est devenue un phénomène mondial grâce notamment à la baisse des coûts de transport, au développement des capacités productives de certains pays comme la Chine et à l'utilisation d'internet [68].

Cependant, la contrefaçon n'a pas fait qu'augmenter, elle s'est aussi fortement diversifiée comme le montre la Figure 1.27. Aujourd'hui la falsification des produits de luxe ne correspond plus qu'à une faible part des produits contrefaits (seulement 1 % des produits contrefaits interceptés aux frontières de l'union européenne en 2006 sont des produits de

luxes [68]), d'autres produits comme les équipements électriques ou encore plus grave les médicaments sont aussi falsifiés.

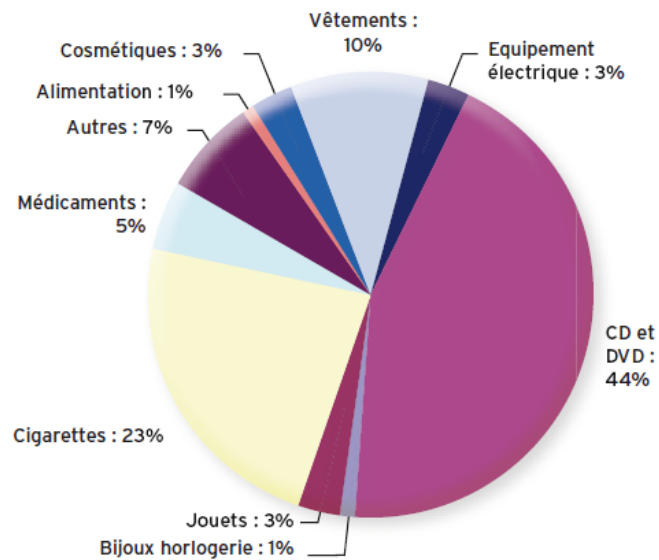


Figure 1.27 : Produits contrefaits saisis par les douanes communautaires en 2008 [68]

Cette augmentation du nombre de produits contrefaits a pour conséquence d'entraîner des pertes économiques considérables. Selon la Chambre de Commerce Internationale la contrefaçon représenterait entre 5 % et 7 % du commerce mondial, ce qui correspond à l'heure actuelle à plus de 500 milliards de dollars soit deux fois plus qu'il y a dix ans [68]. Toutefois, compte tenu du fait que ces estimations ne comprennent pas les produits numériques vendus via Internet, ni même les produits fabriqués et vendus dans le même pays, la valeur totale des échanges de produits contrefaits serait, en réalité, supérieure à plusieurs centaines de milliards de dollars.

Un autre impact négatif de la contrefaçon est la perte d'emplois. Les statistiques calculées à partir du nombre d'actifs qui auraient pu être embauchés avec les sommes correspondantes aux ventes perdues du fait de la contrefaçon, estiment que cette perte s'évalue à 1,2 million de personnes dans les pays du G20 [69]. Mais l'impact le plus tragique de la contrefaçon est obtenu lorsqu'elle frappe le domaine de la santé. La copie de médicaments engendre des produits dont la composition et les principes ne répondent pas aux normes et aux spécifications. Par conséquent, ces produits sont dans le meilleur des cas inefficaces, mais ils sont souvent dangereux. A cause des forts risques encourus, la lutte

contre la contrefaçon de médicaments est devenue une des priorités de l'action des douanes européennes.

C'est dans ce contexte que le gouvernement français a souhaité intégrer en juin 2004 à ses mesures anti-contrefaçon, une politique de prévention et de dissuasion construite sur l'harmonisation et la normalisation des moyens d'authentification, de traçabilité et de contrôle. Dans le cadre de cette politique, un document normatif nommé AC Z 60-100 a été élaboré par l'AFNOR (Association Française de Normalisation). Ce document décrit le cadre technique et juridique des outils de prévention et de dissuasion dédiés à la lutte anti-contrefaçon. On ne traitera pas ici du cadre juridique et des poursuites pénales encourues mais nous allons présenter les différentes techniques pouvant être utilisées pour authentifier un produit.

2.2 Critères permettant l'authentification de produits

Mettre en cause l'authenticité d'un produit, son origine, pour démontrer sa contrefaçon ou non, consiste à rechercher si le produit possède les caractéristiques essentielles qui conduisent à établir l'effraction ou non. Il faut donc, pour donner à cette contestation une base solide, commencer par établir en quoi consistent ces caractéristiques (identification), puis vérifier si le produit suspect présente ou non, concrètement, objectivement, ces caractéristiques (authentification).

Les acheteurs accordent généralement peu d'attention à l'identification et à l'authentification des produits, principalement à cause du manque de temps, de la tentation des prix attractifs ou tout simplement par manque de connaissance du produit. En revanche, les professionnels chargés des contrôles sont habitués à manipuler les produits et connaissent les zones où ils doivent porter leur attention pour authentifier un produit. En présence d'une contrefaçon de « qualité » (ce qui devient aujourd'hui de plus en plus fréquent) les malfaçons peuvent échapper aux contrôleurs expérimentés et avertis, et des produits contrefaits peuvent être pris pour des objets authentiques.

Dans ce contexte, la solution consisterait à donner à chaque produit un identifiant unique reconnaissable par un moyen simple et rapide. En plus de son unicité, cet identifiant doit être physiquement indissociable du produit et suffisamment complexe pour décourager toute action de contrefaçon. Il ne faut cependant pas le confondre avec le marquage utilisé pour l'identification qui ne sert qu'à déterminer la nature et l'appartenance d'un produit (codes à barres, datamatrix, QR codes, puces RFID...) ou avec le marquage de protection qui ne sert qu'à dissuader la copie de produits en utilisant des technologies lourdes et onéreuses (hologrammes, images latentes, microimpressions, encres spéciales ...).

2.3 Techniques utilisées pour l'authentification de produits

Comme nous l'avons vu précédemment, le marquage anti-contrefaçon doit être unique, indissociable du produit manufacturé et suffisamment complexe pour empêcher sa reproduction même avec un équipement sophistiqué et coûteux. Des objets physiques présentant un désordre unique peuvent donc être utilisés pour répondre à ces caractéristiques. Il en existe essentiellement deux grandes familles : les objets ayant une fonction physique non reproductible (Physical Unclonable Functions or PUFs), et les objets uniques [70]. Les PUFs sont majoritairement des circuits électroniques générant des signaux aléatoires et leur principe de fonctionnement ne sera pas détaillé dans cette étude. Toutefois, pour plus d'information, on peut se rapporter à l'ouvrage de Tehranipoor [70].

Cette partie traitera donc exclusivement des objets uniques. Ces objets peuvent être soit attachés sur le produit manufacturé [71], [72] soit directement présents sur celui-ci [73–75]. Les techniques utilisées pour leur authentification sont sensiblement les mêmes et peuvent être regroupées en trois principales catégories qui sont : la prise d'images, l'enregistrement de figures d'interférences et l'analyse du matériau. Pour chaque catégorie, nous présenterons les concepts de la technologie, ses avantages et ses inconvénients ainsi que quelques exemples utilisés dans l'authentification. En pratique les données issues de ces objets sont rarement utilisées directement. Dans la majorité des systèmes, une base de données est nécessaire pour stocker les caractéristiques de l'objet authentique (caractéristiques qui serviront ensuite à authentifier ou non les produits à analyser par comparaison de ceux-ci avec les données issues de l'objet à analyser). Pour réduire l'espace mémoire occupé par chaque objet, des traitements numériques sont alors utilisés pour compresser ces données. Le résultat de cette compression permet généralement l'obtention d'une suite binaire propre à l'objet appelée signature. Dans ce manuscrit, nous ne détaillerons pas ces traitements numériques car nous n'avons pas cherché à compresser des données mais simplement à démontrer que le caractère photochromique des films mésoporeux de TiO_2/Ag pouvait servir à inscrire des textures aléatoires uniques reconfigurables. De plus, du fait de la faible communication dans ce domaine, il est souvent difficile de connaître les traitements numériques qui permettent d'obtenir ces signatures.

2.3.1 Prise d'images

Cette technique consiste à enregistrer directement une image de la structure aléatoire [74], [76], [77]. Les signatures peuvent alors être déterminées par la localisation de points d'intérêt et/ou sur des formes particulières constituant l'image. Cette technique est par exemple utilisée pour les codes à bulles (Figure 1.28) [85]. Dans ce cas particulier, il est

même possible de faire une première authentification visuelle (motifs suffisamment gros pour être observés à l'œil nu) en comparant la position, le nombre et la forme des bulles avec une image de référence stockée dans une base de données [78].

Cette technique présente l'avantage d'être facilement réalisable et ne nécessite pas de système de lecture complexe. Néanmoins, à cause des imprimantes actuelles, il est possible de reproduire n'importe quel motif 2D avec une résolution micrométrique. Cette technique nécessite donc souvent une analyse complémentaire qui permet de déceler s'il s'agit d'une impression ou non. Cette vérification peut par exemple se faire en réalisant des prises d'images sous différents éclairages [76], [77].

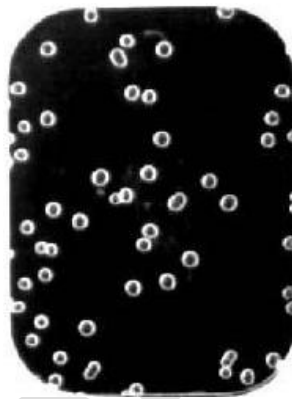


Figure 1.28 : Image issue d'un code à bulles [79]

2.3.2 Enregistrement de figures d'interférences

Cette technique permet l'authentification d'un produit par l'enregistrement d'une figure de type speckle obtenue lors de l'interaction d'une lumière cohérente avec un échantillon diffusant (Figure 1.29). La forme, l'intensité et la répartition des grains de speckle permettent alors la création d'une figure unique et infalsifiable qui peut être utilisée pour authentifier un produit [72], [80]. Une méthode proposée par Buchanan et ses collaborateurs [75] appelée Laser Surface Authentication (LSA) consiste à extraire une signature, par la mesure en plusieurs points de l'intensité moyenne diffusée par la surface diffusante, lors de son interaction avec une lumière cohérente focalisée.

Ces enregistrements présentent l'avantage d'être très discriminants mais à cause de la forte sensibilité des phénomènes d'interférences aux conditions d'insolation (diamètre du faisceau, angle d'incidence ...) et d'observation (localisation et orientation de la zone observée), reproduire la même figure de speckle lors de l'authentification d'un produit authentique est difficile. Cette technique nécessite donc des systèmes de lecture complexes,

qui limitent son utilisation (nécessité d'avoir une très bonne reproductibilité spatiale et angulaire lors du positionnement de la source, de l'échantillon et du capteur) [72], [80].

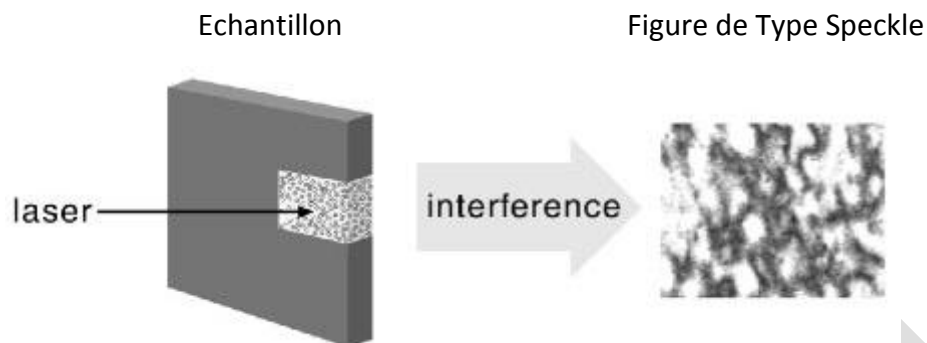


Figure 1.29 : Illustration d'une figure de type speckle issue de l'interaction d'une lumière monochromatique avec une surface inhomogène diffusante [72]

2.3.3 Analyse du matériau

Cette technique consiste à analyser directement des composants constituant le matériau. Généralement, ces analyses visent à retrouver des traces de marqueurs (fluorophores, isotopes, composants biologiques...) [81–83] préalablement introduits dans la zone servant à l'authentification. Du fait de la grande variété de marqueurs utilisables, il existe un grand nombre d'analyses possibles (spectroscopique, chimique, biologique ...). Par exemple, un marqueur à base d'ADN de synthèse peut être utilisé pour authentifier un matériau ^[6] [83]. Dans ce cas-là, l'authentification consiste à prélever un échantillon d'ADN sur le produit manufacturé et à vérifier par une analyse biochimique si la séquence d'ADN le composant correspond à la séquence du produit original.

Cette technique présente l'avantage d'être invisible et fortement discriminante. Néanmoins, l'inconvénient majeur est la nécessité d'emmener dans la plupart des cas le produit dans un laboratoire pour son analyse et son authentification.

^[6] Ce marqueur est commercialisé par la société *TraceTag International* sous le nom de *CypherMark*

2.4 Conclusion sur l'authentification des produits manufacturés

La contrefaçon de produits manufacturés ne cesse de croître et de se diversifier. Aujourd'hui, tous les secteurs industriels sont touchés par ce fléau et il est de plus en plus difficile de distinguer un produit original d'une copie. Pour faire face à ce problème des marquages anti-contrefaçons sont déposés sur les produits manufacturés de façon à authentifier de façon formelle un produit authentique d'un produit contrefait. Ces marquages doivent être uniques, indissociables du produit manufacturé et suffisamment complexes pour empêcher leur reproduction même avec un équipement sophistiqué et coûteux. Des objets physiques uniques peuvent alors être utilisés pour répondre à ces caractéristiques. L'authentification de ces objets est alors réalisée en comparant soit leur image, soit une figure d'interférence, soit une analyse de leur matériau avec une base de données contenant les caractéristiques du marquage issues du produit authentique. Toutefois, en cas de corruption de la base de données, il est nécessaire de détruire tous les anciens marquages pour en réinscrire de nouveaux. Cela implique alors un surcoût important et peut même être non réalisable dans le cas de produits manufacturés dont le marquage est présent dans le produit. A travers ce travail, nous nous proposons de pallier ce problème en utilisant le caractère photochromique des films Ag/TiO_2 pour générer des textures aléatoires reconfigurables optiquement qui peuvent être appliquées pour l'authentification de produits manufacturés.

3 Conclusion

Les propriétés optiques des nanoparticules métalliques de métaux nobles sont utilisées depuis l'antiquité pour la fabrication d'œuvre d'art. Ces nanoparticules confèrent au matériau une coloration spécifique qui résulte d'une bande d'absorption dans le domaine du visible causée par la résonance plasmon de surface localisée des nanoparticules. La position et la forme de ces résonances dépendent de la nature, de la forme, de la taille des nanoparticules et du milieu environnant. Lorsque des particules d'argent sont couplées à une matrice d'oxyde de titane, un comportement photochrome multicolore du matériau peut être induit par les résonances plasmon des nanoparticules. Généralement, ces matériaux contiennent une répartition hétérogène de nanoparticules d'argent et leur comportement photochrome provient de la réduction et de l'oxydation sélective des nanoparticules.

Dans cette étude, nous proposons d'utiliser des films mésoporeux d'oxyde de titane déposés par voie sol-gel pour contrôler la taille des particules formées dans de tels films afin

de maîtriser la réponse photochromique des films TiO_2/Ag . Nous utiliserons exclusivement des traitements optiques pour réduire et oxyder les nanoparticules d'argent, afin de réaliser des traitements locaux qui pourront être utilisés pour inscrire des motifs complexes, en vue d'applications industrielles comme marquages réinscriptibles. Nous étudierons aussi la possibilité de générer au sein de ces films des motifs uniques réinscriptibles pouvant être utilisés pour le marquage anti-contrefaçon. Dans ce domaine, le caractère réversible des inscriptions semble particulièrement intéressant pour améliorer la sécurisation et pour éviter la destruction des marquages en cas de corruption d'une base de données.

CONFIDENTIEL

CONFIDENTIEL

Chapitre 2 : L'utilisation des films TiO_2/Ag comme support de données reconfigurables

Les films TiO_2/Ag sont connus depuis longtemps pour produire un effet photochromique réversible. Le changement de couleur photo-induit est lié à une réduction des sels d'argent en nanoparticules métalliques sous une lumière UV et à l'oxydation de ces dernières sous une lumière visible. Dans le cas de films de TiO_2 contenant une distribution suffisamment large de tailles de particules, il est possible d'induire un photochromisme multicolore en oxydant sélectivement les particules dont la résonance plasmon correspond à la longueur d'onde incidente. Le film prend alors la couleur de l'illuminant. Le principal inconvénient des films TiO_2/Ag décrit dans la littérature est la faible stabilité des états colorés photo-induits ; les couleurs s'estompent en général en quelques heures ou quelques jours.

Dans ce chapitre, nous montrerons qu'il est possible d'améliorer grandement la stabilité des inscriptions en utilisant des films mésoporeux d'oxyde de titane imprégnés de sel d'argent. Ces films permettent de contrôler la taille des nanoparticules et de limiter le contact de ces dernières avec le milieu extérieur. Nous présenterons dans cette partie les différentes caractéristiques de ces films et montrerons que ceux-ci peuvent être le support de photo-inscriptions effaçables en lumière monochromatique et reconfigurables. Une application pour l'authentification de produits sera aussi détaillée.

1 Caractéristiques des inscriptions reconfigurables

1.1 Caractérisation des films avant inscription

Comme indiqué dans le chapitre 1 (1.3.1), nous avons travaillé sur deux types de films mésoporeux de dioxyde de titane élaborés par nos collègues chimistes : les films [TBT] et les films [TTIP]. Après extraction de la partie organique (copolymère), les deux types de films sont constitués de TiO_2 amorphe et présentent une structure de mésopores désordonnés. L'épaisseur de ces films a été estimée à l'aide d'un profilomètre mécanique (Dektak 3 ST) à 200 ± 50 nm pour les films [TBT] et à 180 ± 50 nm pour les films [TTIP] ; elles sont donc similaires. La porosité des films a quant à elle été estimée, à partir de caractérisations par microscopie électronique en transmission (MET Philips CM 120) et à balayage (MEB FEI Nova

nanoSEM 200) à 5-9 nm pour les films [TBT] (Figure 2.1(a),(b)) et à 6-13 nm pour les films [TTIP] (Figure 2.1(c),(d)). Ces derniers présentent des tailles et des formes de pores un peu plus hétérogènes que les films [TBT].

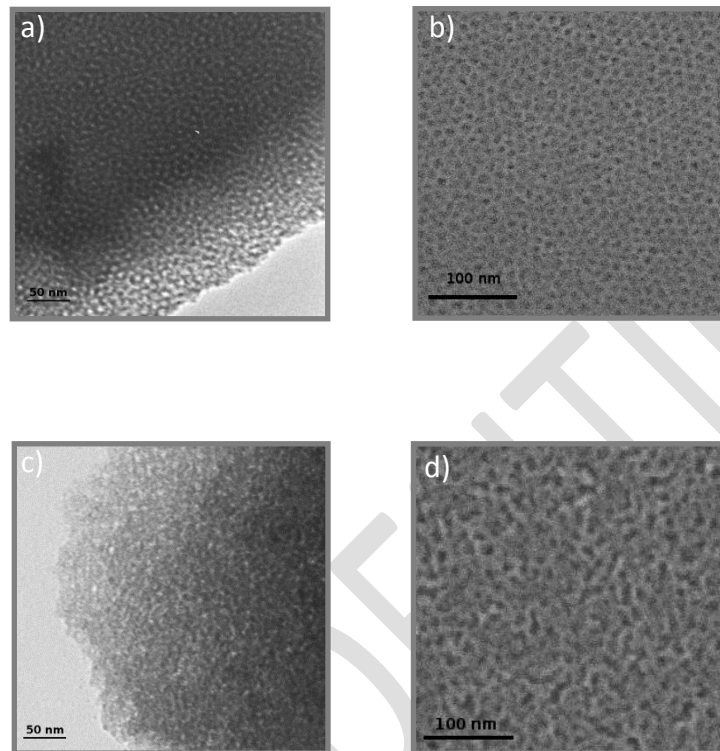


Figure 2.1 : Images MET et MEB des films [TBT] (respectivement (a) et (b)) et des films [TTIP] (respectivement (c) et (d)) après extraction du copolymère.

L'argent est introduit dans ces films poreux sous forme ionique par imprégnation. Pour ce faire les films sont trempés pendant 30 minutes dans une solution de nitrate d'argent ammoniacal obtenue par ajout d'hydroxyde d'ammonium à une solution aqueuse de nitrate d'argent (0,5 M) jusqu'à obtention d'une solution claire. Les films sont ensuite rincés à l'eau ultra-pure puis passés sous un léger jet d'azote pour enlever l'excédent de solution sur la surface, avant d'être mis à sécher au moins 12 heures sous hotte aspirante à température ambiante. Après ces traitements, les films sont incolores et aucune bande d'absorption dans le domaine du visible n'est perceptible (Figure 2.2).

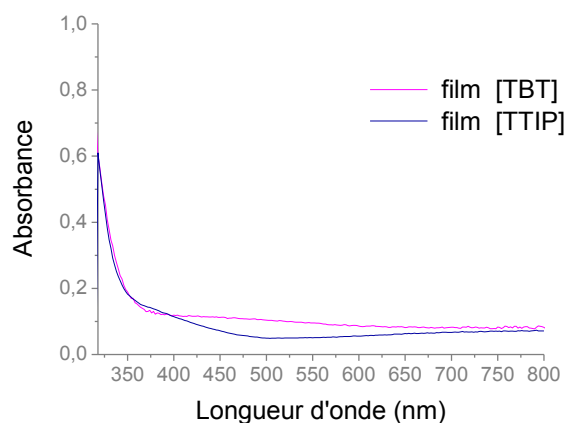


Figure 2.2 : Spectres d'absorbance (PerkinElmer Lambda 900) des films [TBT] et [TTIP] après imprégnation et séchage.

Dans la suite de cette étude, nous ne ferons plus la distinction entre les films [TBT] et [TTIP] car les propriétés structurales et photochromiques de ces films sont très similaires. Seul de légères variations sur les conditions d'insolations (intensité, temps) peuvent être observées.

1.2 Ecriture de motifs reconfigurables

Comme nous l'avons montré précédemment, les films mésoporeux d'oxyde de titane imprégnés d'argent sont incolores et aucune bande d'absorption dans le domaine du visible n'est perceptible (Figure 2.2). L'exposition à un laser argon doublé émettant à 244 nm permet de générer des nanoparticules d'argent au sein des films et par là-même d'induire une coloration locale. Les insolations ont été réalisées soit en faisceau élargi (lentille divergente) soit en faisceau focalisé (lentille convergente ou objectif de microscope). Les intensités en faisceau élargi (I_{el}) sont évaluées en faisant le rapport de la puissance mesurée (P_m) après un trou de diamètre d sur la surface de celui-ci ($I_{el} = \frac{4P_m}{\pi d^2}$). En faisceau focalisé, les intensités (I_{foc}) sont estimées de manière théorique, en supposant le faisceau gaussien. Dans le cas des faisceaux gaussiens, le rayon du spot lumineux dans le plan focal (ω'_0) est donné par la relation suivante : $\omega'_0 = \frac{\lambda f}{\pi \omega_0}$, avec λ la longueur d'onde, f la focale et ω_0 le rayon du waist du faisceau. L'intensité est alors calculée en faisant le rapport de la puissance mesurée sans objectif (P_{obj}) par la surface du spot lumineux dans le plan focal ($I_{foc} = \frac{P_{obj}}{\pi \omega_0'^2}$).

Sous insolation à 244 nm, l'énergie des photons (5.08 eV) est supérieure à la bande interdite du TiO_2 (~3.2 eV) et la matrice d'oxyde de titane absorbe la lumière incidente. Le TiO_2 génère alors des paires électrons-trous qui induisent la réduction du sel d'argent et

entraînent la formation *in situ* de nanoparticules. La présence de ces nanoparticules a été attestée par des mesures de diffraction d'électrons et par des images MET haute résolution en utilisant un MET TOPCON EM002B à 200 kV. Les mesures issues de la diffraction d'électrons (Figure 2.3(a)) donnent des distances inter-plans de 0.236, 0.203, 0.143 et 0.123 nm qui correspondent respectivement au plan (111), (200), (220) et (311) de l'argent métallique de structure cubique faces centrées (fiche JCPDS no: 89-3722). L'image TEM haute résolution (Figure 2.3(b)) confirme la présence de nanocristaux d'argent en illustrant des plans réticulaires avec une distance inter-plan de 0.236 nm correspondant au plan (111) de l'argent métallique.

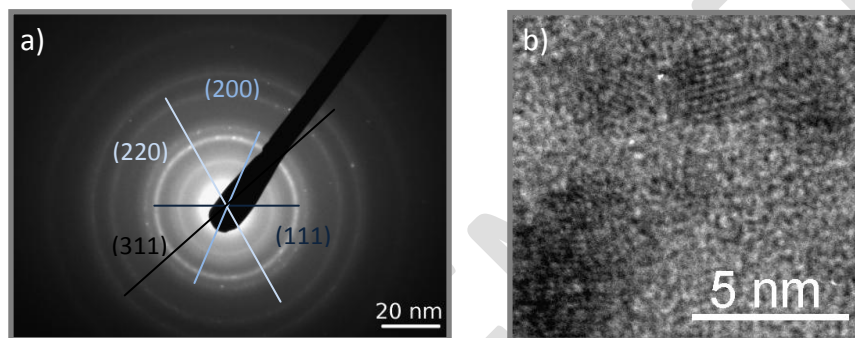


Figure 2.3 : Diffraction d'électrons (a) et image MET (b) haute résolution d'un film mésoporeux d'oxyde de titane imprégné de sel d'argent après une insolation à 244 nm avec une intensité de 30 kW.cm^{-2} et un temps d'insolation de 5 mn.

La présence de nanoparticules d'argent dans les films mésoporeux de TiO_2 induit une bande d'absorption dans le domaine du visible, causée par la résonance plasmon des nanoparticules (Figure 2.4(a)). Cette variation spectrale a pour conséquence de modifier la coloration du matériau de l'incolore au brun-gris (Figure 2.4(b)).

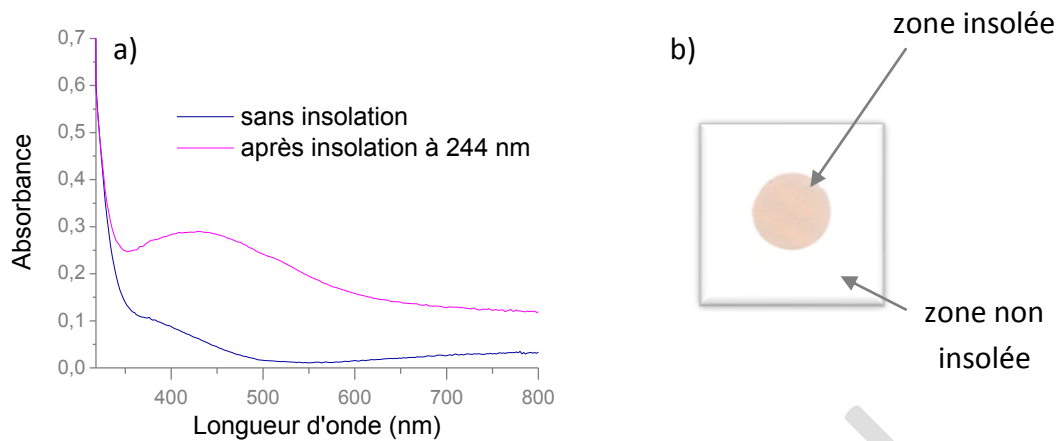


Figure 2.4 : Spectres d'absorbance (a) et image optique en transmission (b) des zones non insolée et insolée à 244 nm en faisceau élargi avec une intensité de 38 mW.cm^{-2} durant 2 mn.

Ce changement de couleur a été utilisé pour inscrire des motifs en déplaçant le laser focalisé, permettant de réduire localement le sel d'argent en nanoparticules métalliques, sur la surface du film. La Figure 2.5(a) illustre un exemple de motif pouvant être réalisé par croissance locale de nanoparticules d'argent sous un faisceau laser focalisé émettant à 244 nm ($I=30 \text{ kW.cm}^{-2}$, $T=150\text{ms/point}$). Cette réduction du précurseur d'argent, et par conséquent la coloration du matériau, est aussi possible à d'autres longueurs d'onde UV présentant une énergie photonique supérieure à la bande interdite du TiO_2 ($\sim 3.2 \text{ eV}$). Une insolation durant 2s/pt à 325 nm avec un laser hélium cadmium ayant une intensité de $8,3 \text{ kW.cm}^{-2}$ permet ainsi de colorer le film comme le montre la Figure 2.5(b).

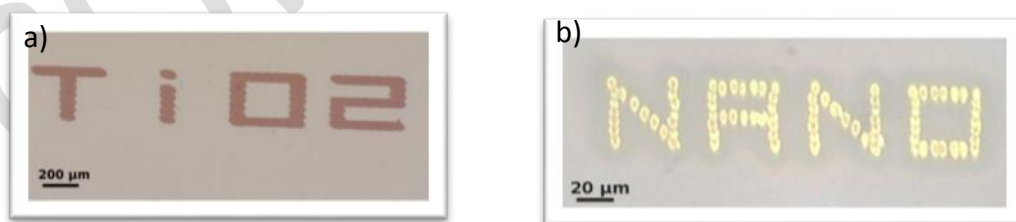


Figure 2.5 : Images optiques en réflexion de motifs obtenus par croissance locale de nanoparticules d'argent sous faisceau UV émettant à 244 nm (a) ou 325 nm (b)

Lors de la réduction du sel d'argent, la mésoporosité des films permet de limiter la croissance des nanoparticules à la taille des pores. Les images MET de films insolés en faisceau élargi durant 10 mn à 76 mW.cm^{-2} (Figure 2.6(a)) et en faisceau focalisé durant 150 ms à 30 kW.cm^{-2} (Figure 2.6(b)) montrent une distribution de nanoparticules comprise dans la gamme 3-15 nm, quels que soient l'intensité et le temps d'insolation utilisés lors de la réduction. Toutefois, sous certaines conditions d'insolation (temps d'insolation supérieur à 20 mn), des particules plus grosses que la taille des pores peuvent se former sur la surface des films, mais leur nombre reste suffisamment faible pour ne pas avoir d'incidence sur les propriétés photochromes des films.

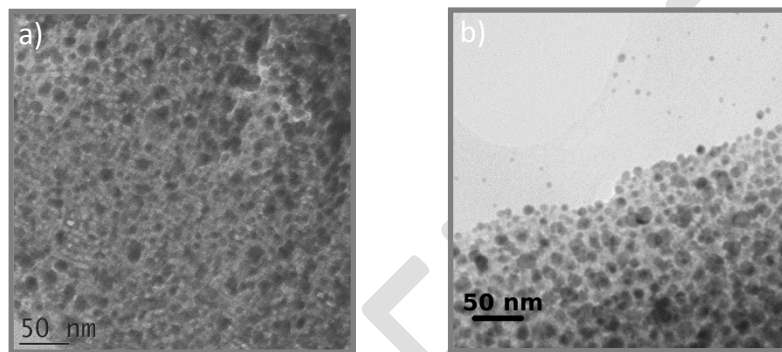


Figure 2.6 : Images MET de zones insolées à 244 nm durant 10 mn avec une intensité de 75 mW.cm^{-2} (a) et durant 150 ms avec une intensité de 30 kW.cm^{-2} (b).

1.3 Effacement des motifs

Les motifs obtenus lors de la génération localisée de nanoparticules d'Ag peuvent être effacés si les nanoparticules sont ré-oxydées et le matériau retrouve sa transparence initiale dans le domaine du visible. Ce type d'effacement peut être réalisé en lumière blanche, comme décrit dans la littérature [5], [7], [67], mais aussi en lumière monochromatique, ce qui semble spécifique aux films mésoporeux.

L'effacement des motifs photo-inscrits sous insolation UV a été réalisé avec un laser argon krypton émettant à 476, 488, 501, 514.5, 520.8, 530.9, 568.2 et 647.4 nm. Les insolations ont été réalisées en faisceau élargi ou en faisceau focalisé et leur intensité a été estimée de la même manière que précédemment (insolations UV).

1.3.1 Effacement en lumière monochromatique

Un motif inscrit point par point en faisceau focalisé à 244 nm avec une intensité de 30 kW.cm^{-2} et un temps d'insolation de 150 ms (Figure 2.7(a)) présente une bande d'absorption centrée aux environs de 500 nm (spectre réalisé sur une zone carrée de 2mm de côté constituée d'un ensemble de points juxtaposés) (Figure 2.7(b)). Une image MEB réalisée dans la zone photo-inscrite atteste de la présence de quelques nanoparticules d'argent sur la surface du film dont la taille est comprise entre 3 et 11 nm (Figure 2.7(c)). Le MET indique la présence d'une très forte densité de nanoparticules au sein du film, comprises dans la gamme 3-15 nm comme indiqué précédemment (Figure 2.6). Après une insolation de 10 mn en faisceau élargi à 488nm avec une intensité de 75 W.cm^{-2} , le motif disparaît complètement (Figure 2.7(d)) et aucune trace de l'inscription précédente ne demeure (zone reconnaissable grâce aux défauts présents à la surface du film). Le spectre d'absorbance réalisé sur la zone de $2 \times 2 \text{ mm}^2$ blanchie dans les mêmes conditions ne présente plus de bande d'absorption et son niveau est pratiquement redevenu identique à celui d'une zone non insolée (Figure 2.7(b)). Ce blanchiment en lumière monochromatique ne correspond pas à ce qui est traditionnellement rapporté dans la littérature sur d'autres films de TiO_2/Ag [5], [7], [67]. En effet, comme expliqué dans l'introduction, l'éclairement d'une distribution de NP par une onde monochromatique située dans sa bande d'absorption devrait conduire à un changement de couleur du film tendant vers la couleur de l'illuminant. Ce changement de couleur est interprété par plusieurs auteurs comme résultant d'une oxydation sélective des NP dont la taille correspond à une bande d'absorption centrée sur la longueur d'onde de l'illuminant.

L'usage de films mésoporeux permet de confiner la taille des NP à la taille des pores. La distribution de NP que nous obtenons après photo-réduction sous faisceau UV est donc relativement étroite avec des tailles de NP typiquement inférieures à 15 nm. Or, la théorie de Mie nous indique que la position de la résonance plasmon de surface localisée varie très peu avec la taille des NP dans cette gamme de taille ; seule la largeur de la bande d'absorption évolue. On peut donc s'attendre à ce que chaque NP absorbe à peu près de la même manière le rayonnement incident à 488 nm, situé au voisinage du maximum de la bande d'absorbance mesurée. Une oxydation simultanée de toutes les NP est donc susceptible de se produire dans nos films sous excitation photonique monochromatique.

La taille des NP après blanchiment du film a été caractérisée. La microscopie électronique à balayage montre la surface mésostructurée du film de TiO_2 quasiment vierge de toute NP (Figure 2.7(e)), ce qui semble effectivement indiquer l'oxydation de toutes les NP initialement présentes.

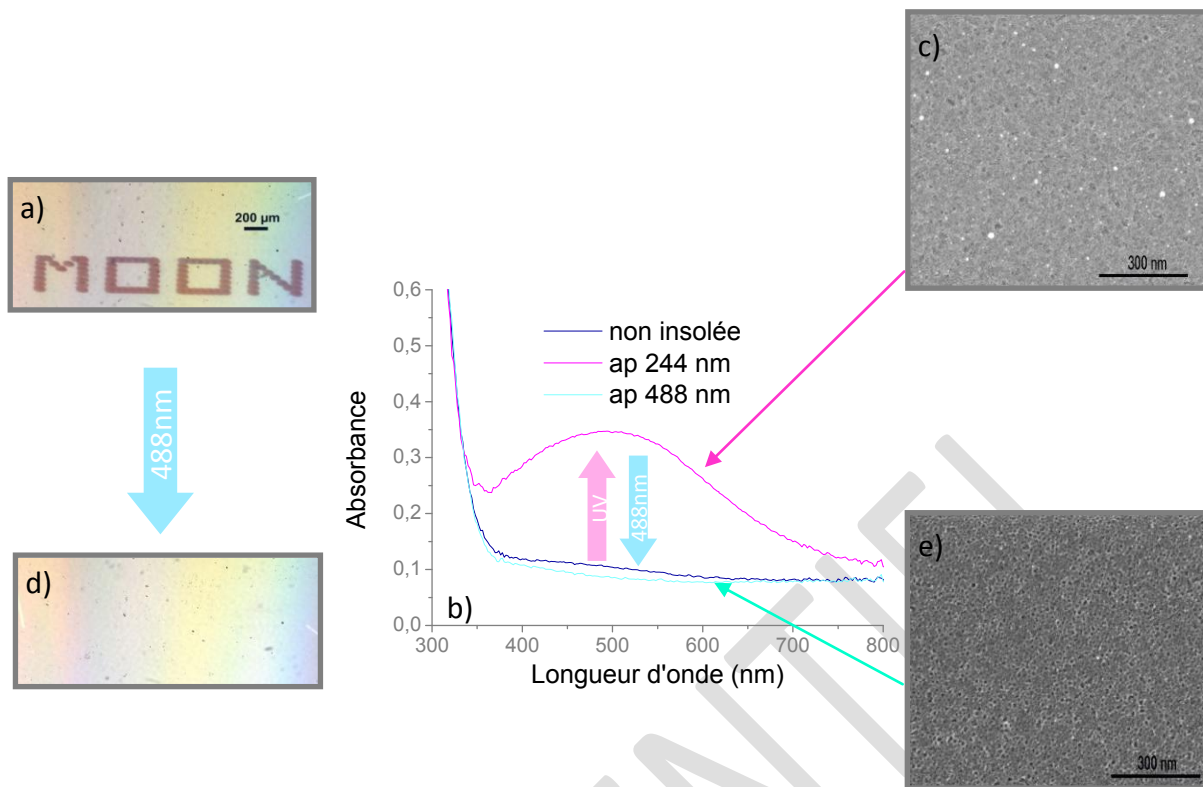


Figure 2.7 : Images de la surface du film prises sous microscope optique, spectres d'absorbance et images MEB d'un motif photo-inscrit à 244 nm (respectivement a, b et c) et effacé à 488 nm (respectivement d, b et e)

Cependant, sur les clichés MET réalisés dans ces zones blanchies, un grand nombre de particules, qui semblent correspondre à des nano-cristaux d'argent (image MET HR de la Figure 2.8(a) : distance inter-plan de 0.236 nm correspondant au plan (111) de l'argent métallique selon la fiche JCPDS no: 89-3722) de diamètre moyen 6 ± 2 nm, reste visible (Figure 2.8(b)). Selon la littérature [41], [43], le blanchiment des films correspond à une photo-oxydation des nanoparticules d'argent par l'oxygène. Toutefois, si ces particules étaient uniquement de l'argent métallique, une bande d'absorption correspondant à leur résonance plasmon de surface serait mesurable sur les spectres d'absorbance, ce qui n'est pas le cas (Figure 2.7(b)).

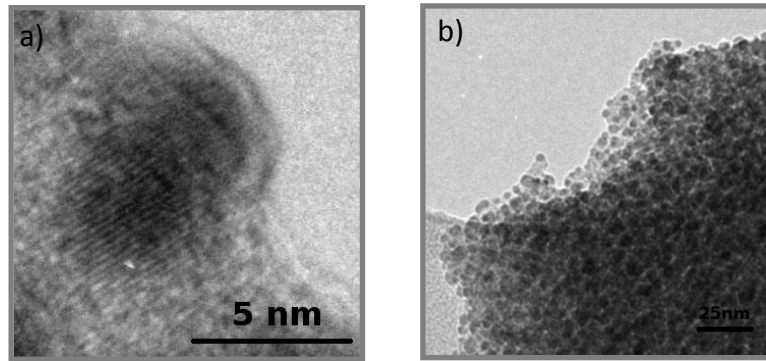


Figure 2.8 : Image MET HR (a) et image MET (b) d'une zone photo-inscrite à 244 nm ($I= 30 \text{ kW.cm}^{-2}$ et $T= 150 \text{ ms}$) qui a été blanchie à 488 nm ($I= 75 \text{ W.cm}^{-2}$ et $T= 10 \text{ mn}$).

La présence de ces particules métalliques peut cependant être interprétée à l'aide de la théorie de Mie multicouche en considérant la présence d'une couche d'oxyde autour des nanoparticules. Ce comportement a déjà été rapporté pour des nanoparticules d'argent dans des films mésoporeux de silice [84]. La bande de résonance plasmon de surface des nanoparticules peut complètement s'effondrer si une coquille de matériau à haut indice entoure les particules métalliques. Nous avons donc réalisé une simulation en considérant une coquille d'oxyde d'argent (Ag_2O) autour des particules. La fonction diélectrique de l'argent a été calculée en tenant compte de la taille limitée des NP comme expliqué au paragraphe [1.1.2.1]. L'indice de réfraction de Ag_2O provient des mesures de Schinca [85] et vaut $2,69+0,39i$ à 488 nm. Enfin, l'indice de réfraction du TiO_2 a été estimé à partir de mesures ellipsométriques réalisées sur nos couches mésoporeuses (UVISEL Jobin Yvon Ellipsometer) et vaut $1,75+1,4 \times 10^{-3}i$ à 488 nm. Les variations spectrales de la section efficace d'absorption ont été calculées pour une nanoparticule cœur-coquille dont le diamètre externe est fixé à 10 nm et dont l'épaisseur de la coquille augmente au détriment du cœur métallique (Figure 2.9).

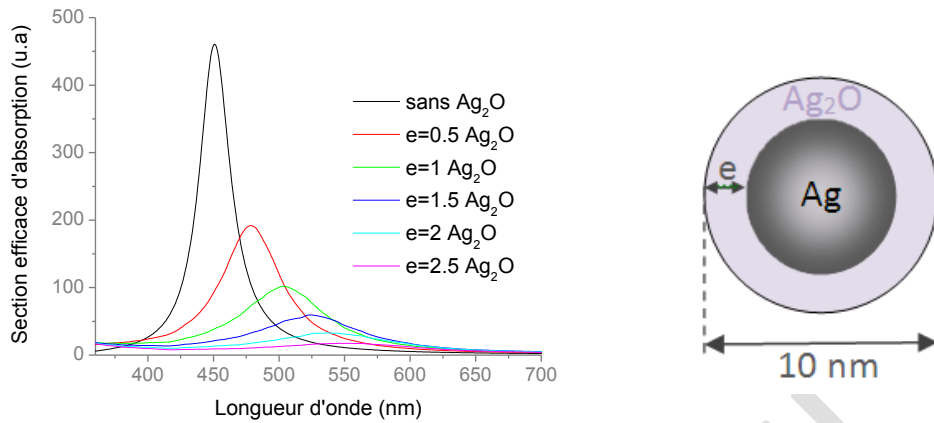


Figure 2.9 : Section efficace d'absorption théorique de nanoparticules cœur-coquille dont le cœur en argent est entouré d'une couche de Ag₂O dont l'épaisseur augmente (le diamètre externe est fixé à 10 nm)

La simulation montre une rapide diminution et un décalage vers le rouge de la bande de résonance plasmon de surface quand l'épaisseur de la coquille d'oxyde d'argent Ag₂O augmente. Cette bande de résonance peut même être complètement annulée si l'épaisseur de la coquille est de 2,5 nm alors que le diamètre du cœur est encore de 5 nm. Ce modèle est accrédité par une image MET haute résolution qui montre une particule d'argent cubique sur laquelle aurait poussé de l'oxyde d'argent cubique Ag₂O (Figure 2.10). Les franges jaunes correspondent à une distance inter-plan de 0,233 nm qui peut s'apparenter au plan (111) de l'argent métallique (fiche JCPDS no: 89-3722) et les franges bleues correspondent à une distance inter-plan de 0,267 nm qui peut s'apparenter au plan (111) de l'oxyde d'argent Ag₂O (fiche JCPDS no: 03-065-3289). Les particules observées après effacement ou après imprégnation sont donc supposées être des particules d'argent entourées d'une couche d'oxyde. Toutefois un effet similaire pourrait être obtenu dans le cas d'une cristallisation locale du TiO₂ autour des particules. Le TiO₂ cristallisé ayant un indice de réfraction plus élevé que celui de la matrice amorphe environnante, le comportement décrit ci-dessus à l'aide de la théorie de Mie pour le système cœur-coquille reste similaire dans ce cas.

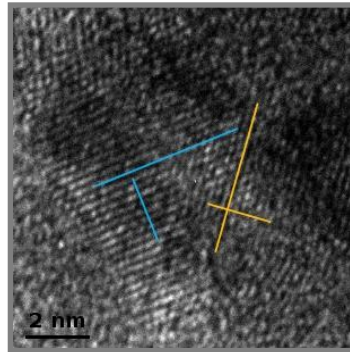


Figure 2.10 : Image MET HR d'une particule d'argent cubique (franges jaunes) sur laquelle aurait poussé de l'oxyde d'argent cubique Ag_2O (franges bleues)

L'effacement peut aussi être réalisé localement sous faisceau laser visible focalisé et permettre de dissimuler de l'information au sein d'images photo-générées sous UV. La Figure 2.11 montre un motif de taille centimétrique obtenu par insolation à 244 nm (sa réalisation sera décrite par la suite) dans lequel un autre motif de taille micrométrique (« ERASURE ») a été inscrit point par point, par effacement local, en utilisant un laser focalisé émettant à 488 nm et un temps d'insolation de 1 s par point. De par sa taille, le mot « ERASURE » n'est pas visible à l'œil nu et nécessite un agrandissement pour être perçu. De telles inscriptions peuvent être utiles dans le domaine de la traçabilité sécurisée.

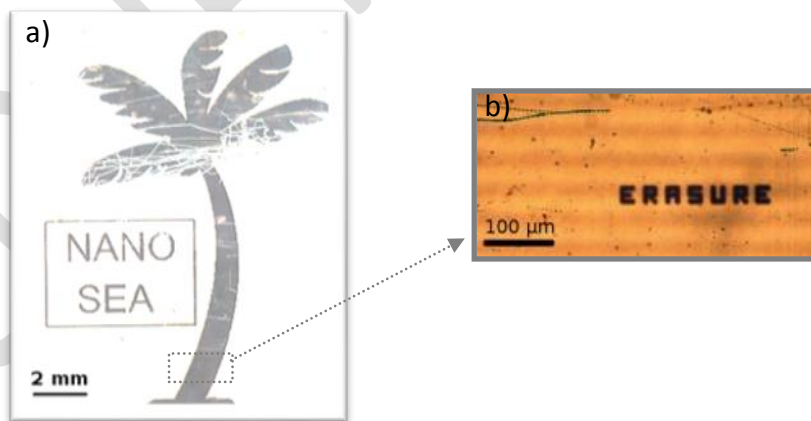


Figure 2.11 : Images optiques en transmission (a) et en réflexion sous microscope (b), d'une inscription centimétrique dans laquelle le mot « ERASURE » a été dissimulé par effacement local.

1.3.2 Influence de la longueur d'onde et de l'intensité

L'influence de la longueur d'onde a été testée sur deux inscriptions obtenues en faisceau élargi par insolation des films à 244 nm durant 2 mn avec une intensité de 38 mW.cm^{-2} . Après insolation, les deux inscriptions présentent une couleur similaire et leur spectre d'absorbance est pratiquement identique (spectres « ap UV » de la Figure 2.7). Une de ces zones a alors été insolée en faisceau élargi avec une longueur d'onde proche du maximum d'absorbance (488 nm) et l'autre avec une longueur d'onde située sur le bord de la bande de résonance plasmon de surface (568 nm). Ces insolations ont été réalisées avec une intensité fixée à 3 W.cm^{-2} pour chaque longueur d'onde. Les cinétiques des spectres d'absorbance montrent qu'une durée d'insolation de 10 mn est nécessaire à 488nm pour revenir à l'absorbance initiale du film avant insolation UV (Figure 2.12(a)) alors qu'il faut une durée d'insolation de 1h30 à 568nm pour effacer le même motif (Figure 2.12(b)). Cette différence peut s'expliquer par le fait que la bande d'absorption due à la résonance plasmon de surface des nanoparticules est plus élevée à 488 nm qu'à 568 nm. Par conséquent, plus la longueur d'onde se rapproche du maximum de résonance et plus l'efficacité d'excitation est importante, ce qui a pour effet d'augmenter l'oxydation des nanoparticules. Il est aussi possible d'effacer à d'autres longueurs d'onde, à condition que celles-ci soient comprises dans la bande de résonance plasmon de surface des nanoparticules. La durée d'effacement varie avec la position de la longueur d'onde par rapport au maximum de la résonance plasmon de surface.

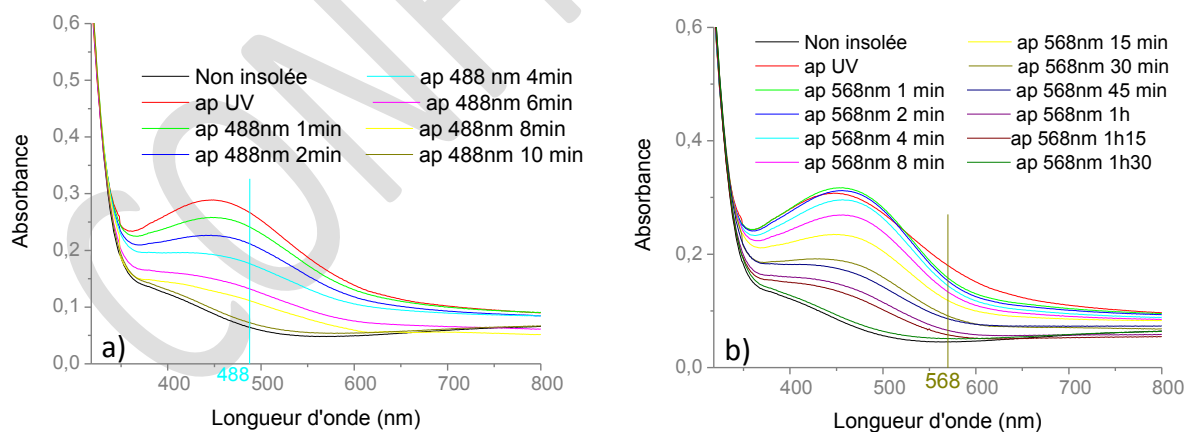


Figure 2.12 : Cinétique de l'effacement à 488 nm (a) et 568 nm (b) avec une intensité de 3 W.cm^{-2} d'une inscription inscrite à 244 nm

Pour des temps d'insolation courts (inférieurs à 2 mn), une diminution de l'absorption limitée au voisinage immédiat de la longueur d'onde d'insolation est observée lors de l'effacement des films à 488 nm ou 568 nm (Figure 2.13). Ce comportement est similaire avec ce qui est rapporté dans la littérature [5], [67]. Cependant, lorsque le temps d'insolation augmente (à 488 nm ou 568 nm), nous constatons sur nos films une diminution de l'absorbance à toutes les longueurs d'onde, ce qui n'est pas observé dans la littérature. Cette différence peut provenir, comme nous l'avons vu précédemment, de la faible distribution en taille des particules dans nos films (3-15nm) mais elle peut aussi être due aux plus fortes énergies déposées sur les films. Dans la littérature les densités d'énergie sont habituellement de l'ordre de 10 à 30 J.cm⁻² [5], [67], alors que notre cas celles-ci sont supérieures à 180 J.cm⁻². Pour des densités d'énergie inférieures à 360 J.cm⁻² (correspondant à un temps d'insolation de 2 mn avec une intensité de 3 W.cm⁻²), il peut y avoir une oxydation sélective des nanoparticules comme décrit dans la littérature. Pour des densités d'énergie supérieures à 360 J.cm⁻², nous pouvons envisager que l'énergie utilisée est suffisante pour oxyder d'autres nanoparticules absorbant la longueur d'onde d'insolation mais dont la résonance plasmon n'est pas centrée sur celle-ci. Toutefois, aucune coloration de nos films n'a été perçue pour des densités d'énergie inférieures à 360 J.cm⁻² (seulement un blanchiment des couleurs est perceptible). Il n'est cependant pas exclu qu'une coloration soit possible sur ces échantillons si l'épaisseur des films devient plus importante car dans la littérature les couleurs rapportées concernent uniquement des films épais [5], [67].

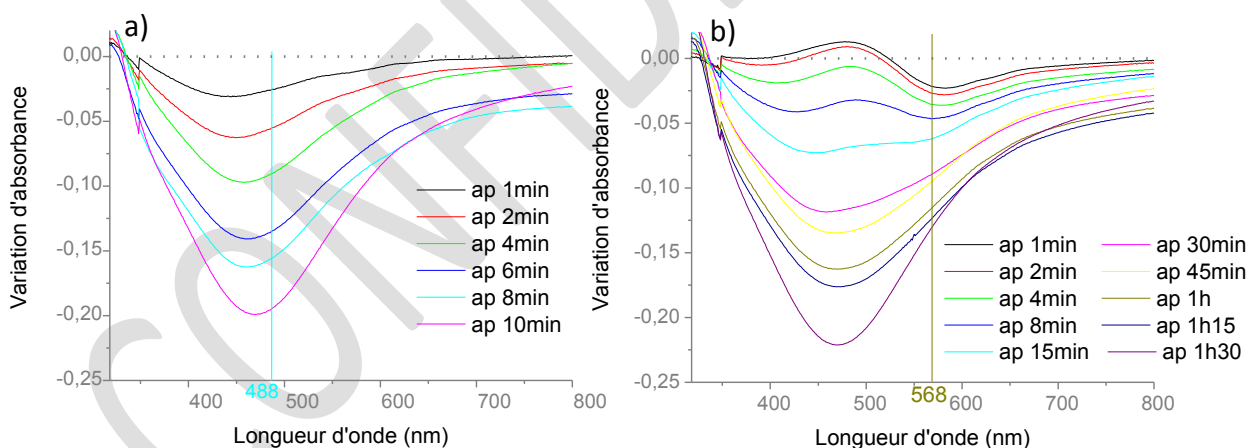


Figure 2. 13 : Variation d'absorbance obtenue à 488 nm (a) et 568 nm (b) avec une intensité de 3 W.cm⁻² lors de l'effacement d'une inscription UV réalisée à 244 nm avec une intensité de 38 mW.cm⁻² et un temps d'insolation de 2 mn.

L'intensité du faisceau incident a également une influence sur la durée de l'effacement. Une zone homogène inscrite en lumière UV dans les mêmes conditions que

précédemment a été inscrite à 488 nm mais avec une intensité deux fois plus élevée (6 W.cm^{-2}). La cinétique des spectres d'absorbance (Figure 2.14(a)) montre qu'une augmentation de l'intensité provoque une diminution de la durée nécessaire à la disparition de la bande d'absorption (celle-ci ne prend plus que 5 mn au lieu de 10 mn auparavant). Cette diminution de la durée d'effacement est liée au nombre de photons apporté au matériau mais pas au flux de ceux-ci, car à même énergie déposée par unité de surface la variation d'absorbance est la même quelle que soit l'intensité utilisée à condition de rester en deçà d'une intensité seuil qui sera introduite par la suite (Figure 2.14(b)). Ce processus d'effacement s'apparente donc à un phénomène d'absorption à 1 photon dont l'efficacité reste constante au cours de l'insolation jusqu'au blanchiment total du film c'est-à-dire à la disparition de la bande d'absorption.

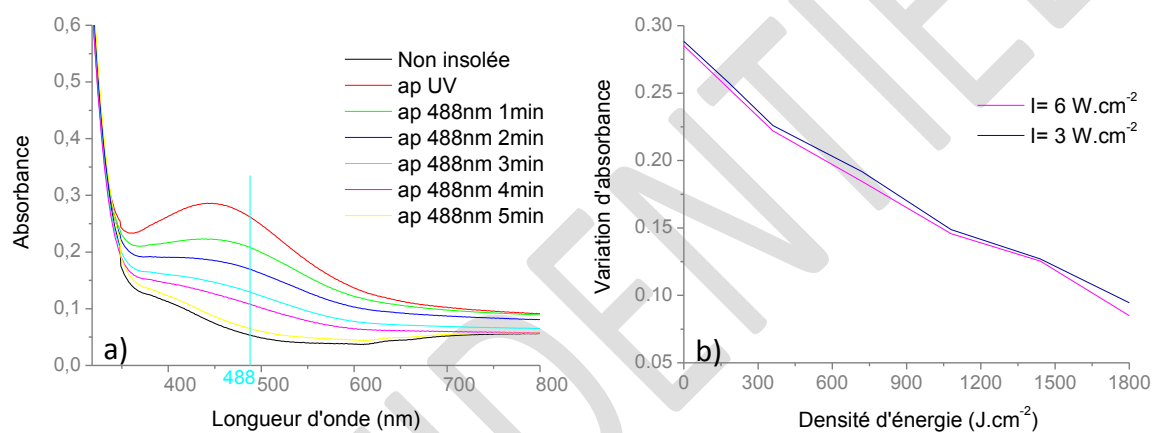


Figure 2.14 : Cinétique de l'effacement à 488 nm avec une intensité de 6 W.cm^{-2} d'un motif inscrit à 244 nm ($I=38 \text{ mW.cm}^{-2}$ et $T=2 \text{ mn}$) (a). Variation de l'absorbance à 452 nm en fonction de la densité d'énergie déposée lors d'un effacement à 488 nm avec une intensité de 3 W.cm^{-2} ou 6 W.cm^{-2} d'une inscription obtenue à 244 nm ($I=38 \text{ mW.cm}^{-2}$ et $T=2 \text{ mn}$) (b)

Ce résultat a aussi été observé sur des zones de taille micrométrique mais de manière plus qualitative en observant visuellement la disparition de motifs. L'effacement à 488 nm d'un point d'environ $40 \mu\text{m}$ inscrit à 244 nm avec une intensité de 30 kW.cm^{-2} durant 150 ms, prend environ 10 mn à 75 W.cm^{-2} (Figure 2.15(a)), alors qu'il faut au plus une minute lorsque l'intensité incidente est de 1 kW.cm^{-2} (Figure 2.15(b)). On notera que pour obtenir une telle intensité (1 kW.cm^{-2}), le faisceau laser visible a dû être focalisé sur une zone de diamètre inférieur à $40 \mu\text{m}$ et la zone effacée ne couvre donc pas la totalité du motif inscrit à 244 nm. L'usage de lasers plutôt que de sources incohérentes, comme habituellement utilisé dans la littérature pour le blanchiment des films, permet de focaliser la lumière sur des zones plus petites, donc de photo-inscrire des motifs plus petits et d'obtenir des intensités plus élevées.



Figure 2.15 : Image d'un point inscrit 244 nm avec une intensité de 30 kW.cm^{-2} avant et après une insolation de 10 mn à 75 W.cm^{-2} (a) ou 1 mn à 30 kW.cm^{-2} (b)

1.3.3 Dichroïsme

Le rôle de la polarisation laser lors de l'effacement a été étudié en enregistrant des spectres d'absorbance en lumière polarisée au cours de l'effacement à 488 nm d'une inscription obtenue par insolation en faisceau élargi à 244 nm avec une intensité de 123 mW.cm^{-2} durant 15 mn (Figure 2.16(a)). La polarisation de la lampe spectrale est, soit dans la direction perpendiculaire, soit dans la direction parallèle à la polarisation du laser visible à 488 nm. Les spectres de référence mesurés après l'inscription réalisée à 244 nm se superposent pour les deux polarisations. Le laser UV est polarisé linéairement mais l'orientation du champ électrique UV ne semble pas avoir d'influence sur la croissance des particules dans les conditions utilisées. En revanche, lors de l'effacement en faisceau élargi à 488 nm avec une intensité de 6 W.cm^{-2} le film devient dichroïque avec un décalage vers le bleu de la bande de résonance plasmon pour la polarisation parallèle à la polarisation laser. Un dichroïsme similaire a déjà été rapporté pour des nanoparticules d'argent déposées sur des cristaux de TiO_2 après l'exposition à une lumière polarisée [10]. Les auteurs ont alors attribué ce comportement à la présence d'un très petit nombre de nanotubes orientés au sein de la distribution de nanoparticules. Dans notre cas, les images MEB de la surface du film (Figure 2.16(b)) ne permettent pas de voir ce type de nanobâtonnets mais seulement des particules plus ou moins sphériques ayant un diamètre moyen de l'ordre de $5 \pm 2 \text{ nm}$.

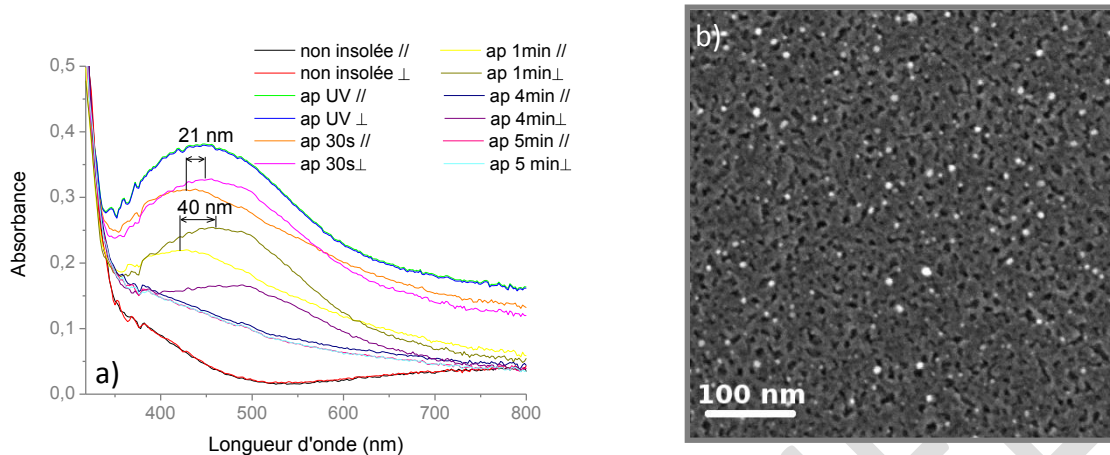


Figure 2.16 : Spectres d'absorbance en lumière polarisée de l'effacement à 488 nm d'un motif inscrit à 244 nm (a). Image MEB de la surface du film après une insolation de 1 mn à 488 nm avec une intensité de 6 W.cm^{-2} (b)

Selon la théorie de Gans, le décalage observé entre les spectres polarisés peut provenir d'une légère anisotropie de l'ordre de 1 nm entre le petit et le grand axe des particules^[1] (Figure 2.17). La résolution du MEB étant de l'ordre du nanomètre, ceci expliquerait que l'anisotropie ne soit pas visible sur ces caractérisations. Ainsi, le dichroïsme observé résulte très probablement d'une oxydation plus rapide des nanoparticules métalliques dans la direction parallèle à la polarisation laser.

^[1] Simulation réalisée en prenant des particules d'argent oblates dont la fonction diélectrique a été calculée par la méthode décrite au chapitre 1. L'indice de réfraction du milieu ambiant a été estimé à partir de mesures ellipsométriques (UVISEL Jobin Yvon Ellipsometer) réalisées sur un film mésoporeux de TiO_2 sans argent.

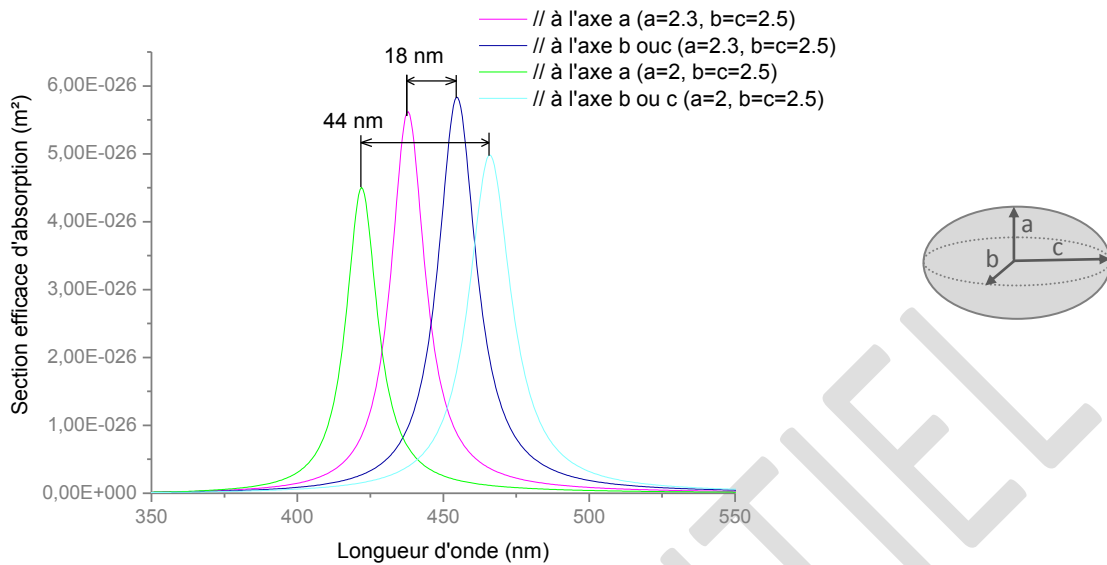


Figure 2.17 : Simulation de la section efficace d'absorption de nanoparticules d'argent de forme oblate dans une matrice de TiO_2 par la théorie de Gans

1.4 Cycles d'écriture/effacement

Comme nous l'avons évoqué précédemment, il est possible d'inscrire des motifs en insolant à 244 nm et de les effacer en les insolant en lumière monochromatique à condition que la longueur d'onde soit comprise dans la bande de résonance plasmon de surface des nanoparticules. Nous montrons ici qu'il est possible de réaliser des cycles d'écriture/effacement sur une même zone du film.

Quatre inscriptions ont été successivement inscrites et effacées sur une même zone de film TiO_2/Ag (Figure 2.18). La zone insolée est reconnaissable par l'identification de plusieurs défauts présents à la surface du film (certains d'entre eux sont indiqués par des flèches rouges). Les inscriptions ont été réalisées par insolation à 244 nm en faisceau focalisé avec une intensité de $30 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ et un temps d'insolation de 150 ms/point. Les effacements ont quant à eux été obtenus en faisceau élargi par insolation des films à 488 nm durant 10 mn à $75 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$. Après effacement ou réécriture, aucune trace des motifs précédents n'est visible et le contraste de chaque nouvelle inscription est préservé.

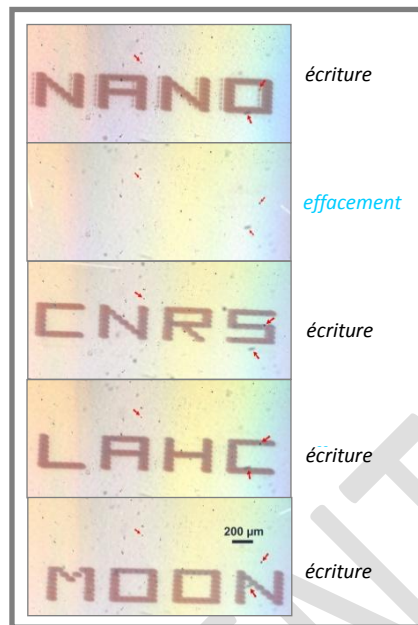


Figure 2.18 : Image optique en réflexion de mots successivement inscrits et effacés au même endroit d'un film. La zone est identifiable par plusieurs défauts à la surface du film dont certains sont indiqués par une petite flèche rouge

Ce comportement est aussi corroboré par des mesures d'absorbance réalisées au cours de cycles d'inscription/effacement réalisés sur des zones de taille centimétrique. Les inscriptions ont été réalisées en faisceau élargi à 244 nm avec une intensité de 38 mW.cm^{-2} et un temps d'insolation de 2 mn. L'effacement, a quant à lui, été obtenu par exposition des inscriptions à 488 nm pendant 5 mn avec une intensité de 6 W.cm^{-2} (faisceau élargi). La Figure 2.19 représente la variation du niveau d'absorbance relevé à la longueur d'onde 452 nm au cours de 4 cycles d'écriture/effacement. Cette longueur d'onde a été choisie car elle correspond au maximum d'absorbance de la bande de résonance plasmon de surface localisée des nanoparticules (Figure 2.14). Quel que soit le numéro du cycle, le niveau d'absorbance revient pratiquement toujours à la même valeur malgré une légère variation entre la première insolation et les suivantes. Ceci confirme donc ce qui avait été précédemment observé, à savoir qu'il n'y a pratiquement pas de changement des niveaux d'absorbance minimum et maximum au cours des cycles. Par conséquent, ces films peuvent être utilisés comme support de données reconfigurables.

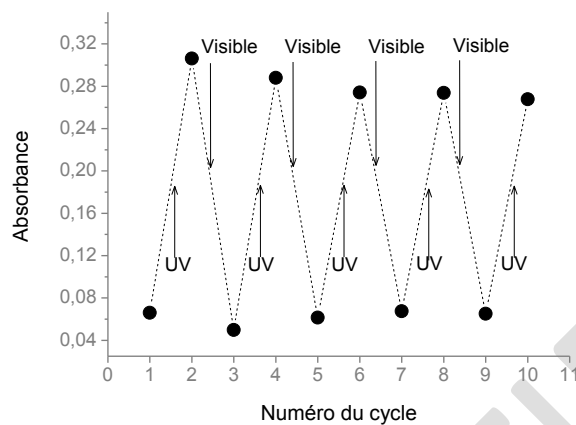


Figure 2.19 : Variation d'absorption mesurée à 424nm lors de cycles alternant une inscription à 244 nm et un effacement à 488 nm

1.5 Migration des sels d'argent

1.5.1 Migration durant les insulations UV

La migration des sels d'argent durant une insolation UV a été caractérisée sur une ligne photo-inscrite en faisceau focalisé à 244 nm avec une intensité de 8 kW.cm^{-2} et une vitesse de translation de 5 mm.s^{-1} (Figure 2.20(a)). Cette ligne a été caractérisée par spectroscopie à dispersion d'énergie (MEB-EDS) en mesurant le rapport atomique Ag/Ti sur différentes zones dans la direction perpendiculaire à celle-ci. Malgré le faible rapport signal sur bruit des mesures, une augmentation significative d'environ 50 % en valeur relative est observée dans la zone insolée (Figure 2.20(b)). Aucune autre mesure réalisée en dehors de la ligne photo-inscrite n'a montré une variation aussi significative du rapport Ag/Ti (Figure 2.20(b)). Ce résultat suggère donc une migration des sels d'argent dans les zones de plus forte intensité lors d'insulations localisées.

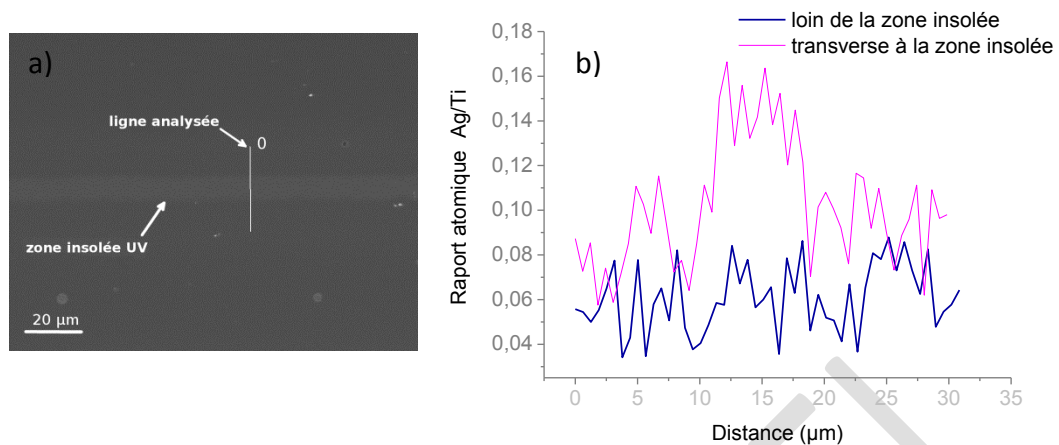


Figure 2.20 : Image MEB d'une ligne insolée à 244 nm avec une intensité de 8 kW.cm^{-2} et une vitesse de déplacement de 5 mm.s^{-1} (a). Caractérisations MEB-EDS dans la direction perpendiculaire à la ligne insolée et dans une zone éloignée non insolée (b)

D'autres expériences menées par spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX) au MET ont également permis de mettre en évidence cette diffusion de l'argent tant au cours des phases de croissance que d'oxydation des nanoparticules. Un réseau de période voisine de 150 nm a été inscrit à l'aide d'une expérience de type miroir de Lloyd par insolation d'un film à 244 nm durant 5 mn avec une intensité d'environ 100 mW.cm^{-2} . Les images MET réalisées sur des copeaux (obtenus par simple grattage du film et déposés sur une grille recouverte d'un film de carbone à trous) de la zone insolée montrent un réseau d'environ 141 nm de période formé par la présence d'un grand nombre de petites particules majoritairement concentrées dans les lignes plus foncées du réseau (Figure 2.21(a),(b)). Les mesures EDX réalisées avec une sonde de 20 nm ont été réalisées dans les lignes insolées (lignes sombres) et en dehors de celles-ci (Figure 2.21 (c), (d)).

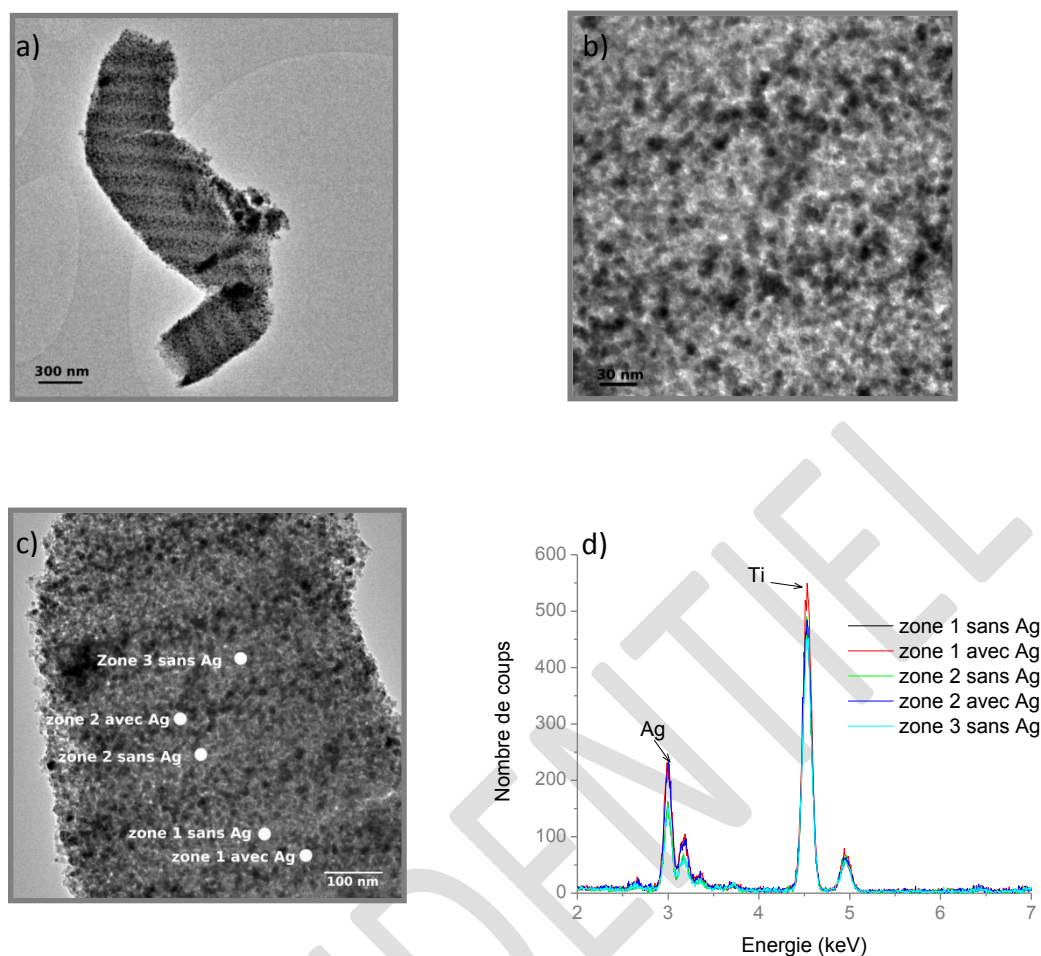


Figure 2.21 : Images MET (a,b,c) et spectres EDX (d) d'un réseau de nanoparticules d'argent formé par réduction UV

A partir des spectres EDX, la concentration atomique relative de l'argent par rapport au titane peut être calculée en faisant le rapport du nombre de coups du pic de l'argent sur celui du titane. Dans les zones non insolées ce rapport est de $23,1 \% \pm 1,6 \%$ alors que dans les zones insolées celui-ci est de $30,7 \% \pm 2,5 \%$. Un spectre EDX avec une sonde de 500 nm a été réalisé dans la même zone, pour avoir une estimation moyenne du rapport Ag/Ti (Figure 2.22). La mesure donne une valeur de $26,7 \%$, ce qui confirme que la concentration en argent est appauvrie dans les zones non insolées et augmentée dans les zones insolées. L'argent migre donc bien dans les zones de plus forte intensité lors des insulations UV.

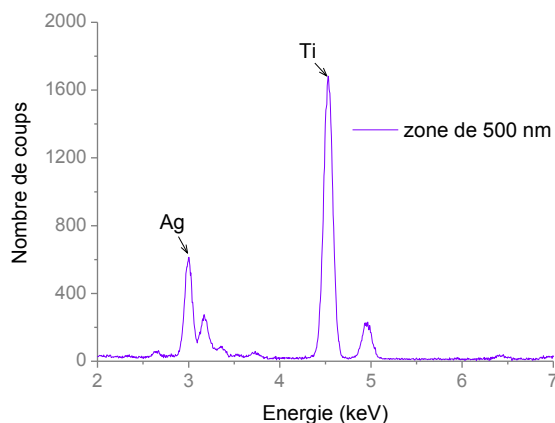


Figure 2.22 : Spectre EDX réalisé sur une zone de 500 nm situé dans le réseau de nanoparticules d'argent formé par réduction UV

1.5.2 Migration durant les insulations visibles

Un réseau identique à celui réalisé précédemment (insolation à 244 nm durant 5 mn avec une intensité de $100\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) a cette fois-ci été effacé à l'aide d'une insolation homogène à 488 nm durant 15 mn avec une intensité de $75\text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$. Après cette insolation, la zone est blanchie et le réseau ne diffracte plus. Les images MET réalisées sur des copeaux de cette zone ne montrent plus de distributions organisées de nanoparticules mais uniquement quelques particules aléatoirement réparties dans le film (Figure 2.23(a)). Les mesures EDX réalisées avec une sonde de 20 nm sur ces copeaux donnent un rapport Ag/Ti de $31,2\% \pm 1,2\%$ indépendant de la position spatiale (Figure 2.23(a), (b)). Ceci implique qu'après effacement l'argent rediffuse dans le film de manière à obtenir une concentration homogène. L'augmentation du rapport Ag/Ti par rapport aux mesures de la section précédente n'est pas à prendre en compte car la concentration d'argent dans les films n'est pas obligatoirement homogène d'un copeau à l'autre, du fait des variations d'épaisseur inhérentes au mode de préparation de ces derniers.

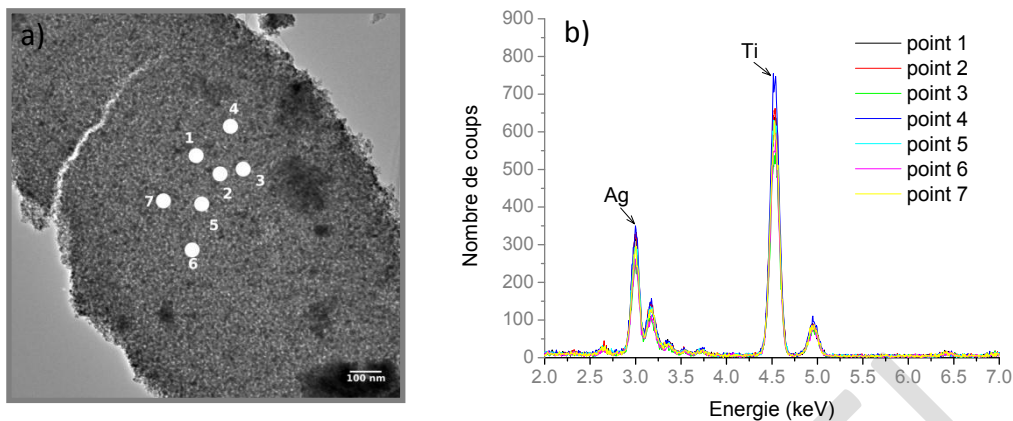


Figure 2.23 : Image MET (a) et spectres EDX (b) d'un réseau de nanoparticules d'argent formé par réduction UV et effacé à 488 nm

1.5.3 Migration durant les cycles d'écriture/effacement

Un réseau d'une période d'environ 144 nm a été inscrit à l'aide d'un miroir de Lloyd par insolation du film à 244 nm durant 5 mn avec une intensité de 100 mW.cm^{-2} . Ce réseau a été ensuite effacé par insolation à 488 nm durant 15 mn avec une intensité de 75 W.cm^{-2} (conditions identiques à la section précédente). Sur cette zone effacée, un nouveau réseau d'une période d'environ 244 nm, tourné de 90° par rapport au premier réseau a été inscrit à l'aide d'un miroir de Lloyd par insolation du film à 244 nm durant 5 mn avec une intensité de 8 mW.cm^{-2} . Les images réalisées sur des copeaux de la zone insolée montrent uniquement la présence du réseau de 244 nm de période (Figure 2.24(a), (b)). Les mesures EDX réalisées sur les lignes plus claires et les lignes plus sombres (Figure 2.24, (c)) donnent respectivement un rapport Ag/Ti de $20,5 \% \pm 2,3 \%$ dans les zones non insolées et de $31,4 \% \pm 0,4 \%$ dans les zones insolées. Ces variations de concentration relative sont similaires à celles mesurées à l'issue de la première photo-inscription UV. L'argent migre donc sur des distances largement supérieures à la taille des pores lors des insolutions.

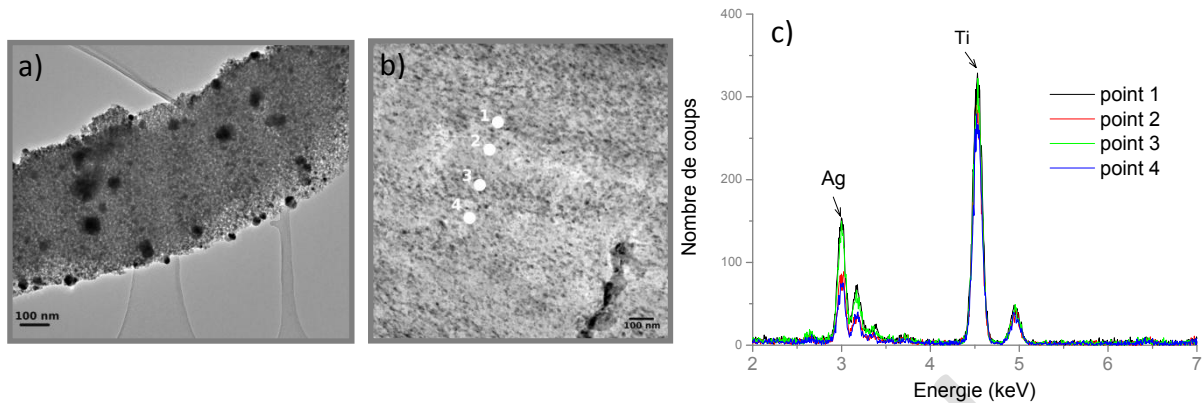


Figure 2.24 : Images MET (a,b) et spectres EDX (c) d'une zone sur laquelle un réseau de nanoparticules d'argent formé par réduction UV (~ 144 nm) a été effacé à 488 nm et où un second réseau de plus grande période (~ 244 nm) a été inscrit à 90° du premier par réduction UV

1.6 Stabilité des motifs dans le temps

Après avoir montré que ces films pouvaient être utilisés comme supports de données reconfigurables, il reste maintenant à étudier la stabilité des inscriptions au cours du temps en l'absence d'exposition laser. Le motif, déjà illustré à la Figure 2.11, réalisé à 244 nm et comportant une zone effacée localement point par point par insolation à 488 nm pendant 1s/point à 733 W.cm^{-2} (Figure 2.25(a), (c)) a été conservé au réfrigérateur et à l'abri de la lumière en l'enveloppant de papier aluminium. Deux ans plus tard (Figure 2.25(b), (d)), l'image optique en transmission sans agrandissement montre clairement le motif de 2 cm mais le contraste est devenu plus faible. La baisse du contraste est liée à un assombrissement dans les zones non insolées UV, ce qui peut être attribué à la formation spontanée de nanoparticules d'argent. Dans le tronc du palmier, le mot « ERASURE » reste néanmoins clairement identifiable sous un objectif de microscope avec pratiquement aucun changement de contraste.

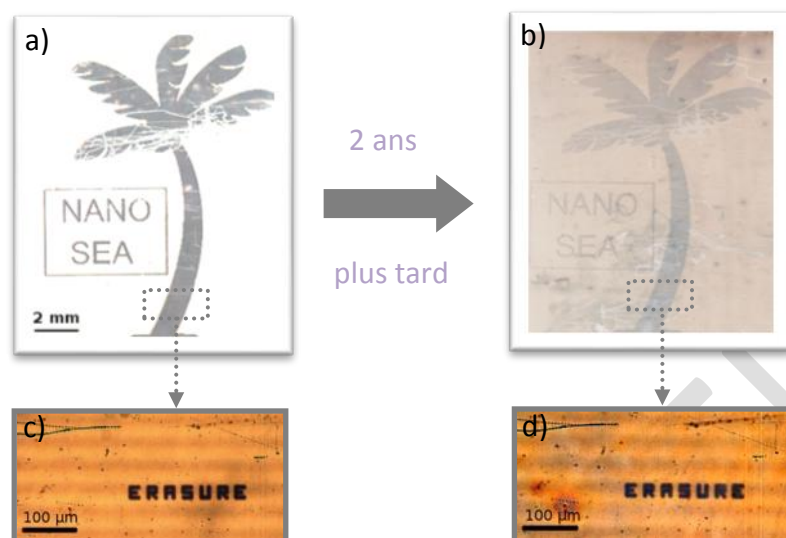


Figure 2.25 : Images optiques en transmission (en haut) et images optiques en réflexion avec grandissement (en bas) d'un motif inscrit à 244 nm et localement effacé (respectivement a et c). Images du même motif 2 ans plus tard (respectivement b et d)

Les inscriptions sont donc stables au moins deux ans, contrairement aux résultats rapportés dans la littérature où la durée de vie des inscriptions n'excède pas quelques jours [5], [86], même lorsque des composés thiolés [7] sont ajoutés pour limiter le blanchiment des inscriptions. Selon les références [7], [43], l'effacement des inscriptions se produit même dans l'obscurité car les nanoparticules d'argent s'oxydent en présence de l'oxygène absorbé dans le matériau. Dans les films mésoporeux utilisés, la stabilité est susceptible d'être liée à la porosité contrôlée du film, qui limiterait l'interaction des nanoparticules d'argent avec l'oxygène ambiant.

2 Méthodes numériques pour la photo-inscription d'images complexes monochromes

Différentes méthodes numériques peuvent être utilisées pour photo-inscrire des images complexes monochromes. Dans cette étude nous en présenterons deux, mais il en existe une multitude. Ces méthodes ne sont pas forcément les plus optimales mais leur utilisation permet d'obtenir des résultats satisfaisants. L'objectif de cette étude n'est pas de trouver la meilleure méthode mais de démontrer que la photo-inscription d'images

monochromes complexes est possible sur ce type d'échantillon. Les traitements d'images ont été réalisés à l'aide du logiciel du laboratoire Hubert Curien (Wima).

2.1 Ecriture point par point

La photo-inscription d'un motif monochrome peut se faire par une écriture point par point. Ce procédé nécessite simplement un déplacement de l'échantillon, sous un faisceau incident pouvant l'insoler ou non. On dispose pour cela de trois platines de translation motorisées le long de trois axes orthogonaux. Le déplacement de ces platines est commandé par ordinateur et synchronisé avec un obturateur contrôlant l'insolation de l'échantillon par le laser. N'importe quel type d'image peut être transféré sur nos échantillons à condition qu'elle puisse être rendue binaire à l'aide de différents traitements numériques. Dans cette étude, une méthode divisée en 4 grandes parties a été utilisée :

- **Conversion de l'image en niveaux de gris**

Cette première étape, parfois non nécessaire (image déjà en niveau de gris), a pour but de réduire les composantes de l'image en une seule, codée en niveau de gris. Elle permet de simplifier les traitements postérieurs en limitant l'image à 255 niveaux de gris, tout en n'ayant aucun impact sur le motif final (motif uniquement monochrome). Cette conversion a été réalisée en prenant la composante de luminance de l'espace Lab après passage de l'image RGB dans celui-ci. La Figure 2.26 donne un exemple de cette conversion.

- **Seuillage**

Le seuillage segmente l'histogramme de l'image en deux classes de façon à obtenir une image binaire (0 : noir et 255 : blanc). Il peut être réalisé de manière manuelle ou à l'aide de méthodes automatiques telles que la maximisation de la variance interclasse, de l'entropie Son choix dépend de l'image utilisée, dans le cas d'images avec de petits objets sur un fond homogène ou d'image avec des niveaux de gris hétérogènes, le seuillage par maximisation d'entropie est le plus adapté alors que dans le cas d'images avec une répartition plutôt homogène en niveau de gris, le seuillage par maximisation de la variance interclasse donne de meilleurs résultats. Pour l'image de la Figure 2.26, un seuillage automatique par maximisation de la variance interclasse a été utilisé (Figure 2.26)

- **Suppression des imperfections**

Cette étape permet de corriger, s'il y a lieu, les légères imperfections obtenues lors du seuillage (fusion d'objets, point mal affecté, petits défauts ...) en utilisant les outils de la morphologie mathématique (dilatation, érosion, fermeture, ouverture ...). Bien évidemment, ces corrections dépendent du seuillage et de l'image. Dans le cas de la Figure 2.26, le traitement morphologique n'est pas forcément nécessaire. Néanmoins, il est possible de réaliser un amincissement si l'on désire obtenir une image avec des détails plus fins (Figure 2.26).

- **Retranscription des données pour la photo-inscription du motif**

Après ces traitements numériques, il est nécessaire de convertir les données pour que celles-ci puissent être photo-inscrites à l'aide d'un logiciel qui commande le déplacement des platines et l'ouverture/fermeture du faisceau laser. Pour l'inscription point à point, une méthode consiste à utiliser la pixellisation des images numériques pour les coordonnées platine qui peuvent être insolées ou non. Il suffit alors de transmettre la matrice de l'image et son état d'illumination pour pouvoir la photo-inscrire. La taille d'un pixel correspondra alors au diamètre de la plus petite zone pouvant être insolée. Le logiciel commandant l'ouverture et la fermeture de l'obturateur considère qu'il y a ouverture pour la valeur 255 et fermeture pour la valeur 0. Pour le motif de la Figure 2.26, il est donc nécessaire d'inverser les zones pour que celui-ci soit retranscrit correctement.

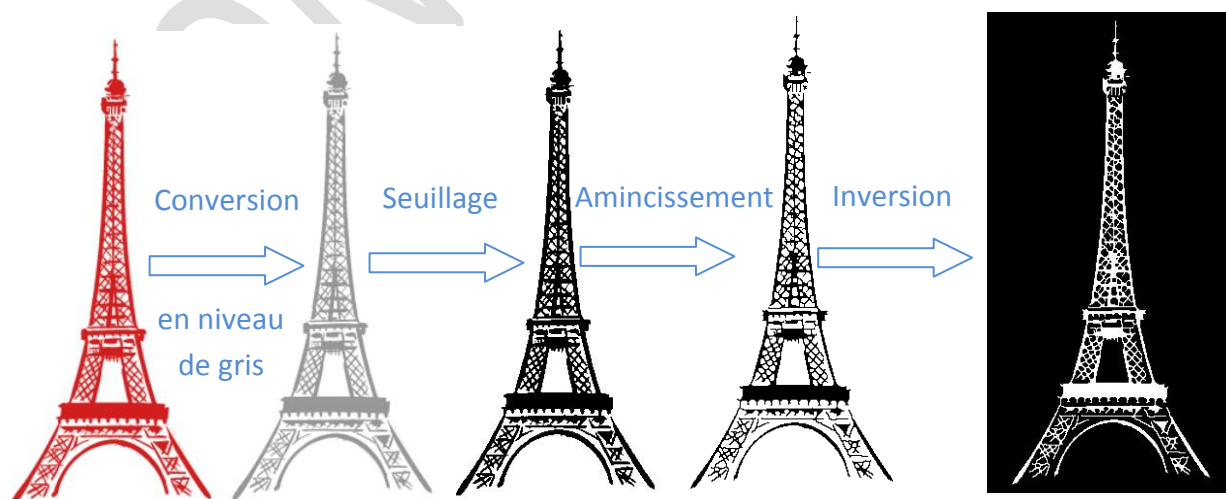


Figure 2.26 : Illustration des différents traitements d'image sur un motif

Le motif de la Figure 2.26 a été retranscrit en insolant un film mésoporeux d'oxyde de titane imprégné argent à 244 nm avec un faisceau focalisé dont l'intensité était de 32 kW.cm⁻² et le temps d'exposition de 20 ms/point. Le pas a été fixé à 7 μm, ce qui correspond au diamètre d'une zone insolée sur l'échantillon. Après photo-inscription (Figure 2.27), le motif est correctement reproduit, ce qui permet de valider la photo-inscription d'images monochromes complexes sur ce type d'échantillon. Cependant, du fait du temps de réponse de l'obturateur (qui ne peut descendre sous 10 ms) le temps nécessaire à la photo-inscription des motifs devient vite important si le nombre de pixels dans l'image est élevé (2 heures ont été nécessaires pour réaliser la tour Eiffel). Afin de réduire ce délai, une autre méthode plus efficace peut alors être utilisée.

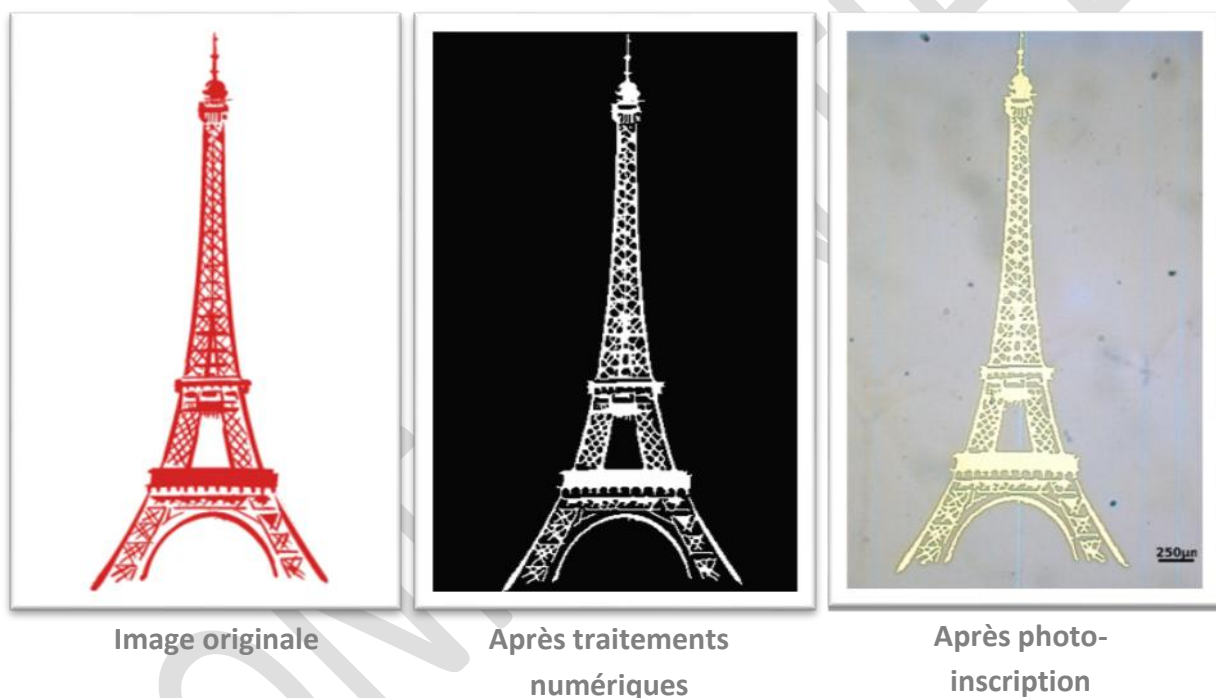


Figure 2.27 : Images d'un motif original avant traitements numériques, après traitements numériques et après sa photo-inscription point par point sur un film mésoporeux de TiO₂ imprégné d'argent

2.2 Ecriture en continu

Les films de TiO_2 mésoporeux imprégnés d'argent changent très facilement de couleur sous une insolation UV. De façon à optimiser le temps d'inscription, l'influence de la vitesse d'écriture et de l'intensité laser sur les motifs générés a été étudiée. Des lignes ont été écrites en continu à deux intensités différentes par translation d'un film sous un faisceau laser focalisé. L'image optique de la zone insolée (Figure 2.28) indique que la largeur des lignes diminue avec la vitesse de translation et augmente avec l'intensité incidente. Aux fortes vitesses, les extrémités des lignes sont plus larges à cause de l'accélération et la décélération des platines de translation. Le gros point à la fin de chaque ligne est quant à lui dû au délai entre la fin du trait et la fermeture du laser. Une vitesse de $12 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ peut être utilisée pour inscrire un trait. En considérant une largeur à mi-hauteur du faisceau laser sur la surface de l'échantillon de $32 \mu\text{m}$ et en supposant que l'essentiel de l'énergie est délivrée sur cette demi-largeur, on peut estimer que le temps d'exposition moyen d'un point quelconque de la ligne est de 3 ms, ce qui est nettement plus court que ce que l'on peut obtenir lors d'une insolation statique avec notre obturateur.

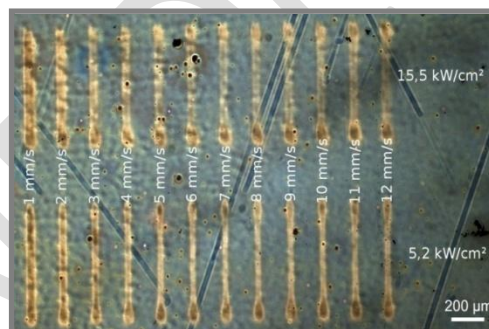


Figure 2.28 : Lignes écrites à 244 nm en utilisant différentes vitesses de translation et deux intensités

Afin d'optimiser la photo-inscription de motifs monochromes complexes, des lignes peuvent donc être inscrites à la place des points. Une méthode numérique pratiquement identique à la précédente peut alors être utilisée. La seule différence réside dans la retranscription des données pour leurs photo-inscriptions.

Dans le cas de l'écriture en continu, l'objectif est de minimiser le nombre de déplacements de l'échantillon sous le faisceau incident. Il est donc nécessaire de déterminer la longueur maximale de chaque déplacement et de savoir si ceux-ci sont réalisés sous un

obturateur de faisceau ouvert ou fermé. L'image binaire est alors parcourue ligne par ligne pour compter le nombre de pixels successifs ayant la même valeur (255 ou 0). A chaque changement de valeur ou de ligne, le nombre de pixels est enregistré dans une nouvelle matrice. La connaissance de la valeur du premier pixel de chaque ligne et de la matrice contenant le nombre de pixels successifs permet par alternances successives de connaître l'état (insolé ou non) et la longueur (en pixel) de chaque ligne composant le motif. La Figure 2.29 illustre ce traitement numérique. Pour photo-inscrire un motif, il ne reste plus qu'à multiplier la matrice contenant le nombre de pixels par le diamètre de la zone insolée.

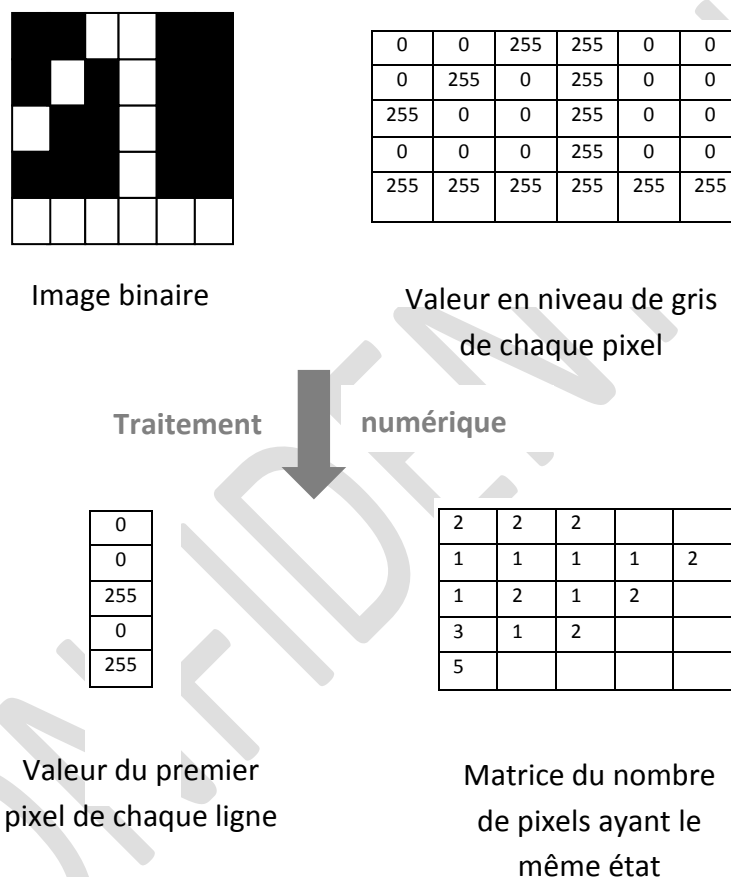


Figure 2.29 : Illustration du traitement numérique permettant la retranscription d'une image binaire en coordonnées platine et en zones insolées dans le cas de l'écriture en continu

Le motif du palmier précédemment illustré (Figure 2.11 et 2.25) a été photo-inscrit par écriture en continu par insolation d'un film à 244 nm sous un faisceau focalisé avec un diamètre de spot de 22 μm . L'intensité utilisée était de 5.2 kW/cm^2 et la vitesse de translation de l'échantillon sous le faisceau incident de 1 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Ce motif mesure 2 cm de haut et sa réalisation a pris une dizaine de minutes (Figure 2.30(a)). La Figure 2.30(b) illustre un autre motif photo-inscrit à 244 nm avec un spot de 17 μm ($I=2 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ et $v= 3 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$). De

même que le précédent, la réalisation du motif ne nécessite qu'une dizaine de minutes pour obtenir une inscription de $2 \times 3 \text{ cm}^2$ avec une résolution de $17 \mu\text{m}$. Néanmoins, ces temps d'inscription ne sont pas optimisés, il est encore possible d'atteindre des durées d'inscription plus restreintes en augmentant notamment la vitesse de translation de l'échantillon sous le faisceau incident. La durée d'inscription des motifs photo-inscrits sur les films mésoporeux d'oxyde de titane imprégnés d'argent peut donc être considérablement abaissée en utilisant une écriture en continu.

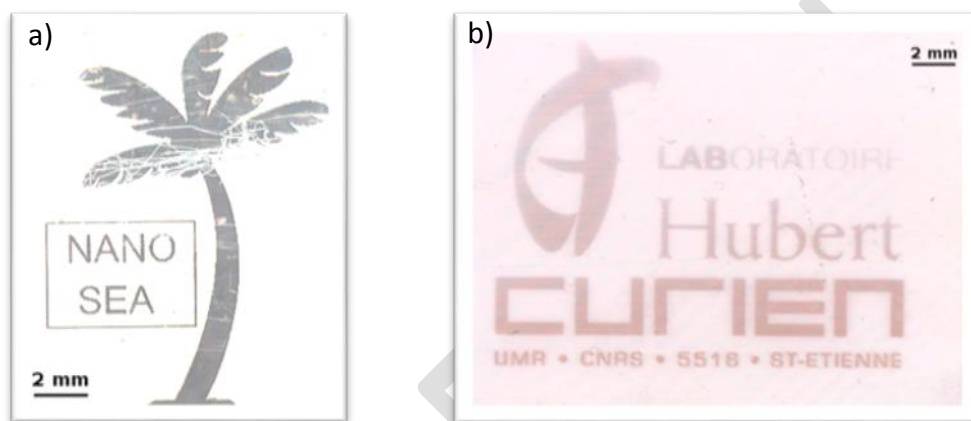


Figure 2.30 : Images optiques en transmission de motifs complexes réalisées par photo-inscription en continu à 244 nm avec une intensité de 5.2 kW/cm^2 et une vitesse de 1 mm.s^{-1} (a) ou avec une intensité de 2 kW/cm^2 et une vitesse de 3 mm.s^{-1} (b)

3 Application du marquage reconfigurable à l'authentification de produits

Les fluctuations laser de type speckle (interaction d'une lumière cohérente avec une structure inhomogène), permettent l'obtention d'un signal physique difficile à reproduire [87] qui peut être utilisé pour authentifier des produits [72], [75], [80]. Grâce à l'unicité et à la non reproductibilité du signal, il est possible d'extraire une signature fiable permettant de discriminer les signaux authentiques des signaux contrefaits. Cependant, à cause de la forte sensibilité du phénomène d'interférences aux conditions d'insolation et d'observation, authentifier un produit requiert un système de lecture complexe qui limite son utilisation (nécessité d'avoir une bonne reproductibilité du positionnement de la source, du détecteur et de l'échantillon).

Dans cette étude, nous montrerons que les fluctuations laser de type speckle peuvent être utilisées pour photo-inscrire une texture aléatoire reconfigurable sur des supports homogènes et que ces textures peuvent être utilisées pour authentifier les objets sur lesquelles elles sont réalisées à l'aide d'un système de lecture simple. Dans une première partie, nous détaillerons l'inscription, l'effacement et le remplacement d'une texture sur un substrat de verre, puis nous verrons dans une seconde et une troisième parties, comment authentifier un produit à partir de ces textures et d'une simple acquisition d'image. La stabilité et la reproductibilité de la méthode seront aussi testées dans une dernière partie.

3.1 Inscription et effacement de motifs aléatoires reconfigurables optiquement

Les textures aléatoires sont réalisées par insolation des films avec une lumière UV dont la fluctuation d'intensité est de type speckle. Cette figure d'interférence est obtenue en insolant un échantillon diffusant (échantillon de silice de 1mm d'épaisseur sablé sur les deux faces de façon à ne pas transmettre le faisceau direct) avec un faisceau laser émettant à 244 nm filtré avec un diaphragme pour supprimer les lobes secondaires de celui-ci. La Figure 2.31 illustre le schéma du montage ainsi qu'une figure de type speckle obtenue sur une caméra CCD lors de l'interaction de l'échantillon diffusant avec un faisceau laser visible émettant à 488nm. Cette longueur d'onde a été utilisée à la place de 244 nm pour illustration ; le détecteur n'étant pas sensible à l'UV. L'image montre que la répartition en intensité fluctue et que seules les zones de plus forte intensité (grains clairs) pourront réduire les sels d'argent en nanoparticules métalliques. Toutefois, La taille de ces zones dépend de la distance entre l'échantillon diffusant et la surface à inscrire, de la longueur d'onde et du diamètre du faisceau sur l'échantillon diffusant [87].

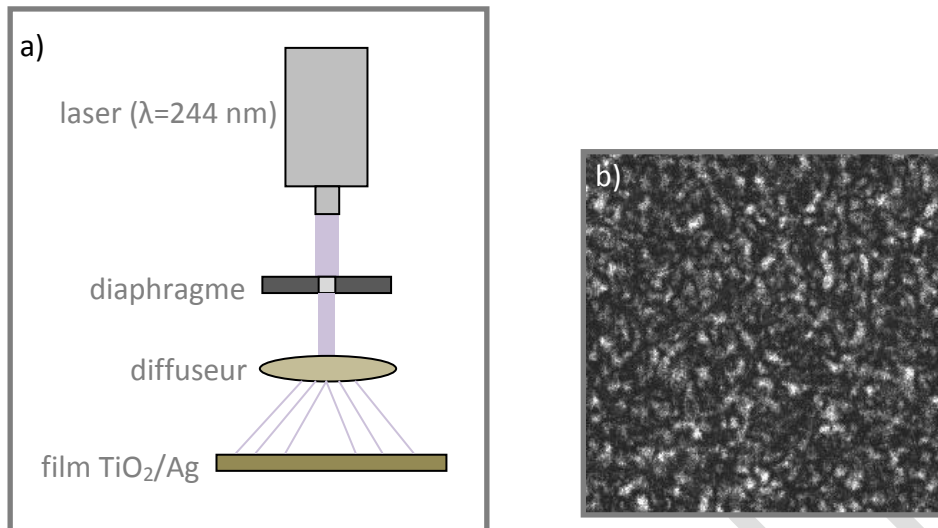


Figure 2.31: Schéma du montage utilisé pour l'inscription de motif aléatoire (a) et exemple de figure de type speckle enregistrée sur une caméra CDD (b). Les zones les plus claires correspondent aux zones de plus forte intensité et les zones les plus sombres aux zones de plus faible intensité.

Dans cette étude le diamètre du faisceau sur le diffuseur a été fixé à 1,4 mm. Après insolation à 244 nm d'un film placé à environ 2 mm du diffuseur avec une intensité de $1,3 \text{ kW.cm}^{-2}$ et un temps d'exposition de 30 s, la figure de type speckle est photo-inscrite sur le film mésoporeux d'oxyde de titane imprégné argent (Figure 2.32(a)), générant une texture aléatoire colorée sur le support. La texture obtenue dépend des conditions d'insolation (angle d'incidence, intensité ...), de l'inhomogénéité du diffuseur et des caractéristiques du film (concentration en sels d'argent, porosité, épaisseur ...). Cette texture peut être complètement effacée si elle est insolé pendant 5 mn (temps non optimisé) avec un laser Ar multi-raies (émettant simultanément à 476,5 nm, 488 nm, 496,5 nm, 514 nm) présentant une intensité de 14 W.cm^{-2} au niveau de l'échantillon (Figure 2.32(b)). Comme dans le cas des motifs reconfigurables, on constate de manière visuelle qu'aucune trace de la texture précédente n'est visible après effacement. Une fois la texture effacée, l'inscription d'une nouvelle texture au même endroit est possible en ré-insolant le film à 244 nm dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment (Figure 2.32(c)), mais en décalant légèrement le diffuseur pour obtenir une nouvelle figure de type speckle. Il reste à vérifier formellement qu'aucune corrélation n'existe entre deux textures successivement inscrites au même endroit.

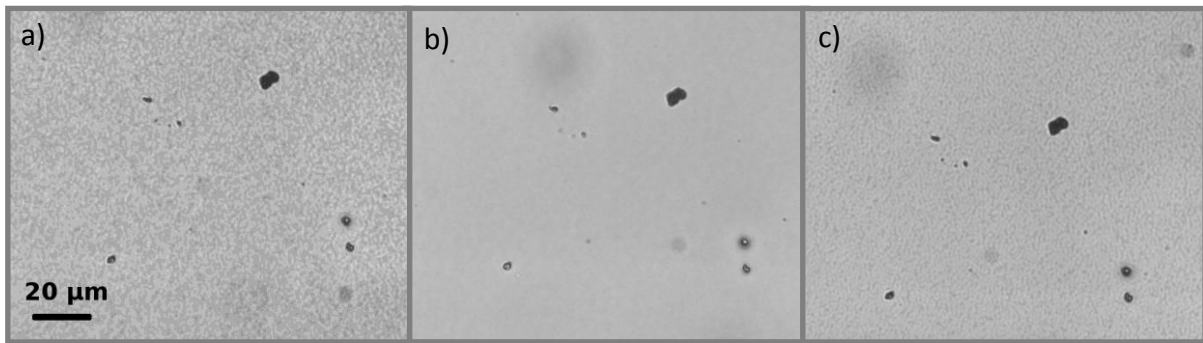


Figure 2.32 : Images en réflexion de la même surface d'un film de TiO_2 mésoporeux imprégné d'argent après inscription (a), effacement (b) et réinscription (c) d'une figure de type speckle

3.2 Lecture de l'information photo-induite

De façon à traiter correctement les informations et pour pouvoir palier le problème de recalage, les photo-inscriptions ont été réalisées dans des zones comportant deux trous gravés sur le substrat de verre. Les trous sont de forme circulaire, leurs diamètres sont d'environ $20 \mu\text{m}$ et la distance de centre à centre est d'environ $466 \mu\text{m}$. Le système de lecture consiste à enregistrer l'image de la texture avec les deux trous de repère. Pour cela, nous avons utilisé un microscope Leica FTM 200 en réflexion avec un objectif x 20 équipé d'une caméra Leica DFC 320. Le grandissement a été choisi de façon à obtenir une résolution d'environ 8 pixels par grain tout en conservant les points repères dans le champ de l'image (Figure 2.33). Toute région d'intérêt doit être située dans le champ d'observation et dans la profondeur de champ du système de lecture pour pouvoir être authentifiée. Néanmoins, toute autre configuration de photo-inscription ou de lecture peut être utilisée à condition que les grains de speckle soient bien résolus et que leur nombre par image soit statistiquement suffisant.

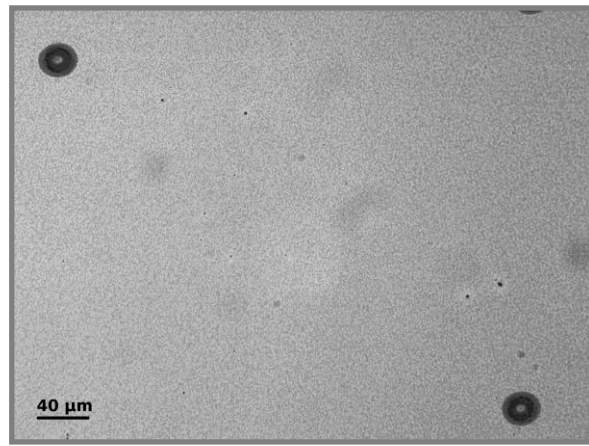


Figure 2.33 : Image à travers le système de lecture d'une inscription aléatoire photo-induite avec les deux points de repère

3.3 Authentification du produit

L'authentification d'un produit est réalisée par la comparaison de deux images (une issue du produit à analyser et l'autre d'une base de données de référence) à l'aide d'une mesure de corrélation. Cette comparaison n'est possible que si les images sont orientées de la même façon. Nous verrons donc comment en partant des images prises par le système de lecture, il est possible d'obtenir des images orientées de la même façon et comment, à partir de celles-ci, nous pouvons authentifier un marquage aléatoire authentique et discriminer un marquage aléatoire contrefait d'un authentique.

3.3.1 Le recalage

L'objectif de ce traitement est de repositionner correctement une image par rapport à une autre de façon à pouvoir comparer une même zone quelle que soit la position de l'échantillon lors de son acquisition (il faut cependant que le marquage soit dans le champ du système de lecture). Ce traitement d'image est particulièrement important car l'efficacité du système d'authentification dépend de sa précision. Si deux images du même motif sont mal recalées, le traitement permettant leur authentification peut les considérer comme différentes alors qu'en réalité elles ne le sont pas, l'inverse est aussi possible. Dans le système réalisé, l'image à analyser est toujours recalée sur l'image de référence (image enregistrée lors de la fabrication du produit et stockée dans une base donnée).

Le recalage que nous avons utilisé est basé sur la recherche des centres des deux ellipses situées sur le bord haut-gauche et bas-droit de chaque image (la Figure 2.34(a) illustre ce traitement sur une ellipse). La connaissance approximative de la position de ces ellipses permet d'accélérer les traitements numériques en restreignant les recherches et les

traitements à deux zones de l'image (bord haut-gauche et bas-droit) dont la taille est de 600 x 600 pixels. Un seuillage automatique par maximisation de la variance interclasse permet ensuite de localiser les ellipses dans chacune des deux zones en les faisant apparaître blanches sur un fond noir (Figure 2.34(b)). Toutefois, après seuillage, les images ne donnent pas directement une ellipse sur un fond noir. Des taches blanches à l'extérieur de l'ellipse (liées à des poussières ou des défauts à la surface du film) et des zones noires à l'intérieur de celle-ci (liées aux zones plus claires à l'intérieur de l'ellipse) sont encore présentes

Pour déterminer correctement le centre de gravité des ellipses, ces défauts doivent être éliminés. Un filtrage consistant à ne garder que les objets ayant une connexité (au sens d'un voisinage V_8) de plus de 4 000 pixels a été utilisé pour supprimer les petites taches blanches en dehors de l'ellipse (Figure 2.34(c)). Le défaut situé au centre de l'ellipse est quant à lui éliminé en rebouchant le centre des ellipses avec la fonction « *imfill* » de *matlab* (Figure 2.34(d)) qui permet de remplir des régions ou des trous dans une image.

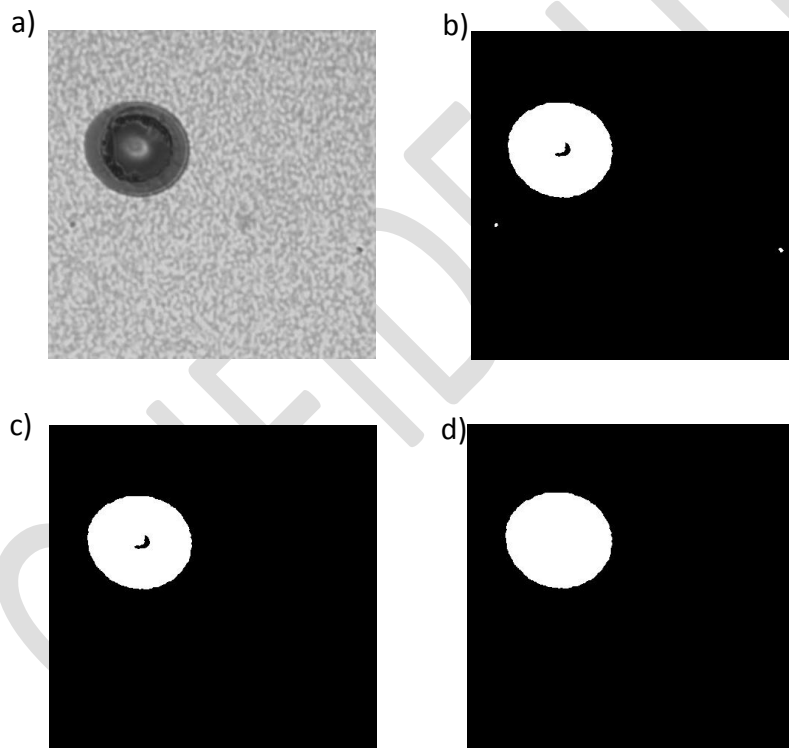




Figure 2.34 : Images d'une zone de 600 x 600 pixels contenant une ellipse avant seuillage (a), après seuillage (b), après filtrage des défauts ayant une connexité inférieure à 4 000 pixels (c) et après rebouchage du centre des ellipses (d)

Le centre des ellipses est ensuite déterminé en ajustant le contour de l'objet avec une ellipse théorique. Cependant, à cause de la pixellisation de l'image qui conduit à une discrétisation de la forme, la connaissance exacte du contour n'est pas possible (le contour exact de l'objet peut être compris entre deux pixels). Un intervalle incluant le contour peut par contre être déterminé en recherchant la « frontière » intérieure (pixels appartenant à l'objet et ayant au moins un voisin appartenant au fond) et la « frontière » extérieure de l'objet (pixels appartenant au fond et ayant au moins un voisin appartenant à l'objet).

Cette recherche a été réalisée en utilisant un voisinage V_4 de façon à obtenir 8 directions possibles  (un voisinage V_8 n'aurait donné que 4 directions ). Une fois les points déterminés, une ellipse théorique est ajustée (fonction *fitellipse* de *matlab*) de façon à obtenir une erreur quadratique avec tous les points inférieurs à 10^{-4} (Figure 2.35).

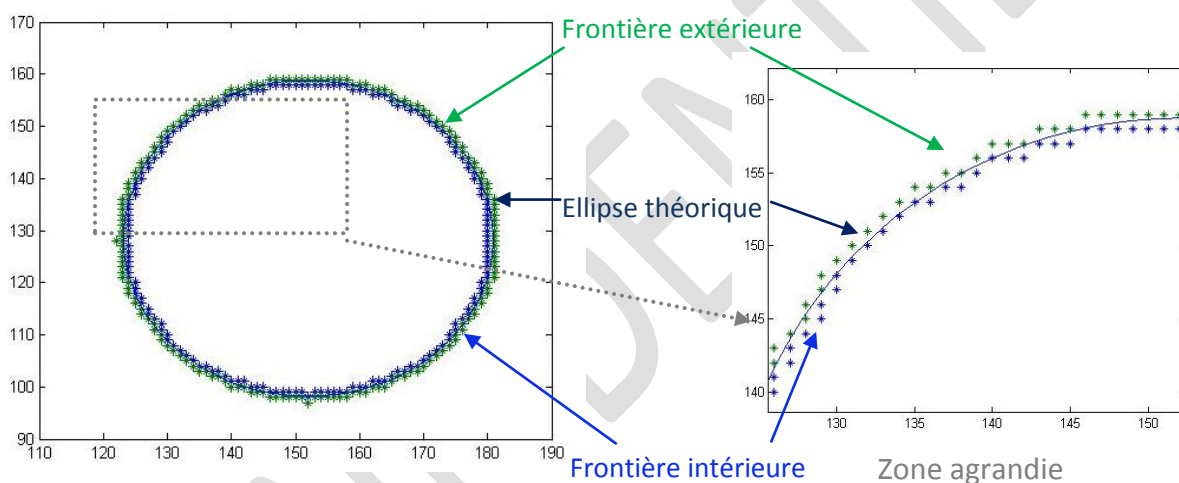


Figure 2.35: Ajustement des « frontières » intérieure et extérieure de l'objet avec une ellipse théorique

A partir de cette ellipse théorique, il est alors possible de déterminer le centre de l'objet avec une précision subpixel. Cette précision est nécessaire pour authentifier correctement un marquage car elle limite le nombre de fausses non-affectations (produit authentique considéré comme un imposteur par le système d'authentification) liées à une déformation du motif lors de son recalage. Les coordonnées des centres des ellipses sont utilisées pour estimer la transformation permettant de passer de l'image à analyser, à l'image de référence. Nous avons alors supposé que les transformations pouvant se produire entre les deux images ne pouvaient être qu'une transformation linéaire composée d'un mélange de rotation, translation et d'homothétie. La fonction *cp2tform* de *matlab* a été utilisée pour la déterminer. La connaissance de cette transformation permet de recalculer

l'image à analyser sur l'image de référence par application de celle-ci à la totalité de l'image à analyser. La Figure 2.36 illustre ce procédé de recalage sur les images d'un même marquage aléatoire enregistré dans deux configurations différentes. Après recalage, il est difficile de constater visuellement si les motifs de l'image recalée et de l'image de référence se superposent. L'image résultant de la soustraction de l'image de référence par l'image recalée permet d'observer cette superposition en affichant une image sombre (niveau de gris proche de 0) dans les zones recalées. Toutefois, une variation de niveaux de gris est aussi visible dans cette zone.

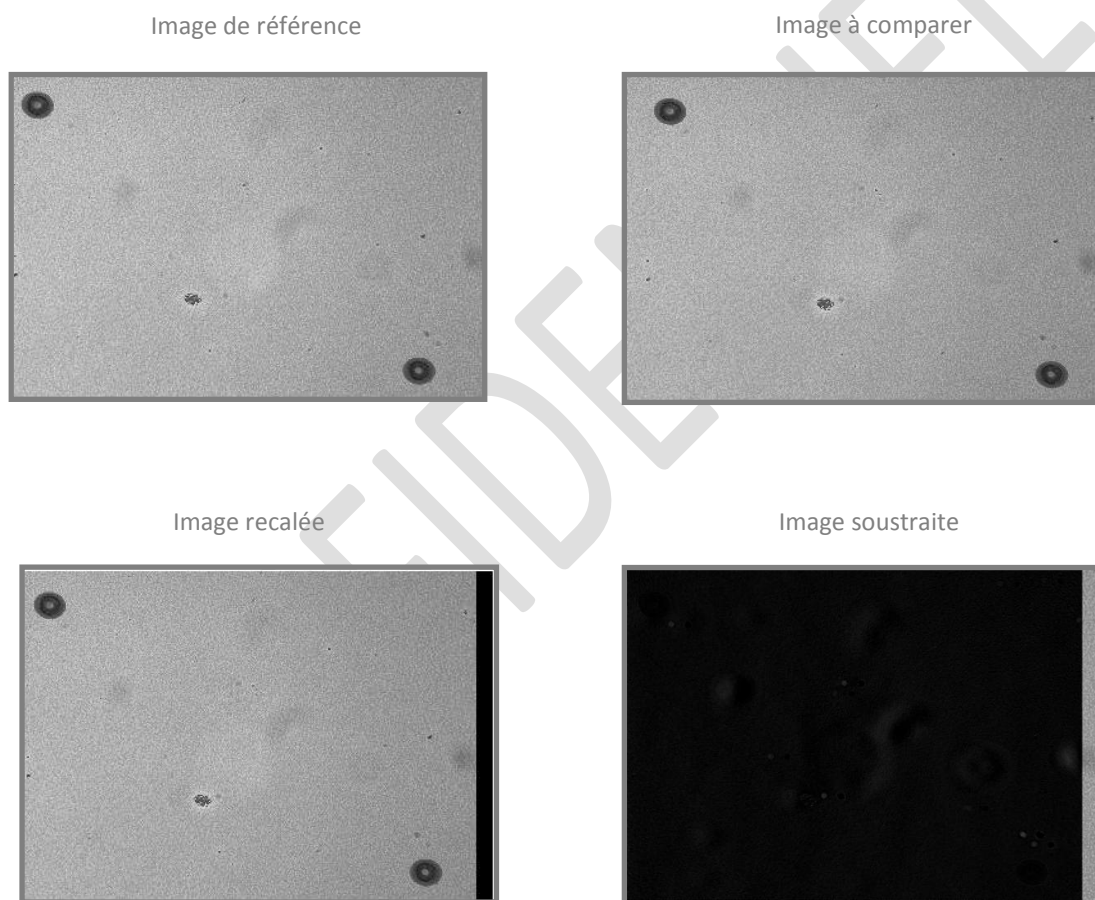


Figure 2.36 : Illustration du recalage sur deux images du même motif enregistrées dans deux configurations différentes.

Cette variation est liée à la présence sur les images de structures indépendantes de la position des centres des ellipses. Ces structures proviennent de poussières présentes sur le système de lecture qui génère lors de l'acquisition un motif fixe sur l'image quelle que soit la nature et la position de l'objet. La Figure 2.37(a) illustre ceci en montrant le même motif que

précédemment sur l'image d'une lame de verre prise à travers le système de lecture. La réalisation d'une authentification dans ces zones est donc assujettie à une plus grande part d'erreurs. Pour éviter ces zones, deux solutions sont possibles : soustraire à chaque image une image contenant uniquement les poussières ou sélectionner une zone de l'image ne contenant pas de défaut. Dans cette étude, nous avons choisi de sélectionner une zone de l'image sans défaut pour deux raisons. Cette méthode permet de limiter les modifications de l'image par les traitements numériques (image plus proche de la structure aléatoire photo-inscrite) et permet aussi de tester la fiabilité du système dans le cas de petites inscriptions (conditions plus proches des conditions d'utilisation). La taille des zones sélectionnées pour l'authentification a été de 64 x 128 pixels (Figure 2.37(b)). Néanmoins toute autre taille d'image peut être utilisée à condition qu'elle contienne suffisamment de grains de texture pour être discriminante.

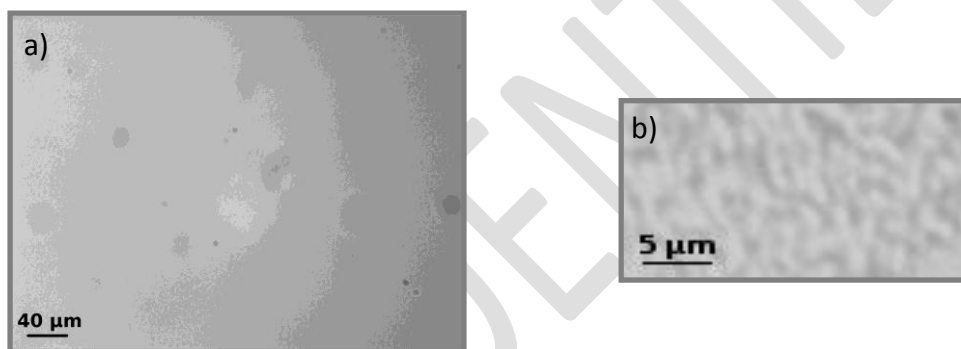


Figure 2.37 : Image d'une lame de verre à travers le système de lecture (a) et image d'une zone de 64 x 128 pixels sélectionnée pour l'authentification (b).

3.3.2 Mesures de corrélation

Les échantillons de 64 x 128 pixels extraits des images à analyser sont ensuite comparés, par une mesure de corrélation, à une base de données contenant l'image de référence de cette même zone (image enregistrée lors de sa fabrication). Lors de la comparaison de deux images identiques ou différentes, la fonction de corrélation est maximale au centre, c'est-à-dire au moment où les images sont parfaitement alignées l'une sur l'autre. La valeur du coefficient de corrélation à cette position peut donc servir comme indicateur pour savoir si deux images se ressemblent ou non. Dans le cas de deux images identiques (Figure 2.38(a)), la valeur absolue du coefficient de corrélation donne une valeur proche de 1 alors que dans le cas de deux images différentes (Figure 2.38(b)) la valeur absolue du coefficient de corrélation donne une valeur proche de 0. Cette mesure a été

réalisée en prenant la valeur absolue de la fonction *corr2* de *matlab*. Cette fonction calcule le coefficient de corrélation au centre de deux images en utilisant l'équation 2.1.

$$r = \frac{\sum_m \sum_n (I_{mn}^{ref} - \overline{I^{ref}})(I_{mn}^{recal} - \overline{I^{recal}})}{\sqrt{(\sum_m \sum_n (I_{mn}^{ref} - \overline{I^{ref}})^2)(\sum_m \sum_n (I_{mn}^{recal} - \overline{I^{recal}})^2)}} \quad (2.1)$$

Avec I^{ref} la matrice de l'image de référence, I^{recal} la matrice de l'image recalée, $\overline{I^{ref}}$ la moyenne de la matrice de l'image de référence et $\overline{I^{recal}}$ la moyenne de la matrice de l'image recalée.

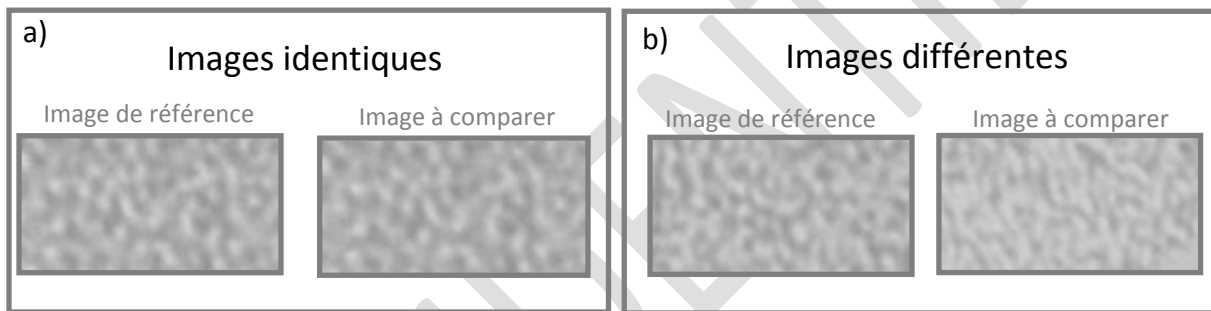


Figure 2.38 : Illustration de comparaisons d'images identiques (a) et d'images différentes (b)

Cette mesure a ensuite été testée sur 2 814 comparaisons de motifs identiques (1 407 images de référence ont été comparées au même motif après deux nouvelles acquisitions par le système de lecture) et sur 4 160 comparaisons de textures différentes (65 images de références ont été individuellement comparées à 64 images de textures différentes). L'histogramme obtenu après ces comparaisons (Figure 2.39) montre clairement une séparation entre les distributions issues de la comparaison d'images identiques et celles issues de la comparaison d'images différentes. Un calcul d'indice de séparation utilisant l'équation (2.2) peut alors être utilisé pour quantifier ces résultats [88]. Dans le cadre des systèmes biométriques cet indice doit être supérieur à 12 pour que le système soit validé comme étant capable de discriminer de manière certaine un authentique d'un imposteur. La valeur de cet indice sur nos mesures est de 10,29. Bien que cette valeur soit inférieure à 12, ceci confirme quand même une bonne capacité de discrimination du système et plus particulièrement des textures aléatoires.

$$d' = \frac{|\mu_1 - \mu_2|}{\sqrt{\frac{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}{2}}} \quad (2.2)$$

Avec μ_1, μ_2 les moyennes et σ_1, σ_2 les écarts types des distributions.

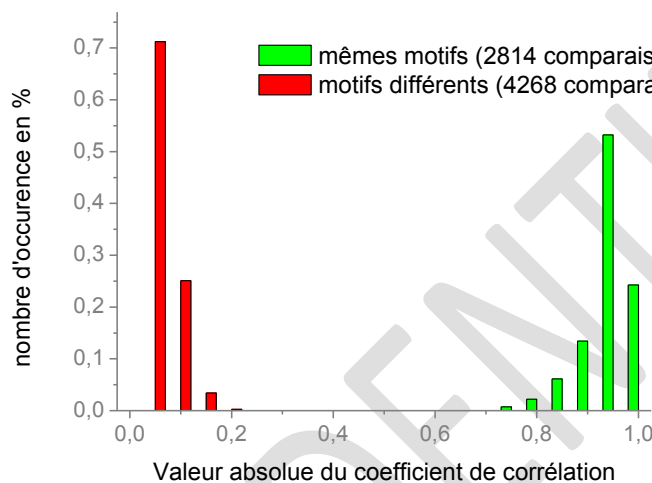


Figure 2.39 : Histogramme issu des mesures obtenues par le système d'authentification sur des comparaisons de motifs identiques ou différents

3.4 Reproductibilité de la méthode de photo-inscriptions reconfigurables

Après avoir vérifié que le système d'authentification et de photo-inscription était bien discriminant, nous avons testé la reproductibilité de la méthode de photo-inscription de textures reconfigurables. Des cycles d'écriture/effacement ont été réalisés en insolant la même zone de l'échantillon dans des conditions d'insolation identiques pour chaque inscription et effacement (conditions décrites dans la section 3.5), seul l'échantillon diffusant a été tourné et translaté à chaque nouvelle inscription. Les cycles ont été répétés deux fois et chaque texture a été caractérisée par le système d'authentification. Après réinscription les textures sont toutes visuellement différentes et aucune variation de contraste n'est visible sur les images issues du système de lecture (Figure 2.40).

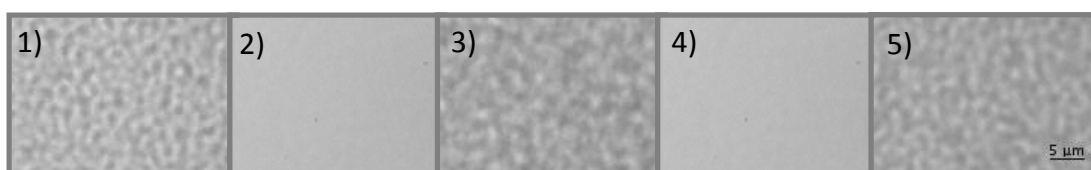


Figure 2.40 : Exemple de cycle d'écriture (1, 3, 5)/effacement (2, 4) réalisé sur une même zone d'un échantillon.

De façon à comparer quantitativement ces photo-inscriptions, ces cycles ont été réalisés sur 1 400 zones différentes. Sur chaque zone, le premier motif a été comparé aux deux autres (cycle 1) et le deuxième motif photo-inscrit a été comparé au troisième (cycle 2). Les résultats obtenus sont reportés dans l'histogramme de la Figure 2.41. Comme dans le cas des imposteurs, les distributions issues des cycles sont clairement séparées de celles des textures identiques. L'indice de séparation les comparant est alors de 10,28 pour les cycles 1 et de 9,68 pour les cycles 2. Ces valeurs confirment donc que les nouveaux motifs photo-générés sont bien différents les uns des autres. Une faible baisse de l'indice de séparation est obtenue lors de la comparaison du deuxième motif avec le troisième. Cette baisse peut être liée à une dégradation du caractère discriminant des photo-inscriptions mais il est plus probable qu'elle soit due au plus faible nombre de comparaisons, ce qui pourrait influencer légèrement l'écart type et la moyenne de cette distribution.

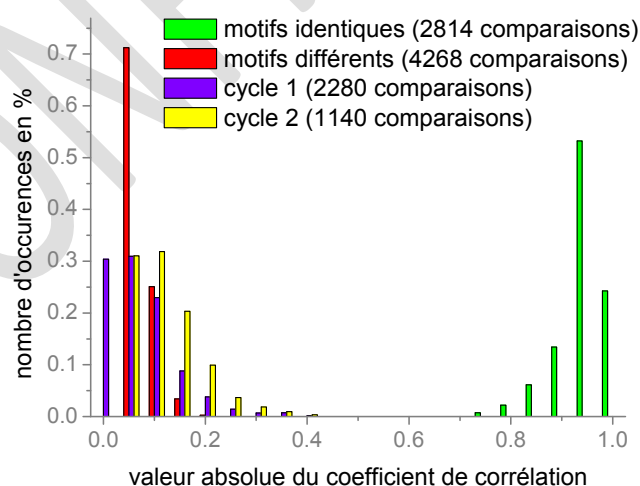


Figure 2.41 : Histogrammes obtenus par le système d'authentification dans le cas de cycles d'écriture/effacement

3.5 Stabilité du système dans le temps

La stabilité des inscriptions au cours du temps a été testée sur des marquages stockés dans un tiroir de bureau durant 26 mois après leur acquisition dans la base de données. Visuellement, les motifs restent clairement reconnaissables malgré une légère dégradation du contraste qui peut être attribuée à la formation spontanée de nanoparticules dans les zones non insolées (Figure 2.42(a), (b)). Cette étude a été réalisée sur 110 comparaisons de motifs identiques (110 images de référence ont été comparées à l'image du même motif 26 mois plus tard). Le nombre de comparaisons ne permet pas de tracer un histogramme mais il permet cependant d'obtenir une moyenne et un écart type qui peuvent être utilisés pour calculer un indice de séparation comparant la distribution des motifs non identiques avec celle des motifs identiques après 2 ans. La valeur de l'indice obtenue est supérieure à 10, ce qui indique que les motifs photo-inscrits restent relativement discriminant même 2 ans après leur photo-inscription.

La réversibilité des inscriptions a aussi été testée sur des inscriptions photo-inscrites 26 mois plus tôt. 110 inscriptions stockées dans les mêmes conditions que précédemment ont été effacées 26 mois plus tard pour photo-inscrire de nouvelles textures (Figure 2.42(c), (d)). Les conditions d'effacement utilisées ont toutefois différées de celles décrites dans la section 3.4 car les inscriptions ont été plus difficiles à effacer (insolation avec une intensité de 11 W.cm^{-2} durant 1 heure). Les conditions de photo-inscriptions sont quant à elles restées les mêmes. Après effacement, aucune trace de la texture précédente n'est visible et une nouvelle texture peut être inscrite au même endroit, cependant son contraste se trouve légèrement atténué. La valeur de l'indice de séparation comparant la distribution des textures identiques avec celle des textures non identiques après 2 ans est supérieure à 10. Il est donc possible de photo-inscrire des motifs différents du motif initial même 2 ans après la première inscription.

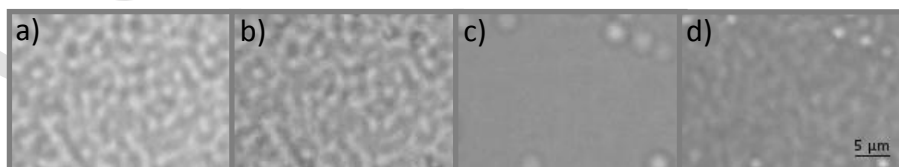


Figure 2.42 : Images de la même zone après effacement et inscription d'un nouveau motif 2 ans plus tard. Image de référence (a), image du même motif après 2ans (b), image après effacement (c) et image de la nouvelle inscription (d).

3.6 Conclusion sur l'application du marquage reconfigurable à l'authentification de produits

Les photo-inscriptions de textures aléatoires reconfigurables, obtenues par insolation des films TiO_2/Ag avec une figure de speckle donnée par un laser UV, peuvent être utilisées pour identifier correctement et simplement un produit. Ces photo-inscriptions permettent de surmonter la difficulté des systèmes existants sur la lecture des motifs de type speckle (difficulté pour réobtenir la même figure de speckle) en enregistrant directement cette figure sur l'échantillon. Ceci permet d'utiliser un simple système de prise d'images pour la lecture de l'information. Malgré l'inscription de la figure de type speckle sur une surface en deux dimensions (perte d'un degré de liberté par rapport au système usuellement utilisé), le marquage reste discriminant et permet d'authentifier correctement un produit. Ce marquage est stable au moins deux ans et permet une mise à jour des inscriptions qui peut être utile par exemple en cas de corruption de la base de données ou pour indiquer les différentes étapes d'un processus de fabrication. Des codes d'identification supplémentaires et d'autres méthodes numériques peuvent cependant être envisagés pour une utilisation plus pratique et plus robuste.

4 Conclusion

Les films mésoporeux d'oxyde de titane permettent de contrôler la taille des nanoparticules lors d'une réduction UV, en limitant la croissance de celles-ci à la taille des pores. Ce contrôle rend possible le blanchiment des films en lumière monochromatique visible à condition que sa longueur d'onde soit comprise dans la bande de résonance plasmon des nanoparticules. Ce blanchiment est d'autant plus rapide que la longueur d'onde incidente est proche du maximum de résonance plasmon de surface des nanoparticules et que son intensité est élevée. Durant l'effacement des motifs un comportement dichroïque est aussi observé sur les spectres d'absorbance mesurés en lumière polarisée. Ce dichroïsme semble provenir d'une plus grande oxydation des nanoparticules métalliques dans la direction parallèle à la polarisation laser. L'utilisation d'une lumière monochromatique permet aussi d'utiliser la cohérence spatiale des lasers pour réduire davantage le diamètre des zones insolées. Il devient alors possible de réaliser des effacements locaux qui peuvent servir dans le domaine de la traçabilité sécurisée pour dissimuler de l'information dans un motif.

Ces films mésoporeux permettent aussi une augmentation très significative de la durée de vie des photo-inscriptions puisque celles-ci peuvent être conservées au moins deux ans sans précaution particulière. Cette augmentation de longévité des échantillons est

probablement due à la faible porosité des films qui permet de limiter l'oxydation des particules par l'oxygène ambiant.

Des inscriptions reconfigurables peuvent être effectuées sur ces films. Les cycles d'écriture et d'effacement réalisés dans une même zone d'un film attestent que chaque nouveau motif présente un contraste similaire au motif initial et qu'aucune trace des motifs précédents n'est décelable sur les nouvelles photo-inscriptions. Ce comportement reste valable même si l'effacement et la nouvelle inscription sont réalisés deux ans après l'insolation du premier motif. Lors de l'effacement des motifs, aucune information des inscriptions précédentes n'est décelable. Des analyses EDX réalisées lors d'insolation UV ou visible, ont montré que l'argent migre dans le film au cours de ces insolations. Lors d'une insolation UV localisées, l'argent migre vers les zones de plus forte intensité et durant les insolations visibles il se redisperse dans le film de façon à retrouver une concentration spatialement homogène.

Après blanchiment des films, des nanoparticules d'argent métalliques demeurent dans le film bien que ceux-ci ne manifestent aucune bande de résonance plasmon dans le domaine du visible. Ces nanoparticules sont suspectées d'être des particules cœur/coquille dont le cœur est en argent et la coquille en un matériau haut indice. De l'oxyde d'argent Ag_2O cristallisé a été trouvé sur certaines particules, ce qui laisse supposer qu'on peut trouver des particules d'argent entourées d'une coquille d'oxyde. On trouve aussi des nanocristaux de TiO_2 autour de particules d'argent détectables uniquement par MET HR. Le nombre de ces nanocristaux reste suffisamment faible pour qu'ils ne soient pas décelables par microspectroscopie Raman, par diffraction des rayons X ou par microscopie à force atomique (voir le chapitre suivant pour comprendre le rôle de l'AFM dans la détection de la cristallisation de la matrice de TiO_2).

Grâce à la forte sensibilité des films aux insolations UV, il est possible de photo-inscrire n'importe quel type de motif en utilisant soit une écriture point à point, soit une écriture en continu. L'écriture en continu présente l'avantage de réaliser les motifs beaucoup plus rapidement que l'écriture point à point tout en garantissant la même résolution (résolution donnée par le diamètre de la zone insolée). Des motifs de taille centimétrique avec une résolution micrométrique peuvent alors être inscrits en une dizaine de minutes.

Ces films semblent aussi très prometteurs dans le domaine de l'authentification de produits car ils permettent la photo-inscription de textures aléatoires reconfigurables fortement discriminantes. Ces marquages sont stables et faciles à acquérir tout en permettant une mise à jour des inscriptions en cas de corruption de la base de données ou durant les différentes étapes de fabrication d'un produit.

CONFIDENTIEL

Chapitre 3 : L'utilisation des films TiO_2/Ag comme support de données permanentes

Les films mésoporeux d'oxyde de titane utilisés dans le chapitre 2 pour photo-inscrire des données reconfigurables peuvent aussi être utilisés pour inscrire des données permanentes par cristallisation locale de la matrice de TiO_2 . Généralement, la cristallisation du TiO_2 résulte d'un traitement thermique [89] ou d'une insolation par laser pulsé [90]. Très peu d'articles rapportent la cristallisation du TiO_2 avec des lasers visibles continus à cause de la forte intensité nécessaire à cette cristallisation [91]. Toutefois, celle-ci peut être considérablement réduite en ajoutant des cations dans la matrice de TiO_2 [92].

Dans ce chapitre, nous évoquerons tout d'abord les principales phases cristallines du TiO_2 et les différentes méthodes que nous avons utilisées pour les caractériser. Nous montrerons ensuite que les films mésoporeux d'oxyde de titane amorphe imprégnés d'argent peuvent être cristallisés sous faisceau continu. Cette cristallisation permet l'inscription de motifs permanents qui peuvent être utilisés dans des environnements à haute température.

Nous étudierons aussi l'influence de la longueur d'onde d'insolation, des sels d'argent ou des nanoparticules métalliques sur cette cristallisation ainsi que le comportement photochromique des films cristallisés.

1 Identification et caractérisation des phases cristallines du TiO_2

1.1 Les phases cristallines du TiO_2

L'oxyde de titane peut être cristallisé sous trois formes minérales qui diffèrent d'un point de vue structural selon l'arrangement et la distorsion d'octaèdres de TiO_6 (Figure 3.1). Ces formes peuvent être classifiées en fonction de l'énergie nécessaire à leur cristallisation dans l'ordre croissant suivant : anatase, brookite et rutile.

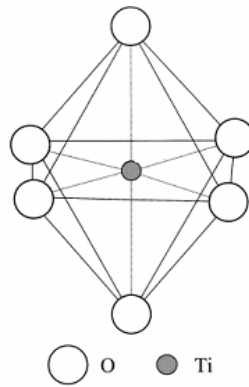


Figure 3.1 : Illustration d'un octaèdre de TiO_6

1.1.1 Anatase

La forme anatase est une phase cristalline métastable qui est obtenue à basse température (<600°C) [93]. D'un point de vue structural, cette phase forme un réseau quadratique allongé dont les paramètres de mailles sont $a=0,373$ nm et $c=0,937$ nm [94] (Figure 3.2). L'anatase est la forme cristalline du TiO_2 la moins compacte, sa masse volumique est de $3,83$ g.cm⁻³ [94]. Cette structure cristalline est principalement connue pour ces propriétés photo-catalytiques [95], [96]. Sa bande interdite est de 3.21 eV [97].

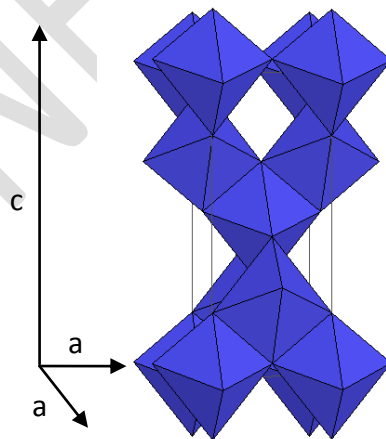


Figure 3.2 : Schéma de la maille élémentaire et de l'enchaînement des octaèdres TiO_6 de la structure anatase

1.1.2 Brookite

La forme brookite est une phase cristalline assez rare à cause de sa faible stabilité thermodynamique ($\sim 600^\circ\text{C}$) [93]. D'un point de vue structural, cette phase forme un réseau orthorhombique dont les paramètres de maille sont $a=0,514\text{ nm}$, $b=0,544\text{ nm}$ et $c=0,917\text{ nm}$ [94] (Figure 3.3). La brookite est une forme plus compacte que l'anatase, sa masse volumique est de $4,17\text{ g.cm}^{-3}$ [94] et sa bande interdite est de 3.13 eV [97].

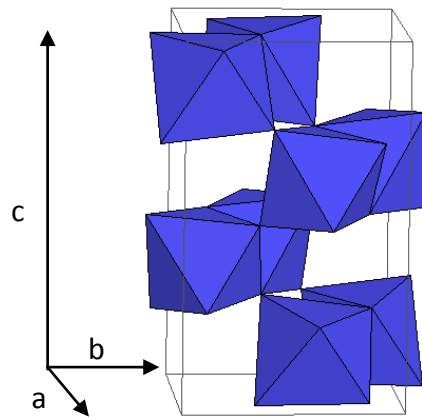


Figure 3.3 : Schéma de la maille élémentaire et de l'enchaînement des octaèdres TiO_6 de la structure brookite

1.1.3 Rutile

La phase rutile est la seule forme minérale stable du TiO_2 . Cette phase est principalement obtenue à haute température ($>600^\circ\text{C}$) [93] et elle est le dernier état cristallin du TiO_2 avant sa fusion ($T_f=2\ 213\text{ K}$) et son ébullition ($T_e=2\ 773 - 3\ 273\text{ K}$) [98]. D'un point de vue structural, cette phase forme un réseau tétraédrique dont les paramètres de maille sont $a=0,458\text{ nm}$ et $c=0,295\text{ nm}$ [94] (Figure 3.4). Le rutile est la forme cristalline du TiO_2 la plus compacte avec une masse volumique est de $4,24\text{ g.cm}^{-3}$ [94]. Sa bande interdite est de 3.00 eV [97].

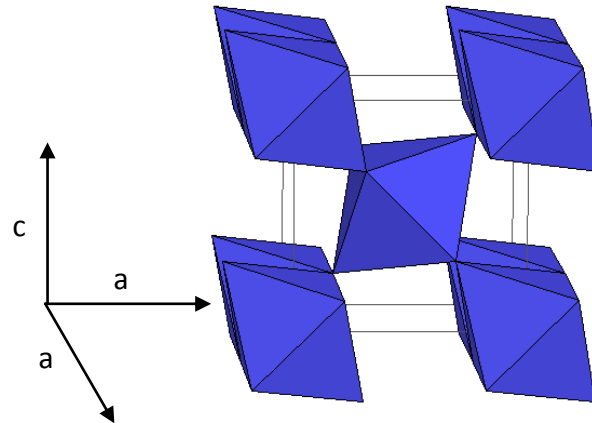


Figure 3.4 : Schéma de la maille élémentaire et de l'enchaînement des octaèdres TiO_6 de la structure rutile

1.1.4 Comparaison anatase/rutile

Les phases anatase et rutile sont les deux formes cristallines du TiO_2 les plus communément répandues. De façon à les différencier plus facilement, un tableau comparant leurs caractéristiques a été réalisé (Tableau 3.1).

Anatase	Rutile
Phase cristalline métastable	Phase cristalline stable
Réseau tétraédrique allongé	Réseau tétraédrique compact
Elaborée à plus basse température	Elaborée à plus haute température
Bande interdite de 3,21 eV	Bande interdite de 3,00 eV
Porteur de charges plus mobiles [94]	Porteur de charges moins mobiles (recombinaisons plus importantes)
Photoconductivité élevée	Photoconductivité faible
Plus active en photo-catalyse	Moins active en photo-catalyse

Tableau 3.1 : Caractéristiques des phases cristallines anatase et rutile

1.2 Méthodes de caractérisation utilisées

Il existe de nombreuses méthodes permettant de caractériser directement ou indirectement la structure cristalline du TiO_2 . Parmi celles-ci, nous avons utilisé la

spectroscopie Raman et la microscopie électronique en transmission. Une caractérisation indirecte de la cristallisation du TiO₂ basée sur la densification du film et l'effondrement de la mésostructure dans les zones cristallisées a aussi été réalisée en effectuant des mesures topographiques à la surface du film par microscopie à force atomique.

Dans cette partie, nous présenterons indépendamment chacune de ces méthodes et préciserons pourquoi nous les avons utilisées ainsi que leurs avantages et inconvénients.

1.2.1 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une mesure non destructive et non intrusive basée sur la détection de photons diffusés inélastiquement après l'interaction d'un matériau avec une lumière monochromatique. Une diffusion inélastique est une diffusion dans laquelle l'énergie des photons diffusés est différente de l'énergie du rayonnement incident. La différence de fréquence entre les photons excitateurs et les photons diffusés (le décalage de fréquence ou Raman) renseigne alors sur l'état vibrationnel et rotationnel du matériau à l'origine de la diffusion. En spectroscopie Raman, il existe deux types de diffusion inélastique : celles produites à partir d'un processus Stokes qui correspondent à une perte d'énergie du rayonnement diffusé et celles produites à partir d'un processus anti-Stokes qui correspondent à un gain d'énergie du rayonnement diffusé.

Dans le cas du TiO₂, il est possible, de déterminer la nature des phases cristallines du matériau par analyse de la diffusion Raman. Pour le TiO₂ anatase (Figure 3.5(a)), les décalages de fréquence observés sont : 141, 196, 396, 515 et 639 cm⁻¹ [99], pour le TiO₂ brookite (Figure 3.5(b)), ils sont : 214, 247, 322, 366, 412, 454, 502, 545, 585, 636 cm⁻¹ [100], [101] et pour le TiO₂ rutile (Figure 3.5(c)) : 140, 235, 446, 610 et 826 cm⁻¹ [99].

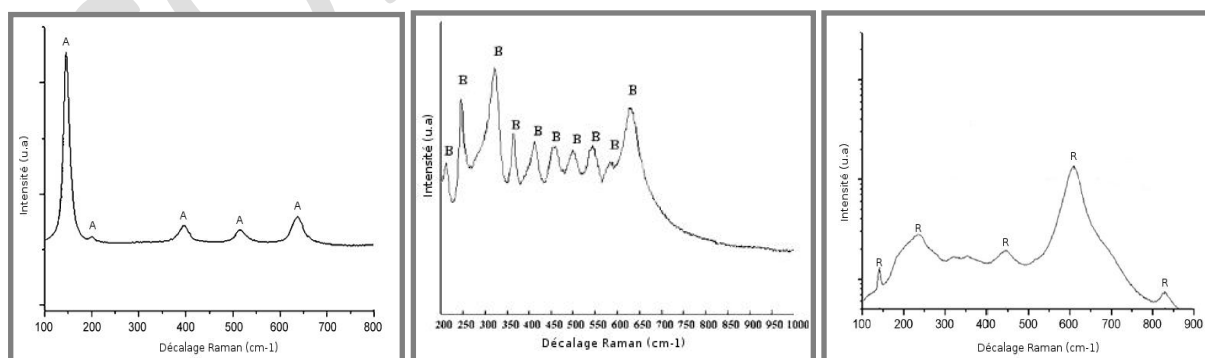


Figure 3.5 : Spectres Raman des phases cristallines anatase (a) [99] , brookite (b) [101] et rutile (c) [99]

Les mesures Raman ont été réalisées à l'aide d'un micro-spectromètre Raman LabRam ARAMIS équipé de lasers émettant à 325 (HeCd), 442 (HeCd), 633 (HeNe) et 488 nm (Ar). Comme nous l'avons vu précédemment, l'exposition à ces longueurs d'onde d'excitation est en mesure de modifier l'échantillon. Néanmoins il est possible de les utiliser en limitant suffisamment l'intensité incidente pour que celle-ci n'ait pas de répercussion sur l'échantillon étudié. Nous avons utilisé l'excitation à la longueur d'onde 633 nm car elle est la moins efficace pour modifier l'échantillon et qui permet d'utiliser des intensités de l'ordre 80 kW.cm^{-2} sans effet sur ce dernier. Les mesures sont réalisées sous objectif de microscope x 100 et la résolution latérale est de l'ordre de $4,5 \mu\text{m}$. A cause de la faible épaisseur des films (environ 250 nm) et de la forte profondeur du volume sondé (la résolution axiale étant généralement 2 à 3 fois supérieure à la résolution latérale), il est souvent difficile de détecter la présence des pics Raman caractéristiques de TiO_2 cristallisé car le rapport signal sur bruit est trop faible. Dans le cas de nos films, cette méthode ne permet pas de déterminer le début de cristallisation mais elle permet néanmoins d'identifier la présence de TiO_2 cristallisé si le volume de celui-ci est suffisamment important (supérieur à environ $0,1 \mu\text{m}^3$). Un résumé des avantages et inconvénients de cette méthode est reporté dans le Tableau 3.2.

Avantages	Inconvénients
Non destructive (si le rayonnement incident ne réagit pas avec le matériau)	Analyse difficile si le rayonnement incident réagit avec l'échantillon
Permet d'identifier les différentes phases cristallines	Ne permet pas de mesurer une faible cristallisation (nécessité d'avoir un rapport signal/bruit suffisant)
Analyse de zone micrométrique (adaptée à la taille des inscriptions)	
Facile à mettre en œuvre (aucune préparation des échantillons n'est nécessaire)	

Tableau 3.2 : Avantages et inconvénients de la spectroscopie Raman pour la détermination des phases cristallines du TiO_2

1.2.2 Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission peut permettre l'authentification des phases cristallines du TiO_2 en déterminant les plans réticulaires de cristaux présents dans le matériau. Ces mesures peuvent être réalisées, soit par une méthode de diffraction d'électrons (figure d'interférence des électrons diffusés par la structure cristalline), soit par

de l'imagerie haute résolution. La Figure 3.6 montre un exemple de diffraction d'électrons et d'imagerie haute résolution obtenues pour la phase cristalline anatase.

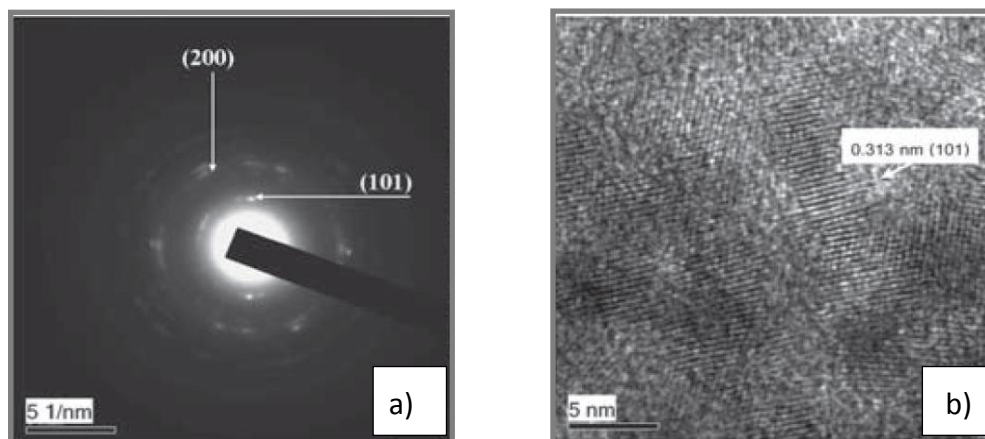


Figure 3.6 : Diffraction d'électrons (a) et image MET haute résolution (b) de cristaux de TiO_2 anatase [102]

La mesure du diamètre des anneaux de diffraction et/ou de la périodicité des plans cristallins du matériau permet la comparaison aux fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Par exemple, pour la Figure 3.6(a) les diamètres des anneaux de diffraction correspondent aux plans (200) et (100) du TiO_2 anatase. La distance interplan de la Figure 3.6(b) correspond quant à elle aux plans (101) du TiO_2 anatase. Cette méthode permet de déterminer précisément la nature cristalline des composés présents dans le matériau même si ceux-ci ne sont composés que de quelques plans atomiques. Malgré la forte sensibilité de cette caractérisation, il est souvent difficile de savoir si une grande zone n'est pas cristallisée (quelques microns) à cause de la faible taille des zones analysées (quelques nanomètres).

Pour les mesures MET nous avons utilisé un microscope TOPCON EM002B opérant à 200 kV. A cause de la forte absorbance des films, les zones d'intérêt doivent être amincies pour permettre le passage d'électrons à travers le film. L'amincissement de ces zones a été réalisé par grattage des films avec une lame de rasoir. Les copeaux obtenus sont alors soit observés directement en regardant les bords de ceux-ci (régions les plus fines) ou soit introduits dans une résine Epoxy puis découpés par tranche de 30 nm d'épaisseur avec un ultra microtome (qui permet la préparation de plus grandes zones d'épaisseur contrôlée). La réalisation de ces copeaux nécessite des zones d'intérêts millimétriques pour permettent le grattage des films ; une duplication des zones insolées (zones micrométriques) est donc nécessaire pour obtenir des zones suffisamment grandes. Lors de l'observation des copeaux, il est difficile de connaître l'état de cristallisation de toute la zone d'intérêt car les analyses

MET sont réalisées sur des zones nanométriques alors que cette dernière est micrométrique. Cette méthode ne permet donc que de connaître localement l'état cristallin de la partie étudiée sous faisceau électronique. Les avantages et les inconvénients de cette méthode sont décrits dans le Tableau 3.3.

Avantages	Inconvénients
Permet d'identifier les différentes phases cristallines	Destructive (nécessité de détruire les zones d'intérêt pour pouvoir les observer)
Forte sensibilité qui permet d'observer de faible concentration et des cristaux de petite taille	Non adaptée à l'étude de zones de grande taille (zone d'intérêt micrométrique et zone d'observation nanométrique)

Tableau 3.3 : Avantages et inconvénients de la microscopie électronique à transmission pour la détermination des phases cristallines du TiO_2

1.2.3 Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (AFM) permet une caractérisation indirecte de la cristallisation du TiO_2 qui se base sur une mesure de variation topographique. Quand la matrice de TiO_2 est cristallisée, une différence de hauteur peut être mesurée par AFM entre la zone cristallisée et la zone non cristallisée. Cette variation topographique donne une information sur la densification du TiO_2 mais ne permet pas d'identifier la nature des phases cristallines ni de mesurer de faible cristallisation comme au MET. Néanmoins, cette caractérisation peut être utilisée en complément des deux autres techniques car il s'agit d'une méthode non destructive qui permet de visualiser directement les zones densifiées du film de TiO_2 et ainsi renseigner indirectement sur la cristallisation, tout en ayant un seuil de détection plus sensible que la détection par diffusion Raman. Le seuil de détection est amélioré par rapport à la spectroscopie Raman car cette technique n'est pas sensible aux perturbations engendrées par le substrat de verre, la sensibilité de détection dépendra seulement de la rugosité de surface du matériau (typiquement quelques nanomètres pour nos films). Les mesures AFM ont été réalisées en mode contact avec un microscope Agilent Technologies 5 500. Les avantages et inconvénients de cette méthode sont résumés dans le Tableau 3.4.

Avantages	Inconvénients
Non destructive	Ne renseigne pas sur la phase cristalline du TiO ₂
Seuil de détection plus faible que par spectroscopie Raman	Ne permet pas de mesurer de faibles taux de cristallisation
Adaptée à la taille de la zone cristallisée (quelques microns)	

Tableau 3.4 : Avantages et inconvénients de la microscopie à force atomique pour la détermination des phases cristallines du TiO₂

2 Incriptions et propriétés des motifs permanents

2.1 Photo-inscriptions permanentes sous faisceau UV

2.1.1 Cristallisation photo-induite

Les motifs photo-inscrits dans les films mésoporeux de TiO₂ imprégnés d'argent par insolation UV à 244 nm peuvent s'avérer ineffaçables si l'intensité incidente utilisée lors de leur insolation est supérieure à un certain seuil. Ce seuil dépend des films utilisés et peut varier entre 3 et 40 kW.cm⁻². Par exemple, lors d'une insolation avec une intensité de 43 kW.cm⁻² (Figure 3.9(a)), une partie du motif photo-généré ne peut plus être effacée même en insolant le film pendant 2 heures à 488 nm avec une intensité de 75 W.cm⁻² (cf. Chapitre 2 (1.3)) (Figure 3.9(b)).

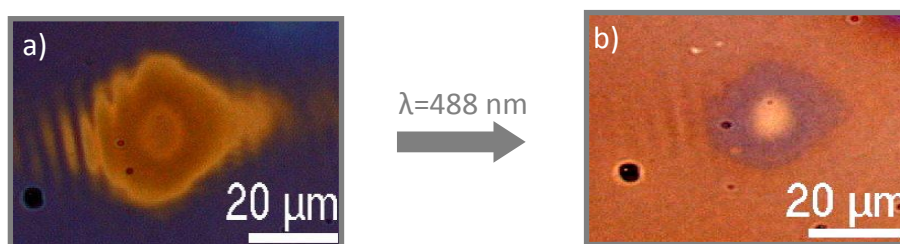


Figure 3.9 : Motif non effaçable photo-inscrit à 244 nm avec une intensité de 43 kW cm⁻² avant (a) et après insolation à 488 nm (b).

Un comportement similaire est aussi visible à d'autres longueurs d'onde UV comme par exemple à 325 nm. Deux motifs ont été réalisés à cette longueur d'onde en utilisant la même intensité incidente ($I=47 \text{ kW.cm}^{-2}$). Le premier motif (Figure 3.10(a)) a été obtenu par une insolation point à point en utilisant un temps d'exposition de 3s/pt et le deuxième (Figure 3.10(b)) a été inscrit par une exposition fixe de 1s (point) suivi d'un déplacement de 5 mm.s^{-1} (ligne). Après insolation durant 10 mn à 488 nm ($I=75 \text{ W.cm}^{-2}$), le centre des deux motifs reste clairement visible quel que soit le temps d'insolation utilisé lors de leur photo-inscription (figure 3.10(c), (d)).

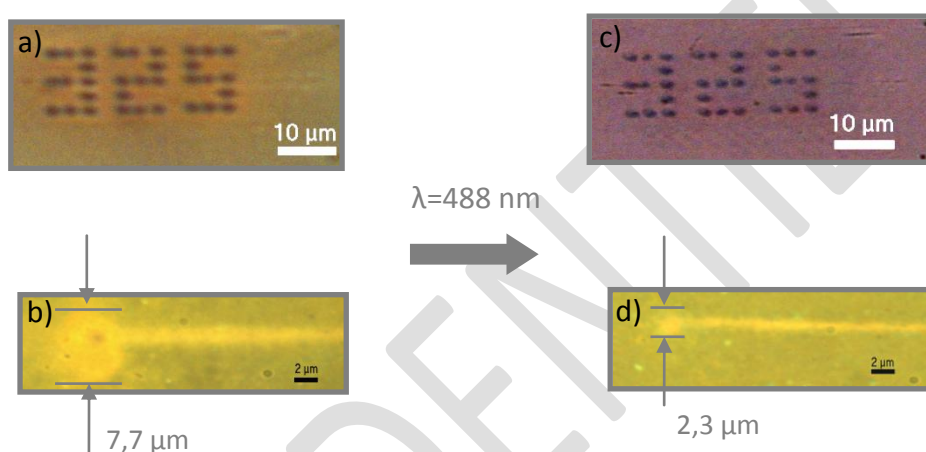


Figure 3.10 : Motifs non effaçables photo-inscrits à 325 nm avec une intensité de 47 kW cm^{-2} avant ((a), (b)) et après insolation à 488 nm ((c), (d))

Une mesure AFM (Agilent Technologies 5 500) réalisée sur le motif de la Figure 3.10(d) montre une dépression d'environ 50 nanomètres entre la zone non effaçable et la surface du film ((Figure 3.11(a)). Cette variation topographique est uniquement située au centre de la zone insolée UV et sa largeur correspond au diamètre de la zone visible après essai d'effacement (Figure 3.10(d) et Figure 3.11(b)). Aucune variation topographique n'est visible dans les zones effacées. Cette caractérisation montre aussi que la profondeur de la zone densifiée varie en fonction du temps d'exposition. A intensité égale la profondeur de cristallisation est plus importante pour un temps d'exposition de 1 s que pour un temps d'exposition d'environ 0,3 ms (temps obtenu en considérant la vitesse de 5 mm.s^{-1} , une largeur à mi-hauteur du faisceau laser sur la surface de l'échantillon de $1,2 \mu\text{m}$ et en supposant que l'essentiel de l'énergie est délivrée sur cette demi-largeur). L'influence du temps d'exposition sur la profondeur de cristallisation sera détaillée dans la section 2.1.4.

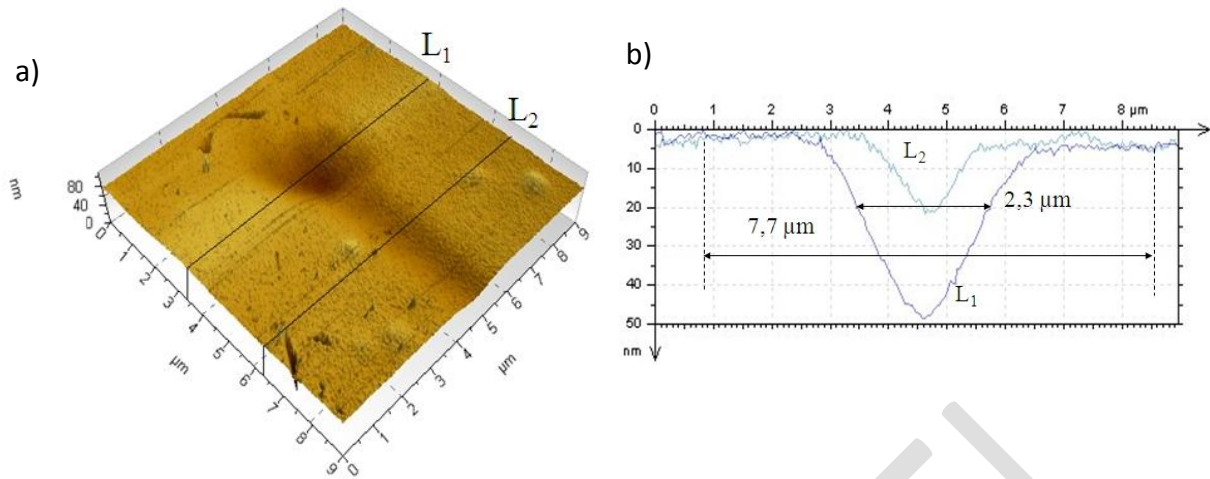


Figure 3.11 : Image AFM (a) et profils AFM (b) de lignes réalisées sur un motif permanent

Pour caractériser le film au niveau de ces variations topographiques, des mesures en spectroscopie Raman (LabRaman ARAMIS) ont été réalisées à l'intérieur du motif permanent et en dehors de celui-ci (Figure 3.12). Ces analyses ont été effectuées en utilisant une longueur d'onde d'excitation de 633 nm (Laser HeNe) avec une intensité de 61 kW.cm^{-2} qui n'induit pas de cristallisation de la matrice de TiO_2 . Dans les zones où cette dépression a été mesurée, les spectres Raman indiquent la présence de 4 pics dominants avec des décalages Raman de 140, 393, 515 et 637 cm^{-1} . Ces pics peuvent s'apparenter à la phase cristalline du TiO_2 anatase [99], [103]. En dehors de ces zones aucun pic caractéristique du TiO_2 cristallisé n'est visible. La dépression mesurée par AFM est donc due à une densification de la matrice de TiO_2 causée par un passage au moins partiel de l'état amorphe à l'état anatase et à un effondrement de la mésostructure induit lors de ce changement de phase.

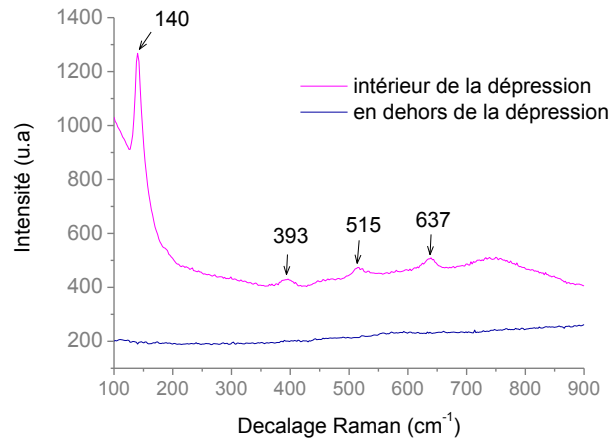


Figure 3.12 : Spectres Raman réalisés à l'intérieur et à l'extérieur d'une dépression réalisée par insolation du film à 325 nm avec une intensité de 47 kW.cm^{-2}

Cette cristallisation est aussi visible par MET (TOPCON EM002B) sur les copeaux d'un motif de $2 \times 2 \text{ mm}^2$ constitué d'un ensemble de points non effaçables de $1,8 \text{ }\mu\text{m}^2$ périodiquement espacés. Ces points ont été réalisés sur un film mésoporeux de TiO_2 imprégné d'argent par insolation de celui-ci à 325 nm ($I = 47 \text{ kW.cm}^{-2}$ et $T = 1\text{s/pt}$) (Figure 3.13(a)). Les zones sombres de l'image optique correspondent aux zones où une dépression est mesurée.

Les images MET HR réalisées sur cette zone (figure 3.13(b)) montrent des zones cristallisées avec une distance inter-plan de 0,344 nm qui peut correspondre aux plans (101) du TiO_2 anatase (fiche JCPDS no: 89-4921) ou au plan (210) du TiO_2 brookite (fiche JCPDS no: 76-1937). Cette cristallisation est confirmée par l'analyse de diffraction d'électrons (figure 3.13(b)) où des plans cristallins du TiO_2 anatase et brookite sont identifiés (Tableau 3.5). Il faut aussi rappeler qu'en dehors de ces zones insolées aucune mesure Raman, MET ou de diffraction par rayon X n'a montré de TiO_2 cristallisé. On notera de plus que des nanoparticules d'argent sont présentes dans le film cristallisé sous UV, comme le montre l'analyse par diffraction d'électrons.

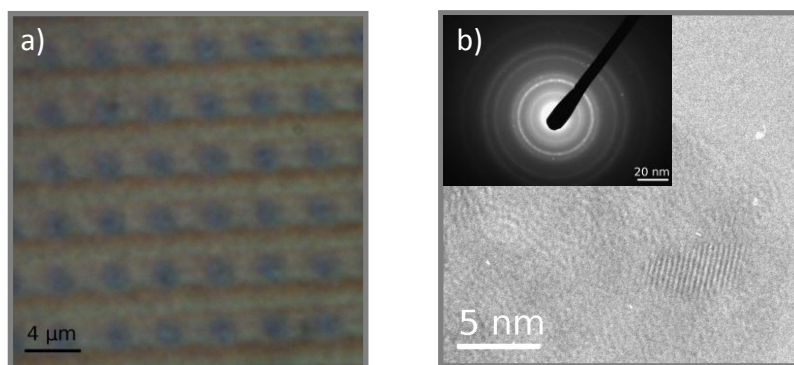


Figure 3.13 : Image optique en réflexion d'un motif permanent inscrit à 325 nm avec une intensité de 47 kW.cm^{-2} et un temps d'insolation de 1 s/pt (a). Image MET haute résolution et diffraction d'électrons (encart) du même motif (b)

Numérode l'anneau	d(nm)	Argent d(nm) (hkl) JCPDS file no: 89-3722	Anatase d(nm) (hkl) JCPDS file no: 89-4921	Brookite d(nm) (hkl) JCPDS file no: 76-1937
1	0,352		0,351 (101)	0,352 (210)
2	0,293			0,291 (211)
3	0,236	0,236 (111)		
4	0,203	0,204 (200)		
5	0,186		0,189 (211)	0,186 (312)
6	0,143	0,144 (220)		
7	0,123	0,123 (311)		

Tableau 3.5 : Résultats de la diffraction d'électrons

2.1.2 Comportement photochromique des zones cristallisées

De façon à caractériser le comportement photochrome des films dans les zones cristallisées, un motif de $3 \times 3 \text{ mm}^2$ a été inscrit en utilisant une succession de lignes cristallisées se recouvrant partiellement (Figure 3.14(a)). Chaque ligne a été obtenue par insolation du film à 244 nm avec une intensité de 80 kW.cm^{-2} et une vitesse de translation de 20 mm.s^{-1} . Après photo-inscription, le motif présente une forte bande d'absorption dans le domaine du visible qui atteint une absorbance de 0,87 à 500 nm (Figure 3.14(b)). Ce motif photo-inscrit a ensuite été insolé à 488 nm avec une puissance de 6 W.cm^{-2} . Au bout de 20 mn d'insolation, la bande d'absorbance s'est fortement atténuée (absorbance de 0,26 à 500

nm) et après une exposition de 1 h 20 mn, celle-ci disparaît complètement (Figure 3.14(b)). Une image optique réalisée sur cette zone atteste que les lignes cristallisées sont bien présentes sur le film malgré la transparence optique de celui-ci (Figure 3.14(c)). Si cette même zone est ensuite ré-insolée à 244 nm durant 15 mn avec une intensité en dessous du seuil de cristallisation (38 mW.cm^{-2}), une bande d'absorption dans le domaine du visible est de nouveau perceptible (Figure 3.13(b)). La valeur de l'absorbance maximum (0,47) est plus faible que celle obtenue après la photo-inscription du motif, mais celle-ci est en accord avec la valeur obtenue sur des échantillons non cristallisés insolés à la même puissance (cf. chap. 2). Par conséquent, le film reste photochromique même dans les zones cristallisées.

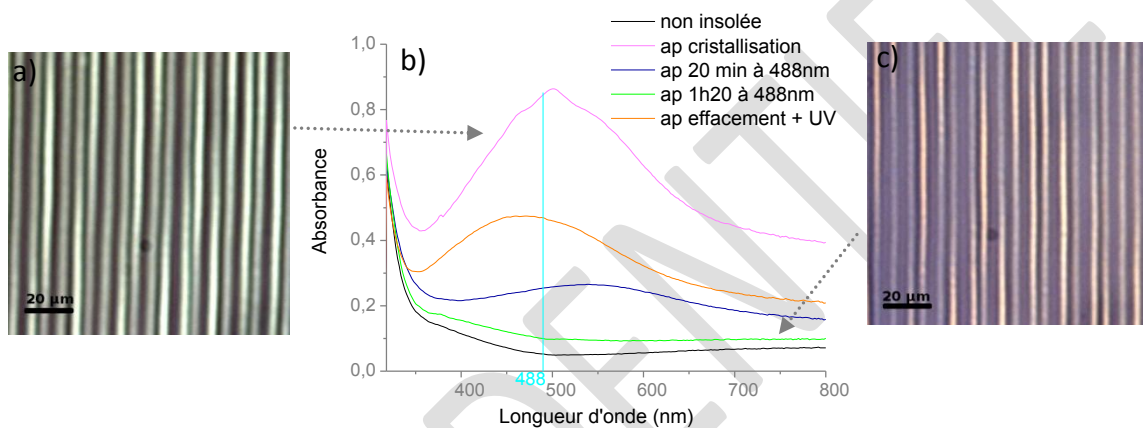


Figure 3.14 : Images optiques avant (a) et après (c) insolation à 488 nm durant 1h20 (6 W.cm^{-2}) d'un motif permanent inscrit à 244 nm ($I=80 \text{ kW.cm}^{-2}$ et $v=20 \text{ mm.s}^{-1}$). Spectres d'absorbance du même motif après insolation à 488 nm et 244 nm (b)

2.1.3 Rôle de l'argent

La densification de la matrice de TiO_2 peut être obtenue avec ou sans sel d'argent dans les films à condition que l'énergie incidente soit suffisante pour entraîner une cristallisation du TiO_2 en anatase. De façon à caractériser le rôle de l'argent dans la cristallisation des films mésoporeux d'oxyde de titane, nous avons déterminé l'intensité seuil de cristallisation d'un même film sans argent et en présence d'argent (métallique ou oxydé). L'intensité seuil a été définie comme la plus faible intensité capable de créer une variation topographique à la surface du film mesurable par AFM.

Le film avec les nanoparticules d'argent métalliques a été obtenu en insolant un film imprégné d'argent avec une longueur d'onde de 244 nm ayant une intensité incidente inférieure au seuil de cristallisation ($I=150 \text{ mW.cm}^{-2}$ et $T= 10 \text{ mn}$). Après cette insolation, le

film montre une bande d'absorption dans le domaine du visible qui atteste de la présence de nanoparticules d'argent (Figure 3.15). Le film avec les nanoparticules d'argent oxydées a quant à lui été obtenu en insolant un film imprégné avec une longueur d'onde de 488 nm durant 2 heures ($I=4 \text{ W.cm}^{-2}$). Nous n'avons pas utilisé directement un film imprégné car des nanoparticules d'argent peuvent se former spontanément durant l'étape de séchage du film. De façon à ne pas les prendre en compte lors de la détermination du seuil de cristallisation nous avons insolé le film en lumière visible pour limiter leur présence. A la suite de cette insolation, l'échantillon ne présente aucune bande d'absorption dans le domaine du visible et son spectre est identique à celui d'un film sans argent (Figure 3.15).

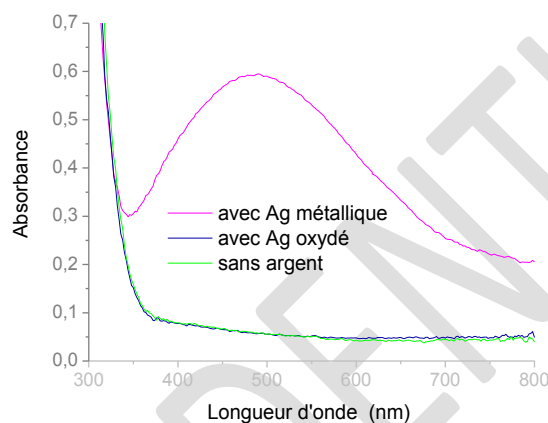


Figure 3.15 : Spectres d'absorbance mesurés sur le même film mésoporeux de TiO_2 en présence d'argent réduit ou oxydé et sans argent

L'intensité seuil a été estimée à 3 kW.cm^{-2} pour le film mésoporeux sans argent. La présence d'argent métallique ou oxydé dans le film mésoporeux de TiO_2 n'a eu aucun impact significatif sur la valeur de ce seuil. L'argent métallique ou oxydé absorbe très peu à cette longueur d'onde, le coefficient d'absorption du film à 244 nm reste donc sensiblement le même avec ou sans argent dans le film. La longueur d'onde de 244 nm correspond à une énergie photonique de 5,08 eV qui est plus grande que la bande interdite du TiO_2 ($\sim 3,2 \text{ eV}$). Par conséquent, cette longueur d'onde est fortement absorbée par l'oxyde de titane et peut donc conduire dans le cas d'une puissance importante à un échauffement du TiO_2 suffisamment fort pour que celui-ci cristallise en anatase.

2.1.4 Influence de l'intensité et de la durée d'insolation sur la cristallisation

De façon à étudier les variations de profondeur visible sur les profils AFM de la figure 3.11, des mesures topographiques ont été effectuées sur des points non effaçables obtenus avec un temps d'exposition de 1s, 30s ou 60s. Ces mesures ont été réalisées pour trois intensités incidentes supérieures au seuil de cristallisation ($15,5 \text{ kW.cm}^{-2}$, 31 kW.cm^{-2} et 62 kW.cm^{-2}) et les profils AFM correspondant à la profondeur maximale atteinte au centre de l'inscription sont montrés sur la Figure 3.16. Avant cristallisation, l'épaisseur du film a été estimée à l'aide d'un profilomètre mécanique (Dektak 3 ST) à $250 \pm 50 \text{ nm}$.

Quelle que soit l'intensité incidente, l'augmentation du temps d'insolation de 1 s à 30 s entraîne un léger accroissement de la profondeur de la dépression alors qu'une augmentation de 30 s à 60 s n'a pas d'influence significative. Ceci suggère donc que pour chaque intensité, il y a une profondeur maximale c'est-à-dire un taux de densification maximum qui ne peut pas être dépassé par accroissement du temps d'insolation. Toutefois, en utilisant une intensité incidente plus importante, il est possible de dépasser cette profondeur (Figure 3.16(d)). Cet accroissement d'intensité induit non seulement une augmentation de la profondeur mais permet aussi d'élargir la zone densifiée (augmentation de l'intensité incidente sur les bords du faisceau qui a une répartition en intensité de type gaussienne).

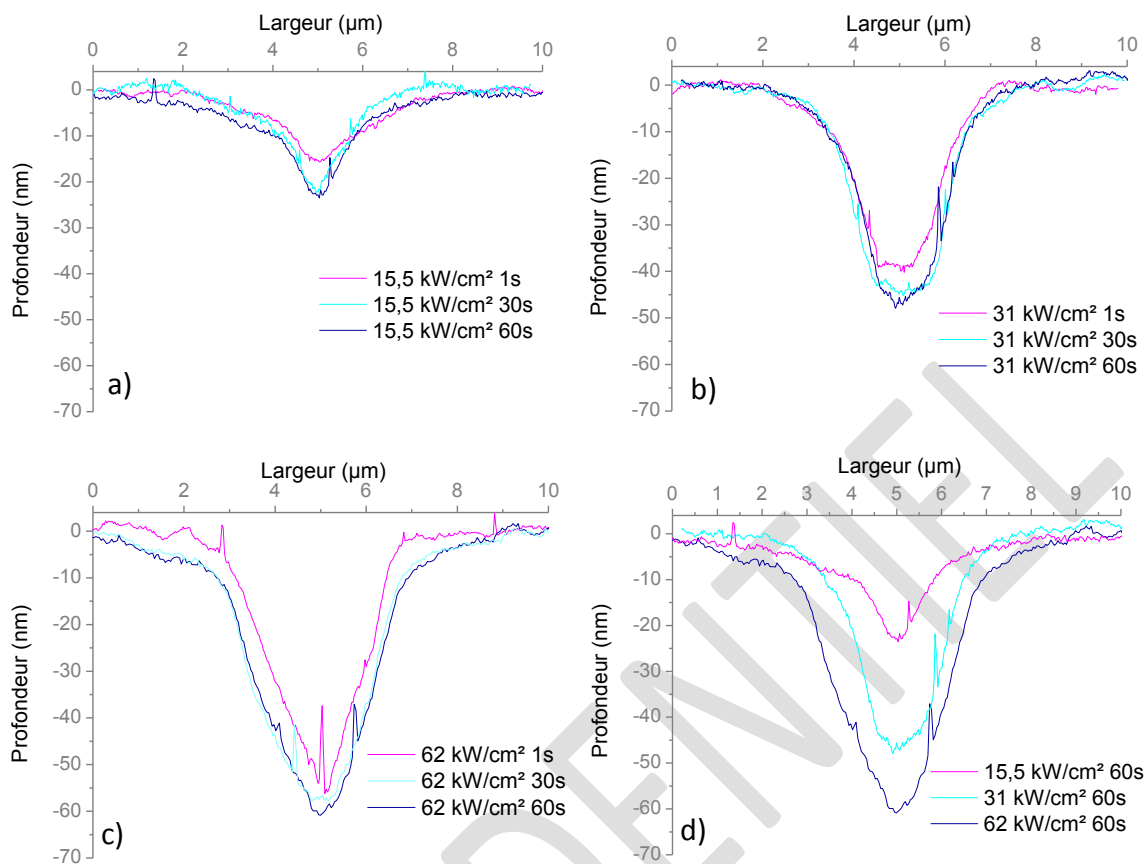


Figure 3.16 : Profils AFM de l'influence du temps d'insolation à 325 nm pour trois intensités différentes : $15,5 \text{ kW.cm}^{-2}$ (a), 31 kW.cm^{-2} (b) et 62 kW.cm^{-2} (c). Comparaisons des profils AFM pour les trois intensités utilisées et un même temps d'exposition de 1 minute (d)

Cet accroissement de profondeur de saturation avec l'intensité incidente peut être lié à une augmentation de la fraction cristallisée et/ou à un nouveau changement de phase de la matrice de TiO_2 (rutile) ou même dans certains cas à une ablation du film. Pour vérifier ces hypothèses, plusieurs lignes ont été inscrites à 244 nm en déplaçant l'échantillon à une vitesse de translation de 20 mm.s^{-1} sous un faisceau focalisé ayant des intensités différentes. Le film a été observé en vue de dessus par un microscope optique en réflexion (Leica FTM 200 équipé d'une caméra Leica DFC 320) et sur des sections transverses par MEB. Les zones insolées ont aussi été caractérisées par spectroscopie Raman en utilisant une longueur d'onde d'excitation à 633 nm ($I = 61 \text{ kW.cm}^{-2}$ n'induisant pas de cristallisation).

Avant insolation, l'image optique est homogène (Figure 3.17(a)), et l'image MEB montre un film d'une épaisseur d'environ 250 nm (Figure 3.17(e)). Le spectre Raman ne manifeste aucun pic caractéristique d'une phase cristalline du TiO_2 (Figure 3.18(a)). Après

insolation avec une intensité de 97 kW.cm^{-2} , une ligne brillante de couleur brune apparaît sur l'image optique (Figure 3.17(b)) et l'épaisseur du film (estimé à partir des caractérisations MEB) peut être comprimée jusqu'à 96 nm (Figure 3.17(f)). Le spectre Raman de la zone densifiée montre 4 pics dominants avec des décalages Raman de 144 , 399 , 514 et 639 cm^{-1} qui peuvent être attribués à la phase cristalline du TiO_2 anatase [99], [103] (Figure 3.18(b)).

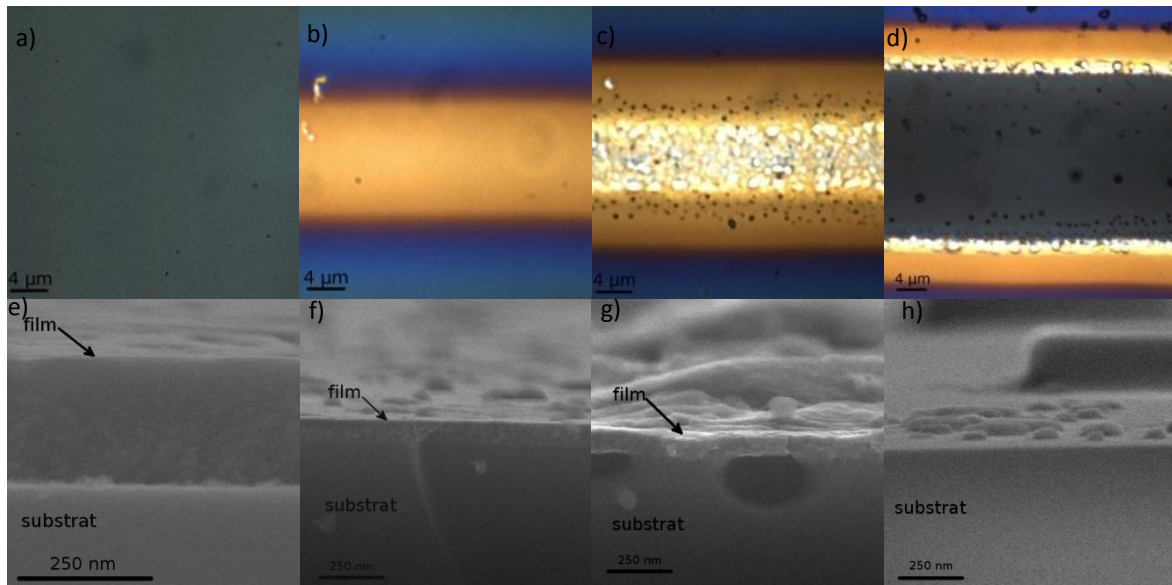


Figure 3.17 : Images optiques en réflexion et MEB d'un film mésoporeux de TiO_2 sans argent avant insolation (respectivement, a et e) et après une insolation à 244 nm avec une intensité de 97 kW.cm^{-2} , 129 kW.cm^{-2} et 242 kW.cm^{-2} (respectivement b, c, d et f, g, h)

La compression significative du film résulte du changement de phase de la matrice de TiO_2 de l'amorphe à l'anatase, mais aussi de l'effondrement de la porosité du film. Lors d'une insolation à 129 kW.cm^{-2} , l'image optique montre une ligne plus large avec trois zones : le centre fortement réfléchissant mais hétérogène, une zone de chaque côté de la ligne centrale composée de points noirs et une zone homogène sur les bords de la ligne (Figure 3.17(c)). Les caractérisations MEB réalisées au centre de la ligne donnent une épaisseur moyenne du film de 80 nm et montrent la présence de trous dans le substrat de verre juste en dessous du film (Figure 3.17(g)). Le film de TiO_2 est même quelques fois soulevé à cause des déformations sous-jacentes. Dans la zone extérieure homogène, l'épaisseur du film augmente lentement jusqu'à environ 100 nm . Le spectre Raman enregistré au centre de la ligne, présente 4 pics dominants avec des décalages Raman de 143 , 234 , 447 et 611 cm^{-1} qui

peuvent être attribués à la phase cristalline du TiO₂ rutile [99], [103] (figure 3.18(c)). Par conséquent, à cette intensité, le film passe de la phase amorphe à la phase rutile. De plus, à cette intensité, le substrat de verre est endommagé. En comparaison avec l'épaisseur et la couleur de la zone cristallisée à 97 kW.cm⁻², la bande externe semble aussi être cristallisée en TiO₂ anatase mais la zone est trop petite pour être caractérisée par spectroscopie Raman.

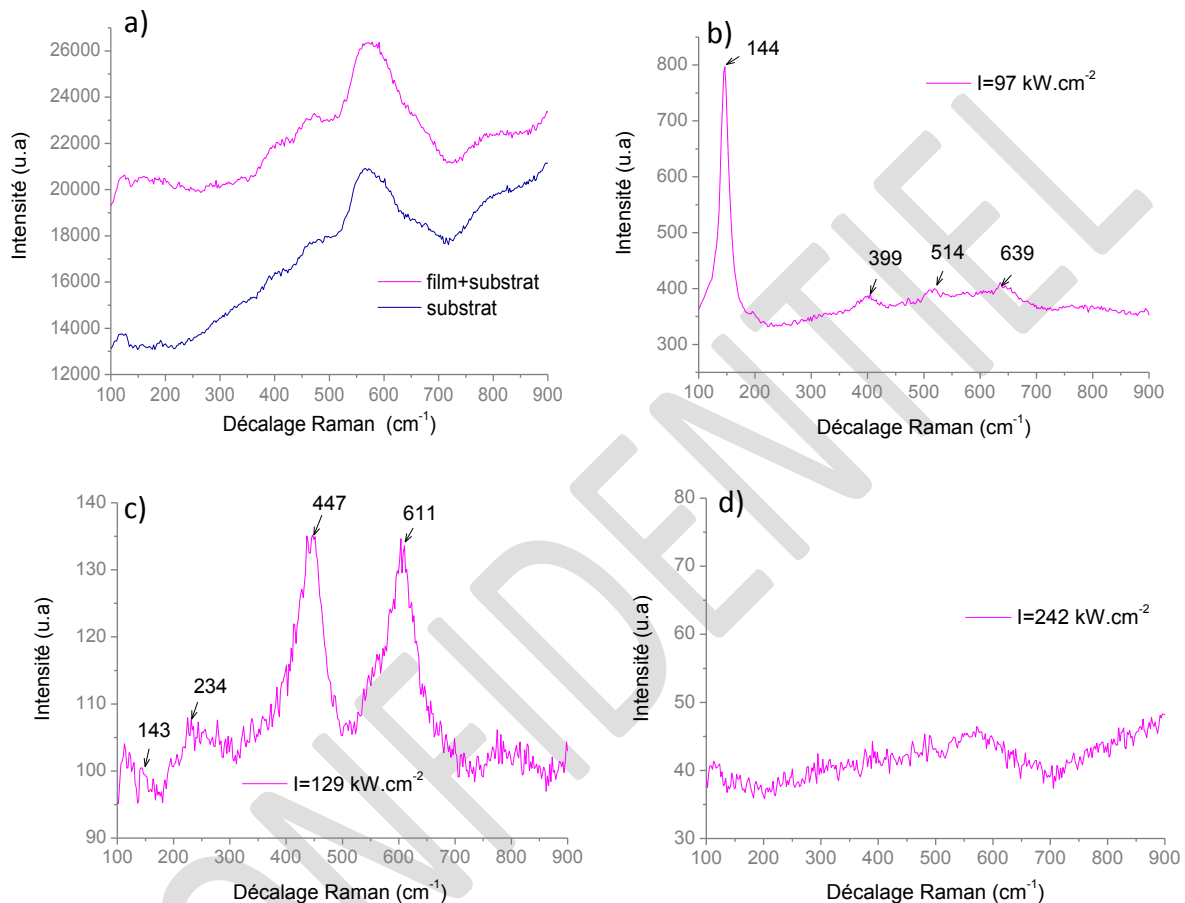


Figure 3.18 : Spectres Raman d'un film mésoporeux sans argent avant insolation (a) et après insolation à 244 nm avec une intensité de 97 kW.cm⁻², 129 kW.cm⁻² et 242 kW.cm⁻² (respectivement b, c et d)

Quand l'intensité incidente dépasse 242 kW.cm⁻², l'image optique de la ligne formée montre aussi trois zones différentes. Le centre est sombre avec quelques points, la deuxième zone est constituée d'une fine bande brillante qui ressemble au centre de la ligne rutile et la troisième zone est homogène (Figure 3.17(d)). Les caractérisations MEB témoignent d'une suppression du film dans la zone sombre de la ligne à l'exception de quelques résidus (Figure 3.17(h)) et la spectroscopie Raman ne montre aucun pic caractéristique d'une cristallisation (Figure 3.18(d)). Il peut donc être conclu que le film a été ablaté dans cette zone. En

comparaison avec les résultats précédents, il est probable de trouver respectivement une phase rutile et anatase sur les deux bandes qui bordent la zone centrale de la ligne et qui correspondent à des intensités plus faibles du faisceau gaussien.

2.2 Photo-inscriptions permanentes sous faisceau visible

2.2.1 Cristallisation photo-induite

L'insolation d'un film mésoporeux de TiO_2/Ag avec une lumière monochromatique visible permet d'effacer un motif reconfigurable si la longueur d'onde incidente est comprise dans la bande de résonance plasmon des nanoparticules. Une augmentation de l'intensité permet d'effacer le motif plus rapidement. Cependant, si l'intensité est trop élevée, un point peut se créer au centre de la zone effacée. Par exemple, lorsqu'un motif non permanent (obtenu à 244 nm avec une intensité de 30 kW.cm^{-2} et un temps d'exposition de 150 ms) est insolé durant 1 seconde avec un faisceau focalisé émettant à 488 nm et ayant une intensité de 125 kW.cm^{-2} , des points fortement réfléchissants apparaissent au centre des zones insolées (Figure 3.19(a)). Si cette inscription est ensuite réexposée 10 mn à 488 nm avec un faisceau élargi dont l'intensité est plus faible ($I=75 \text{ W.cm}^{-2}$), l'inscription UV disparaît complètement mais les zones réfléchissantes obtenues à 488 nm restent visibles (Figure 3.19(b)).

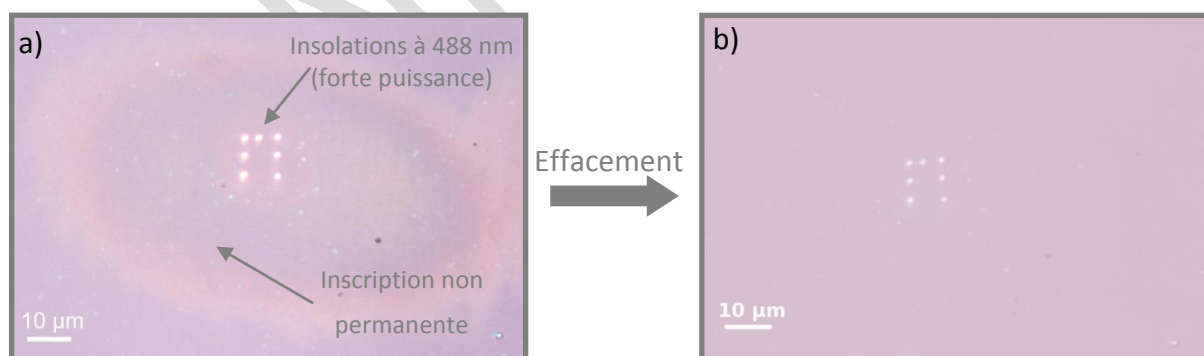


Figure 3.19 : Images optiques en réflexion avant (a) et après effacement (b) d'une inscription non permanente dans laquelle des points réfléchissants ont été inscrits par insolation à 488 nm avec une intensité de 125 kW.cm^{-2} et un temps d'exposition de 1s/pt

Ce comportement est aussi observé sans la réduction préalable des sels d'argent. Une inscription a été réalisée sur un film mésoporeux non réduit sous UV par insolation à 488 nm avec une intensité de 389 kW cm^{-2} et un temps d'insolation de 1 s/pt (Figure 3.20(a)). Ces inscriptions peuvent aussi être générées à d'autres longueurs d'onde visibles comme par exemple à 633 nm ($I = 883 \text{ kW cm}^{-2}$ et $T = 1 \text{ s/point}$) (Figure 3.20(b)).



Figure 3.20 : Images optiques en réflexion de motifs photo-inscrits à 488 nm (a) et 633 nm (b) sur un échantillon mésoporeux TiO_2/Ag non réduit sous UV

Des caractérisations par AFM et par spectroscopie Raman ont été réalisées sur un point obtenu à 488 nm ($I = 390 \text{ kW.cm}^{-2}$ et $T = 1\text{s}$) et sur un point obtenu à 633 nm ($I = 1088 \text{ kW.cm}^{-2}$ et $T = 30 \text{ s}$). Ces deux points ont été inscrits sur un échantillon mésoporeux d'oxyde de titane imprégné d'argent sur lequel aucune réduction UV n'avait été réalisée. Les mesures Raman ont été obtenues avec une longueur d'onde d'excitation de 633 nm dont l'intensité ne permet pas de cristalliser le film ($I = 61 \text{ kW.cm}^{-2}$).

Les caractérisations AFM révèlent dans les deux cas une dépression à la surface du film d'environ 170 nm (Figure 3.21(a), (b)). Cette variation topographique peut être corrélée aux mesures Raman (Figure 3.21(c), (d)) qui manifestent 4 pics dominants aux fréquences 142, 396, 516 et 637 cm^{-1} pour la zone insolée à 488 nm et 4 pics dominants aux fréquences 146, 397, 515 et 637 cm^{-1} pour la zone insolée à 633 nm. Ces pics peuvent être attribués dans les deux cas à la phase cristalline du TiO_2 anatase [99], [103]. Par conséquent, comme dans le cas des inscriptions permanentes en lumière UV, les photo-inscriptions en lumière visible sont dues à une densification de la matrice de TiO_2 accompagné du passage de l'état amorphe à l'état anatase.

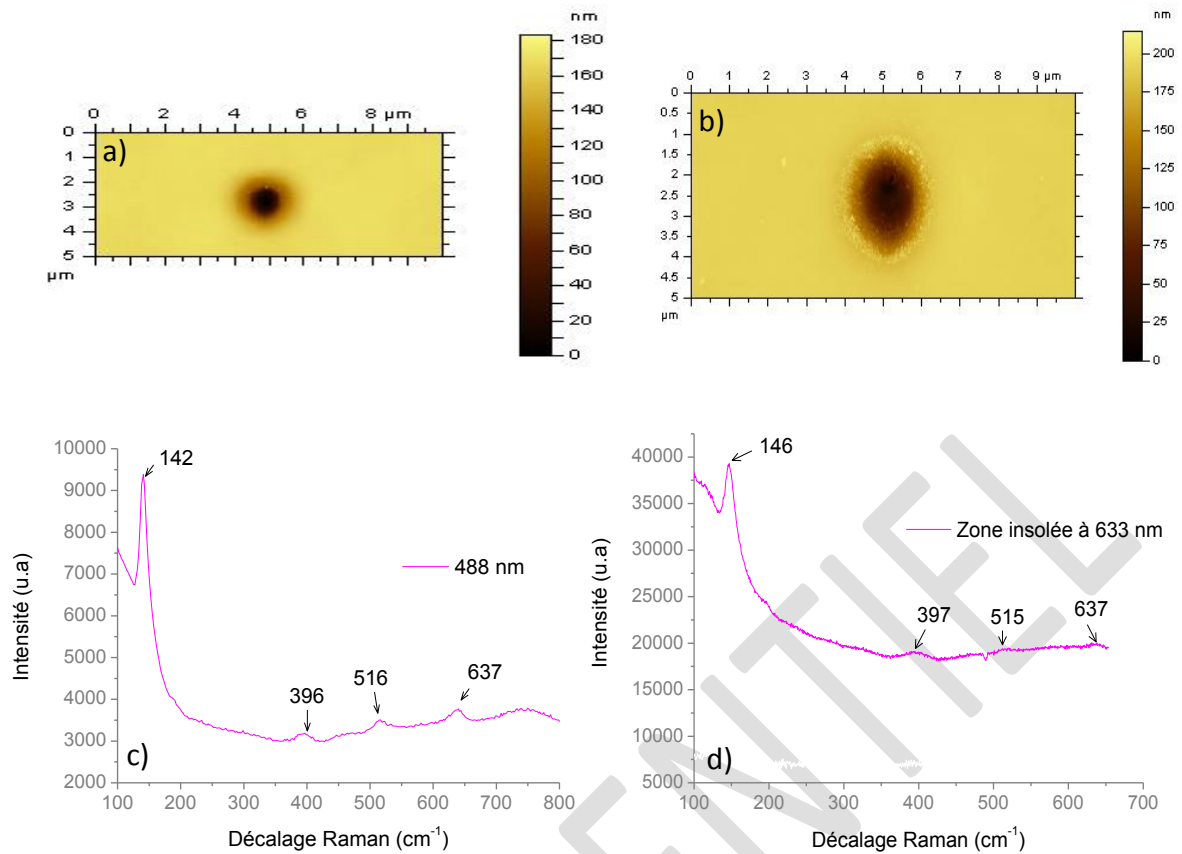


Figure 3.21 : Images topographiques AFM et spectres Raman d'un point photo-inscrit à 488 nm durant 1 s avec une intensité de 390 kW.cm^{-2} (respectivement (a) et (c)) et d'un point photo-inscrit à 633 nm durant 30 s avec une intensité de 1088 kW.cm^{-2} (respectivement (b) et (d))

Des mesures MET réalisées sur des coupes en section transverses situées dans une zone non insolationnée (Figure 3.22(a)) et dans une zone cristallisée sous insolation à 488 nm ($I = 867 \text{ kW.cm}^{-2}$ et $v = 5 \text{ mm.s}^{-1}$) montrent qu'après la cristallisation de la matrice de TiO_2 , la porosité du film disparaît (Figure 3.22(b)). Néanmoins, de nombreuses particules sont présentes dans le film avant et après densification. Dans le cas des films blanchis, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, ces particules n'induisent pas de bande d'absorption dans le domaine du visible et semblent être des nanoparticules d'argent entourées d'une coquille d'un matériau haut indice (Ag_2O ou TiO_2 cristallisé). Dans le cas des zones densifiées sous insolation visible, ces particules génèrent une bande d'absorption dans le domaine du visible et semblent être constituées d'argent métallique comme le montre l'image MET haute résolution de la Figure 3.22(c) (image dans laquelle une distance inter-plan de 0.235 nm pouvant correspondre au plan (111) de l'argent métallique cubique face centré (fiche JCPDS no: 89-3722) est mesurée sur une particule). Cette absorption dans le domaine du visible et la présence de nanoparticules d'argent dans le film traduit donc la

formation de celles-ci sous insolation visible (ce comportement sera détaillé dans le chapitre suivant).

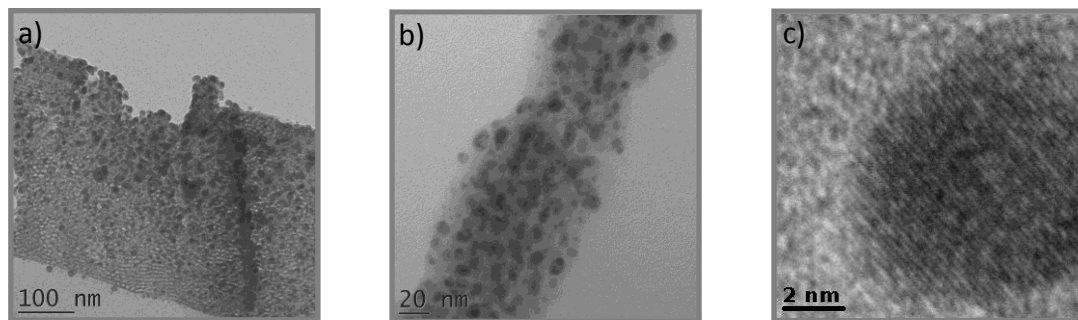


Figure 3.22: Images MET de coupes en section transverse réalisées en dehors (a) et dans une zone densifiée (b) par insolation à 488 nm ($I = 867 \text{ kW.cm}^{-2}$ et $v = 5 \text{ mm.s}^{-1}$). Image MET haute résolution d'une particule située dans la zone densifiée (c)

2.2.2 Comportement photochrome des zones densifiées

Le comportement photochromique des films dans les zones densifiées a été étudié sur des motifs de $2,5 \times 2,5 \text{ mm}^2$ et $3 \times 3 \text{ mm}^2$ photo-inscrits à 488 nm sous forme d'une succession de lignes se recouvrant partiellement ($I = 435 \text{ kW.cm}^{-2}$ et $v = 30 \text{ mm.s}^{-1}$). Respectivement, ces motifs ont été inscrits dans une zone réduite sous UV (Figure 3.23(a)) et non réduite sous UV (Figure 3.23(b)). La zone réduite a été obtenue en insolvant un film mésoporeux imprégné d'argent avec un faisceau élargi émettant à 244 nm dont l'intensité était de 14 mW.cm^{-2} ($T=10 \text{ mn}$).

Avant photo-inscription des motifs permanents, la zone insolvée UV présente une bande d'absorption dans le domaine du visible centrée aux environs de 440 nm et la zone non réduite n'en manifeste aucune (respectivement, Figure 3.23(c), (d)). Après inscription des motifs permanents une bande d'absorption différente de celle obtenue lors des réductions UV apparaît sur les deux zones insolvées (Figure 3.23(c), (d)). La forme et le niveau de cette bande sont indépendants de la présence préalable ou non de nanoparticules d'argent dans la matrice de TiO_2 . Lorsque de telles inscriptions sont insolvées durant 1h20 à 488 nm ($I = 6 \text{ W.cm}^{-2}$) ou durant 30 mn à 244 nm ($I=38 \text{ mW.cm}^{-2}$), aucune variation spectrale significative n'est mesurée sur les spectres d'absorbance (Figure 3.23(c), (d)). Le comportement photochromique des films se trouve donc inhibé par l'inscription de ces motifs permanents.

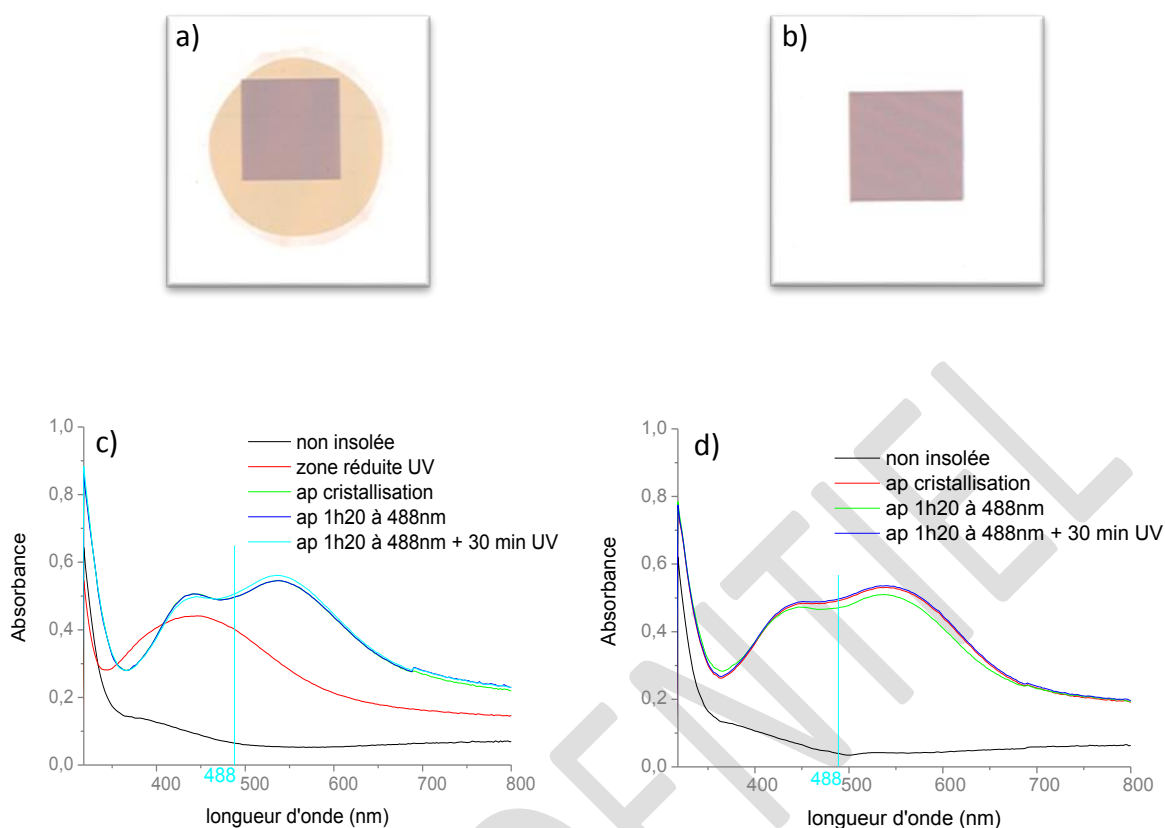


Figure 3.23 : Images optiques en transmission d'un motif permanent obtenu à 488 nm sur une zone réduite sous UV (a) et non réduite sous UV (b). Spectres d'absorbance de ces motifs (respectivement c et d) lors d'une insolation à 488 nm durant 1 h 20 ($I=6 \text{ W.cm}^{-2}$) et d'une insolation à 244 nm durant 30 mn ($I=38 \text{ mW.cm}^{-2}$)

La différence entre les spectres d'absorbance obtenue lors d'une densification par insolation à 244 nm (un seul pic d'absorbance situé aux environs de 460nm, Figure 3.14(b)) et 488 nm (deux pics d'absorbance situés aux environs de 440 et 540 nm, Figure 3.23(c), (d)) suggère que la forme et la taille des particules générées sont différentes en fonction de la longueur d'onde utilisée (pour rappel, la forme et la position des résonnances plasmon dépendent entre autre de la taille et de la forme des particules). Une image MEB réalisée sur une section transverse d'une ligne densifiée à 488 nm (Figure 3.24(a)) indique la présence de grosses particules de l'ordre de 50 nm à l'interface film substrat. Pour les zones densifiées à 244 nm, il n'a pas été possible de distinguer la présence de particules sur les images MEB réalisées sur des coupes transverses, car la taille des particules photo-générées à cette longueur d'onde est trop faible pour permettre de les distinguer dans cette configuration d'imagerie. Néanmoins, les images MET (Figure 3.24(b)) réalisées sur des coupes transverses

de motifs insolés à 244 nm avec des intensités inférieures au seuil de cristallisation montrent, qu'à cette longueur d'onde, les particules croissent uniquement à la surface du film. Il peut donc être supposé que lorsque le film est cristallisé à 244 nm les particules croissent aussi préférentiellement à la surface du film. Dans ce cas-là, la non ré-oxydation des particules formées à 488 nm pourrait s'expliquer par la densification de la matrice de TiO_2 autour des particules qui empêcherait le contact entre l'oxygène ambiant et les nanoparticules d'argent (contact nécessaire à l'oxydation des nanoparticules d'argent [5], [41]). De plus il est probable que leur formation ait nécessité l'utilisation de tous les sels d'argent présents dans leur voisinage, ce qui expliquerait pourquoi une insolation UV dans les zones insolées visibles ne permet pas non plus de modifier l'absorbance des films. Les insolutions réalisées à 244 nm resteraient quant à elles photochromes car les nanoparticules d'argent étant formées à la surface du film, elles pourraient continuer à être oxydées par l'oxygène ambiant même avec la cristallisation de la matrice de TiO_2 .

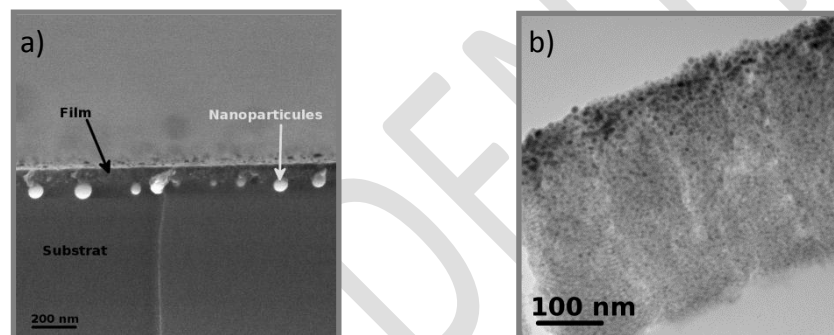


Figure 3.24 : Images MEB (a) d'une section transverse réalisée sur une ligne cristallisée à 488 nm ($I = 435 \text{ kW.cm}^{-2}$ et $v = 30 \text{ mm.s}^{-1}$) et images MET (b) d'une section transverse réalisée sur une zone insolée à 244 nm avec une intensité inférieure au seuil de cristallisation ($I = 100 \text{ mW.cm}^{-2}$ et $T = 5 \text{ mn}$)

2.2.3 Rôle de l'argent

Dans le cas des insolutions visibles, le rayonnement incident n'est pas absorbé par le film mésoporeux de TiO_2 non imprégné d'argent (Figure 3.25 « sans argent »). De ce fait, une insolation à 488 nm d'un tel film n'entraîne pas sa cristallisation ; même avec une intensité de 3 MW.cm^{-2} (intensité maximum que l'on peut obtenir sur le montage utilisé). Néanmoins, comme nous venons de le voir, la cristallisation du TiO_2 est possible à cette longueur d'onde pour les films contenant de l'argent. L'intensité seuil à 488 nm permettant le passage de l'état amorphe à l'état anatase a été déterminée pour les films de TiO_2 avec

des nanoparticules d'argent réduites ou oxydées. L'intensité seuil a été déterminée de la même façon que pour les insulations sous UV (mesures AFM).

Le film avec les nanoparticules d'argent a été obtenu par insolation d'un film imprégné d'argent à 244 nm avec une intensité de 150 mW.cm^{-2} durant 10 mn. Après insolation, le film manifeste une large bande d'absorption centrée autour de 480 nm et couvrant tout le domaine spectral (Figure 3.25 « avec Ag ap UV »). Une insolation à 488 nm avec une intensité supérieure à 0.4 kW.cm^{-2} permet alors de cristalliser la matrice de TiO_2 .

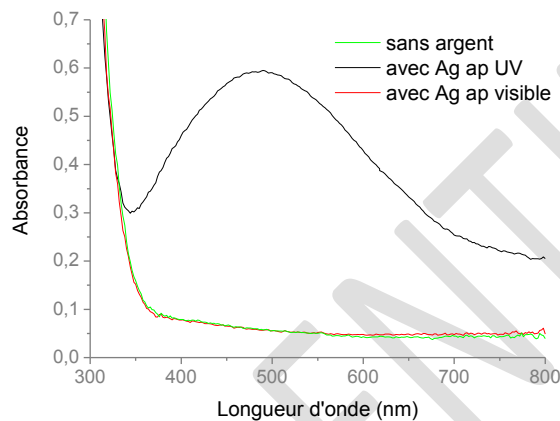


Figure 3.25 : Spectres d'absorbance mesurés sur des films mésoporeux de TiO_2 avant imprégnation avec des sels d'argent (« sans argent »), après imprégnation et insolation à 244 nm durant 10 mn avec une intensité 150 mW.cm^{-2} (« avec Ag ap UV ») et après imprégnation et insolation à 488 nm durant 2h avec une intensité de 4 W.cm^{-2} («avec Ag ap visible »)

Le film avec les nanoparticules d'argent oxydées a été obtenu en insolant un film imprégné avec une longueur d'onde de 488 nm durant 2 heures ($I=4 \text{ W.cm}^{-2}$). Après insolation, le spectre de l'échantillon est sensiblement le même que celui du film mésoporeux sans argent et aucune bande d'absorption n'est obtenue dans le domaine du visible (Figure 3.25 « avec Ag ap visible »). La longueur d'onde 488 nm n'est pratiquement pas absorbée par le film. Mais, le film de TiO_2 peut être cristallisé à 488 nm à condition que l'intensité incidente dépasse 10 kW.cm^{-2} .

La cristallisation du TiO_2 par insolation à 488 nm pourrait être expliquée par la présence de toutes petites nanoparticules d'argent de quelques nanomètres de diamètre dans le film (leur présence sera montrée dans le chapitre 4 (section 2.1)). Du fait de leur faible section efficace comme nous l'avons vu au chapitre 1, ces particules n'induisent pas d'absorption mesurable sur les spectres d'absorbance (cf. chap. 1 (1.1.2.3.2)). Cependant sous de fortes intensités (augmentation de l'intensité de $0,4 \text{ kW.cm}^{-2}$ à 10 kW.cm^{-2}), leur faible contribution à l'absorbance du matériau pourrait conduire à une élévation de température suffisamment importante pour cristalliser la matrice de TiO_2 .

2.2.4 Influence de l'intensité sur la cristallisation

2.2.4.1 Cinétique de cristallisation à différentes intensités

L'influence du temps d'exposition sur la profondeur de cristallisation a été étudiée sur un échantillon mésoporeux de TiO_2 imprégné d'argent. Cet échantillon a été insolé à 488 nm avec une intensité de $10 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ et de $69,3 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Les profils AFM enregistrés au cours de l'insolation à $10 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ montrent qu'au bout d'une minute d'insolation, la cristallisation atteint une profondeur maximale (saturation) d'environ 100 nm qui ne peut pas être dépassée même si le film est insolé durant 30 mn (Figure 3.26(a)). Comme pour l'insolation à 325 nm (cf. section 2.1.4), la durée nécessaire pour atteindre la saturation varie avec l'intensité incidente. A $69 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ il faut moins d'une seconde pour atteindre la profondeur maximale de 125 nm (figure 3.26(b)).

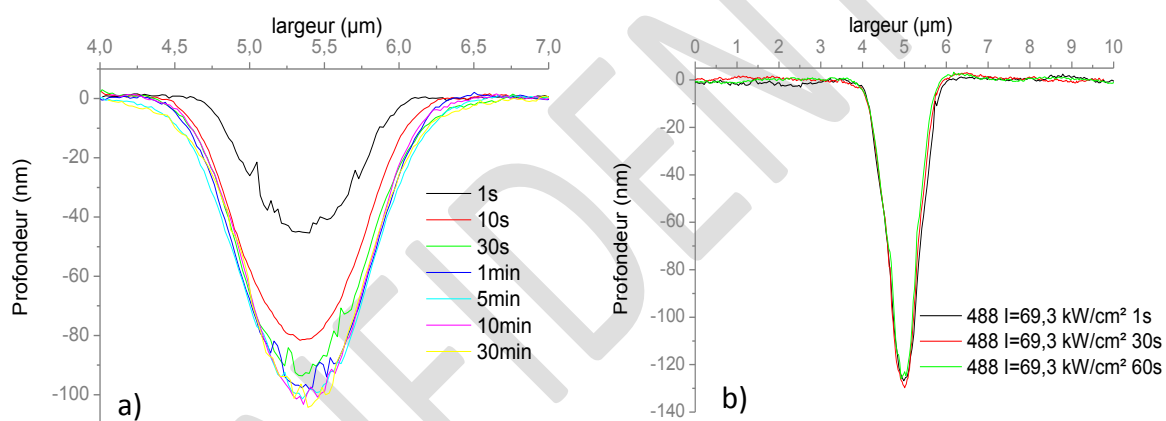


Figure 3.26 : Profils AFM montrant l'influence du temps d'insolation à 488 nm sur la densification d'un échantillon de TiO_2 imprégné d'argent pour deux intensités différentes $10 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (a), $69,3 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (b)

La Figure 3.27(a) montre les profils AFM des dépressions générées sur le même film après une exposition à 488 nm durant 1 mn à différentes intensités. La profondeur varie de 100 nm à environ 175 nm quand l'intensité passe de $10 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ à $174 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Cependant, quand l'intensité passe de $174 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ à $693 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$, la profondeur de cristallisation reste sensiblement la même. Les spectres Raman réalisés dans ces deux zones (Figure 3.27(b)) montrent les 5 pics caractéristiques du TiO_2 anatase [99], [103]. Ceci suggère donc qu'à $174 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ l'intensité incidente est suffisante pour cristalliser la totalité de la zone insolée en TiO_2 anatase. A $693 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ l'intensité incidente n'est pas suffisante pour passer de la phase anatase à rutile, la zone reste donc cristallisée en anatase, ce qui a pour effet de ne pas engendrer de variation de profondeur par rapport à $174 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Toutefois, une légère variation de la largeur de la zone insolée est obtenue en augmentant l'intensité incidente de

174 kW.cm⁻² à 693 kW.cm⁻². Cette variation est due au fait que sur les bords du faisceau la cristallisation n'était pas complète.

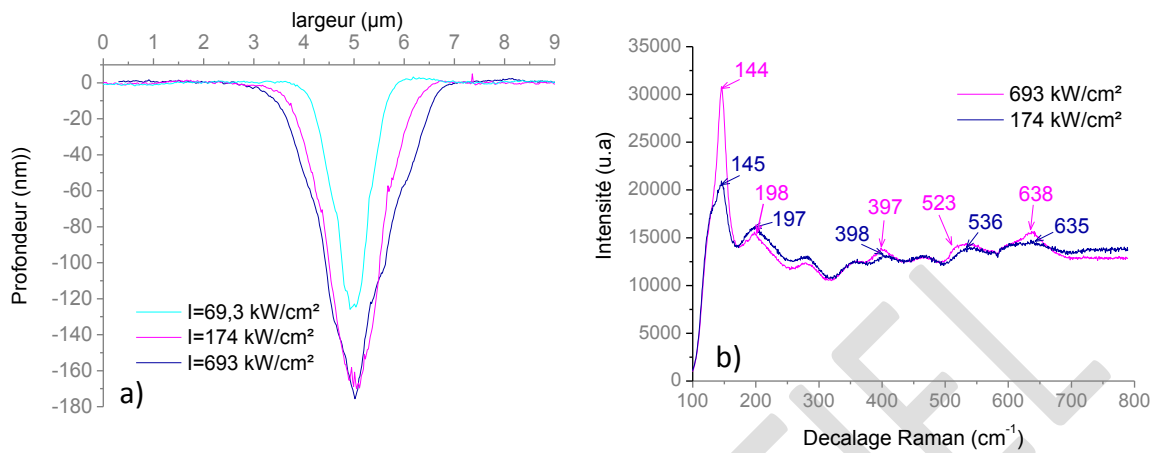


Figure 3.27 : Profils AFM de la zone densifiée en fonction de l'intensité d'insolation incidente à 488 nm durant 1 mn sur un échantillon mésoporeux de TiO₂ imprégné d'argent (a). Spectres Raman des zones insolées à 174 kW.cm⁻² et à 693kW.cm⁻² (b)

L'évolution de la profondeur de dépression en fonction du temps d'exposition et de l'intensité incidente est similaire à celles observés à d'autres longueurs d'onde visibles comme par exemple 633 nm. La Figure 3.28 illustre les profils AFM mesurés sur un échantillon mésoporeux de TiO₂ imprégné d'argent après insolation de celui-ci à 633 nm avec différentes intensités durant 1 s, 30 s et 60 s. A 108,8 kW.cm⁻², il faut plus de 30 secondes pour atteindre la saturation alors qu'à 273 kW.cm⁻² et 1088 kW.cm⁻², il ne faut pas plus d'une seconde. Une variation de l'intensité de 108,8kW.cm⁻² à 1088 kW.cm⁻² permet de passer d'une profondeur d'environ 50 nm à 180 nm. Il est donc possible, aussi bien en lumière visible qu'en lumière UV, de contrôler précisément la profondeur de dépression des zones insolées en faisant varier simplement l'intensité incidente. Ceci peut par exemple être utilisé pour inscrire une information 2D dans laquelle une troisième donnée pourrait être encodée en utilisant la profondeur des motifs.

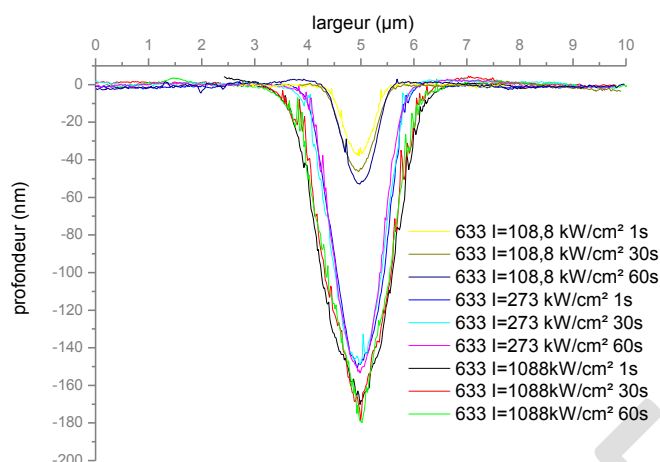


Figure 3.28 : Profils AFM de la zone densifiée en fonction de l'intensité et du temps d'exposition lors d'une insolation à 633 nm d'un échantillon mésoporeux de TiO_2 imprégné d'argent

2.2.4.2 Changement de phase cristalline photo-induit

L'augmentation de l'intensité incidente peut engendrer comme dans le cas des insolutions UV, des changements de la phase cristalline de la matrice de TiO_2 . Toutefois, dans le cas des insolutions visibles, la cristallisation de la matrice de TiO_2 est plus difficile et nécessite l'utilisation d'intensités plus élevées.

Le premier changement de phase photo-induit pouvant se produire lors d'une insolation visible est le passage de la matrice de TiO_2 de l'état amorphe à l'état anatase. Cette cristallisation peut par exemple être obtenue en insolvant un film mésoporeux de TiO_2 imprégné d'argent à 488 nm avec une intensité de 10 kW.cm^{-2} . La spectroscopie Raman permet alors de voir dans la zone insolvée 4 pics dominants avec des décalages Raman de 144, 398, 514 et 699 cm^{-1} attribués à la phase cristalline du TiO_2 anatase [99], [103] (Figure 3.29).

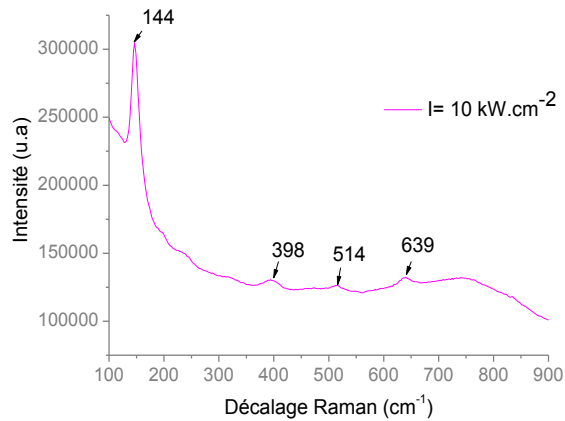


Figure 3.29 : Spectre Raman d'un film mésoporeux de TiO_2 imprégné d'argent après insolation à 488 nm durant 30 s avec une intensité de 10 kW.cm^{-2}

Le deuxième changement de phase photo-induit pouvant se produire lors d'une insolation visible est le passage de la matrice de TiO_2 de l'état amorphe à l'état rutile. Cette cristallisation peut par exemple être obtenue en insolant à 488 nm un film mésoporeux de TiO_2 contenant des nanoparticules d'argent ($I=867 \text{ kW.cm}^{-2}$). La formation des nanoparticules d'argent a été obtenue en insolant un film imprégné à 244 nm pendant 10 mn avec une intensité de 150 mW.cm^{-2} . La caractérisation Raman réalisée après insolation à 488 nm montre 4 pics dominants avec des décalages Raman de 142, 237, 450 et 614 cm^{-1} attribués à la phase cristalline du TiO_2 rutile [99], [103] (Figure 3.30). Cette phase n'a cependant pas été observée par spectroscopie Raman aux intensités utilisées ($\leq 867 \text{ kW.cm}^{-2}$) sur les films mésoporeux de TiO_2 imprégnés d'argent non réduit sous UV. L'ablation de la matrice de TiO_2 par insolation visible n'a été constatée sur aucun des films pour des intensités inférieures ou égales à 867 kW.cm^{-2} .

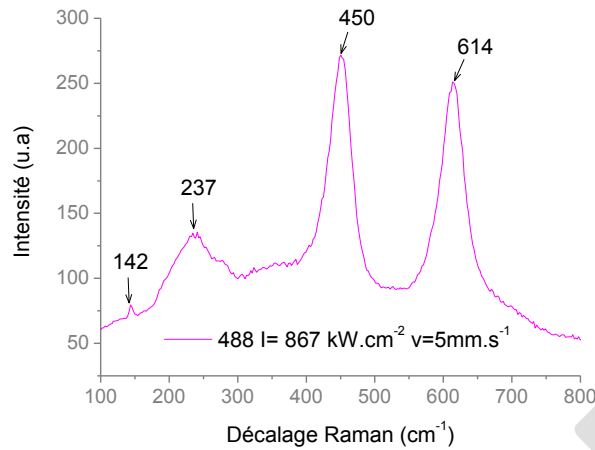


Figure 3.30 : Spectre Raman après insolation à 488 nm avec une intensité de 867 kW.cm^{-2} et une vitesse de translation de 5 mm.s^{-1} d'un film mésoporeux de TiO_2 imprégné d'argent réduit sous UV

2.2.4.3 Elévation de température en cours d'insolation

L'élévation de température induite dans les films mésoporeux d'oxyde de titane imprégnés d'argent lors de l'insolation des films en lumière visible peut être déterminée à l'aide de mesures Raman en effectuant le rapport des intensités des pics stokes (I_s) et anti-stokes (I_{as}). Ce rapport donne directement la température du matériau comme le montre les équations 3.1 et 3.2.

$$\frac{I_s}{I_{as}} = \exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) \quad (3.1)$$

$$T = \ln\left(\frac{I_{as}}{I_s}\right) * \frac{\hbar\omega}{k} \quad (3.2)$$

Avec $\hbar = 1.054571628 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}^{-1}$, $k = 1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ (constante de Boltzmann), $\omega = 2 \times \pi \times \Delta\nu_{\text{Raman}}$ (pulsation Raman) et $\Delta\nu_{\text{Raman}}$ le déplacement Raman du pic considéré.

Ces mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Renishaw inVia équipé d'un filtre Notch, permettant l'acquisition simultanée sous une excitation à 532 nm (laser YAG doublé) des pics stokes et anti-stokes du plus faible déplacement Raman associée au TiO_2

anatase. Lorsqu'un un film [TBT] (film non calciné) contenant des particules d'argent oxydées (film insolé 2h à 488 nm avec une intensité de 4 W.cm^{-2}) ou réduites (film insolé 5h sous lampe UV émettant à 254 nm et ayant une intensité de $50 \mu\text{W.cm}^{-2}$) est insolé à 532 nm avec une intensité de $3,6 \text{ kW.cm}^{-2}$ durant 100 s, aucune cristallisation du matériau n'est visible sur les spectres Raman comme le montre la Figure 3.31 (spectres « avant insolation »). Par contre si cette intensité est augmentée à 36 kW.cm^{-2} , il est possible de cristalliser la matrice de TiO_2 et d'observer sur les spectres Raman la présence de 3 pics dominants à 145, 400 et 518 cm^{-1} pour l'échantillon contenant les particules d'argent oxydées et à 146, 399 et 516 cm^{-1} pour l'échantillon contenant les particules d'argent réduites (Figure 3.31). Ces pics peuvent s'apparenter à la phase cristalline du TiO_2 anatase [99], [103]. L'intensité des pics stokes et anti-stokes à 145 cm^{-1} et -145 cm^{-1} (Figure 3.32) permet alors de remonter à la température du matériau lors de l'insolation (cf. équation 3.2).

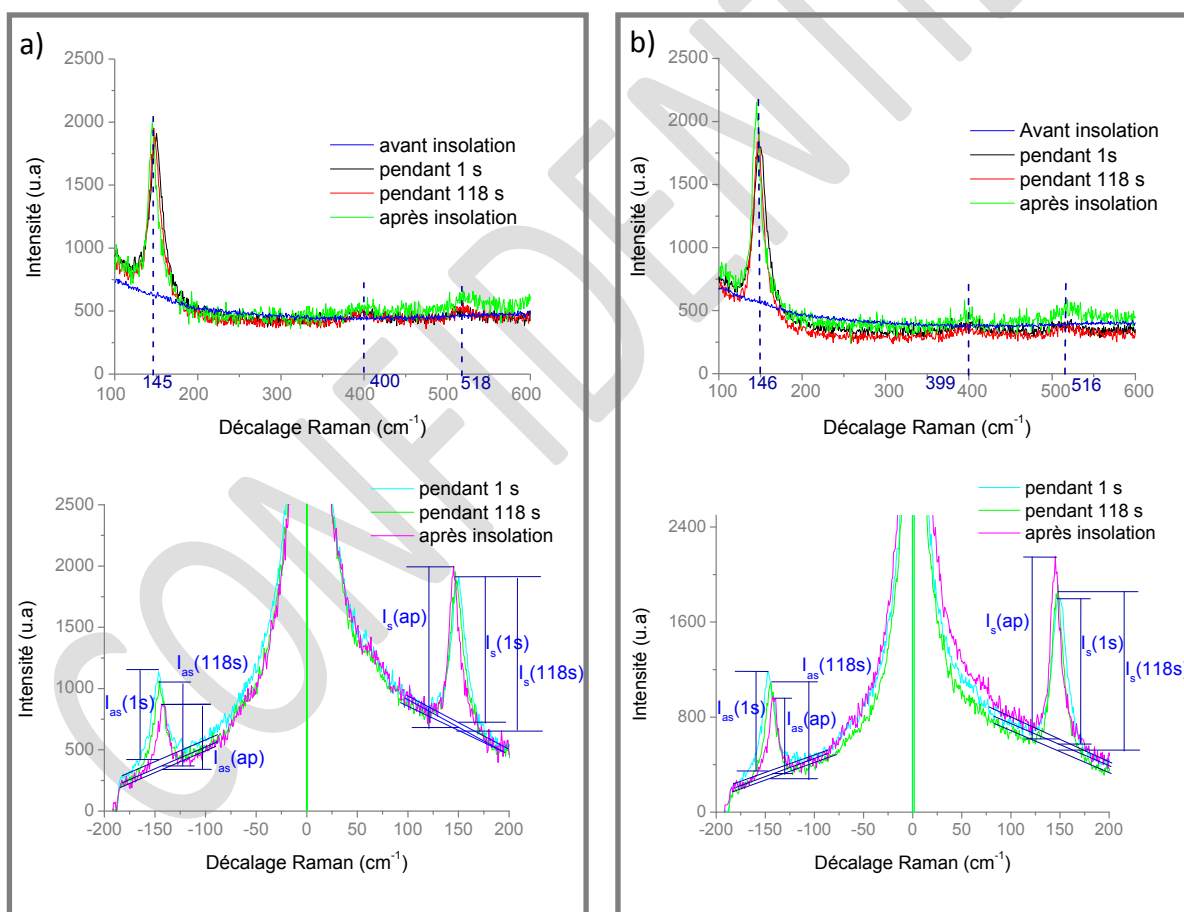


Figure 3.31 : Spectres Raman d'un film [TBT] contenant des particules d'argent oxydées (a) ou réduites (b) lors d'une insolation à 532 nm avec une intensité de $3,6 \text{ kW.cm}^{-2}$ (spectres « avant insolation » et « après insolation ») ou de 36 kW.cm^{-2} (spectres « pendant ... »)

Cependant, avant de déterminer la température du matériau grâce à ce rapport, il faut vérifier qu'à température ambiante, le rapport donne bien une température de l'ordre de 300 K car les détecteurs utilisés dans le spectromètre n'ont pas forcément la même réponse en intensité pour les fréquences à 145 et -145 cm^{-1} . Pour vérifier ceci, nous avons laissé l'échantillon après cristallisation se refroidir pendant quelques minutes avant de mesurer à nouveau son spectre dans la zone insolée avec une intensité de 3,6 $\text{kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (intensité n'ayant pas d'influence sur la cristallisation du matériau) (Figure 3.31, spectre « après insolation »). La température induite lors de cette mesure, devrait être celle du laboratoire, soit environ 298 K. Le rapport des intensités des pics stokes et anti-stokes de l'échantillon avec les particules d'argent oxydées ou réduites, donne respectivement des températures de 233 K et 243 K qui ne correspondent pas à la température ambiante. Il est donc nécessaire d'effectuer une correction des intensités des pics pour tenir compte de la réponse du détecteur. Dans ce travail nous avons décidé de manière arbitraire de corriger l'intensité anti-Stokes par ajout de ΔI , afin que le rapport conduise à la température ambiante ; soit $T = 293 \text{ K}$ (équation 3.3).

$$\Delta I = \frac{I_s}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right)} - I_{as} \quad (3.3)$$

Une fois la correction apportée, nous trouvons pour l'échantillon avec les particules d'argent oxydées, une température de 577 K ($\sim 304^\circ\text{C}$) lorsque celui-ci est insolé 1 s, et une température de 510 K ($\sim 237^\circ\text{C}$) lorsqu'il est insolé 118 s. L'échantillon avec les particules d'argent réduites atteint quant à lui, une température de 756 K ($\sim 483^\circ\text{C}$) au bout de 1 s et une température de 566 K ($\sim 293^\circ\text{C}$) au bout de 118 s.

Les deux température obtenues sont des températures suffisamment fortes pour cristalliser la matrice en TiO_2 anatase mais insuffisantes pour une cristallisation en rutile (pour rappel le TiO_2 cristallise en anatase pour des températures inférieures à 600°C [93]) ; en accord avec les analyses Raman de la Figure 3.31. La diminution de température entre 1 s et 118 s, peut s'expliquer par une oxydation des nanoparticules au cours de l'insolation, qui entraînent une diminution de l'absorption et par conséquent un abaissement de la température. Ces résultats montrent également que l'élévation de température est plus importante sur un échantillon contenant des particules d'argent réduites, que sur un échantillon contenant des particules d'argent oxydées (respectivement 483°C et 304°C). Si l'on suppose que l'élévation de température est liée à l'excitation des nanoparticules, cette différence peut s'expliquer simplement par le fait que les nanoparticules d'argent réduites absorbent plus fortement le rayonnement incident que les nanoparticules d'argent oxydées et par conséquent leur excitation est plus importante.

2.3 Stabilité des inscriptions dans le temps

Un motif permanent a été inscrit sur un échantillon mésoporeux imprégné d'argent par insolation à 488 nm avec une intensité de 30 kW.cm^{-2} . Trois temps d'exposition ont été utilisés lors de l'insolation (1 s, 30 s et 60 s). L'image optique en réflexion de cette inscription montre que quel que soit le temps d'insolation, un motif fortement réfléchissant a été créé à la surface du film (Figure 3.32(a)). Le diamètre de ces inscriptions varie de 1,5 à $3 \mu\text{m}$ avec le temps d'insolation. Ce motif a ensuite été conservé dans un tiroir de bureau sans précaution particulière. Vingt-huit mois plus tard, l'image optique en réflexion de cette même zone (Figure 3.32(b)) montre que le motif est encore clairement visible sans aucune dégradation de contraste quel que soit le temps d'exposition utilisé lors de l'inscription. Le diamètre des inscriptions a aussi été conservé. Le changement de couleur entre les deux images n'est pas à prendre en compte, il s'agit simplement d'un réglage automatique du système d'acquisition (Leica FTM 200 équipé d'une caméra Leica DFC 320). Par conséquent, les inscriptions permanentes sont stables sans dégradation des motifs pendant au moins 28 mois.

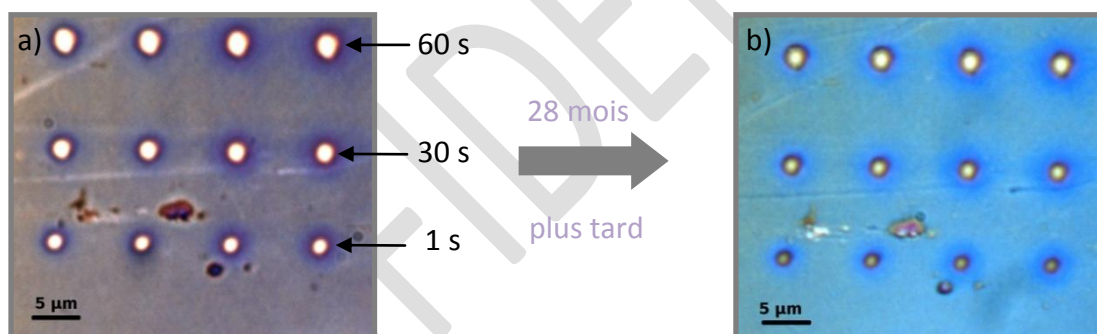


Figure 3.32 : Image optique en réflexion d'une inscription permanente photo-inscrite à 488 nm ($I=30 \text{ kW.cm}^{-2}$) (a). Image de la même inscription 28 mois plus tard (b)

2.4 Résistance des inscriptions dans un environnement à haute température

La cristallisation ou l'ablation de la matrice de TiO_2 peut servir à inscrire des motifs stables à haute température grâce à la nature du film (température de fusion du $\text{TiO}_2 \sim 1840^\circ\text{C}$). De façon à ne pas faire fondre les substrats de verre habituellement utilisés, les films ont été déposés pour cette étude sur des substrats de silice. Une inscription constituée d'une série de lignes obtenues par une ablation locale d'un film mésoporeux de TiO_2 sans

argent a été soumis à différents traitements thermiques (Figure 3.33). Les lignes de l'inscription ont été réalisées par translation du film à une vitesse de 5 mm.s^{-1} sous un faisceau focalisé émettant à 244 nm et ayant une intensité de 177 kW.cm^{-2} . Après 1 heure à 1100°C ou 1300°C le motif reste visible malgré le fort endommagement de la surface du film à 1300°C .

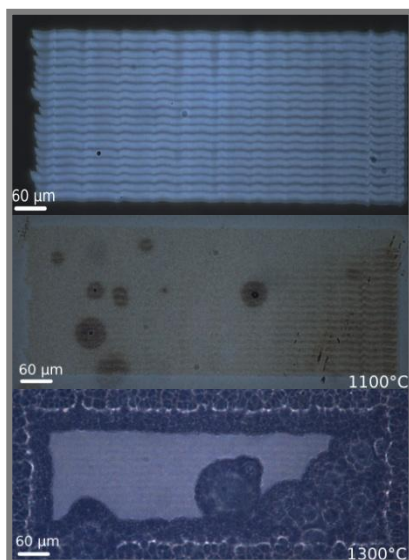


Figure 3.33 : Images optiques d'un motif permanent réalisé par ablation locale sous faisceau laser UV continu d'un film mésoporeux sans argent : sans traitement thermique (haut), après traitements thermiques à 1100°C (milieu) et 1300°C (bas)

Des inscriptions peuvent aussi être gravées en cristallisant localement la matrice en TiO_2 rutile. Une inscription réalisée par insolation laser à 488 nm d'un film mésoporeux contenant des nanoparticules d'argent a été progressivement portée à haute température (Figure 3.34). Cette inscription a été réalisée en déplaçant le film à une vitesse de 5 mm.s^{-1} sous le faisceau focalisé ayant une intensité de 867 kW.cm^{-2} . Le spectre Raman des zones cristallisées est reporté sur la Figure 3.30. Avant de chauffer l'échantillon, une partie de l'argent a été enlevé du film pour limiter les craquelures ou les dégradations de contraste liées à la croissance ou à l'oxydation des nanoparticules sous l'effet thermique. Pour cela, le film a d'abord été blanchi par insolation à 488 nm durant 2 heures avec une intensité de 4 W.cm^{-2} . Puis plongé pendant 10 mn dans une solution de thiosulfate de sodium ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$) sous ultra-sons. Le film est ensuite rincé à l'eau ultra-pure puis passé sous un léger jet d'azote. Après ces traitements, l'inscription reste clairement visible jusqu'à une température de 1000°C . A une température de 1100°C , le motif est encore légèrement perceptible mais le contraste est fortement dégradé et à 1200°C l'inscription n'est pratiquement plus visible. Ces expériences prouvent donc la bonne résistance des inscriptions permanentes à des environnements à haute température.

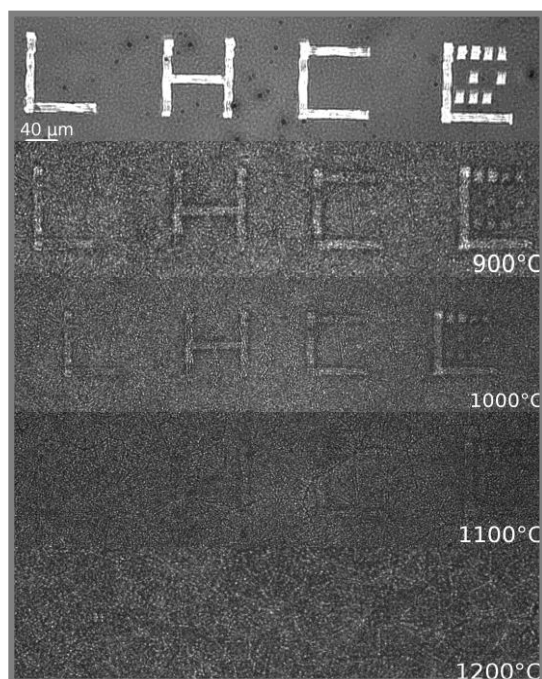


Figure 3.34 : Images optiques d'un motif permanent réalisé par cristallisation locale (rutile) de la matrice de TiO_2 et soumis à différent traitement thermique

3 Conclusion

L'insolation avec une lumière UV des films mésoporeux d'oxyde de titane imprégnés d'argent peut induire des motifs reconfigurables ou permanents en fonction de l'intensité incidente utilisée. Si celle-ci dépasse un seuil en intensité qui est propre à l'échantillon mais indépendant de la présence d'argent dans le film mésoporeux, l'insolation cause une dépression à la surface du film qui ne peut plus être effacée même si celui-ci est insolé dans les conditions habituellement utilisées pour blanchir le film. Cette dépression est due à une cristallisation locale de la matrice de TiO_2 qui passe de l'état amorphe à l'état anatase. Une augmentation de l'intensité peut aussi entraîner une cristallisation de la matrice de TiO_2 en rutile ou son ablation. Sous insolation en lumière UV, le rayonnement incident est principalement absorbé par la matrice de TiO_2 , ce qui peut engendrer dans le cas d'énergies suffisamment importantes un échauffement de celle-ci et induire sa cristallisation. Malgré le changement de phase et une absence de porosité, les films conservent leur caractère photochromique dans les zones cristallisées.

Cette cristallisation est aussi réalisable en lumière visible. L'insolation d'un motif reconfigurable en lumière monochromatique visible peut induire l'effacement ou la formation d'un motif permanent en fonction de l'intensité incidente. Comme dans le cas des insulations UV, si l'intensité incidente dépasse un certain seuil, une dépression est

engendrée à la surface du film par le changement de phase de la matrice de TiO_2 . Cette dépression peut être générée avec ou sans réduction préalable des sels d'argent, mais ne peut être obtenue sans la présence d'argent dans la matrice de TiO_2 . A ces longueurs d'onde, le TiO_2 n'absorbe pas le rayonnement incident, la cristallisation de celui-ci peut donc provenir d'une élévation de température engendrée par l'excitation de la résonance plasmon des nanoparticules d'argent. Sous insolation en lumière visible, lorsque le motif permanent est inscrit, une bande d'absorption dans le domaine du visible apparaît et le film perd son caractère photochromique.

La cristallisation ou l'ablation locale de la matrice de TiO_2 peut être utilisée pour inscrire des motifs permanents résistants à de hautes températures. De tels motifs peuvent rester visibles jusqu'à une température de 1100°C s'ils sont obtenus par la cristallisation locale du TiO_2 en phase rutile et au moins jusqu'à 1300°C s'ils sont réalisés par ablation. Ces motifs présentent aussi l'avantage de pouvoir être stables au moins pendant deux ans sans aucune dégradation des inscriptions.

CONFIDENTIEL

CONFIDENTIEL

Chapitre 4 : L'utilisation des films TiO_2/Ag pour l'inscription de motifs multicolores

Les films de TiO_2 avec une distribution de particules hétérogènes, peuvent manifester un comportement photochrome multicolore s'ils sont insolés en lumière visible monochromatique [5], [6]. Initialement, les films de couleur brun-gris, deviennent pratiquement de la même couleur que la longueur d'onde les ayant insolés. Selon la littérature, cette coloration provient d'une oxydation sélective des particules dont la résonance plasmon correspond à la longueur d'onde incidente. Ces couleurs, qui sont généralement peu marquées et peu stables, peuvent être supprimées en insolant les films en lumière blanche ou UV.

Dans ce chapitre, nous montrerons que dans le cas des films mésoporeux d'oxyde de titane imprégnés d'argent, des motifs colorés aux propriétés optiques différentes de celles rapportées dans la littérature peuvent être photo-induites. Après avoir introduit le système de photo-inscription mis en place pour générer ces couleurs, nous détaillerons la réalisation et les propriétés de ces motifs. L'influence des conditions d'insolation et d'illumination sera détaillée ainsi que la stabilité temporelle et thermique des motifs colorés. Dans une dernière partie, nous montrerons qu'il est possible, à partir de ces couleurs, de photo-inscrire des images colorées complexes.

1 Mise en place d'un nouveau système d'écriture et de caractérisation *in situ*

Un nouveau système pour la photo-inscription dynamique ou statique par laser focalisé sous objectif de microscope a été mis en place. Ce dispositif permet en plus de la photo-inscription, la réalisation de caractérisations en temps réel des variations spectrales du coefficient de transmission ou de réflexion de la zone insolée. Ce système a été conçu pour permettre des insolutions automatisées avec un laser Argon-Krypton émettant à 476, 488, 501, 514.5, 520.8, 530.9, 568.2 et 647.4 nm, et pour mesurer des variations spectrales de 300 à 1100 nm avec une résolution micrométrique.

Il s'agit d'un bâti de microscope comportant trois entrées : une pour le laser et deux pour l'injection d'une source UV-visible-proche IR fibrée permettant des mesures en transmission ou en réflexion. Ce microscope est aussi muni d'une sortie fibrée pour

connecter un spectrophotomètre (Figure 4.1). Une caméra couleur CCD codée sous 8 bits permet l'acquisition d'images ou de vidéos et des platines de translation motorisées autorisent des déplacements maximum de 100 x 80 mm avec une résolution de plus ou moins 3 μm pour des vitesses pouvant variées de 10 à 30 000 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Le premier étage du microscope permet l'entrée du faisceau laser et l'injection des différentes longueurs d'onde visibles disponibles. Il utilise une lame séparatrice large bande (350-1100) qui réfléchit suivant la polarisation du laser 40 % ou 60 % de l'énergie incidente. En amont, un obturateur piloté par ordinateur permet de commander l'entrée du faisceau laser dans le microscope. Un élargisseur de faisceau avec filtrage optique peut aussi être intercalé sur le parcours du faisceau avant son injection. Ce dispositif est indispensable pour pouvoir utiliser des objectifs miroirs (les objectifs miroirs nécessitent des faisceaux élargis car leur centre est obstrué par la présence d'un miroir de renvoi).

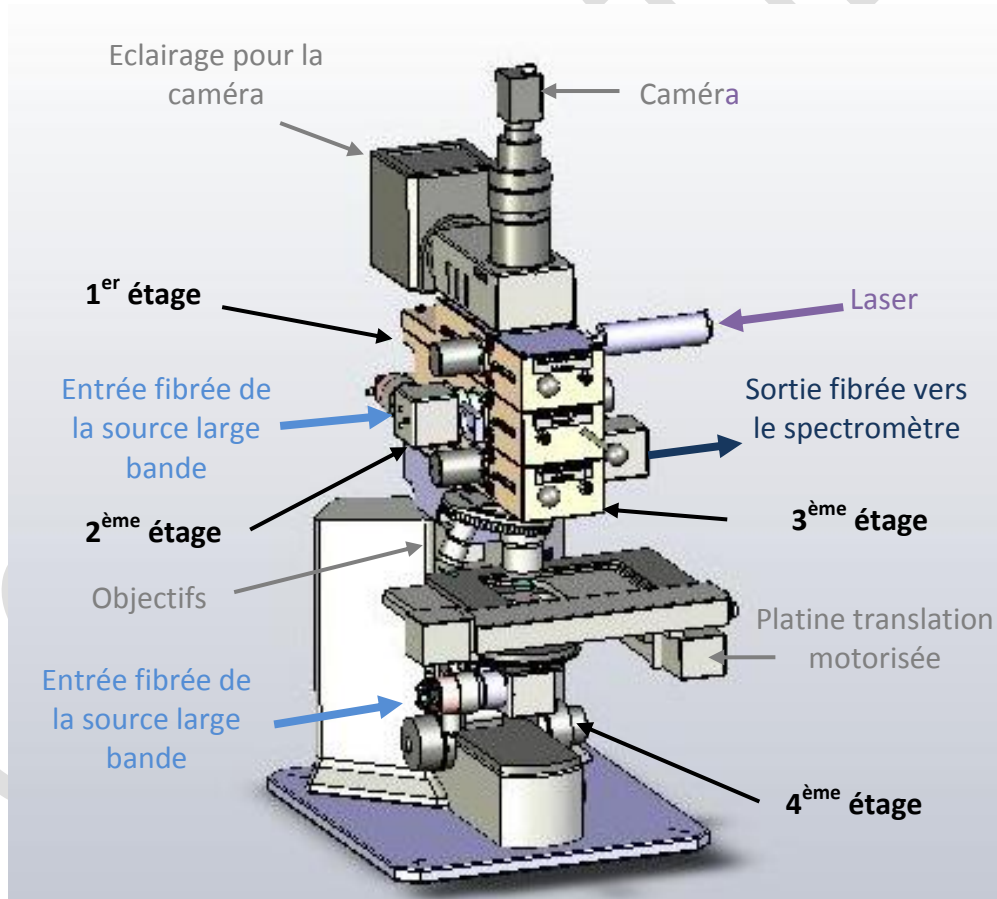


Figure 4.1 : Image de synthèse du système d'écriture et de caractérisation in situ

Le deuxième et le quatrième étage servent à l'injection de la source lumineuse utilisée pour les mesures spectrales, respectivement en réflexion et en transmission. Une source émettant de 200 à 2 100 nm est injectée dans le microscope par une fibre de 50 μm de diamètre. Cette source est ensuite collimatée à l'aide d'un miroir parabolique avant d'être focalisée par un objectif miroir sur l'échantillon à l'endroit éclairé par le laser. Les optiques sont constituées de miroirs pour garantir une résolution spatiale constante quelle que soit la longueur d'onde UV-visible-proche IR de la mesure (ces optiques permettent de s'affranchir des aberrations chromatiques qui existent dans les systèmes réfractifs).

Le troisième étage permet la sortie vers le spectrophotomètre. Un collimateur et un objectif identiques au deuxième et au quatrième étage, permettent de conserver lors de l'analyse, la même résolution spatiale que la zone insolée quelle que soit la longueur d'onde (composants réfléchissants). Le signal lumineux est ensuite transmis par une fibre de 50 μm de diamètre à un spectromètre pouvant mesurer des spectres dans la gamme de 200 – 1160 nm. Le collimateur et l'objectif permettent d'observer une zone théorique minimum de 3,9 μm de diamètre (Annexe 5).

Une méthode de type mesure au couteau [104] a été utilisée pour déterminer le diamètre effectif de la zone observée. Cette mesure a été réalisée en enregistrant la réflexion de la zone observée dans le plan focal de l'objectif au cours du déplacement d'un miroir en aluminium dans ce plan (Figure 4.2). Quand le miroir est entièrement sous la zone observée, l'intensité réfléchie est maximale et reste constante même en continuant le déplacement du miroir. De même quand le miroir est en dehors de la zone observée, l'intensité réfléchie est minimale et reste constante même en déplaçant le miroir. Il n'y a qu'entre ces deux positions où une variation de la réflexion est mesurée, ce qui permet ainsi de déterminer le diamètre du faisceau en considérant que celui-ci a une section circulaire.

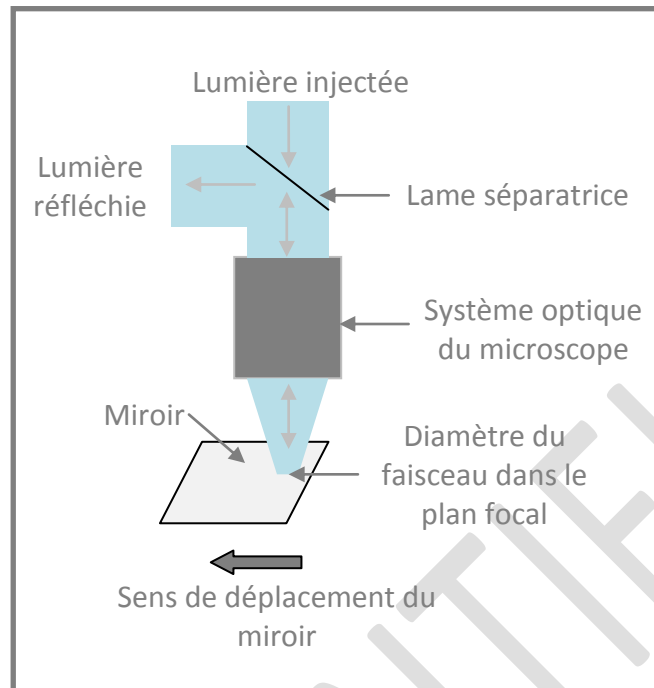


Figure 4.2 : Schéma de la méthode utilisée pour déterminer expérimentalement le diamètre du faisceau dans le plan focal

La Figure 4.3 donne un exemple de cette mesure pour la longueur d'onde 510 nm. Les objectifs étant achromatiques, le diamètre de la zone observée sera le même pour toutes les longueurs d'onde (une vérification expérimentale à quelques longueurs d'onde à quand même été réalisée pour vérifier cette hypothèse). Le résultat de ces mesures donne un diamètre expérimental d'environ $4,7 \mu\text{m}$ quelle que soit la longueur d'onde utilisée. Ce diamètre reste supérieur au diamètre théorique estimé à $3,9 \mu\text{m}$. La différence provient principalement de la perte de surface au centre de l'objectif miroir due au trou de renvoi et non prise en compte dans le calcul théorique. La surface effective du faisceau dans le plan focal étant surestimée, elle entraîne donc une surévaluation de l'ouverture numérique et par conséquent une meilleure résolution spatiale.

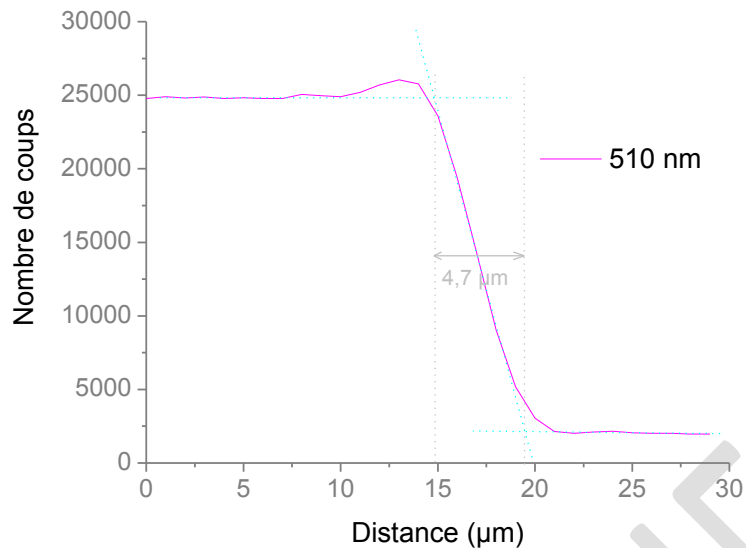


Figure 4.3 : Résultats de la mesure au couteau du diamètre du faisceau de longueur d'onde 510 nm

Pour obtenir, la résolution de $4,7 \mu\text{m}$ et pour pouvoir réaliser des caractérisations *in situ*, il est nécessaire que les trois entrées et la sortie soient confocales et centrées sur la même zone. Une photographie du système d'écriture et de caractérisation qui a été mis en place est rapportée dans la Figure 4.4.

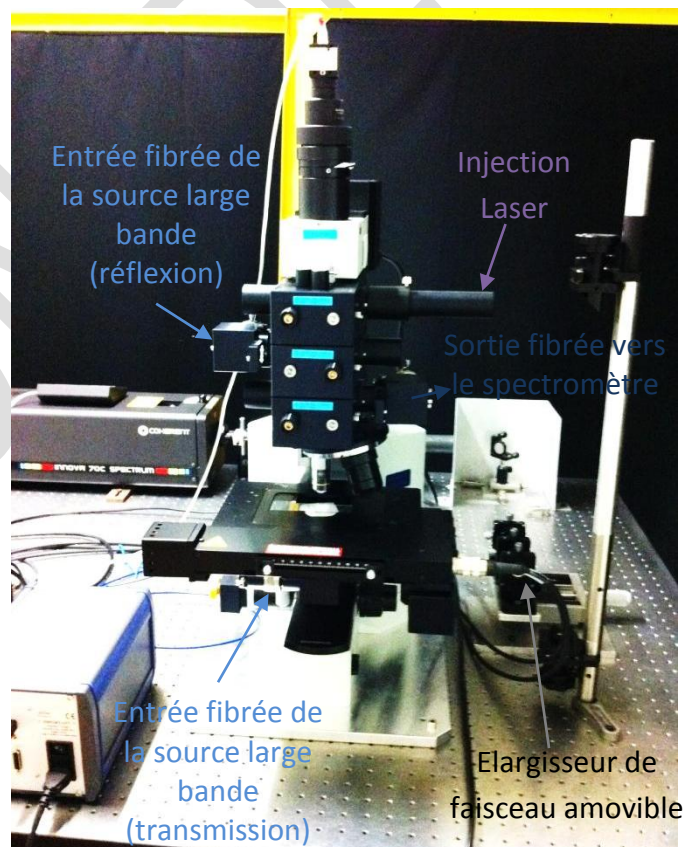


Figure 4.4 : Photographie du système d'écriture et de caractérisation

Ce dispositif a été doté de différents programmes *Labview* conçus pour contrôler le déplacement des platines (x,y,z), l'ouverture et la fermeture de l'obturateur, l'acquisition d'images ou de vidéos et la réalisation de mesures spectrales. Toutes les inscriptions colorées présentées dans ce chapitre ont été obtenues à partir de ce système d'écriture.

2 Inscription et propriété des motifs colorés

2.1 Echantillon utilisé

Dans cette étude nous avons utilisé exclusivement des films [TTIP]. Pour rappel, ces films sont synthétisés par voie sol-gel à partir d'un précurseur de tétra-isoproxide de titane et d'un agent structurant, le copolymère tribloc P 123. Les films sont déposés par trempage-retrait sur des substrats de verre et chauffés à 340°C après leur dépôt pour calciner le copolymère. Après ces traitements les films présentent une structure désordonnée de mésopores dont la taille varie entre 6 et 13 nm. L'épaisseur des films est d'environ 180 ± 50 nm.

La méthode d'imprégnation utilisée dans cette partie a été différente des études précédentes pour pouvoir introduire plus d'argent dans les films. Les films ont été imprégnés pendant 1 heure dans une solution de nitrate d'argent ammoniacal à 1,5 M. La solution a été réalisée en mélangeant 5,09 g de nitrate d'argent à un mélange éthanol/eau composé de 17,5 mL d'éthanol et 2,5 mL d'eau. Après agitation pendant 25 mn, de l'hydroxyde d'ammonium est ajouté goutte à goutte jusqu'à l'obtention d'une solution claire. A la fin de l'imprégnation, les films sont rincés à l'eau ultra-pure puis passés sous un léger jet d'azote, avant d'être mis à sécher 12 heures sous hotte aspirante à température ambiante. Après ces traitements, les films sont incolores et leur spectre d'absorbance n'indique aucune bande d'absorption dans le visible (Figure 4.5).

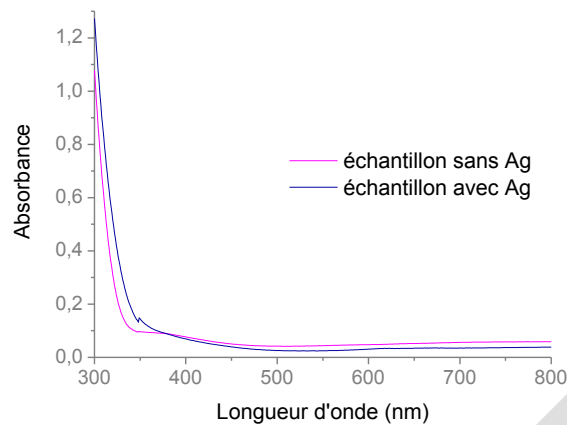


Figure 4.5 : Spectres d'absorbance des films avant et après imprégnation puis séchage

A la surface du film aucune nanoparticule n'est présente comme le montre l'image MEB de la Figure 4.6(a). Par contre, à l'intérieur du film, des petites particules d'argent inférieures à 3 nm de diamètre sont visibles sur les images STEM-HAADF (*Scanning Transmission Electron Microscopy-High-Angle Annular Dark-Field*) (MET JEOL 2010F) réalisées sur des copeaux d'un échantillon imprégné (Figure 4.6(b)). L'imagerie MET HR (MET JEOL 2010F) confirme la présence d'argent métallique au sein de ces nanoparticules en montrant sur celles-ci des distances inter-plan de 0,236 et 0,241 nm orientées à 69,4° l'une par rapport à l'autre (Figure 4.6 (c)) ; configuration correspondant à l'azimut [-101] de l'argent métallique cubique à faces centrées ^[1].

Ces particules n'induisent pas d'absorption observable sur le spectre d'absorbance de l'échantillon car elles sont peu nombreuses et elles absorbent très peu le rayonnement incident, comme le montre la théorie de Mie (Figure 4.6(e)). Une particule de 3 nm de diamètre a une section efficace maximale de 4 nm² alors que des particules de 6 ou 9 nm de diamètre ont respectivement des sections efficaces maximales de 64 et 308 nm². La contribution de ces nanoparticules à l'absorption du film reste donc négligeable.

^[1] Indexation réalisée sur la FFT de l'image MET HR en utilisant pour l'argent une structure cubique à faces centrées ayant comme paramètre de maille $a=b=c=0.4101$ nm [105], [106] et le logiciel *Dif-Whsp*©

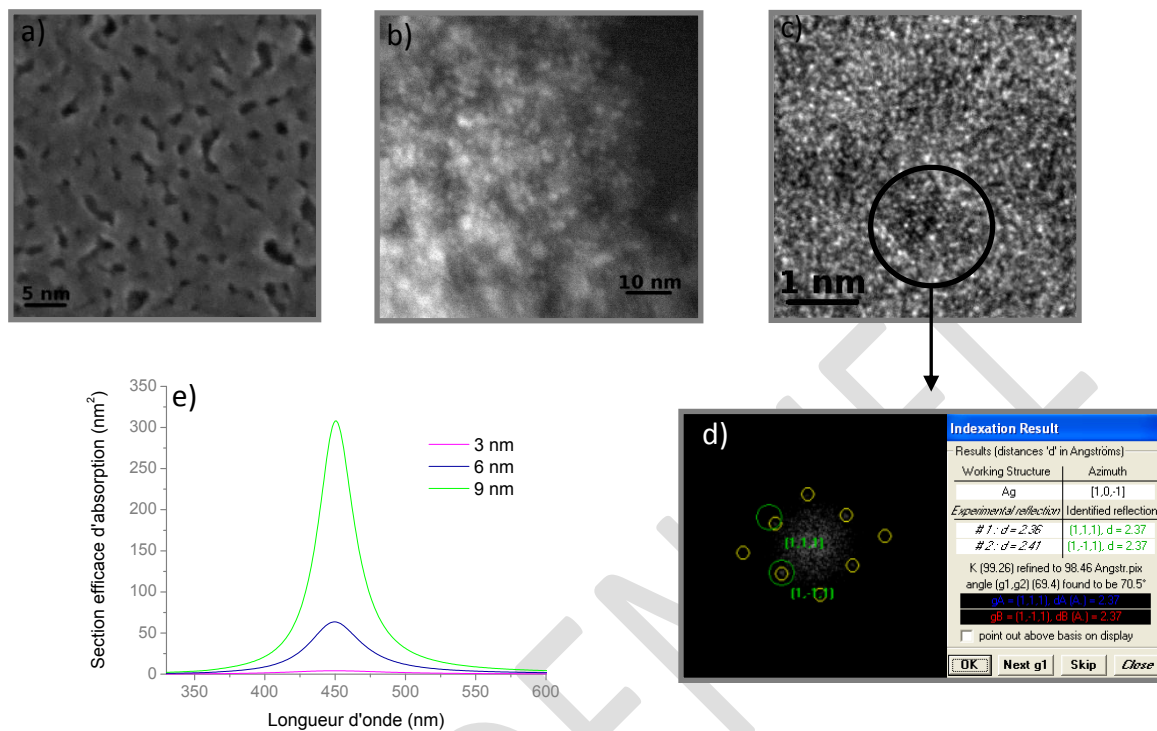


Figure 4.6 : Images MEB (a), STEM-HAADF (b) et MET HR (c) d'un échantillon imprégné. Transformée de Fourier et indexation des franges d'interférence de la particule de l'image MET HR (d). Simulation par la théorie de Mie de la section efficace d'absorption de nanoparticules d'argent de 3, 6 et 9 nm de diamètre dans une matrice de TiO₂ (e)

2.2 Photo-inscription des motifs

Comme nous l'avons vu précédemment, les films mésoporeux d'oxyde de titane imprégnés d'argent sont incolores et ne présentent aucune bande d'absorption dans le domaine du visible (Figure 4.5). Cependant, une coloration peut être photo-induite par insolation des films avec une lumière monochromatique visible dont l'intensité incidente dépasse le $\text{kW}\cdot\text{cm}^{-2}$. La Figure 4.7(a) illustre un motif coloré de $2 \times 2 \text{ mm}^2$ réalisé sur un film mésoporeux imprégné d'argent. Ce motif est composé d'une succession de lignes photo-inscrites à 488 nm avec une intensité de $125 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ et une vitesse de $3\,000 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (le pas entre deux lignes consécutives est de $16 \mu\text{m}$).

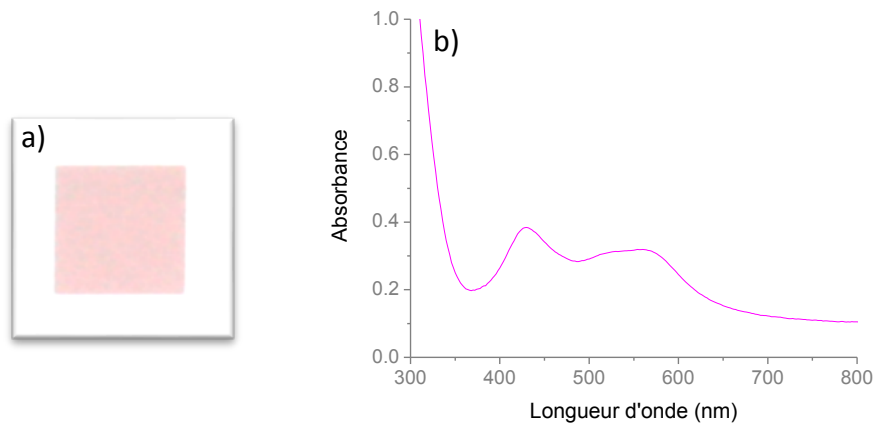


Figure 4.7 : Image optique en transmission (a) et spectre d'absorbance (b) d'un motif coloré de 2 mm de côté obtenu par insolation à 488 nm ($I = 125 \text{ kW.cm}^{-2}$ et $v = 3\,000 \text{ }\mu\text{m.s}^{-1}$) d'un film mésoporeux imprégné d'argent

Le spectre d'absorbance (Figure 4.7(b)) réalisé sur cette zone indique une bande d'absorption dans le domaine du visible traduisant la présence de plasmons de surface dans le film. Les images MEB réalisées à la surface du motif montrent un réseau de particules avec une période de 260 nm (Figure 4.8(a)) et des bâtonnets d'environ 90 nm (grand axe) sur les lignes insolées (Figure 4.8(b)). L'image STEM-HAADF (Figure 4.8(c)) effectuée sur des copeaux du motif permet de déterminer un diamètre moyen de 55 ± 15 nm pour les particules et un espacement entre elles (le long d'une ligne) compris entre 80 et 200 nm (distance centre à centre). Une analyse de diffraction d'électrons^[2] réalisée sur une particule et sur un bâtonnet indique la présence d'argent au sein des particules et la présence de TiO_2 rutile dans les bâtonnets (respectivement Figure 4.8(d) et (e)).

^[2] L'indexation de l'argent a été réalisée en utilisant une structure cubique à faces centrées ayant comme paramètre de maille $a=b=c = 0.4101$ nm [105], [106] et le TiO_2 rutile a été indexé en utilisant une structure tétraédrique ayant comme paramètre de maille $a=b = 0.4593$ nm et $c = 0.2959$ nm [107]. Ces indexations sont obtenues à l'aide du logiciel *Dif-Whsp*©

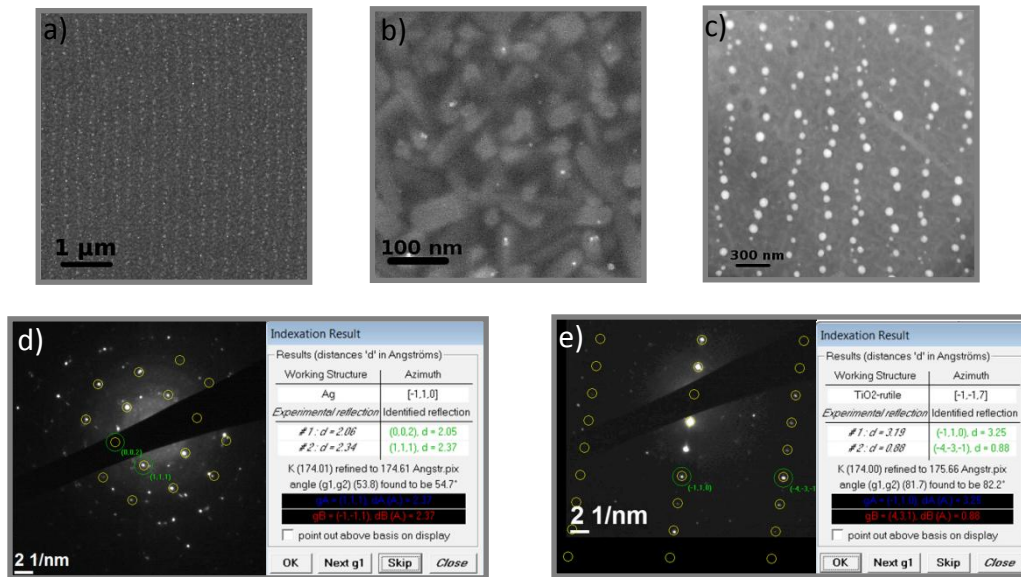


Figure 4.8 : Images MEB (a,b) et STEM-HAADF (c) réalisées à l'intérieur d'une ligne photo-inscrite à 488 nm ($I = 124 \text{ kW.cm}^{-2}$ et $v = 3\,000 \text{ μm.s}^{-1}$). Diffraction d'électrons obtenue sur une particule (d) et sur un bâtonnet (e) de cette même ligne [2]

La présence de TiO_2 rutile est aussi visible par spectroscopie Raman. Une analyse effectuée au centre d'une ligne inscrite ($\lambda_{\text{excitation}} = 633 \text{ nm}$ et $I = 61 \text{ kW.cm}^{-2}$) révèle la présence dans le spectre de 4 pics dominants aux fréquences 143, 237, 443 et 613 cm^{-1} qui s'apparentent à la phase rutile du TiO_2 [99] (Figure 4.9). La photo-inscription des motifs colorés s'accompagne donc d'une cristallisation de la matrice de TiO_2 qui passe de l'état amorphe à l'état rutile. Toutefois cette cristallisation n'explique pas la présence d'une structure périodique dans le film malgré la non-structuration du faisceau incident (aucune figure d'interférence n'est générée en amont du film).

[2] L'indexation de l'argent a été réalisée en utilisant une structure cubique à faces centrées ayant comme paramètre de maille $a=b=c = 0.4101 \text{ nm}$ [105], [106] et le TiO_2 rutile a été indexé en utilisant une structure tétraédrique ayant comme paramètre de maille $a=b = 0.4593 \text{ nm}$ et $c = 0.2959 \text{ nm}$ [107]. Ces indexations sont obtenues à l'aide du logiciel *Dif-Whsp*©

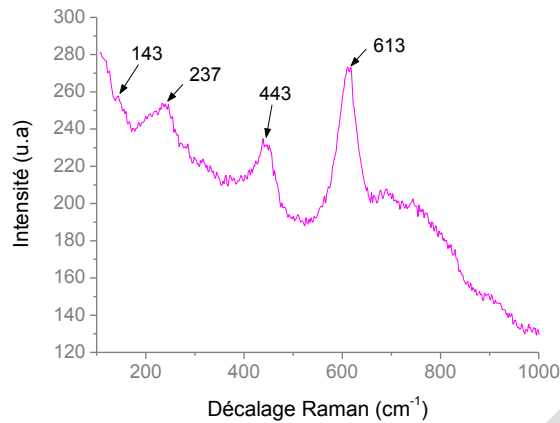


Figure 4.9 : Spectre Raman réalisé sur le motif coloré obtenu à 488 nm avec une intensité de 125 kW.cm^{-2} et une vitesse de $3\,000 \mu\text{m.s}^{-1}$

L'orientation des lignes de nanoparticules est dictée par la polarisation du laser incident. Pour le vérifier, deux lignes ont été inscrites dans les mêmes conditions d'insolation ($\lambda = 514 \text{ nm}$, $I = 84 \text{ kW.cm}^{-2}$ et vitesse de $2\,000 \mu\text{m.s}^{-1}$) mais avec deux polarisations perpendiculaires entre elles. Une des lignes a été insolée en utilisant une polarisation laser perpendiculaire au sens de déplacement et l'autre avec une polarisation laser parallèle au sens de déplacement. Dans les deux cas, les spectres Raman (Figure 4.10(a)) indiquent la présence de TiO_2 rutile dans les zones insolées (4 pics dominants respectivement aux décalages Raman de 140, 233, 445 et 611 cm^{-1} et aux décalages Raman de 142, 236, 443 et 611 cm^{-1} s'apparentant aux pics de la phase rutile du TiO_2 [99]). Les images MEB réalisées sur ces lignes (Figure 4.10 (b), (c)) montrent une conservation de la période de la structure ($\sim 285 \text{ nm}$) et un changement d'orientation de celle-ci pour rester toujours parallèle au vecteur champ électrique. La différence de largeur entre les deux lignes provient de la forme elliptique du faisceau. Par comparaison avec le motif photo-inscrit à 488 nm (Figure 4.8), la période du réseau a légèrement changée ($\sim 260 \text{ nm}$ à 488 nm contre $\sim 285 \text{ nm}$ à 514 nm)

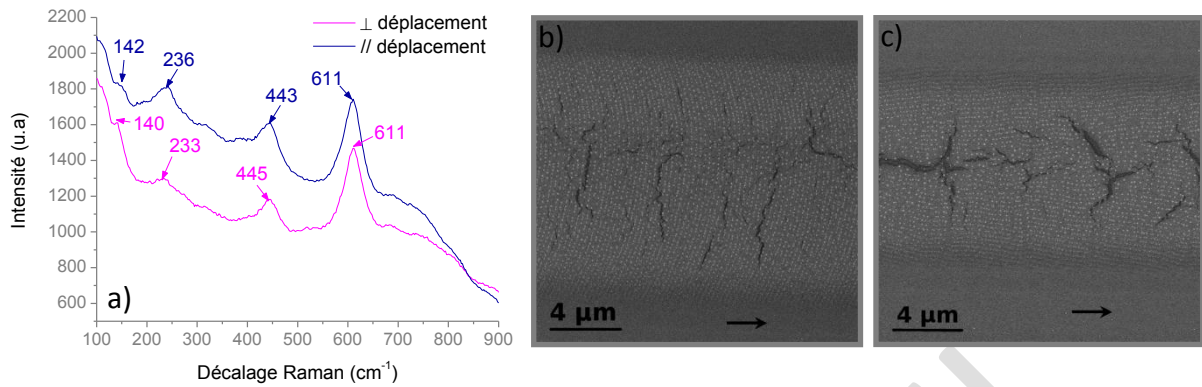


Figure 4.10 : Spectres Raman (a) et images MEB (b) réalisés sur des lignes photo-inscrites à 514 nm ($I = 84 \text{ kW.cm}^{-2}$ et $v = 2 \text{ 000 } \mu\text{m.s}^{-1}$) avec une polarisation laser perpendiculaire (b) ou parallèle (c) au sens de déplacement (les flèches sur les images MEB représentent le sens de déplacement).

Cette structuration périodique est très similaire au phénomène de « ripples » que l'on trouve dans les métaux ou les polymères lors de l'insolation de ces matériaux avec de fortes densités de puissances [108–111]. La structuration périodique du matériau dans la direction parallèle au champ électrique est alors attribuée à un phénomène d'interférence entre l'onde incidente et cette même onde diffusée à la surface du film par la rugosité de celui-ci [108]. Cette interférence entraîne une modulation spatiale de la fluence appliquée au matériau, ce qui induit une structuration périodique à la surface du film. La période de cette structure (Λ) peut être déterminée à partir de la longueur d'onde d'insolation (λ), de l'angle d'incidence (θ) et de l'indice effectif du matériau (n_{eff}), en utilisant une des relations suivantes :

Si la projection du faisceau incident sur la surface du film est perpendiculaire au réseau :

$$\Lambda = \frac{\lambda}{n_{eff}(1 \pm \sin(\theta))} \quad (4.1)$$

Ou si la projection du faisceau incident sur la surface du film est parallèle au réseau :

$$\Lambda = \frac{\lambda}{n_{eff} \cos(\theta)} \quad (4.2)$$

En appliquant ces relations sur nos films et considérant que l'angle d'incidence θ est normale au film, nous trouvons un indice effectif de 1,81 pour l'insolation à 488 nm et un indice de 1,80 pour l'insolation à 514 nm. La valeur de cet indice effectif est cohérente avec l'indice trouvé par ellipsométrie sur les films mésoporeux non imprégnés d'argent ($n= 1,75$ à 488 nm et $n=1,73$ à 514 nm). Il semble donc qu'un effet similaire se produise dans nos échantillons c'est-à-dire, la structuration périodique semble provenir d'une interférence entre l'onde incidente et la diffusion de celle-ci par la rugosité du film ou du substrat (les particules se formant préférentiellement à l'interface film/substrat) (Figure 4.11). Toutefois, à notre connaissance aucune étude rapportée dans la littérature ne concerne la génération spontanée d'une structure périodique de nanoparticules métalliques dans un semi-conducteur cristallisé. On notera par ailleurs que le phénomène est mis en œuvre ici avec un laser continu et qu'il n'entraîne pas de modulation de surface périodique clairement perceptible à la surface des lignes.

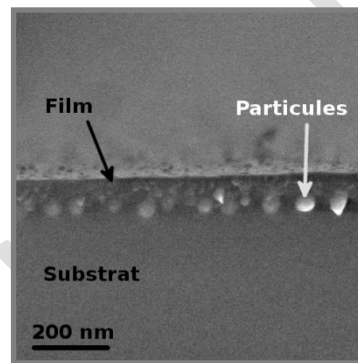


Figure 4.11 : Images MEB réalisées sur une coupe transversale d'une ligne photo-inscrite à 488 nm avec une intensité de 124 kW.cm^{-2} et une vitesse de $3\,000 \mu\text{m.s}^{-1}$

Un effet thermique pourrait expliquer la croissance des nanoparticules d'argent malgré la non absorbance de la matrice de TiO_2 et l'oxydation des nanoparticules en lumière visible. Pour des intensités suffisamment importantes, l'excitation des petites nanoparticules d'argent présentes dans le film pourraient induire une élévation de température suffisamment importante pour faire croître d'autres particules par effet thermique (particules avec des résonances plasmon de surface différentes de la longueur d'onde d'insolation pour ne pas être oxydées). Cette hypothèse d'élévation de température est aussi cohérente avec le changement de phase de la matrice de TiO_2 dans les zones insolées.

2.3 Propriétés des motifs photo-induits

Les motifs photo-induits ont la propriété d'avoir une couleur différente en fonction des conditions d'insolation. Par exemple, sous un illuminant standard D65, le motif de la Figure 4.7 ($\lambda=488 \text{ nm}$, $I= 124 \text{ kW.cm}^{-2}$, $v=3\,000 \text{ }\mu\text{m.s}^{-1}$) apparaît dans les tons rose en transmission, bleu-violet en réflexion spéculaire et jaune-gris en réflexion hors spéculaire (Figure 4.12). Pour les images en réflexion spéculaire ou hors spéculaire (diffusion) l'échantillon a été mis en contact optique avec un verre noir à l'aide de glycérol pour supprimer les réflexions par la face arrière de façon à visualiser uniquement la couleur du motif photo-inscrit. On notera que le temps de pose utilisé en réflexion hors spéculaire est beaucoup plus grand que celui utilisé en réflexion spéculaire et que contrairement à ce que pourraient laisser penser ces images, l'échantillon réfléchit beaucoup plus qu'il ne diffuse. Le fort contraste obtenu avec le reste du film (non traité) montre en outre que les motifs réfléchissent et diffusent bien plus que le film initial, et apportent un filtrage spectral assez marqué.

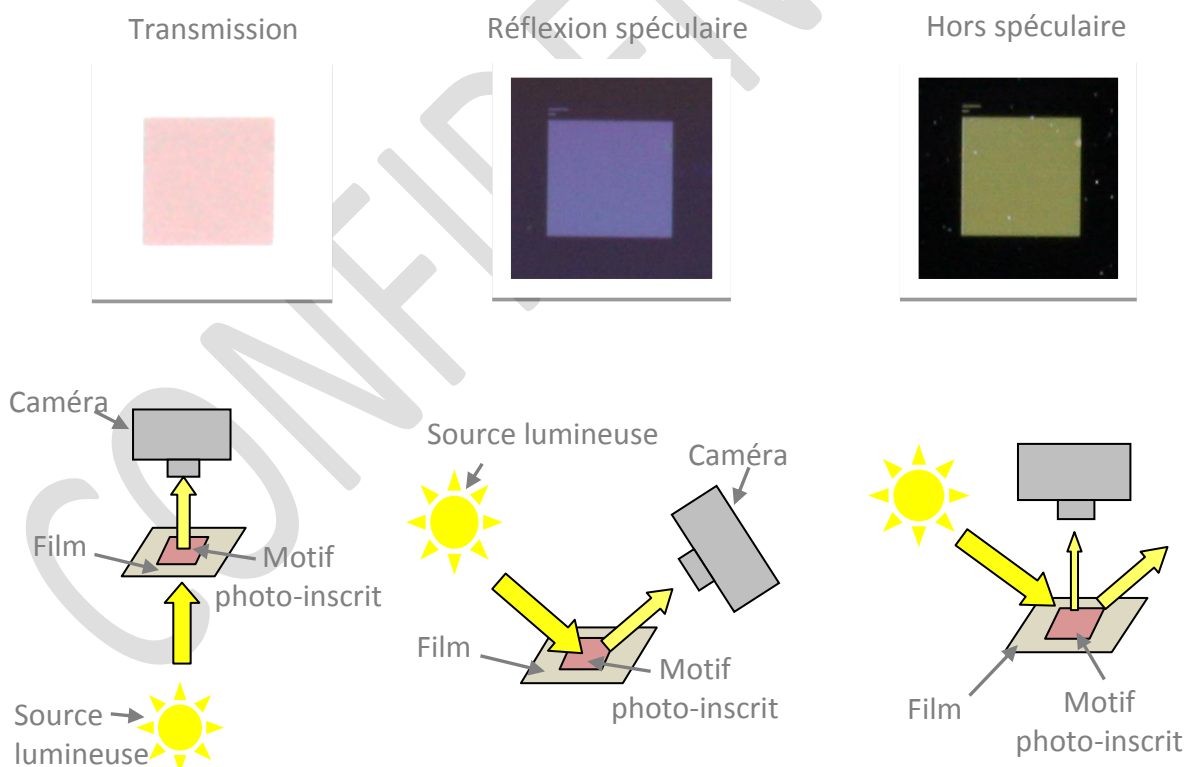


Figure 4.12 : Images optiques du même motif sous un illuminant D65 suivant différentes configurations de la source lumineuse et de la caméra. Temps de pose respectif des images : transmission 1/40 s (à gauche), réflexion spéculaire 1/10 s (au milieu), réflexion hors spéculaire 2 s (à droite).

Ce motif est aussi fortement dichroïque. Les images optiques et les spectres de réflexion (Figure 4.13) réalisés avec une polarisation parallèle ou perpendiculaire aux lignes du réseau de particules le montre bien. Dans cette figure, le réseau de particules est perpendiculaire aux lignes photo-inscrites. Dans le cas d'une polarisation parallèle, le motif apparaît bleu (Figure 4.13(c)) alors que dans le cas d'une polarisation perpendiculaire celui-ci apparaît rose-violet (Figure 4.13(d)). Les spectres de réflexion (Figure 4.13(e)) montrent que le maximum et le minimum de réflexion varient en fonction de la polarisation (18 nm de décalage pour la réflexion maximum et 54 nm pour la réflexion minimum) et indiquent aussi que l'allure des spectres change avec la polarisation (apparition d'un épaulement à 500 nm pour la polarisation parallèle).

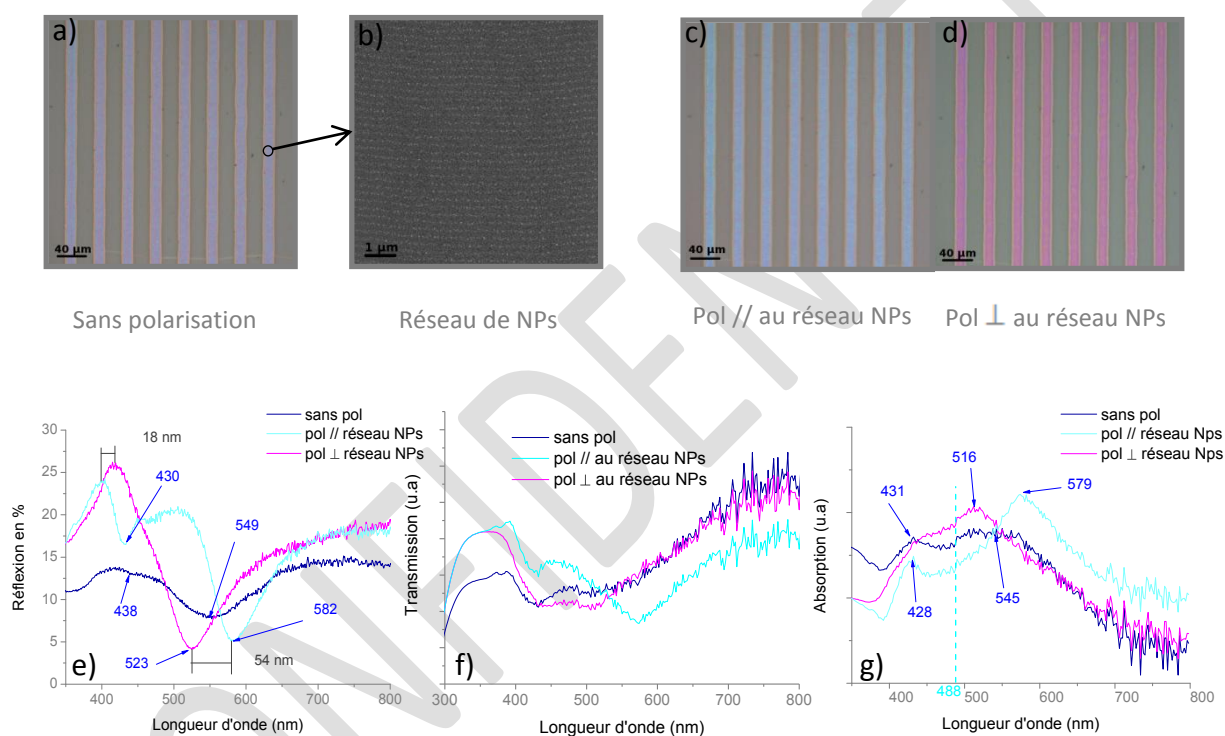


Figure 4.13 : Images optiques (a, c, d), spectres de réflexion (e), de transmission (f) et d'absorption (g) d'un motif photo-inscrit à 488 nm ($I = 124 \text{ kW.cm}^{-2}$, $v = 3\,000 \text{ }\mu\text{m.s}^{-1}$) avec ou sans polarisation. Image MEB (b) montrant le réseau de particules contenu dans les lignes.

Les spectres d'absorption du motif avec ou sans polarisation ont été déterminés à partir des valeurs issues des spectres de réflexion (Figure 4.13(e)) et transmission (Figure 4.13(f)) en négligeant la diffusion ($Absorption = 1 - Transmission - Réflexion$) ; les mesures ont été réalisées avec le système de caractérisation présenté dans la section 4.1. Ce dispositif réalise des mesures confocales mais il est difficile de mesurer précisément le volume sondé. Pour cette raison, les valeurs de transmission et d'absorption ont été données en unités arbitraires (respectivement Figure 4.13 (f) et (g)). Pour des longueurs

d'onde supérieures à 387 nm, le TiO_2 n'absorbe pas le rayonnement incident, l'absorption du film est donc liée à l'absorption des nanoparticules d'argent. Lorsque la polarisation incidente est perpendiculaire au réseau de particules, le spectre d'absorption présente une large bande centrée autour de 516 nm avec un épaulement vers 430 nm. Ce type de spectre peut raisonnablement correspondre au spectre moyen d'une large distribution de particules sphériques de diamètres compris entre 40 nm et 70 nm comme mesuré précédemment sur les images STEM de ce film. Le spectre de telles particules présente en effet un mode dipolaire et un mode quadripolaire à plus haute fréquence. La faible distance (80 - 200 nm) inter-particule permet en outre d'observer un couplage plasmonique lorsque la polarisation est parallèle au réseau. Le spectre d'absorption mesuré indique dans ce cas la présence de 2 pics distincts à 428 et 579 nm, soit un décalage du pic dipolaire vers les grandes longueurs d'onde comme le prédit la modélisation dans l'approximation dipolaire (Figure 4.14).

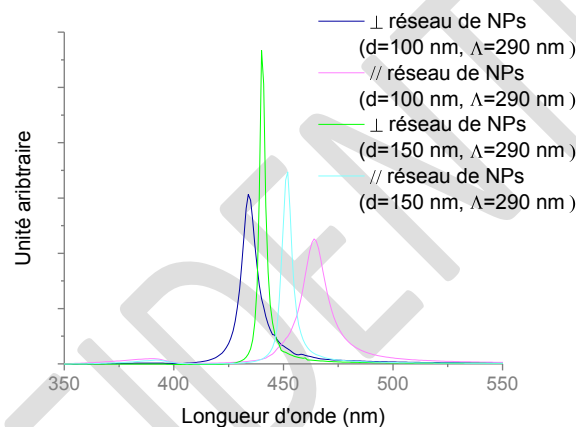


Figure 4.14 : Simulation du couplage inter-particule dans un réseau dont la période $\Lambda = 290$ nm est fixe et dont la distance inter-particule dans une ligne du réseau (d) varie de 100 à 150 nm (le réseau comporte 20 lignes et chaque ligne est constituée de 20 particules)

En présence de couplage inter-particule, la position du pic d'extinction dipolaire devient en effet très dépendante de la polarisation incidente et le décalage spectral entre les polarisations transverse et longitudinale s'accroît à mesure que le couplage est fort [112]. Le caractère dichroïque des motifs colorés pourrait donc être lié à un couplage directionnel des particules le long des lignes du réseau (couplage maximum quand le champ électrique est parallèle aux lignes et couplage minimum quand le champ électrique est perpendiculaire aux lignes de particules).

On notera également la forte réflectivité du motif photo-inscrit. Lorsque l'on compare le spectre de réflexion (Figure 4.13(e)) avec le spectre d'absorption (Figure 4.13(g)), on constate que les positions de plus faible réflexion correspondent aux positions d'absorption maximale des nanoparticules.

2.3.1 Comportement photochrome des zones colorées

De façon à caractériser le comportement photochrome des films dans les zones colorées, un motif de $3 \times 3 \text{ mm}^2$ a été inscrit par une succession de lignes colorées se recouvrant partiellement (Figure 4.15(a)). Chaque ligne a été obtenue par insolation du film à 488 nm avec une intensité de 150 kW.cm^{-2} et une vitesse de translation de 1 mm.s^{-1} . Après photo-inscription, le motif présente une couleur rosâtre en transmission (figure 4.15(a)) et son spectre d'absorbance manifeste une large bande d'absorption dans laquelle 3 bandes centrées aux longueurs d'onde 433, 500 et 554 nm sont présentes (figure 4.15(b)). Cette inscription a ensuite été insolée à 244 nm durant 30 mn avec une puissance de 38 mW.cm^{-2} et durant 1h à 488 nm avec une intensité de 6 W.cm^{-2} . Après ces insolations aucune variation n'a été observée sur le spectre d'absorbance des zones insolées (Figure 4.15(b)). Il semble donc que le caractère photochrome des films soit inhibé comme dans le cas des photo-inscriptions permanentes sous faisceau visible décrites au chapitre 3.

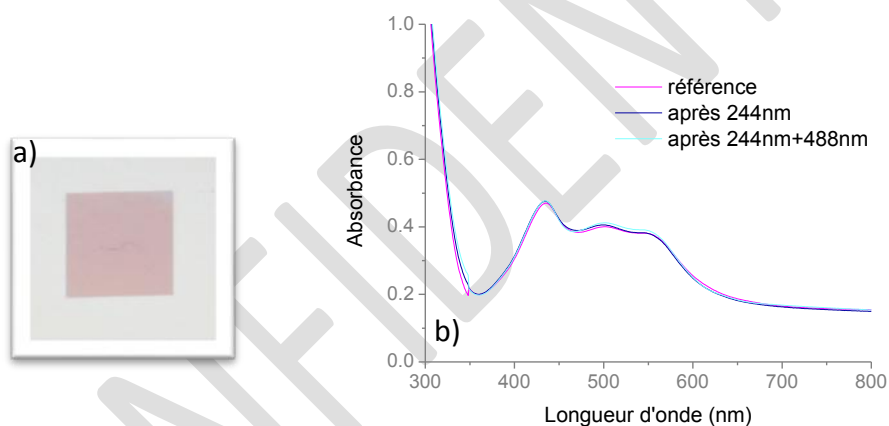


Figure 4.15 : image optique en transmission (a) et spectres d'absorbance du même motif après insolation à 244 nm et 488 nm (b)

De façon à vérifier que ces motifs ne peuvent plus être modifiés, un motif coloré de $2 \times 2 \text{ mm}^2$ photo-inscrit à 488 nm ($I = 41 \text{ kW.cm}^{-2}$ et $v = 500 \text{ }\mu\text{m.s}^{-1}$) par une succession de lignes se recouvrant partiellement (figure 4.16(a)) a été insolé en lumière blanche focalisée avec une intensité de 288 W.cm^{-2} durant 30 mn. Les spectres en réflexion mesurés avant et après insolation (figure 4.16(b)) n'illustrent aucune variation de réflexion après l'insolation en lumière blanche. Ceci confirme donc le fait que les couleurs photo-inscrites ne peuvent plus être modifiées par insolation visible ou UV et que le film perd son caractère photochromique dans les zones colorées. Comme mentionné dans le chapitre 3 cette inhibition du caractère

photochrome est probablement lié à la densification de la matrice de TiO_2 autour des particules qui empêcherait le contact entre l'oxygène ambiant et les nanoparticules d'argent et donc leur oxydation, ces dernières étant localisées à l'interface substrat-film (chap. 3 section 2.2.2)[5], [41].

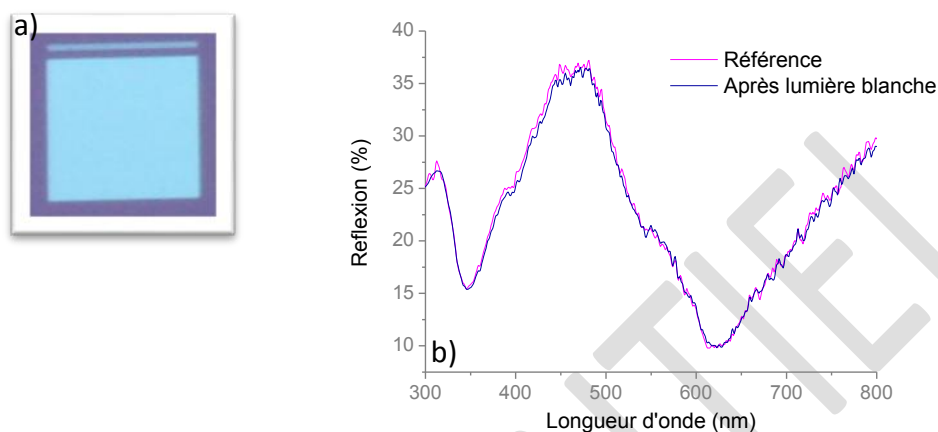


Figure 4.16 : Image optique en transmission d'un motif obtenu par insolation à 488 nm avec une intensité de 41 kW.cm^{-2} et une vitesse de $500 \mu\text{m.s}^{-1}$ (a). Spectres de réflexion du même motif avant et après insolation en lumière blanche (b)

2.3.2 Stabilité des motifs colorés

Plusieurs motifs colorés de $3 \times 3 \text{ mm}^2$ ont été inscrits ligne par ligne sur un échantillon mésoporeux imprégné d'argent sous différentes conditions d'insolation (les conditions d'obtention de chaque motif sont reportées dans le Tableau 4.1). Après photo-inscription, une image de ces motifs a été réalisée en réflexion spéculaire et en transmission (respectivement Figure 4.17, (a) et (b)). Ces motifs ont ensuite été stockés dans un tiroir de bureau. Treize mois plus tard, une nouvelle image a été réalisée en réflexion spéculaire et en transmission (respectivement Figure 4.17, (c) et (d)). Par comparaison avec les images prises après l'obtention des motifs colorés, nous pouvons dire que les couleurs photo-générées sont stables en transmission et en réflexion spéculaire au moins 13 mois.

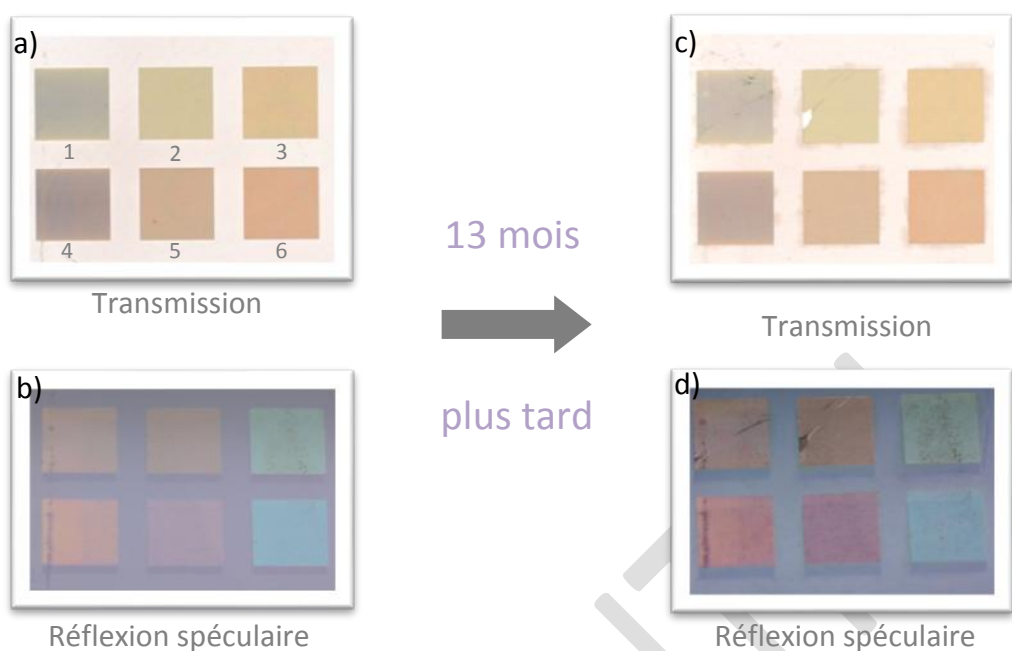


Figure 4.17 : Images optiques en transmission et réflexion spéculaire des mêmes motifs lors de leurs réalisations (respectivement (a) et (b)) et 13 mois plus tard (respectivement (c) et (d))

Numéro du carré	Longueur d'onde (nm)	Intensité (kW.cm^{-2})	Vitesse ($\mu\text{m.s}^{-1}$)	Pas entre 2 lignes consécutives (μm)
1	514	298	30 000	20 μm
2	514	298	3 000	20 μm
3	514	298	300	20 μm
4	488	248	30 000	20 μm
5	488	248	20 000	20 μm
6	488	248	10 000	20 μm

Tableau 4.1 : Conditions d'insolation utilisées pour photo-inscrire les motifs de la Figure 4.17

Les motifs photo-générés sont aussi stables en température. Un motif de $2 \times 2 \text{ mm}^2$ photo-inscrit ligne par ligne avec un laser focalisé émettant à 488 nm ($I=120 \text{ W.cm}^{-2}$, $v=2\ 000 \mu\text{m.s}^{-1}$, Pas = $20 \mu\text{m}$) a été successivement porté à différentes températures pendant 1 heure. Malgré une légère augmentation de la transmission lors de l'élévation de

température, le spectre du motif photo-inscrit garde la même forme (Figure 4.18(a)), ce qui implique que la couleur du motif reste sensiblement la même au cours de l'élévation de température. Ceci est accrédité visuellement par les images optiques réalisées après chaque élévation de température (Figure 4.18(b)). Les motifs photo-inscrits restent donc stables tout en préservant leur couleur au moins jusqu'à 400°C.

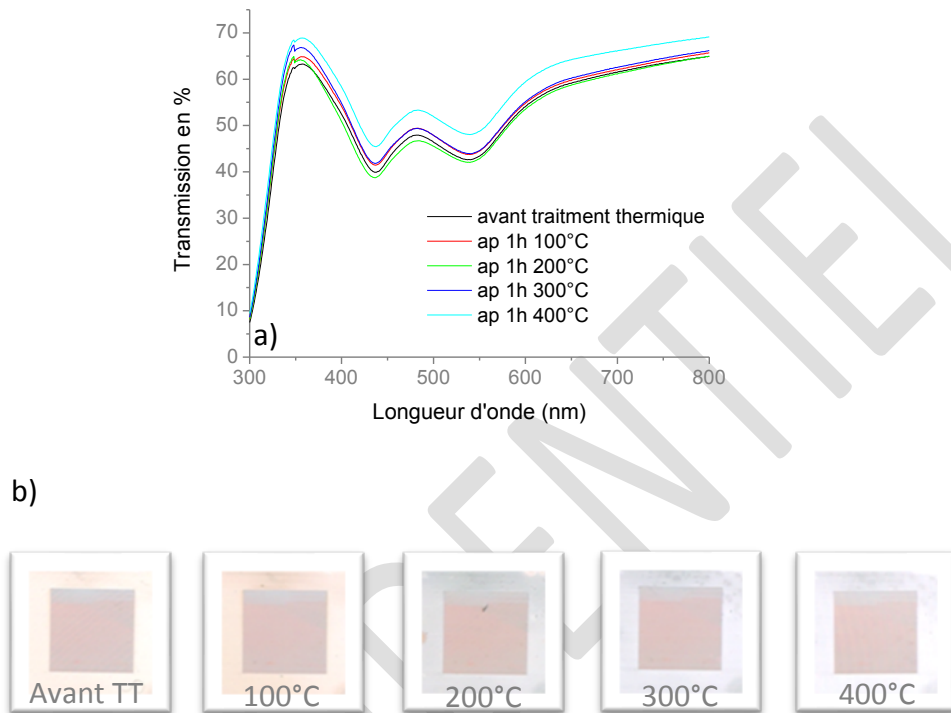


Figure 4.18 : Spectres (a) et images optiques (b) en transmission d'un motif coloré après différents traitements thermiques

La stabilité temporelle et thermique des motifs photo-inscrits peut aussi trouver une explication dans l'inhibition du contact entre l'oxygène et les nanoparticules d'argent par la densification de la matrice autour des nanoparticules.

3 Influence des conditions d'insolation sur la couleur photo-induite

3.1 Influence de la vitesse d'écriture

De manière à caractériser l'influence de la vitesse d'écriture sur les couleurs photo-induites, 4 motifs de $2 \times 2 \text{ mm}^2$ ont été réalisés à 488 nm ($I = 125 \text{ kW.cm}^{-2}$, polarisation laser perpendiculaire au sens de déplacement) en utilisant différentes vitesses d'écriture ($30\,000$, $3\,000$, 600 et $300 \text{ }\mu\text{m.s}^{-1}$). Chaque motif est constitué d'une succession de lignes d'environ $18 \text{ }\mu\text{m}$ se recouvrant partiellement. Les images optiques réalisées en transmission, réflexion spéculaire et réflexion hors spéculaire (Figure 4.19) montrent qu'en fonction de la vitesse d'écriture utilisée la variation de la longueur d'onde de la couleur perçue n'est pas monotone (couleur violacée en réflexion spéculaire pour une vitesse de $3000 \text{ }\mu\text{m.s}^{-1}$, couleur bleutée à $600 \text{ }\mu\text{m.s}^{-1}$, couleur violacée à $300 \text{ }\mu\text{m.s}^{-1}$).

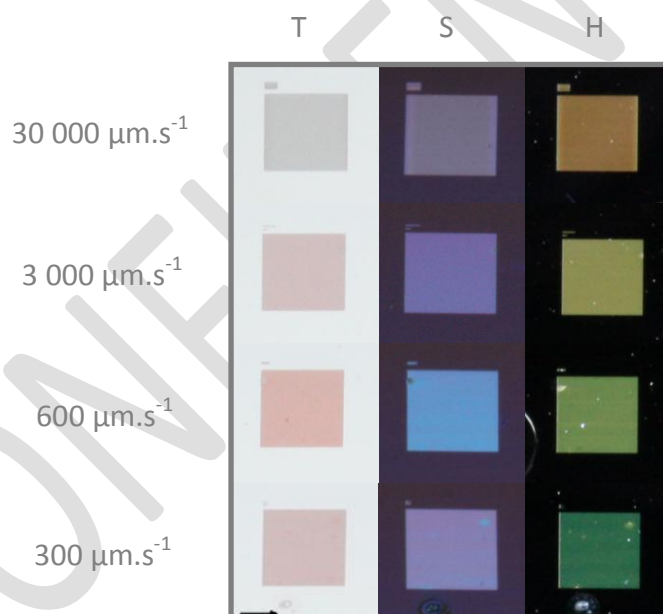


Figure 4.19 : Images optiques en transmission (T), réflexion spéculaire (S) et hors spéculaire (H) de 4 motifs de $2 \times 2 \text{ mm}^2$ réalisés à 488 nm ($I=125 \text{ kW.cm}^{-2}$) avec quatre vitesses différentes : $30\,000$, $3\,000$, 600 et $300 \text{ }\mu\text{m.s}^{-1}$. La flèche indique le sens d'écriture des motifs.

Les images MEB (Figure 4.20(a), (b), (c) et (d)) réalisées à l'intérieur des lignes insolées indiquent qu'en fonction de la vitesse d'écriture utilisée, le réseau de particules peut être présent au non dans les zones insolées. Pour une vitesse de $30\,000\ \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, le réseau n'est plus visible et on distingue majoritairement des agglomérats de bâtonnets. Les images MET réalisées sur des copeaux de zones insolées (Figure 4.20(e), (f), (g) et (h)) montrent quelques particules éparses avec un diamètre moyen de $69\pm 15\ \text{nm}$. Une analyse par spectroscopie Raman réalisée sur la zone insolée (Figure 4.21 (a)) indique la présence de TiO_2 rutile (3 pics dominants à 234 , 445 et $613\ \text{cm}^{-1}$ s'apparentant à la phase du TiO_2 rutile [99]). Par analogie avec les résultats obtenus sur le motif coloré de la Figure 4.9, il peut être supposé que les bâtonnets visibles sur l'image MEB soient uniquement constitués de TiO_2 rutile. Pour les autres vitesses ($3\,000$, 600 et $300\ \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), un réseau de particules est généré parallèlement au champ électrique incident. Quelle que soit la vitesse d'écriture utilisée, la période du réseau reste sensiblement la même ($\sim 260\text{nm}$), ce qui est cohérent avec l'hypothèse d'une structuration du matériau par l'interférence produite entre l'onde incidente et la diffusion de cette même onde par la rugosité du film ou du substrat. Dans ce phénomène d'interférence la période du réseau dépend uniquement de la longueur d'onde, de l'indice effectif du milieu et de l'angle d'incidence [108], [111].

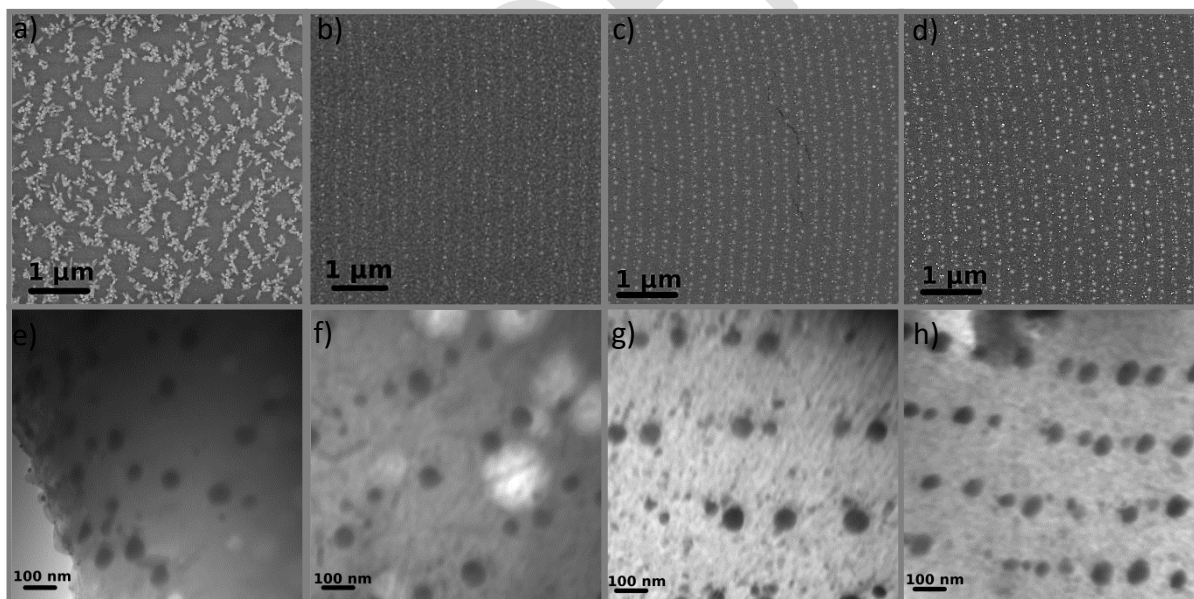


Figure 4.20 : Images MEB (a, b, c, d) et MET (e, f, g, h) de 4 motifs photo-inscrits à $488\ \text{nm}$ ($I = 125\ \text{kW}\cdot\text{cm}^{-2}$) avec une vitesse de $30\,000\ \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (a,e), $3\,000\ \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (b,f), $600\ \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (c,g) et $300\ \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (d,h)

Les images MET réalisées sur des copeaux des zones insolées avec une vitesse d'écriture de 3 000, 600 ou 300 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (respectivement (Figure 4.20(f), (g) et (h)) indiquent que globalement la taille des particules et l'espace inter-particule au sein d'une même ligne augmente avec une diminution de la vitesse d'écriture. Le diamètre moyen des particules est respectivement de 55 ± 15 nm, 60 ± 18 nm et 70 ± 13 nm et l'espace inter-particule est compris entre 80-200 nm, 100-230 nm et 120-340 nm pour les vitesses de 3 000, 600 et 300 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Une diminution de la vitesse d'écriture entraîne aussi un changement de la structure cristalline du TiO_2 . Pour des vitesses de 30 000 et 3 000 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, les spectres Raman (respectivement Figure 4.21 (a) et (b)), indiquent une cristallisation de la matrice en TiO_2 rutile (respectivement 3 pics dominants à 234, 445 et 613 cm^{-1} et à 143, 236, 443 et 613 cm^{-1} peuvent s'apparenter à la phase du TiO_2 rutile [99]) alors que pour des vitesses de 600 et 300 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ les spectres Raman (respectivement Figure 4.21 (e) et (f)), indiquent une cristallisation de la matrice en TiO_2 anatase (respectivement 4 pics dominants à 142, 397, 515 et 639 cm^{-1} et 4 pics dominants à 145, 398, 515 et 635 cm^{-1} peuvent s'apparenter à la phase cristalline du TiO_2 anatase [99], [103]).

L'augmentation de la taille des particules et de l'espace inter-particule (au sein d'une même ligne) peut s'expliquer par le fait que l'utilisation d'une vitesse d'écriture plus faible laisse plus de temps aux particules pour croître. Par contre le changement de phase cristalline de la matrice de TiO_2 est plus difficilement explicable. Une explication possible peut être donnée en considérant qu'aux vitesses élevées, le temps de sollicitation du matériau est plus faible que le temps de relaxation. Du coup, on assiste à une organisation structurale minimisant l'énergie libre localement au détriment de l'énergie libre globale. A l'inverse, aux faibles vitesses, le temps de sollicitation est plus grand que le temps de relaxation, permettant ainsi d'atteindre l'équilibre.

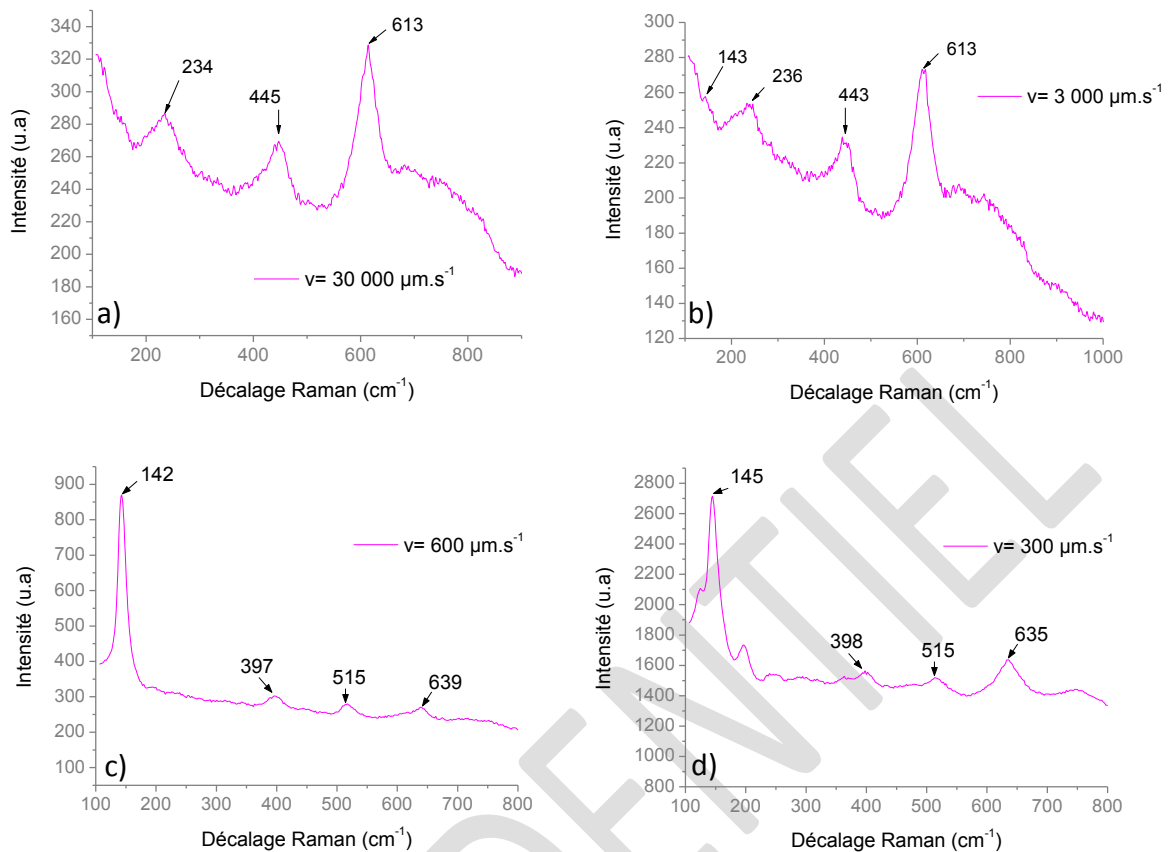


Figure 4.21 : Spectres Raman de 4 motifs photo-inscrits à 488 nm ($I = 125 \text{ kW.cm}^{-2}$) avec une vitesse de $30\,000 \mu\text{m.s}^{-1}$ (a), $3\,000 \mu\text{m.s}^{-1}$ (b), $600 \mu\text{m.s}^{-1}$ (c) et $300 \mu\text{m.s}^{-1}$ (d)

Le changement de couleur obtenu entre les différentes vitesses d'écriture provient donc majoritairement du changement de taille des nanoparticules et de l'espace entre elles (au sein de la même ligne) car excepté pour la vitesse de $30\,000 \mu\text{m.s}^{-1}$ (où il n'y a plus de réseau) la période du réseau de particules reste la même quelle que soit la vitesse d'écriture utilisée. Le changement de couleur peut aussi être lié pour certains motifs à un changement de l'indice de la matrice (l'indice du TiO_2 rutile et anatase étant respectivement de 2.72 et 2.52 à 500 nm [113]) qui induit un décalage des résonances plasmon (cf. chap. 1).

3.2 Influence de l'intensité incidente

L'influence de l'intensité incidente sur la coloration photo-induite des films a été testée en comparant trois des motifs étudiés précédemment ($v=3\ 000, 600$ ou $300\ \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) à trois nouveaux motifs inscrits dans les mêmes conditions (polarisation laser perpendiculaire au sens de déplacement, $\lambda=488\ \text{nm}$, $v=3\ 000, 600$ ou $300\ \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) en changeant uniquement l'intensité incidente ; abaissée à $80\ \text{kW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Sur le plan visuel, de faibles différences de couleurs sont perceptibles entre les deux intensités (Figure 4.22) ; des études complémentaires (notamment colorimétriques) devront être réalisées pour les quantifier.

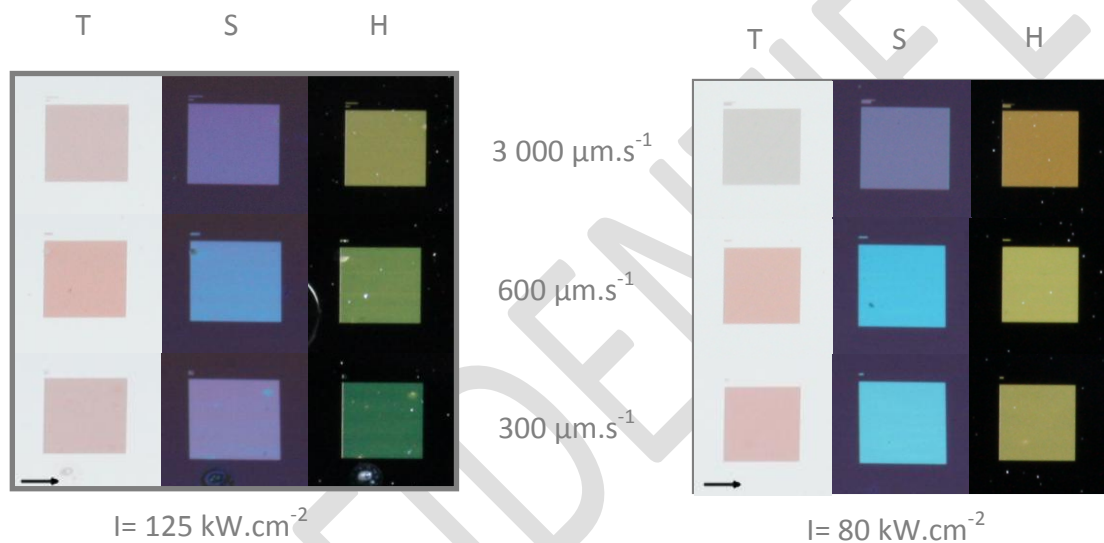


Figure 4.22 : Images optiques en transmission (T), réflexion spéculaire (S) et hors spéculaire (H) de 6 motifs de $2 \times 2\ \text{mm}^2$ réalisés à $488\ \text{nm}$ avec une intensité de $125\ \text{kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (à gauche) et $80\ \text{kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (à droite). Les flèches indiquent le sens d'écriture des motifs.

Les images MEB (Figure 4.23) indiquent là aussi, la présence d'un réseau de particules parallèle au champ électrique incident avec une période de $280\ \text{nm}$ indépendamment de la vitesse utilisée. Néanmoins, la période de ce réseau est légèrement différente de celle obtenue sur les motifs inscrits avec une intensité de $125\ \text{kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($\sim 260\ \text{nm}$). Ce changement de période n'est pas significatif si l'on considère dans les équations (4.1) et (4.2) une légère variation de l'angle d'incidence ou de l'indice du film.

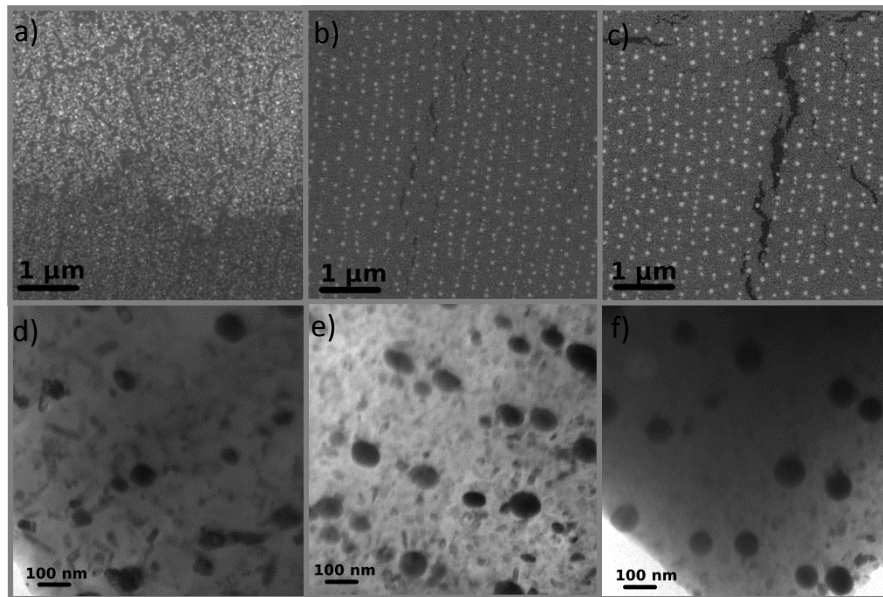


Figure 4.23 : Images MEB (a, b, c) et MET (e, f, g) de trois motifs photo-inscrits à 488 nm ($I = 80 \text{ kW.cm}^{-2}$) avec une vitesse de $3\,000 \mu\text{m.s}^{-1}$ (a,d), $600 \mu\text{m.s}^{-1}$ (b,e) et $300 \mu\text{m.s}^{-1}$ (c,f)

Les mesures réalisées sur les images MET des copeaux des zones insolées sous 80 kW.cm^{-2} (Figure 4.23 (d), (e) (f)) indiquent que la taille des particules et l'espace inter-particule au sein d'une même ligne augmentent avec une diminution de la vitesse d'écriture (comportement identique à celui obtenu avec une intensité de 125 kW.cm^{-2}). Le diamètre moyen des particules mesuré sur les images MET est respectivement de $74 \pm 20 \text{ nm}$, $83 \pm 21 \text{ nm}$ et $96 \pm 15 \text{ nm}$ et l'espace inter-particule est compris entre $120\text{-}280 \text{ nm}$, $150\text{-}320 \text{ nm}$ et $158\text{-}358 \text{ nm}$ pour les vitesses de $3\,000$, 600 et $300 \mu\text{m.s}^{-1}$. Par comparaison avec les valeurs obtenues sur le motif inscrit avec une intensité de 125 kW.cm^{-2} , la taille des particules et la distance inter-particule (au sein d'une même ligne) est plus importante quand l'intensité diminue. Cette différence de taille de particules peut être due à une plus faible élévation thermique dans le cas d'une insolation à 80 kW.cm^{-2} . Cette baisse de température favoriserait la croissance des particules au détriment de la nucléation. La baisse d'intensité n'a cependant pas d'influence sur les spectres Raman des zones cristallisées (Figure 4.24), nous trouvons toujours les pics caractéristiques du TiO_2 rutile pour la vitesse $3\,000 \mu\text{m.s}^{-1}$ (3 pics dominants à 238 , 448 et 612 cm^{-1} [99]) et les pics du TiO_2 anatase (4 pics dominant à ~ 142 , 395 , 515 et 635 cm^{-1} [99], [103]) pour les vitesses de 600 et $300 \mu\text{m.s}^{-1}$. Néanmoins, il est possible de cristalliser davantage la matrice voire de l'ablater si l'intensité incidente devient suffisamment forte (cf. chap. 2). La différence de couleur entre les deux intensités pourrait donc être attribuée à l'augmentation de la taille des particules avec la baisse d'intensité.

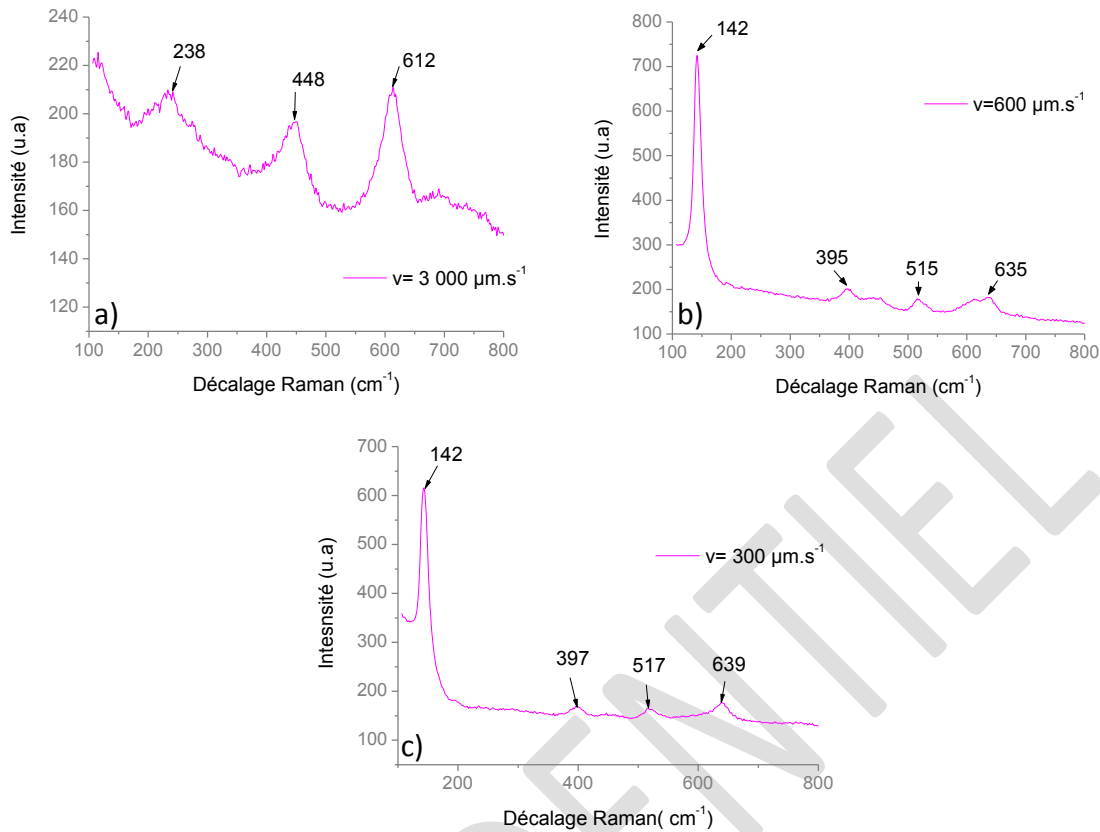


Figure 4.24 : Spectres Raman de 3 motifs photo-inscrits à 488 nm ($I = 80 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$) avec une vitesse de $3\,000 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (a), $600 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (b) et $300 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (c)

3.3 Influence de la longueur d'onde

L'influence de la longueur d'onde sur les couleurs photo-induites a été testée en comparant les trois motifs réalisés à 488 nm ($I = 125 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ et $v = 3\,000, 600$ ou $300 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) avec les trois nouveaux motifs inscrits dans des conditions similaires ($I = 110 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ et $v = 3\,000, 600$ ou $300 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) mais à 647 nm (tous les motifs photo-inscrits ont été obtenus avec une polarisation laser perpendiculaire au sens de déplacement). Pour des inscriptions avec une longueur d'onde de 514 nm les couleurs résultantes sont très proches de celles obtenues à 488 nm. En revanche, les images optiques réalisées en transmission, réflexion spéculaire et hors spéculaire (Figure 4.25) montrent que les couleurs des motifs photo-induits à 488 et 647 nm sont bien différentes.

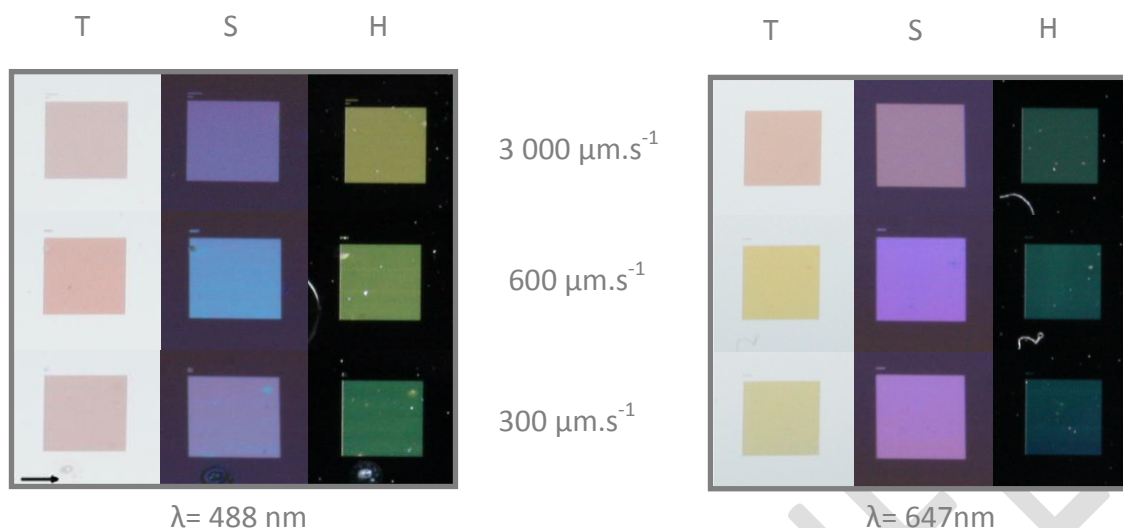


Figure 4.25 : Images optiques en transmission (T), réflexion spéculaire (S) et hors spéculaire (H) de 6 motifs de 2 x 2 mm réalisés à 488 nm ($I=125 \text{ kW.cm}^{-2}$) et 633 nm ($I=110 \text{ kW.cm}^{-2}$). La flèche indique le sens d'écriture des motifs.

Les images MEB et MET (Figure 4.26) réalisées sur les zones insolées à 647 nm indiquent la présence d'un réseau parallèle au champ électrique incident dans les zones insolées. La période du réseau est d'environ 390 nm (supérieure à celle obtenue à 488 nm : $\Delta \sim 280 \text{ nm}$) quelle que soit la vitesse d'écriture utilisée. La valeur de cette période est en accord avec la relation (3.1) puisque l'on retrouve un indice effectif de 1,65 qui est proche de l'indice de 1.69 mesuré par ellipsométrie sur un film mésoporeux sans argent. Ces résultats corroborent la structuration du matériau par l'interférence produite entre l'onde incidente et la diffusion de cette même onde par la rugosité du film ou du substrat.

Contrairement aux insolations réalisées à 488 nm, de nombreuses petites particules de l'ordre de 30 nm de diamètre sont présentes de part et d'autre des lignes du réseau (lignes constituées des particules les plus grosses qui sont de l'ordre de 60 nm). Une baisse de la vitesse d'écriture entraîne une diminution de la présence de ces nanoparticules et produit une augmentation du nombre de particules plus grosses le long du réseau (Figure 4.26 (f)) mais le diamètre moyen des grosses particules reste sensiblement le même ($\sim 60 \text{ nm}$). Une diminution de la vitesse d'écriture permet donc une meilleure coalescence des petites particules.

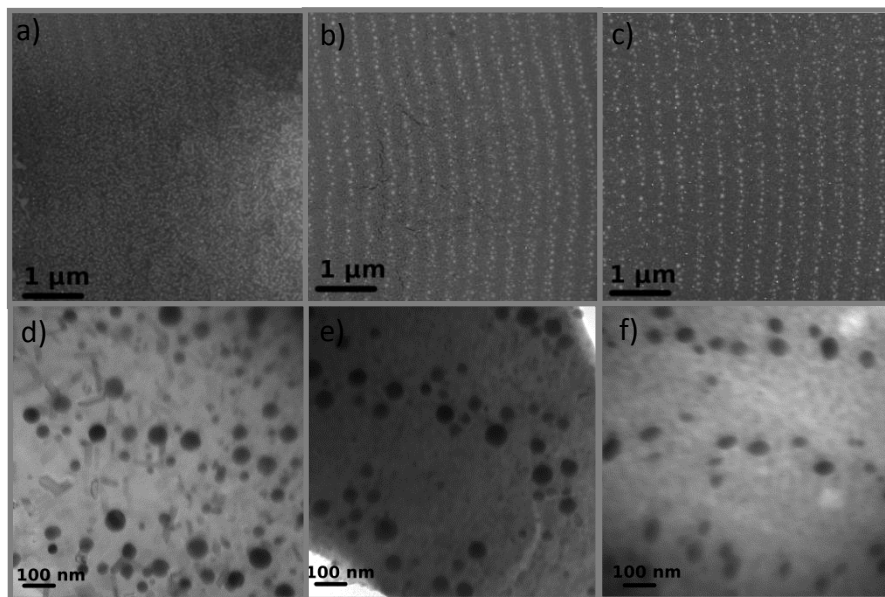


Figure 4.26 : Images MEB (a, b, c) et MET (e, f, g) de 3 motifs photo-inscrits à 647 nm ($I = 110 \text{ kW.cm}^{-2}$) avec une vitesse de $3\,000 \mu\text{m.s}^{-1}$ (a,d), $600 \mu\text{m.s}^{-1}$ (b,e) et $300 \mu\text{m.s}^{-1}$ (c,f)

Les analyses Raman sont quant à elles comparables à celles effectuées à 488 nm. On obtient la phase TiO_2 rutile [99] pour la vitesse $3\,000 \mu\text{m.s}^{-1}$ et la phase TiO_2 anatase [99], [103] pour les vitesses de 600 et $300 \mu\text{m.s}^{-1}$ (Figure 4.27). Le changement de couleurs entre les motifs photo-inscrits à 488 nm et 647 nm peut donc provenir du changement de période du réseau et/ou au changement de distribution des particules dans les lignes du réseau.

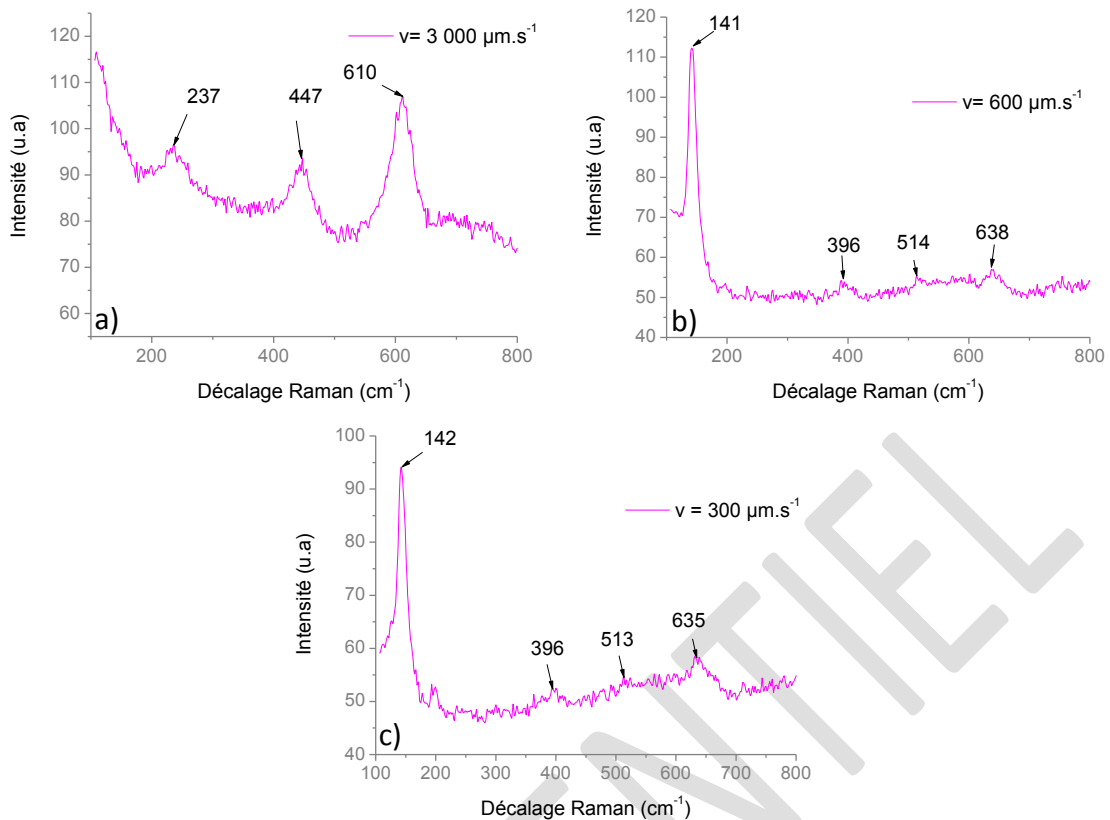


Figure 4.27 : Spectres Raman de trois motifs photo-inscrits à 647 nm ($I = 110 \text{ kW.cm}^{-2}$) avec une vitesse de $3\,000 \mu\text{m.s}^{-1}$ (a), $600 \mu\text{m.s}^{-1}$ (b) et $300 \mu\text{m.s}^{-1}$ (c)

4 Méthodes numériques pour la photo-inscription d'images colorées

Les films mésoporeux d'oxyde de titane imprégnés d'argent peuvent aussi servir à la photo-inscription d'images colorées. Dans cette étude, nous proposons une méthode pour photo-inscrire une image colorée à partir d'une image initiale simple (fond de l'image clair, motif avec des contours fermés et disjoints). Cette méthode permet de conserver la forme du motif mais ne permet pas de retranscrire les couleurs de l'image initiale (les couleurs de l'image finale sont fixées par l'utilisateur en fonction des couleurs disponibles sur son échantillon). Les traitements numériques et les méthodes d'inscriptions utilisées pour cette photo-inscription sont les mêmes que ceux utilisés pour l'écriture en continu (chap. 2 (2.2)) à l'exception d'une étape supplémentaire qui est ajoutée avant la retranscription des données pour la photo-inscription du motif. Les traitements numériques déjà présentés précédemment ne seront pas détaillés de nouveau dans cette partie, seule l'étape supplémentaire le sera. Cette méthode est décrite à travers l'exemple de l'image de la Figure 4.28.

- **Etape 1 : Conversion de l'image en niveau de gris**

L'image initiale est convertie en niveau de gris en utilisant la composante de luminance de l'espace Lab (Figure 4.28).

- **Etape 2 : Seuillage**

L'image est ensuite rendue binaire par un seuillage automatique. Dans le cas de l'exemple de la Figure 4.28, celui-ci est réalisé par une maximisation de l'entropie.

- **Etape 3 : Suppression des imperfections**

Les défauts liés au seuillage de l'image sont supprimés en appliquant dans le cas de la Figure 4.26 un filtrage. Ce filtrage consiste à éliminer tous les objets dont la connexité (au sens d'un voisinage V_8) est inférieure à 30 pixels (Figure 4.28).

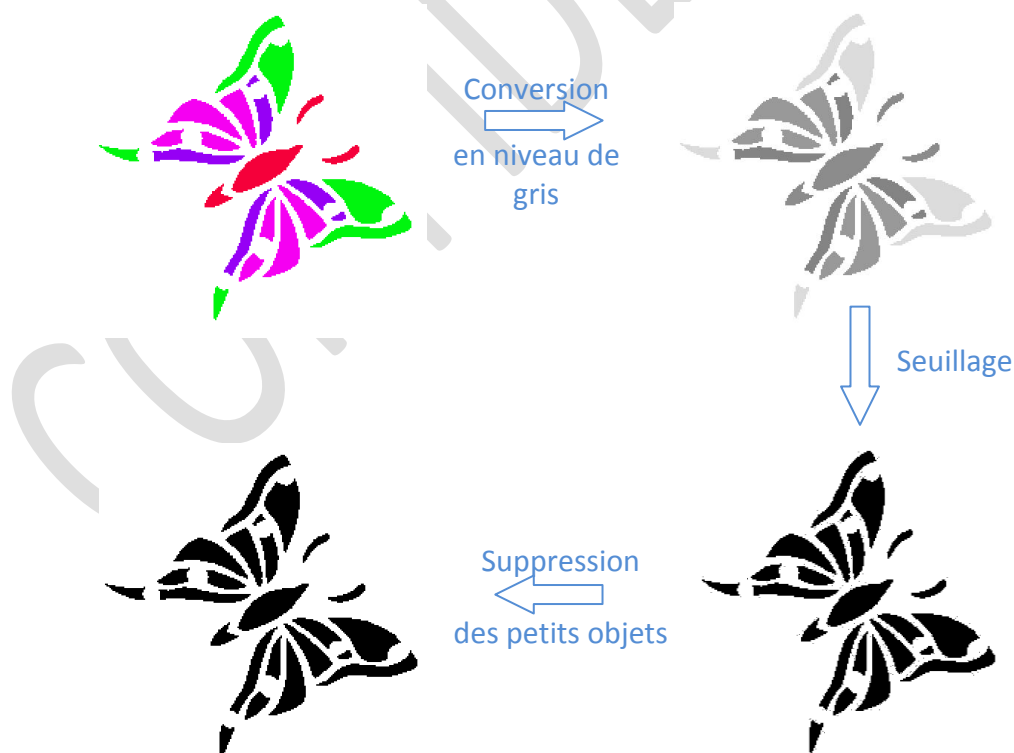


Figure 4.28 : Illustration des différents traitements d'image utilisés avant le choix des couleurs

- **Etape 4 : Choix des couleurs**

Il s'agit de réaliser une labellisation de l'image. Cette étape consiste à identifier les constituants de l'image et les grouper pour créer une partition de telle sorte à avoir un élément par couleur (Figure 4.29). A titre d'exemple, si l'on désire réaliser un papillon avec 4 couleurs, les différents constituants de l'image seront regroupés en quatre éléments chacun avec sa propre couleur Figure 4.29.



Figure 4.29 : Illustration du choix des couleurs dans le cas d'une photo-inscription en 4 couleurs

- **Etape 5 : Retranscription des données pour la photo-inscription du motif**

L'image issue de ces traitements numériques est ensuite subdivisée en autant d'images binaires qu'il y a de couleurs à photo-inscrire. Pour chaque image la valeur 255 est affectée à la zone colorée et la valeur 0 au fond. Cette subdivision est réalisée pour pouvoir inscrire chaque couleur indépendamment des autres ; certains paramètres d'insolation comme l'intensité incidente ou la longueur d'onde d'insolation, ne pouvant être changés de manière automatique durant l'inscription du motif. La Figure 4.30 illustre ce traitement dans le cas de l'image de la Figure 4.29.

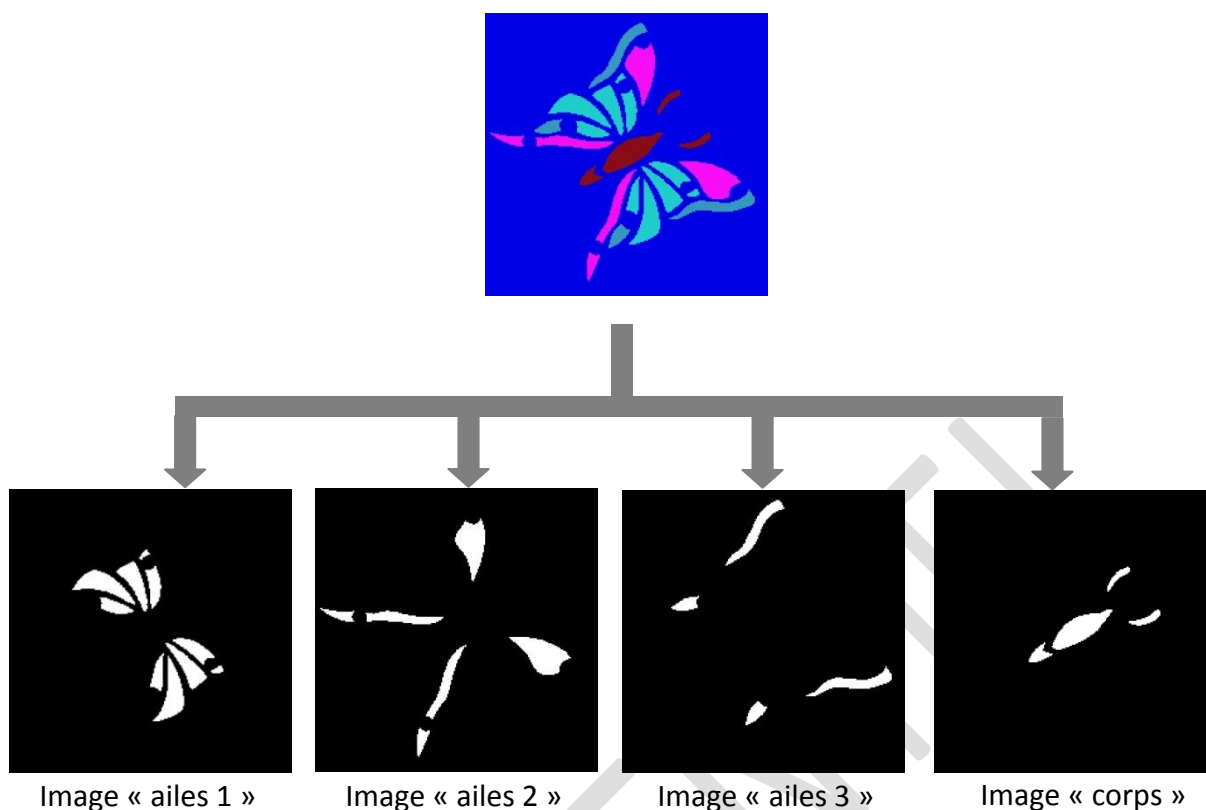


Figure 4.30 : Image couleur subdivisée en 4 images binaires correspondant chacune à une couleur du motif

A partir de ces images binaires, une méthode identique à celle décrite dans le chapitre 2 pour l'écriture en continu (section 2.2) est utilisée pour retranscrire les valeurs des images en données pouvant être photo-inscrites. La figure 4.31 illustre une photo-inscription colorée de l'image de la figure 4.28 en utilisant uniquement une longueur d'onde (488nm) pour insoler le film. Ce motif à une taille de 1x1 cm et sa résolution est de 60 μm . L'image « ailes 1 » a été obtenue en insolant le film avec une intensité de 58 $\text{kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ et une vitesse de 1 000 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, l'image « ailes 2 » avec une intensité de 125 $\text{kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ et une vitesse de 4 000 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, l'image « ailes 3 » avec une intensité de 117 $\text{kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ et une vitesse de 100 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ et l'image « corps » a été réalisée en insolant le film à une intensité de 98 $\text{kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ et une vitesse de 3 000 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Contrairement à une impression standard, le motif présente différentes couleurs en fonction des conditions d'illumination (transmission, spéculaire ...) mais aussi en fonction de la polarisation comme montré dans la Figure 4.31. La réalisation de tels motifs semble particulièrement intéressante pour la sécurisation de produits.

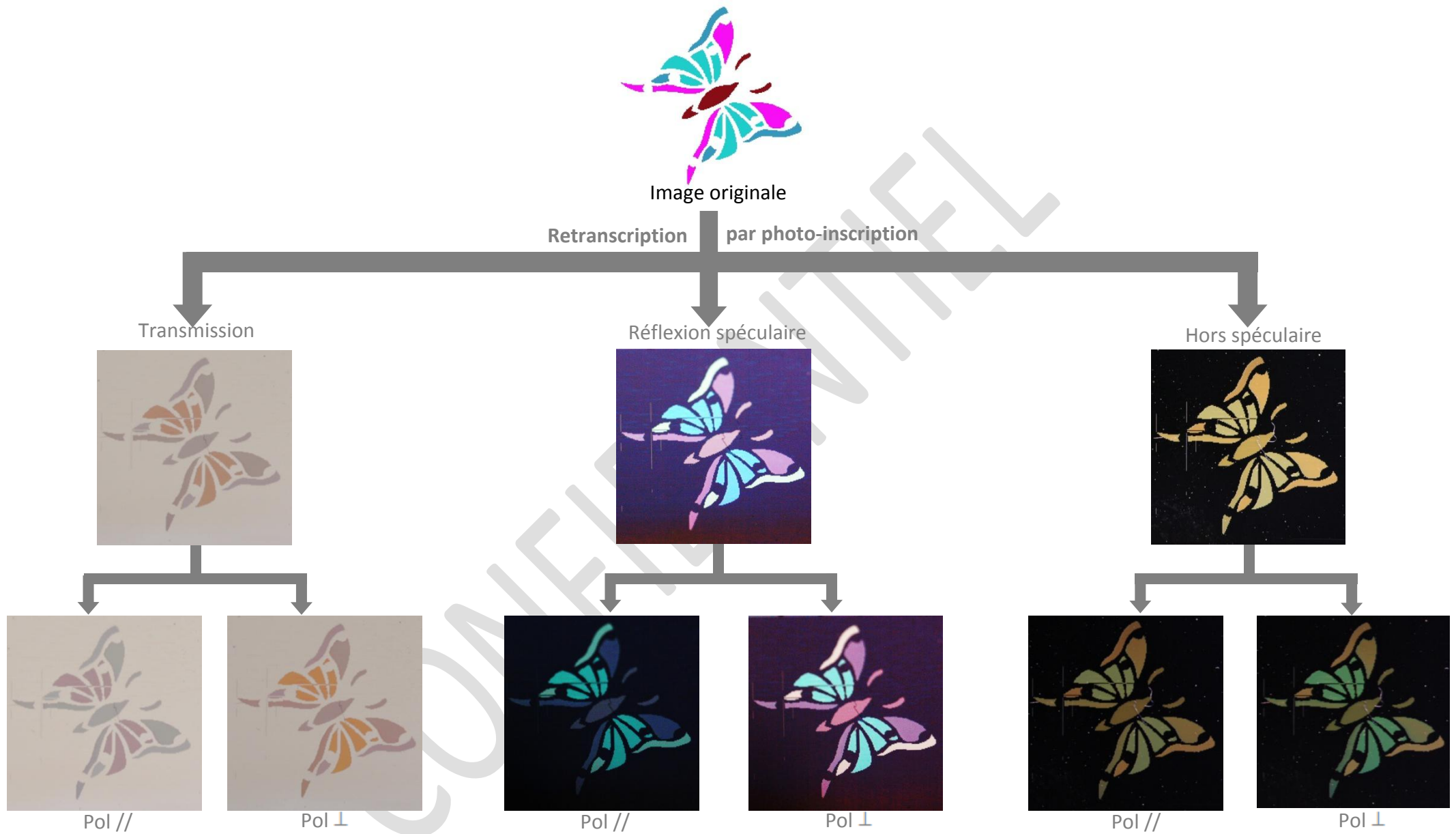


Figure 4.31 : Images du motif original et images de sa photo-inscription en transmission, réflexion spéculaire et hors spéculaire ainsi qu'en polarisation parallèle (pol //) ou perpendiculaire (pol ⊥) par rapport au réseau de particule

5 Conclusion

Des motifs colorés peuvent être photo-inscrits sur les films mésoporeux d'oxyde de titane imprégnés d'argent par une insolation directe des films en lumière monochromatique visible (aucune réduction préalable des sels d'argent n'est nécessaire). Après imprégnation et séchage, les films ne présentent aucune bande d'absorption dans le domaine du visible mais des petites particules d'argent dont le diamètre est inférieur à 3 nm sont quand même présentes dans le film. Du fait de leur faible taille ces particules absorbent très peu le rayonnement incident, ce qui entraîne une contribution négligeable de leur absorption dans la mesure macroscopique de l'absorbance du film. Cependant, quand l'intensité incidente est suffisamment importante (intensité supérieure au kW.cm^{-2}), il est possible de les faire croître et d'obtenir suivant les conditions d'insolation des nanoparticules d'argent d'une cinquantaine voir une centaine de nanomètres.

Les mécanismes de croissance de ces nanoparticules sont alors très différents de ceux décrits dans la littérature. Non seulement les particules croissent avec la lumière visible qui sert habituellement à les oxyder mais en plus une structuration périodique des nanoparticules dans la direction parallèle au champ électrique peut être générée de manière spontanée. La période de cette structure varie avec la longueur d'onde mais est indépendante dans une certaine gamme de l'intensité et de la vitesse d'écriture. Ce comportement peut alors être rapproché de celui des « ripples » et être attribué à un phénomène d'interférence entre l'onde incidente et la diffusion de cette même onde par la rugosité du film ou du substrat. La croissance des particules peut alors être attribuée à un effet thermique causé par l'excitation des petites nanoparticules présentes initialement dans le film. Cette hypothèse est cohérente avec la cristallisation de la matrice dans les zones insolées et l'augmentation du diamètre des particules lorsque le temps d'insolation augmente ou lorsque l'intensité incidente diminue ; mais elle ne permet pas d'expliquer les différents changements de cristallisation de la matrice de TiO_2 .

Les couleurs résultantes du fait de leur structure particulière présentent des propriétés optiques différentes de celles rapportées dans la littérature. Les couleurs photo-générés sont plus marquées et plus réfléchissantes, notamment en réflexion spéculaire. Elles peuvent aussi être différentes en fonction des conditions d'illumination et/ou de la polarisation probablement à cause de phénomène de couplage entre le réseau et l'absorption des nanoparticules d'argent. Les couleurs photo-générées sont aussi plus stables que les couleurs décrites dans la littérature puisqu'elles peuvent être conservées au moins 13 mois, contre quelques jours pour les couleurs décrites dans la littérature, et résistent jusqu'à une température d'au moins 400°C . Cependant, la génération de ces couleurs inhibe le caractère photochrome des films probablement à cause d'un confinement des nanoparticules dans la matrice dense de TiO_2 qui empêcherait les particules d'argent

d'être en contact avec l'oxygène. A une longueur donnée, il est possible de générer plusieurs couleurs en faisant varier simplement l'intensité incidente et la vitesse d'écriture. Il devient alors possible d'écrire des motifs complexes colorés en utilisant uniquement une seule longueur d'onde d'insolation, ce qui n'était pas possible avec les couleurs photo-induites par oxydation sélective des nanoparticules.

CONFIDENTIEL

Conclusion Générale

Ce travail de thèse a consisté à étudier le comportement photochromique des films mésoporeux d'oxyde de titane imprégnés d'argent dans le but de les utiliser comme supports de données et plus particulièrement dans le domaine de la traçabilité sécurisée.

Nous avons ainsi montré que les films mésoporeux d'oxyde de titane imprégnés d'argent pouvaient être utilisés comme support de données reconfigurables. Les films initialement incolores deviennent brun-gris sous une illumination UV, grâce à la formation de nanoparticules d'argent qui, par leur résonance plasmon de surface localisée, induisent une bande d'absorption dans le domaine du visible. Dans les films mésoporeux, la taille des nanoparticules formées est contrôlée par la taille des pores. Ceci permet d'obtenir une étroite distribution en taille de nanoparticules. Il est alors possible de décolorer les zones initialement brun-gris par insolation des films en lumière visible monochromatique dans la bande de résonance plasmon de surface localisée des nanoparticules. La durée d'effacement des inscriptions est d'autant plus rapide que la longueur d'onde d'insolation est proche du maximum de la résonance plasmon de surface des nanoparticules et que son intensité est élevée. Durant l'effacement des nanoparticules, les spectres d'absorbance en polarisation révèlent un comportement dichroïque du film qui semble provenir d'une plus grande oxydation des nanoparticules métalliques dans la direction parallèle à la polarisation laser.

Des analyses EDX réalisées lors d'insolations UV ou visible ont montré la migration de l'argent sous faisceau laser. Lors des insolations UV, l'argent se déplace vers les zones de plus forte intensité et durant les insolations visibles celui-ci se redisperse de façon à obtenir une concentration homogène dans le film. Dès l'imprégnation des films mais aussi après l'effacement des motifs, des nanoparticules d'argent métalliques de diamètre inférieur à 6 nm sont observées sans que ceux-ci ne présentent aucune bande de résonance plasmon. Cette absence a été attribuée à la formation de particules cœur/coquille dont le cœur est en argent et la coquille en un matériau haut indice et à la très faible section efficace d'absorption des tout petites nanoparticules ; la coquille serait constituée d'oxyde d'argent Ag_2O dont la présence a été confirmée par MET HR.

Les cycles d'écriture et d'effacement réalisés dans une même zone d'un film ont montré la réversibilité du processus. L'effacement ne laisse pas de trace du motif précédent et l'écriture d'un nouveau motif conduit à un contraste similaire au motif initial. Les motifs photo-inscrits restent stables au moins deux ans tout en préservant leur caractère reconfigurable.

Nous avons aussi montré la possibilité de l'inscription reconfigurable de tout type de motif monochrome en utilisant, soit une écriture point à point, soit une écriture en continu. Des motifs de taille centimétrique avec une résolution micrométrique peuvent alors être

inscrits en une dizaine de minutes. Ces films sont très prometteurs dans le domaine de l'authentification de produits. Ils permettent la photo-inscription de marquages aléatoires reconfigurables fortement discriminants. Ces marquages sont stables et faciles à acquérir tout en autorisant une remise à jour des inscriptions en cas de corruption de la base de données ou durant les différentes étapes de fabrication d'un produit. L'effacement partiel à une échelle microscopique des inscriptions permet aussi de dissimuler de l'information dans un motif.

Nous avons démontré que les films mésoporeux d'oxyde de titane imprégnés d'argent pouvaient être utilisés comme supports de données permanentes. L'insolation avec une lumière UV de ces films induit selon l'intensité utilisée des motifs reconfigurables ou permanents. Au-delà d'un seuil, l'insolation cause une dépression irréversible à la surface du film. Cette dépression est due à une cristallisation locale de la matrice de TiO_2 qui passe de l'état amorphe à l'état anatase. Une augmentation de l'intensité incidente peut même entraîner une cristallisation de la matrice de TiO_2 en rutile ou l'ablater. La cristallisation a été attribuée à un échauffement important du TiO_2 provoqué par le rayonnement incident. Malgré un changement de phase et une absence de porosité, les films conservent leur caractère photochromique dans les zones cristallisées.

La lumière visible peut aussi être utilisée pour photo-inscrire des motifs permanents. En fonction de l'intensité utilisée, l'insolation visible permet la réalisation d'un motif reconfigurable ou d'un motif permanent par une dépression. Cette dépression, due à une cristallisation locale du film, peut être générée avec ou sans réduction préalable du sel d'argent ; mais ne peut être obtenue sans la présence de ce dernier. Comme dans le cas de l'insolation UV, cette cristallisation a été attribuée à une élévation de la température engendrée par des nanoparticules d'argent absorbant le rayonnement incident. En lumière visible, la photo-inscription d'un motif permanent entraîne l'apparition d'une bande d'absorption dans le domaine du visible et le film perd son caractère photochromique.

Par ailleurs, la cristallisation ou l'ablation locale de la matrice de TiO_2 peut être utilisée pour inscrire des motifs permanents résistant à haute température. Les motifs ainsi photo-inscrits sont stables à la température ambiante au moins pendant deux ans sans aucune dégradation des inscriptions.

Les films mésoporeux d'oxyde de titane imprégnés d'argent peuvent aussi être utilisés pour photo-inscrire des motifs multicolores. Nous avons démontré qu'il était possible de photo-inscrire des couleurs en lumière monochromatique visible sans réduction préalable du sel d'argent. Les couleurs dépendent des conditions d'insolation ; intensité, vitesse d'inscription et polarisation. Leur obtention nécessite le dépassement d'un seuil

d'intensité typiquement de l'ordre du kW.cm^{-2} . Les surfaces présentent alors une structuration périodique à base de nanoparticules alignées dans la direction du champ électrique. La période de cette structure dépend de la longueur d'onde, de l'indice effectif du matériau et de l'angle d'incidence du faisceau laser. Cette structuration spontanée des nanoparticules est attribuée à l'interférence entre l'onde incidente et la diffusion de celle-ci par la rugosité de film et/ ou substrat. La croissance des particules est attribuée, quant à elle, à un effet thermique causé par l'excitation de petites nanoparticules présentes initialement dans le film. Nous avons aussi montré que ces couleurs photo-générées étaient stables au moins 13 mois et qu'elles pouvaient résister à des élévations de température d'au moins 400°C . Cependant, la génération de ces couleurs inhibe le caractère photochrome des films ; La densification de la matrice de TiO_2 autour des particules d'argent empêchant le transfert des électrons des nanoparticules d'argent vers l'oxygène ambiant.

Ainsi, nous avons démontré que les films mésoporeux d'oxyde de titane peuvent être utilisés, par simple variation des conditions d'insolation, comme supports de données reconfigurables, permanentes ou multicolores avec de fortes potentialités dans le domaine de la traçabilité sécurisée.

Il va de soi que la transposition de ces différents procédés sur d'autres substrats tels que des plastiques ou des papiers pour cibler d'autres domaines d'applications de ces films ne pose pas de difficulté particulière ; des essais sur plastique ont été réalisés. D'autres techniques tel le dépôt physique en phase vapeur peuvent être envisagés (Physical Vapor Deposition : PVD).

Finalement, la poursuite de ces travaux pourrait se décliner sous deux volets ; un, amont, portant sur l'étude des mécanismes microscopiques de formation des nanoparticules et axé particulièrement sur la maîtrise de leur morphologie et la cinétique de leur croissance, l'autre, plus aval, dédié à l'étude colorimétrique en vue de la définition d'un procédé permettant de retranscrire fidèlement une image colorée sur un film mésoporeux d'oxyde de titane, autrement dit, la réalisation de copie d'images couleurs sans encre !

CONFIDENTIEL

ANNEXE 1 : Interaction d'une onde électromagnétique avec un métal

La réponse d'un milieu non polaire et non magnétique (milieu dont la polarisation et l'aimantation ne peuvent être induites que par une influence extérieure) à une onde électromagnétique représentée par un champ électrique \vec{E} et magnétique \vec{H} se compose généralement en 4 contributions : une polarisation \vec{P} , une aimantation \vec{M} , une densité de courant \vec{j} et un déplacement électrique \vec{D} . Toutes ces grandeurs dépendent des variables d'espace et de temps, mais pour ne pas alourdir les notations on sous-entendra cette dépendance. Elles sont reliées entre elles par les équations de Maxwell qui s'écrivent dans un milieu métallique de la manière suivante :

$$\operatorname{div} \vec{B} = 0 \quad (1)$$

$$\operatorname{div} \vec{D} = \rho_{\text{libre}} \quad (2)$$

$$\overrightarrow{\operatorname{rot}} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (3)$$

$$\overrightarrow{\operatorname{rot}} \vec{H} = \overrightarrow{J_{\text{libre}}} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (4)$$

Avec, \vec{B} l'induction magnétique, $\overrightarrow{J_{\text{libre}}}$ la densité de courant électrique obtenue à partir des charges libres et ρ_{libre} la densité de charges libres.

La polarisation provient de la force exercée par le champ électrique incident sur les charges électriques contenues dans la matière. Le champ électrique \vec{E} va déplacer les particules individuelles (électrons ou ions) de telle manière que les barycentres des charges positives et négatives des atomes ne coïncident plus (figure 1). De ce fait, chaque atome devient un dipôle électrique avec un moment dipolaire \vec{p} où :

$$\vec{p} = \sum_e q_e \vec{r}_e = \alpha \vec{E}_l \quad (5)$$

Avec q_e la valeur de la charge électrique, \vec{r}_e la distance entre deux charges de signe opposé, \vec{E}_l le champ local autour de l'atome et α la polarisabilité du matériau.

Aux fortes fréquences, (supérieures au TéraHertz c'est-à-dire pour des longueurs d'onde inférieures à l'infrarouge lointain), le champ électrique \vec{E} ne déplace généralement que les électrons des atomes et ne modifie pas la position des ions, on parle alors de polarisation électronique. Aux faibles fréquences, (inférieures au téraHertz), le champ électrique \vec{E} déplace les électrons des atomes mais aussi les ions, le déplacement de ces ions induit une polarisation appelée polarisation atomique ou polarisation ionique. Dans cette étude, on n'utilise que des longueurs d'onde comprises dans le domaine du visible ou de

l'ultraviolet (fréquences de l'ordre de 10^{14} Hz), on sera donc toujours dans le cas de polarisation électronique. Dans la suite, on parlera simplement de polarisation et on sous-entendra qu'il s'agit d'une polarisation électronique.

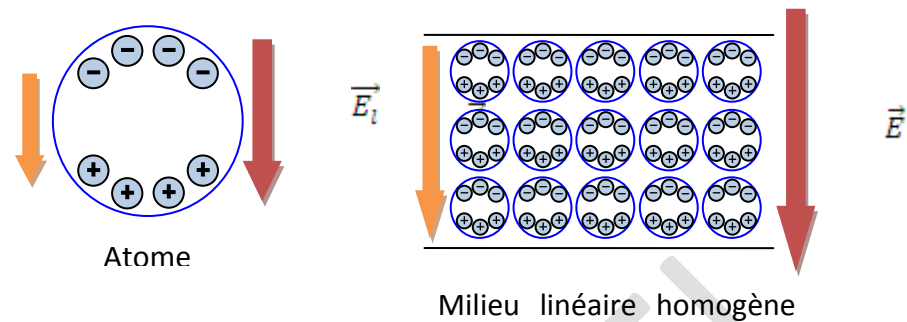


Figure 1 : Schéma de la polarisation induite par le champ électrique sur un atome et sur un métal linéaire homogène isotrope.

La polarisation macroscopique \vec{P} est reliée au champ électrique \vec{E} par l'équation :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad (6)$$

Avec ϵ_0 la permittivité du vide^[1] et χ la susceptibilité électrique macroscopique du matériau (sans dimension).

En général, χ dépend lui-même du champ électrique \vec{E} et est noté $\chi(E)$. La polarisation macroscopique \vec{P} peut alors être décrite par un développement en série, où les susceptibilités $\chi_{ijk\dots}$ sont introduites (ces susceptibilités sont constantes par rapport à E) :

$$P_i = \underbrace{\epsilon_0 \sum_j \chi_{ij} E_j}_{\text{terme linéaire } \chi^{(1)}} + \underbrace{\epsilon_0 \sum_j \sum_k \chi_{ijk} E_j E_k}_{\text{terme quadratique } \chi^{(2)}} + \underbrace{\epsilon_0 \sum_j \sum_k \sum_l \chi_{ijkl} E_j E_k E_l}_{\text{terme cubique } \chi^{(3)}} + \dots \quad (7)$$

Pour chaque composante $i = x, y$ ou z de \vec{P} . Pour des champs électriques suffisamment faibles ($|E| \leq 100 \text{V.m}^{-1}$), ce qui est le cas pour cette étude, l'équation (7) est linéaire. Dans le cas d'un milieu :

- anisotrope (χ est un tenseur de rang 2) – isotrope (χ est un scalaire)
- inhomogène ($\chi = \chi(\vec{r})$)^[2] – homogène (χ ne dépend pas \vec{r})
- absorbant (χ est complexe) – non-absorbant (χ est réel)
- dispersif ($\chi = \chi(\omega)$)^[3] – sans dispersion (χ ne dépend pas de ω)

^[1] $\epsilon_0 = 8,854187 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$

^[2] χ dépend de sa position définie par le vecteur \vec{r}

^[3] χ dépend de la fréquence excitatrice définie par sa pulsation ω

- non-linéaire (χ dépend des champs \vec{E} ou \vec{H}) – linéaire (χ ne dépend pas des champs)

Dans le cas d'un milieu linéaire isotrope homogène sans dispersion (figure 1) La polarisation macroscopique \vec{P} peut aussi être déduite à partir du moment dipolaire \vec{p} par :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} = N \vec{p} = N q_e \vec{r}_e \quad (8)$$

Avec N le nombre de dipôles présent dans le milieu.

Dans un milieu linéaire isotrope homogène sans dispersion l'aimantation \vec{M} , peut être déduite du champ magnétique incident par la relation :

$$\vec{M} = \mu_0 \chi_M \vec{H} \quad (9)$$

Où μ_0 ^[4] est la perméabilité du vide et χ_M la susceptibilité magnétique (dans un milieu quelconque la relation entre \vec{M} et \vec{H} est la même que la relation entre \vec{P} et \vec{E} , en remplaçant simplement \vec{P} par \vec{M} , \vec{E} par \vec{H} , ε_0 par μ_0 et χ par χ_M).

Dans le cas de la présence de charges non liées dans le milieu (ce qui est le cas pour les métaux), le champ électrique \vec{E} induit aussi un courant électrique additionnel avec une densité de courant \vec{J}_{libre} égale à :

$$\vec{J}_{libre} = \sigma \vec{E} \quad (\text{loi d'Ohm locale}) \quad (10)$$

Où σ est la conductivité électrique du milieu.

Aux équations de Maxwell s'ajoutent 2 équations constitutives :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (11)$$

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \vec{M} \quad (12)$$

Dans le cas d'un milieu linéaire isotrope homogène, ces relations se simplifient :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_0 (1 + \chi) \vec{E} = \varepsilon_0 \varepsilon \vec{E} \quad (13)$$

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \vec{M} = \mu_0 (1 + \chi_M) \vec{H} = \mu_0 \mu \vec{H} \quad (14)$$

Définissant ε appelé constante diélectrique ou plus généralement fonction diélectrique s'il on considère que le milieu est dispersif ou encore permittivité diélectrique relative, comme :

$$\varepsilon = 1 + \chi \quad (15)$$

Et μ appelé perméabilité relative magnétique comme

^[4] $\mu_0 = 4 \pi \cdot 10^{-7} \text{ H.m}^{-1}$

$$\mu = 1 + \chi_M \quad (16)$$

Dans la gamme de fréquence utilisée pour cette étude (visible et proche UV), la susceptibilité magnétique des métaux χ_M (de l'ordre de 10^{-5} [114]) peut être négligée devant 1, ce qui entraîne que la perméabilité magnétique relative $\mu = 1$. L'indice de réfraction n du milieu ne dépend alors que de la fonction diélectrique ε , pour un milieu isotrope :

$$n = \sqrt{\varepsilon} \quad (17)$$

Par conséquent, dans la gamme de fréquences utilisées, la permittivité diélectrique ε reste la seule quantité qui détermine les propriétés optiques des métaux. La connaissance de ε permet donc de prédire la réponse du milieu lorsqu'il interagit avec une onde électromagnétique.

CONFIDENTIEL

ANNEXE 2 : Relations de Kramers-Kronig

Les relations de Kramers-Kronig appelées aussi quelque fois intégrales de dispersion décrivent une relation linéaire causale entre la partie réelle et la partie imaginaire de certaines fonctions complexes. Si on considère une fonction définie par $f(\omega) = f_r(\omega) + if_i(\omega)$ avec $f_r(\omega)$ la partie réelle et $f_i(\omega)$ la partie imaginaire de cette fonction, les relations de Kramers-Kronig sont définies de la manière suivante :

$$f_r(\omega) = \frac{2}{\pi} \wp \int_0^{\infty} \frac{\Omega f_i(\Omega)}{\Omega^2 - \omega^2} d\Omega \quad (1)$$

$$f_i(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \wp \int_0^{\infty} \frac{f_r(\Omega)}{\Omega^2 - \omega^2} d\Omega \quad (2)$$

Où le symbole \wp signifie que l'intégrale est calculée en utilisant un processus limitatif appelé valeur principale de Cauchy. Le rôle de la valeur principale de Cauchy est que le point singulier ω est approché de manière symétrique à gauche et à droite lors de l'intégration.

Ces relations peuvent être appliquées à la susceptibilité électrique du matériau $\chi(\omega)$. En approximant la fonction $\chi(\omega)$ par une droite autour de ω et en considérant $\lim_{\omega \rightarrow \infty} \chi(\omega) = 0$, après discrétisation des équations (1) et (2) et le calcul analytique des intégrales autour du point ω , on obtient :

$$\chi_r(\omega_k) = \frac{2}{\pi} \left[\sum_{j=0}^{j=n-1} \frac{\omega_j \chi_i(\omega_j)}{\omega_j^2 - \omega_k^2} + \frac{\chi_i(\omega_{k+1}) - \chi_i(\omega_{k-1})}{\omega_{k+1} - \omega_{k-1}} \left(\frac{-\omega_k}{2} \ln \left| \frac{\omega_{k+1}^2 - \omega_k^2}{\omega_{k-1}^2 - \omega_k^2} \right| + \omega_k \ln \left| \frac{\omega_{k+1} - \omega_k}{\omega_{k-1} - \omega_k} \right| + (\omega_{k+1} - \omega_{k-1}) \right) \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \left(\chi_i(\omega_{k+1}) - \frac{\chi_i(\omega_{k+1}) - \chi_i(\omega_{k-1})}{\omega_{k+1} - \omega_{k-1}} \omega_{k+1} \right) \left(\ln \left| \frac{\omega_{k+1}^2 - \omega_k^2}{\omega_{k-1}^2 - \omega_k^2} \right| \right) \right]$$

$$\chi_i(\omega_k) = \frac{-2\omega_k}{\pi} \left[\sum_{j=0}^{j=n-1} \frac{\chi_r(\omega_j)}{\omega_j^2 - \omega_k^2} \Delta\omega + \frac{1}{2} \frac{\chi_r(\omega_{k+1}) - \chi_r(\omega_{k-1})}{\omega_{k+1} - \omega_{k-1}} \left(\ln \left| \frac{\omega_{k+1}^2 - \omega_k^2}{\omega_{k-1}^2 - \omega_k^2} \right| \right) \right. \\ \left. + \frac{1}{2\omega_k} \left(\chi_r(\omega_{k+1}) - \frac{\chi_r(\omega_{k+1}) - \chi_r(\omega_{k-1})}{\omega_{k+1} - \omega_{k-1}} \omega_{k+1} \right) \left(\ln \left| \frac{\omega_{k+1}^2 - \omega_k^2}{\omega_{k+1}^2 + \omega_k^2} \frac{\omega_{k-1}^2 + \omega_k^2}{\omega_{k-1}^2 - \omega_k^2} \right| \right) \right]$$

Avec $\Delta\omega$ le pas d'échantillonnage utilisé lors des mesures et n le nombre de mesures.

Ces relations sont appliquées pour le calcul de la partie réelle de la susceptibilité électrique interbande χ_r à partir de la connaissance de sa partie imaginaire χ_i . Le problème principal de l'utilisation de ces relations provient du nombre fini de mesures. Il est donc nécessaire, pour limiter les erreurs, de prendre un grand nombre de mesures sur une plage spectrale étendue.

CONFIDENTIEL

ANNEXE 3 : Extension de la théorie de Mie aux particules cœur-coquilles sphériques

L'environnement autour des particules peut être formé de plusieurs milieux d'indice de réfraction différents comme par exemple la présence de coquilles d'oxyde autour de particules métalliques immergées dans une matrice de TiO₂. La présence de ce milieu intermédiaire influence fortement la position des résonnances plasmons et la théorie de Mie ne permet plus d'estimer correctement leur position. Dans ce cas là, une solution de récurrence basée sur le même formalisme que la théorie de Mie [17] peut être utilisée en remplaçant les coefficients a_L et b_L de la sphère par les coefficients suivants :

$$a_L = -\frac{m_z \psi_L(m_z x_z) [\psi'_L(x_z) + T_L^z \chi'_L(x_z)] - \psi'_L(m_z x_z) [\psi_L(x_z) + T_L^z x_L(x_z)]}{m_z \xi_L(m_z x_z) [\psi'_L(x_z) + T_L^z \chi'_L(x_z)] - \xi'_L(m_z x_z) [\psi_L(x_z) + T_L^z x_L(x_z)]} \quad (1)$$

$$b_L = -\frac{\psi_L(m_z x_z) [\psi'_L(x_z) + S_L^z \chi'_L(x_z)] - m_z \psi'_L(m_z x_z) [\psi_L(x_z) + S_L^z x_L(x_z)]}{\xi_L(m_z x_z) [\psi'_L(x_z) + S_L^z \chi'_L(x_z)] - m_z \xi'_L(m_z x_z) [\psi_L(x_z) + S_L^z x_L(x_z)]} \quad (2)$$

Où les fonctions T_L^z et S_L^z sont données par :

$$T_L^z = \frac{m_z \psi_L(m_z x_z) [\psi'_L(x_z) + T_L^{z-1} \chi'_L(x_z)] - \psi'_L(m_z x_z) [\psi_L(x_z) + T_L^{z-1} x_L(x_z)]}{m_z x_L(m_z x_z) [\psi'_L(x_z) + T_L^{z-1} \chi'_L(x_z)] - x'_L(m_z x_z) [\psi_L(x_z) + T_L^{z-1} x_L(x_z)]} \quad (3)$$

$$S_L^z = -\frac{\psi_L(m_z x_z) [\psi'_L(x_z) + S_L^{z-1} \chi'_L(x_z)] - m_z \psi'_L(m_z x_z) [\psi_L(x_z) + S_L^{z-1} x_L(x_z)]}{x_L(m_z x_z) [\psi'_L(x_z) + S_L^{z-1} \chi'_L(x_z)] - m_z x'_L(m_z x_z) [\psi_L(x_z) + S_L^{z-1} x_L(x_z)]} \quad (4)$$

z représente le numéro du milieu (la relation de récurrence commence pour $z = 1$), L est l'ordre des fonctions de Riccati-Bessel (ψ , ξ et χ), m_z est le rapport des vecteurs d'onde du milieu $z + 1$ et du milieu z ($m_z = \frac{k_{z+1}}{k_z}$)^[1] et x_z le paramètre de taille du milieu z ($x_z = k_z R_z$ avec R_z le rayon de la coquille). Pour $z = 0$, on obtient la solution générale de Mie ($T_L^0 = 0$ et $S_L^0 = 0$).

^[1] $k_z = \frac{2\pi}{\lambda} n_z$ avec n_z l'indice de réfraction du milieu z

CONFIDENTIEL

ANNEXE 4 : Théorie de Gans

L'interaction du champ électrique avec une nanoparticule sphéroïdale de petite taille et de faible rapport d'aspect, peut être simulée à partir de la théorie de Gans. Cette théorie n'est valable que pour des petites particules car elle ne prend pas en compte les ordres multipolaires et considère que la diffusion des nanoparticules est négligeable devant l'absorption. Un sphéroïde est un ellipsoïde de révolution, on en distingue deux types les prolates (sphéroïdes allongées) et les oblates (sphéroïdes aplaties) (figure 1). En nommant les rayons des demi-axes d'une ellipsoïdes a,b,c et en considérant l'axe a comme le petit axe, l'axe c comme le grand axe de l'ellipsoïde, les prolates sont définies comme étant les ellipsoïdes ayant a=b et les oblates sont définies comme étant les ellipsoïdes ayant b=c.

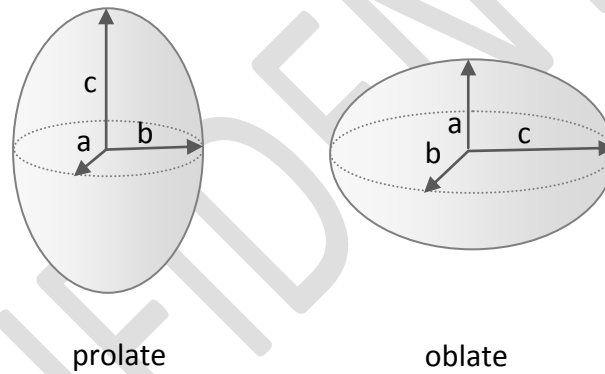


Figure 1 : Illustration de nanoparticules prolates et oblates.

Dans le cas de nanoparticules prolates de fonction diélectrique $\varepsilon^{np} = \varepsilon_r^{np} + i\varepsilon_i^{np}$ dans un milieu d'indice ε_m la section efficace d'absorption moyenne σ_{abs} est définie par :

$$\sigma_{abs} = \frac{8\pi^2 abc}{3\lambda} \left(\frac{1}{3} \frac{\varepsilon_i^{np} \varepsilon_m}{[(1-L_1)\varepsilon_m + L_1\varepsilon_r^{np}]^2 + (L_1\varepsilon_i^{np})^2} + \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_i^{np} \varepsilon_m}{[(1-L_2)\varepsilon_m + L_2\varepsilon_r^{np}]^2 + (L_2\varepsilon_i^{np})^2} \right) \quad (1)$$

Avec :

$$L_1 = \frac{1-\varepsilon^2}{\varepsilon^2} \left(\frac{1}{2\varepsilon} \ln \left(\frac{1+\varepsilon}{1-\varepsilon} \right) - 1 \right) \quad (2)$$

$$L_2 = \frac{1}{2} (1 - L_1) \quad (3)$$

Et :

$$e^2 = 1 - \frac{\alpha^2}{c^2} \quad (4)$$

Dans le cas de nanoparticules oblates de permittivité électrique $\varepsilon = \varepsilon_r + i\varepsilon_i$ dans un milieu d'indice ε_m la section efficace d'absorption moyenne σ_{abs} est définie par :

$$\sigma_{abs} = \frac{8\pi^2 abc}{3\lambda} \left(\frac{2}{3} \frac{\varepsilon_i^{np} \varepsilon_m}{[(1-L_1)\varepsilon_m + L_1\varepsilon_r^{np}]^2 + (L_1\varepsilon_i^{np})^2} + \frac{1}{3} \frac{\varepsilon_i^{np} \varepsilon_m}{[(1-L_2)\varepsilon_m + L_2\varepsilon_r^{np}]^2 + (L_2\varepsilon_i^{np})^2} \right) \quad (5)$$

Avec :

$$L_1 = \frac{g}{2e^2} \left(\frac{\pi}{2} - \arctan g \right) - \frac{g^2}{2} \quad (6)$$

$$L_2 = \frac{1}{2}(1 - L_1) \quad (7)$$

Et :

$$g = \left(\frac{1-\varepsilon^2}{\varepsilon^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

$$e^2 = 1 - \frac{\alpha^2}{c^2} \quad (9)$$

La figure 2 montre un exemple de simulation obtenue dans le cas d'une nanoparticule d'argent de forme prolata¹, oblate² et sphérique³ dans une matrice de TiO₂. Pour les nanoparticules de forme prolata et oblate, on obtient deux bandes d'absorption situées de part et d'autre de la bande d'absorption de la particule sphérique. Les deux bandes d'absorption correspondent au mode longitudinal (le long du grand axe) et transversal (le long du petit axe). On peut noter qu'expérimentalement il est possible de sélectionner un des deux modes en utilisant une lumière polarisée suivant l'un des deux axes du sphéroïde.

¹ a=b=2nm et c=3 nm

² a= 2nm et b=c=3nm

³ a=b=c=3 nm

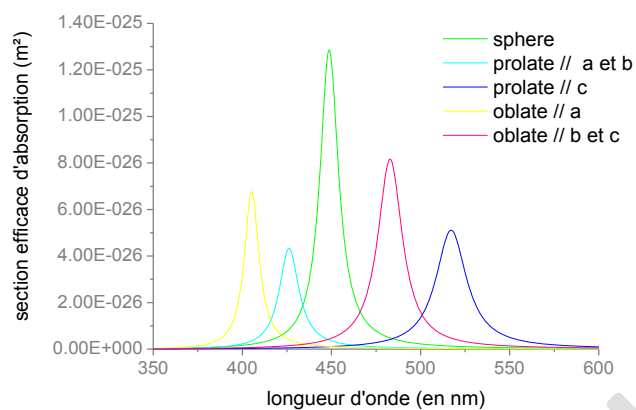


Figure 2 : Simulation de la section efficace d'absorption de nanoparticule d'argent de forme prolate¹, oblate² et sphérique³ dans une matrice de TiO₂ par la théorie de Gans

CONFIDENTIEL

CONFIDENTIEL

ANNEXE 5 : Calcul de la résolution théorique de l'ensemble objectif/collimateur

Le calcul de la résolution théorique de l'ensemble objectif/collimateur est effectué en considérant un faisceau gaussien. Dans le cas des faisceaux gaussiens, le rayon du spot dans le plan focal (ω'_0) est donné par la relation suivante :

$$\omega'_0 = \frac{\lambda f}{\pi \omega_0} \quad (1)$$

Avec λ la longueur d'onde, f la focale et ω_0 le rayon du waist du faisceau.

En appliquant cette relation au collimateur et à l'objectif, on obtient :

$$\text{Pour le collimateur : } \omega'_{0c} = \frac{\lambda f_c}{\pi \omega_{0f}} \quad (2)$$

Avec ω'_{0c} le rayon du faisceau après le collimateur, f_c la focale du collimateur et ω_{0f} le rayon du faisceau incident

$$\text{Pour l'objectif : } \omega'_{0obj} = \frac{\lambda f_{obj}}{\pi \omega'_{0c}} \quad (3)$$

Avec ω'_{0obj} le rayon dans le plan focal de l'objectif, f_{obj} la focale de l'objectif

Calcul du rapport du rayon dans le plan focal de l'objectif au rayon du faisceau incident en utilisant les relations (2) et (3) :

$$\frac{\omega'_{0obj}}{\omega_{0f}} = \frac{f_{obj}}{f_c} \quad (4)$$

D' où

$$\omega'_{0obj} = \frac{f_{obj}}{f_c} \cdot \omega_{0f} \quad (5)$$

Dans le système utilisé, le collimateur a une focale de 101.6 mm, l'objectif a une focale de 8 mm et le diamètre de cœur de la fibre d'entrée est de 50 μm (~le diamètre du faisceau incident); ce qui donne un diamètre de spot dans le plan focal de l'objectif (résolution théorique) de 3,9 μm .

CONFIDENTIEL

Références

- [1] J. C. Maxwell Garnett, « Colours in Metal Glasses and in Metallic Films », *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A*, vol. 203, n°. 359-371, p. 385-420, janv. 1904.
- [2] G. Mie, « Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen », *Annalen der Physik*, vol. 330, n°. 3, p. 377-445, janv. 1908.
- [3] A. Goetz et E. C. Y. Inn, « Reversible Photolysis of Ag Sorbed on Colloidal Metal Oxides », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 20, n°. 1, p. 131-142, janv. 1948.
- [4] W. C. Clark et A. Vondjidis, « Changes in Titanium Dioxide-Silver Nitrate Mixtures after Ultra-violet Irradiation », *Nature*, vol. 203, p. 635-636, août 1964.
- [5] Y. Ohko, T. Tatsuma, T. Fujii, K. Naoi, C. Niwa, Y. Kubota, et A. Fujishima, « Multicolour photochromism of TiO₂ films loaded with silver nanoparticles », *Nat Mater*, vol. 2, n°. 1, p. 29-31, janv. 2003.
- [6] K. Naoi, Y. Ohko, et T. Tatsuma, « TiO₂ Films Loaded with Silver Nanoparticles: Control of Multicolor Photochromic Behavior », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, n°. 11, p. 3664-3668, mars 2004.
- [7] K. Naoi, Y. Ohko, et T. Tatsuma, « Switchable rewritability of Ag-TiO₂ nanocomposite films with multicolor photochromism », *Chem. Commun. (Camb.)*, n°. 10, p. 1288-1290, mars 2005.
- [8] K. Matsubara et T. Tatsuma, « Morphological Changes and Multicolor Photochromism of Ag Nanoparticles Deposited on Single-crystalline TiO₂ Surfaces », *Advanced Materials*, vol. 19, n°. 19, p. 2802-2806, 2007.
- [9] 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 TiO₂ », *Phys Chem Chem Phys*, vol. 10, n°. 16, p. 2263-2269, avr. 2008.
- [10] K. Matsubara, K. L. Kelly, N. Sakai, et T. Tatsuma, « Plasmon resonance-based photoelectrochemical tailoring of spectrum, morphology and orientation of Ag nanoparticles on TiO₂ single crystals », *J. Mater. Chem.*, vol. 19, n°. 31, p. 5526-5532, 2009.
- [11] P. Drude, « Zur Elektronentheorie der Metalle », *Annalen der Physik*, vol. 306, n°. 3, p. 566-613, janv. 1900.

- [12] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids, Volume 1*. Academic Press, 1985.
- [13] H. Ehrenreich et H. R. Philipp, « Optical Properties of Ag and Cu », *Phys. Rev.*, vol. 128, n^o. 4, p. 1622-1629, nov. 1962.
- [14] J. Lermé, B. Palpant, B. Prével, E. Cottancin, M. Pellarin, M. Treilleux, J. L. Vialle, A. Perez, et M. Broyer, « Optical properties of gold metal clusters: A time-dependent local-density-approximation investigation », *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 4, n^o. 1, p. 95-108, oct. 1998.
- [15] H. Hövel, S. Fritz, A. Hilger, U. Kreibig, et M. Vollmer, « Width of cluster plasmon resonances: Bulk dielectric functions and chemical interface damping », *Phys. Rev. B*, vol. 48, n^o. 24, p. 18178-18188, déc. 1993.
- [16] A. Kawabata et R. Kubo, « Electronic Properties of Fine Metallic Particles. II. Plasma Resonance Absorption », *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 21, p. 1765, sept. 1966.
- [17] U. Kreibig et M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. K, 1995.
- [18] C. F. Bohren et D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, New edition. John Wiley & Sons Inc, 1998.
- [19] M. Quinten, *Optical Properties of Nanoparticle Systems: Mie and Beyond*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2011.
- [20] M. Brack, « The physics of simple metal clusters: self-consistent jellium model and semiclassical approaches », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 65, n^o. 3, p. 677-732, juill. 1993.
- [21] S. Fedrigo, W. Harbich, et J. Buttet, « Collective dipole oscillations in small silver clusters embedded in rare-gas matrices », *Phys. Rev. B*, vol. 47, n^o. 16, p. 10706-10715, avr. 1993.
- [22] J. Tiggesbäumker, L. Köller, K.-H. Meiwes-Broer, et A. Liebsch, « Blue shift of the Mie plasma frequency in Ag clusters and particles », *Phys. Rev. A*, vol. 48, n^o. 3, p. R1749-R1752, 1993.
- [23] W. Cai, H. Hofmeister, et M. Dubiel, « Importance of lattice contraction in surface plasmon resonance shift for free and embedded silver particles », *The European Physical Journal D*, vol. 13, n^o. 2, p. 245-253, janv. 2001.
- [24] W. A. Murray et W. L. Barnes, « Plasmonic Materials », *Advanced Materials*, vol. 19, n^o. 22, p. 3771-3782, 2007.

- [25] C. Noguez, « Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, n^o. 10, p. 3806-3819, mars 2007.
- [26] B. Maheu, G. Gouesbet, et G. Grehan, « A concise presentation of the generalized Lorenz-Mie theory for arbitrary location of the scatterer in an arbitrary incident profile », *Journal of Optics*, vol. 19, n^o. 2, p. 59-67, mars 1988.
- [27] R. E. White et R. E. White, *An introduction to the finite element method with applications to nonlinear problems*. Wiley, 1985.
- [28] A. Taflove et S. C. Hagness, *Computational electrodynamics*. Artech house Boston, 1995.
- [29] B. T. Draine et P. J. Flatau, « Discrete-dipole approximation for scattering calculations », *JOSA A*, vol. 11, n^o. 4, p. 1491–1499, 1994.
- [30] A. A. Shcherbakov et A. V. Tishchenko, « New fast and memory-sparing method for rigorous electromagnetic analysis of 2D periodic dielectric structures », *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 113, n^o. 2, p. 158-171, janv. 2012.
- [31] H. Bouas-Laurent, *Photochromism: molecules and systems*. Gulf Professional Publishing, 2003.
- [32] Y. Hirshberg et E. Fischer, « Photochromism and reversible multiple internal transitions in some spiropyrans at low temperatures. Part I », *J. Chem. Soc.*, n^o. 0, p. 297-303, janv. 1954.
- [33] Y. Hirshberg et E. Fischer, « Photochromism and reversible multiple internal transitions in some spiroPyrans at low temperatures. Part II », *J. Chem. Soc.*, n^o. 0, p. 3129-3137, janv. 1954.
- [34] G. B. Hares, D. L. Morse, T. P. Seward III, et D. W. Smith, « Photochromic glass », U.S. Patent US419045126-févr-1980.
- [35] N. F. Borrelli et B. M. Wedding, « Colored photochromic glasses and method », U.S. Patent US424083623-déc-1980.
- [36] Q. Zeng et Y. Zhang, « Effect of TiO₂ Nanoparticles on Photochromism of WO₃ Colloids ».
- [37] M.-S. Wang, G. Xu, Z.-J. Zhang, et G.-C. Guo, « Inorganic-organic hybrid photochromic materials », *Chem. Commun.*, vol. 46, n^o. 3, p. 361-376, déc. 2009.
- [38] A. Bobrovsky, V. Shibaev, G. Elyashevich, E. Rosova, A. Shimkin, V. Shirinyan, et K. Cheng, « Photochromic composites based on porous stretched polyethylene filled by

nematic liquid crystal mixtures », *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 21, n^o. 2, p. 100-112, févr. 2010.

[39] T. He, Y. Ma, Y. Cao, H. Liu, W. Yang, et J. Yao, « Comparison between the effects of TiO₂ synthesized by photoassisted and conventional sol-gel methods on the photochromism of WO₃ colloids », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 279, n^o. 1, p. 117-123, nov. 2004.

[40] H. Chikamoto et S. Onoe, « Photochromic material », U.S. Patent JP 200729130708-nov-2007.

[41] 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^o. 22, p. 3851-3855, nov. 2005.

[42] 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^o. 1, p. 011923-3, janv. 2006.

[43] 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^o. 9, p. 094305, 2005.

[44] J. Preclíková, F. Trojánek, P. Nemeč, et P. Malý, « Multicolour photochromic behaviour of silver nanoparticles in titanium dioxide matrix », *physica status solidi (c)*, vol. 5, n^o. 11, p. 3496-3498, 2008.

[45] S. Besson, T. Gacoin, C. Ricolleau, et J. P. Boilot, « Silver nanoparticle growth in 3D-hexagonal mesoporous silica films », *Chemical Communications*, n^o. 3, p. 360-361, 2003.

[46] Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, et K. K. Unger, « Recommendations for the characterization of porous solids », *Pure and Applied Chemistry*, vol. 66, n^o. 8, p. 1739-1758, 1994.

[47] M. Page, R. Beau, et J. Duchene, « Porous silica particles containing a crystallized phase and method », U.S. Patent US 3556725 A03-févr-1970.

[48] V. Chiola, J. Ritsko, et C. Vanderpool, « Process for producing low-bulk density silica », U.S. Patent US 3556725 A19-janv-1971.

[49] B. Hanns et K. Gottfried, « Process for producing silica in the form of hollow spheres », U.S. Patent US 3383172 A14-mai-1968.

- [50] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, et C. Kato, « The preparation of alkyltrimethylammonium-kanemite complexes and their conversion to microporous materials. », *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 63, n^o. 4, p. 988-992, 1990.
- [51] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, et E. W. Sheppard, « A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, n^o. 27, p. 10834-10843, 1992.
- [52] K. Benkstein et S. Semancik, « Mesoporous nanoparticle TiO₂ thin films for conductometric gas sensing on microhotplate platforms », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 113, n^o. 1, p. 445-453, 2006.
- [53] Y. Saito, S. Kambe, T. Kitamura, Y. Wada, et S. Yanagida, « Morphology control of mesoporous TiO₂ nanocrystalline films for performance of dye-sensitized solar cells », *Solar energy materials and solar cells*, vol. 83, n^o. 1, p. 1-13, 2004.
- [54] M. Zukalová, A. Zukal, L. Kavan, M. K. Nazeeruddin, P. Liska, et M. Grätzel, « Organized Mesoporous TiO₂ Films Exhibiting Greatly Enhanced Performance in Dye-Sensitized Solar Cells », *Nano Lett.*, vol. 5, n^o. 9, p. 1789-1792, 2005.
- [55] T. Kimura, N. Miyamoto, X. Meng, T. Ohji, et K. Kato, « Rapid fabrication of mesoporous titania films with controlled macroporosity to improve photocatalytic property », *Chem Asian J*, vol. 4, n^o. 9, p. 1486-1493, sept. 2009.
- [56] C. J. Brinker et G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press Inc, 1990.
- [57] J. J. Ebelmen, « Chimie sur une production artificielle de silice diaphane », *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences*, vol. 21, p. 502-5, 1845.
- [58] T. Olding, M. Sayer, et D. Barrow, « Ceramic sol-gel composite coatings for electrical insulation », *Thin Solid Films*, vol. 398-399, n^o. 0, p. 581-586, nov. 2001.
- [59] L. C. Klein, *Sol-Gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics, and specialty shapes*. William Andrew, 1988.
- [60] M. Grätzel, « Sol-Gel Processed TiO₂ Films for Photovoltaic Applications », *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 22, n^o. 1, p. 7-13, 2001.
- [61] C. J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, et H. Fan, « Evaporation-induced self-assembly: nanostructures made easy », *Advanced materials*, vol. 11, n^o. 7, p. 579-585, 1999.
- [62] T. Gacoin, S. Besson, et J. Boilot, « Organized mesoporous silica films as templates for the elaboration of organized nanoparticle networks », *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 18, p. S85, 2006.

[63] J. Qiu, M. Shirai, T. Nakaya, J. Si, X. Jiang, C. Zhu, et K. Hirao, « Space-selective precipitation of metal nanoparticles inside glasses », *Applied Physics Letters*, vol. 81, n^o. 16, p. 3040-3042, oct. 2002.

[64] N. H. Ma, H. L. Ma, M. J. Zhong, J. Y. Yang, Y. Dai, G. Ye, Z. Y. Yue, G. H. Ma, et J. R. Qiu, « Direct precipitation of silver nanoparticles induced by a high repetition femtosecond laser », *Materials letters*, vol. 63, n^o. 1, p. 151-153.

[65] M. Fukushima, H. Yanagi, S. Hayashi, H.-B. Sun, et S. Kawata, « Microfabrication of gold dots in SiO₂/TiO₂ glass films by two-photon absorption », *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 21, n^o. 2-4, p. 456-459, mars 2004.

[66] Y. Battie, « Mécanismes de croissance in situ et propriétés optiques de nanoparticules d'argent spatialement organisées dans des films diélectriques mésostructures », Thèse de doctorat, Université Jean Monnet (Saint-Étienne), 2009.

[67] K. Naoi, Y. Ohko, et T. Tatsuma, « TiO₂ Films Loaded with Silver Nanoparticles: Control of Multicolor Photochromic Behavior », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, n^o. 11, p. 3664-3668, mars 2004.

[68] Ministère de l'économie, de l'industrie et de l'emploi, « L'impact de la contrefaçon vu par les entreprises en France - Rapports publics - La documentation Française », Union des fabricants pour la protection internationale de la propriété intellectuelle, 104000186, avr. 2010.

[69] Frontier economics, « The Impact of Counterfeiting on Governments and Consumers », mai 2009.

[70] M. Tehranipoor et C. Wang, Éd., *Introduction to Hardware Security and Trust*, 2012^e éd. Springer, 2011.

[71] R. van Renesse, *European Convention on Security and Detection: 16-18 May 1995*. Institution of Electrical Engineers, 1995.

[72] R. Pappu, B. Recht, J. Taylor, et N. Gershenfeld, « Physical One-Way Functions », *Science*, vol. 297, n^o. 5589, p. 2026-2030, 2002.

[73] K. E. Moore, « Document authentication using the physical characteristics of underlying ... », U.S. Patent 702818811-avr-2006.

[74] Y. Boutant, D. Labelle, et H. Seux, « Method for recognition and tracking of fibrous media and applications of such a method. Particularly in the computer field », U.S. Patent 768030616-mars-2010.

[75] J. D. R. Buchanan, R. P. Cowburn, A.-V. Jausovec, D. Petit, P. Seem, G. Xiong, D. Atkinson, K. Fenton, D. A. Allwood, et M. T. Bryan, « Fingerprinting documents and packaging », *Nature*, vol. 436, n^o. 7050, p. 475, juill. 2005.

[76] F. Bourrieres et C. Kaiser, « Method and device for reading authentication means and adapted identification means », U.S. Patent 738012827-mai-2008.

[77] F. Bourrieres, C. Kaiser, et F. Bourrieres, « Method to make transactions secure by means of cards having unique and non-reproducible identifiers », U.S. Patent 764727912-janv-2010.

[78] F. Bourrieres et C. Kaiser, « Method for identification and authenticating without specific reader an identifier », U.S. Patent 743823721-oct-2008.

[79] « Concept du code à bullesTM de Prooftag ». [Online]. Available: <http://www.prooftag.net/fr/technologie>. [Accessed: 08-mars-2012].

[80] J. Colineau, « Method for optical authentication and identification of objects and device », 2003.

[81] S. T. Tang, « Apparatus and Method for Object Authentication Using Taggant Material », 2009.

[82] R. P. Welle, « Isotopic taggant method and composition », U.S. Patent 576039402-juin-1998.

[83] Y. A. Bar-Or, P. O. Scheibe, K. W. Plaxco, et A. J. Thomas, « Method, apparatus, and system for authentication using labels containing nucleotide sequence », 2006.

[84] Y. Battie, N. Destouches, L. Bois, F. Chassagneux, A. Tishchenko, S. Parola, et A. Boukenter, « Growth Mechanisms and Kinetics of Photoinduced Silver Nanoparticles in Mesoporous Hybrid Silica Films under UV and Visible Illumination », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, n^o. 19, p. 8679-8687, mai 2010.

[85] D. C. Schinca, L. B. Scaffardi, F. A. Videla, G. A. Torchia, P. Moreno, et L. Roso, « Silver-silver oxide core-shell nanoparticles by femtosecond laser ablation: core and shell sizing by extinction spectroscopy », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 42, n^o. 21, p. 215102, nov. 2009.

[86] C. W. Dunnill, K. Page, Z. A. Aiken, S. Noimark, G. Hyett, A. Kafizas, J. Pratten, M. Wilson, et I. P. Parkin, « Nanoparticulate silver coated-titania thin films--Photo-oxidative destruction of stearic acid under different light sources and antimicrobial effects under hospital lighting conditions », *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 220, n^o. 2-3, p. 113-123, mai 2011.

- [87] J. C. Dainty, *Laser speckle and related phenomena*. Springer-Verlag, 1984.
- [88] G. O. Williams, « The use of d' as a “decidability” index », in *Security Technology, 1996. 30th Annual 1996 International Carnahan Conference*, 1996, p. 65-71.
- [89] S. Boukrouh, R. Bensaha, S. Bourgeois, E. Finot, et M. C. Marco de Lucas, « Reactive direct current magnetron sputtered TiO₂ thin films with amorphous to crystalline structures », *Thin Solid Films*, vol. 516, n^o. 18, p. 6353-6358, juill. 2008.
- [90] Y. Liu, B. Zhu, L. Wang, Y. Dai, H. Ma, G. Lakshminarayana, et J. Qiu, « Femtosecond laser direct writing of TiO₂ crystalline patterns in glass », *Applied Physics B: Lasers and Optics*, vol. 93, n^o. 2, p. 613-617, nov. 2008.
- [91] G. J. Exarhos et N. J. Hess, *Induced crystallization in CW laser-irradiated sol-gel deposited titania films*. 1993.
- [92] R. Rodriguez-Talavera, S. Vargas, R. Arroyo-Murillo, R. Montiel-Campos, et E. Haro-Poniatowski, « Modification of the Phase Transition Temperatures in Titania Doped with Various Cations », *Journal of Materials Research*, vol. 12, n^o. 02, p. 439-443, 1997.
- [93] Y. Djaoued, R. Brüning, D. Bersani, P. . Lottici, et S. Badilescu, « Sol-gel nanocrystalline brookite-rich titania films », *Materials Letters*, vol. 58, n^o. 21, p. 2618-2622, août 2004.
- [94] U. Diebold, « The surface science of titanium dioxide », *Surface Science Reports*, vol. 48, n^o. 5, p. 53-229, 2003.
- [95] Z. Liuxue, L. Peng, et S. Zhixing, « Photocatalysis anatase thin film coated PAN fibers prepared at low temperature », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 98, n^o. 1, p. 111-115, juill. 2006.
- [96] J. Yu, X. Zhao, et Q. Zhao, « Effect of film thickness on the grain size and photocatalytic activity of the sol-gel derived nanometer TiO₂ thin films », *Journal of materials science letters*, vol. 19, n^o. 12, p. 1015-1017, 2000.
- [97] D. Reyes-Coronado, G. Rodríguez-Gattorno, M. Espinosa-Pesqueira, C. Cab, R. De Coss, et G. Oskam, « Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile », *Nanotechnology*, vol. 19, p. 145605, 2008.
- [98] D. Bauerle, *Laser Processing and Chemistry*, 2nd éd. Springer Verlag, 1996.
- [99] H. L. Ma, J. Y. Yang, Y. Dai, Y. B. Zhang, B. Lu, et G. H. Ma, « Raman study of phase transformation of TiO₂ rutile single crystal irradiated by infrared femtosecond laser », *Applied Surface Science*, vol. 253, n^o. 18, p. 7497-7500, juill. 2007.

[100] Y. Hu, H. L. Tsai, et C. L. Huang, « Effect of brookite phase on the anatase–rutile transition in titania nanoparticles », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 23, n^o. 5, p. 691–696, 2003.

[101] M. Addamo, V. Augugliaro, M. Bellardita, A. Paola, V. Loddo, G. Palmisano, L. Palmisano, et S. Yurdakal, « Environmentally Friendly Photocatalytic Oxidation of Aromatic Alcohol to Aldehyde in Aqueous Suspension of Brookite TiO₂ », *Catalysis Letters*, vol. 126, n^o. 1-2, p. 58-62, sept. 2008.

[102] K. Thamaphat, P. Limsuwan, et B. Ngotawornchai, « Phase characterization of TiO₂ powder by XRD and TEM », *Kasetsart Journal (Natural Sciences)*, vol. 42, 2008.

[103] L. D. Arsov, C. Kormann, et W. Plieth, « Electrochemical synthesis and in situ Raman spectroscopy of thin films of titanium dioxide », *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 22, n^o. 10, p. 573-575, 1991.

[104] Suzuki et A. Tachibana, « Measurement of the μm sized radius of Gaussian laser beam using the scanning knife-edge », *Applied Optics*, vol. 14, n^o. 12, p. 2809-2810, 1975.

[105] N. H. De Leeuw et C. J. Nelson, « A computer modeling study of perfect and defective silver (111) surfaces », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, n^o. 15, p. 3528–3534, 2003.

[106] Y. Yin et X. Xu, « Synthesis and characterization of poly (butyl acrylate-co-styrene)–silver nanocomposites by γ radiation in W/O microemulsions », *Chem. Commun.*, n^o. 8, p. 941–942, 1998.

[107] E. P. Meagher et G. A. Lager, « Polyhedral Thermal Expansion in the TiO₂ Polymorphs; Refinement of the Crystal Structures of Rutile and Brookite at High Temperature », *Can Mineral*, vol. 17, n^o. 1, p. 77-85, janv. 1979.

[108] J. E. Sipe, J. F. Young, J. S. Preston, et H. M. van Driel, « Laser-induced periodic surface structure. I. Theory », *Phys. Rev. B*, vol. 27, n^o. 2, p. 1141-1154, janv. 1983.

[109] J. F. Young, J. S. Preston, H. M. van Driel, et J. E. Sipe, « Laser-induced periodic surface structure. II. Experiments on Ge, Si, Al, and brass », *Phys. Rev. B*, vol. 27, n^o. 2, p. 1155-1172, janv. 1983.

[110] M. Kaempfe, H. Graener, A. Kiesow, et A. Heilmann, « Formation of metal particle nanowires induced by ultrashort laser pulses », *Applied Physics Letters*, vol. 79, n^o. 12, p. 1876-1878, sept. 2001.

[111] K. Loeschner, G. Seifert, et A. Heilmann, « Self-organized, gratinglike nanostructures in polymer films with embedded metal nanoparticles induced by

femtosecond laser irradiation », *Journal of Applied Physics*, vol. 108, n^o. 7, p. 073114-073114-10, oct. 2010.

[112] N. J. Halas, S. Lal, W.-S. Chang, S. Link, et P. Nordlander, « Plasmons in strongly coupled metallic nanostructures », *Chem. Rev.*, vol. 111, n^o. 6, p. 3913-3961, juin 2011.

[113] K. Okimura, « Low temperature growth of rutile TiO₂ films in modified rf magnetron sputtering », *Surface and Coatings Technology*, vol. 135, n^o. 2, p. 286–290, 2001.

[114] H. D. Young et R. A. Freedman, *University physics.*, vol. 1. Addison-Wesley Pub. Co., 1992.

Liste de mes publications

- **N. Crespo-Monteiro**, N. Destouches, L. Bois, F. Chassagneux, S. Reynaud, and T. Fournel, “*Reversible and Irreversible Laser Microinscription on Silver-Containing Mesoporous Titania Films*”, **Advanced Materials**, 2010.
- **N. Crespo-Monteiro**, N. Destouches, L. Nadar, S. Reynaud, F. Vocanson, and J. Y. Michalon, “*Irradiance influence on the multicolor photochromism of mesoporous TiO₂ films loaded with silver nanoparticles*”, **Applied Physics Letters**, 2011.
- L. Nadar, R. Sayah, F. Vocanson, **N. Crespo-Monteiro**, A. Boukenter, S. Sao Joao, et N. Destouches, “*Influence of reduction processes on the colour and photochromism of amorphous mesoporous TiO₂ thin films loaded with a silver salt*”, **Photochemical & Photobiological Sciences**, 2011.
- **N. Crespo-Monteiro**, N. Destouches, T. Fournel, “*Updatable random texturing of Ag/TiO₂ films for goods authentication*” **soumis**, 2012.
- “*One step microstructuring of mesoporous TiO₂ films by CW-laser induced crystallization or ablation in the UV and visible ranges*” **doit être soumis**.
- **N. Crespo-Monteiro**, N. Destouches, L. Bois, F. Chassagneux, E. Gamet, “*Role of silver nanoparticles in the laser-induced reversible colour-marking and controlled crystallization of mesoporous titania films*”, **proceeding SPIE- SPIE Optics Photonics, Nano-science and engineering, États-Unis**, 2011.
- L. Nadar., N. Destouches, **N. Crespo-Monteiro**, F. Vocanson, Y. Lefkir, S. Reynaud, “*Chromogenic behaviours of silver containing mesoporous titania films*”, **proceeding SPIE- SPIE Optics Photonics, Nano-science and engineering, États-Unis**, 2011.

- N. Destouches, F. Chassagneux, S. Bakhti, L. Bois, **N. Crespo-Monteiro**, “*UV-interferometry-assisted metal reduction for the 3D organization of silver nanoparticles in mesostructured thin films*”, **JNTE proceedings** - JNTE, France, 2010.
- **N. Crespo-Monteiro**, N. Destouches, F. Chassagneux, L. Bois, E. Gamet, “*Laser writing of permanent or updatable micro-inscriptions on photochromic silver nanoparticles-mesoporous TiO₂ nanocomposite films*”, **JNTE proceedings** - JNTE, France, 2010.
- L. Nadar, R. Sayah, F. Vocanson, N. Destouches, **N. Crespo-Monteiro**, A. Boukenter, “*Growth of silver nanoparticles inside mesoporous titania thin films*”, **ECNF 2010** - European Conference on Nano Films 2010, Belgique, 2010.
- N. Destouches, Y. Battie, L. Bois, F. Chassagneux, N. Moncoffre, Y. Ouerdane, S. Parola, **N. Crespo-Monteiro**, A. Boukenter, “*Influence of the reductive treatment on the size and the localization of silver nanoparticles in mesostructured silica films elaborated with a block copolymer*”, **Proceedings of SiO₂ Advanced dielectrics and related devices**, SiO₂ Advanced dielectrics and related devices, France, 2008.