

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 $300 \text{ }\mu\text{m.s}^{-1}$).

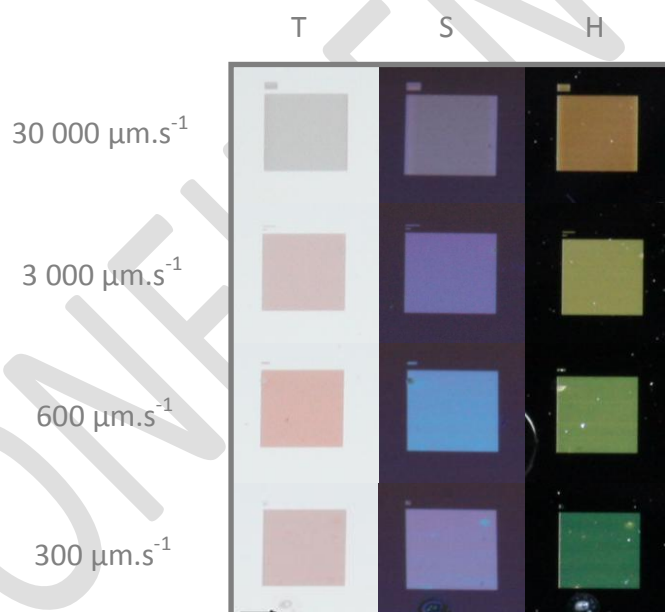


Figure 4.19 : Images optiques en transmission (T), réflexion spéculaire (S) et hors spéculaire (H) de 4 motifs de $2 \times 2 \text{ mm}^2$ réalisés à 488 nm ($I=125 \text{ kW.cm}^{-2}$) avec quatre vitesses différentes : $30\,000$, $3\,000$, 600 et $300 \text{ }\mu\text{m.s}^{-1}$. La flèche indique 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].

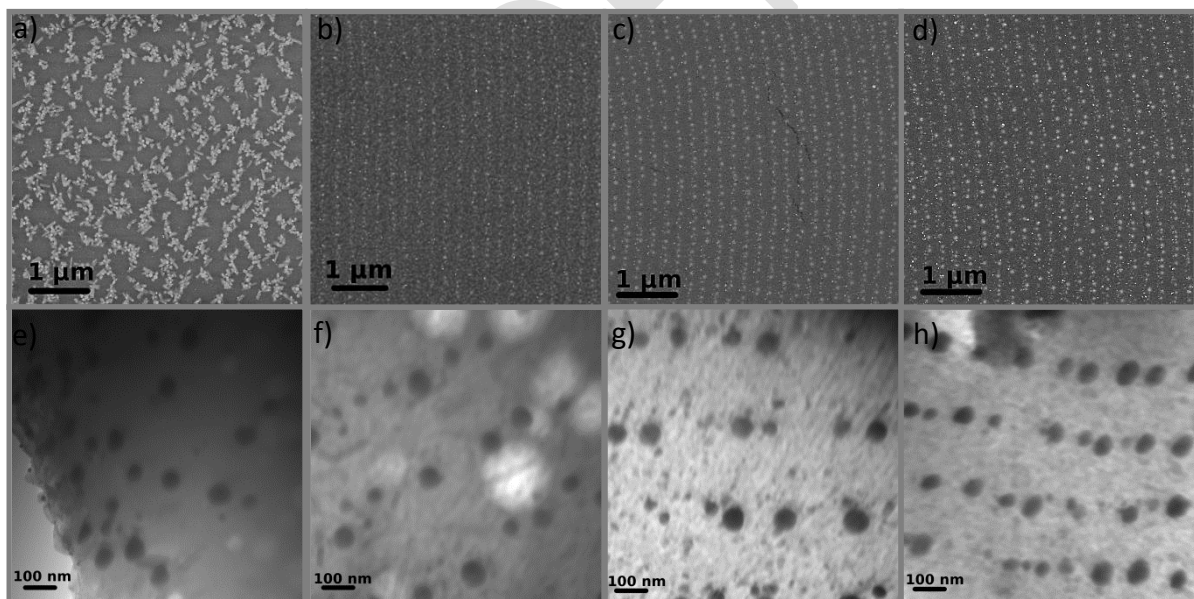


Figure 4.20 : Images MEB (a, b, c, d) et MET (e, f, g, h) de 4 motifs photo-inscrits à $488\ \text{nm}$ ($I = 125\ \text{kW}\cdot\text{cm}^{-2}$) avec une vitesse de $30\,000\ \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (a,e), $3\,000\ \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (b,f), $600\ \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (c,g)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

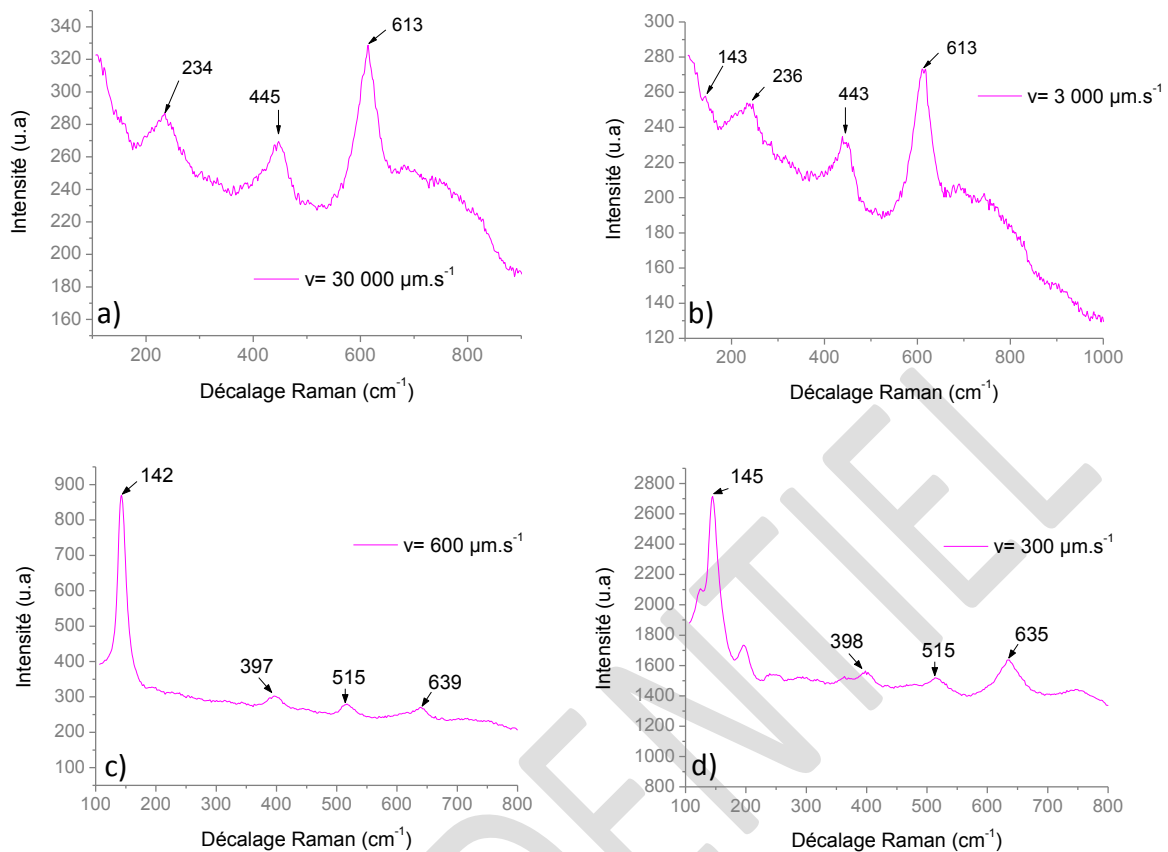


Figure 4.21 : Spectres Raman de 4 motifs photo-inscrits à 488 nm ($I = 125 \text{ kW.cm}^{-2}$) avec une vitesse de $30\,000 \mu\text{m.s}^{-1}$ (a), $3\,000 \mu\text{m.s}^{-1}$ (b), $600 \mu\text{m.s}^{-1}$ (c) et $300 \mu\text{m.s}^{-1}$ (d)

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.

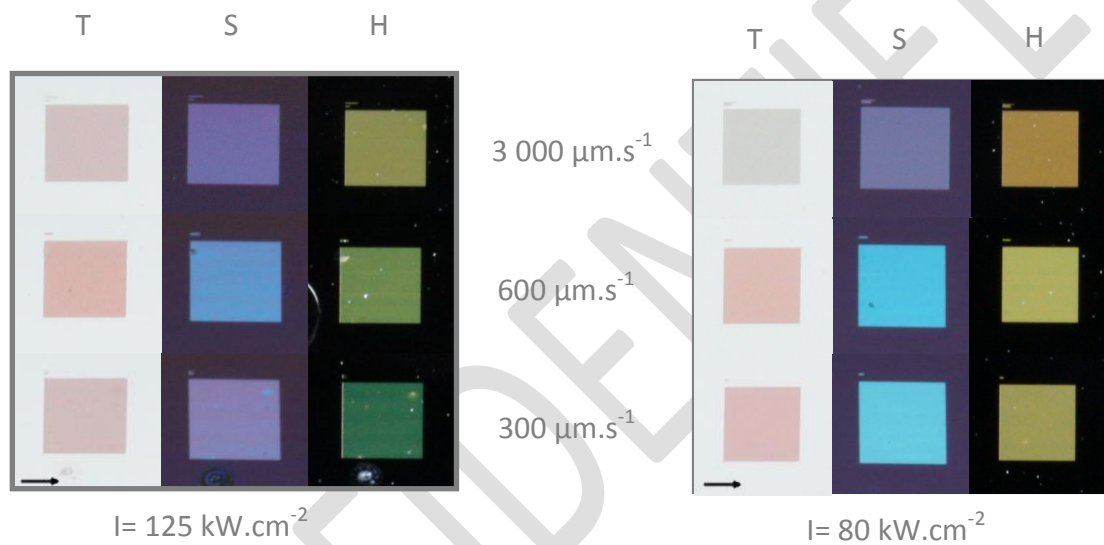


Figure 4.22 : Images optiques en transmission (T), réflexion spéculaire (S) et hors spéculaire (H) de 6 motifs de $2 \times 2\ \text{mm}^2$ réalisés à $488\ \text{nm}$ avec une intensité de $125\ \text{kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (à gauche) et $80\ \text{kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (à droite). Les flèches indiquent 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.

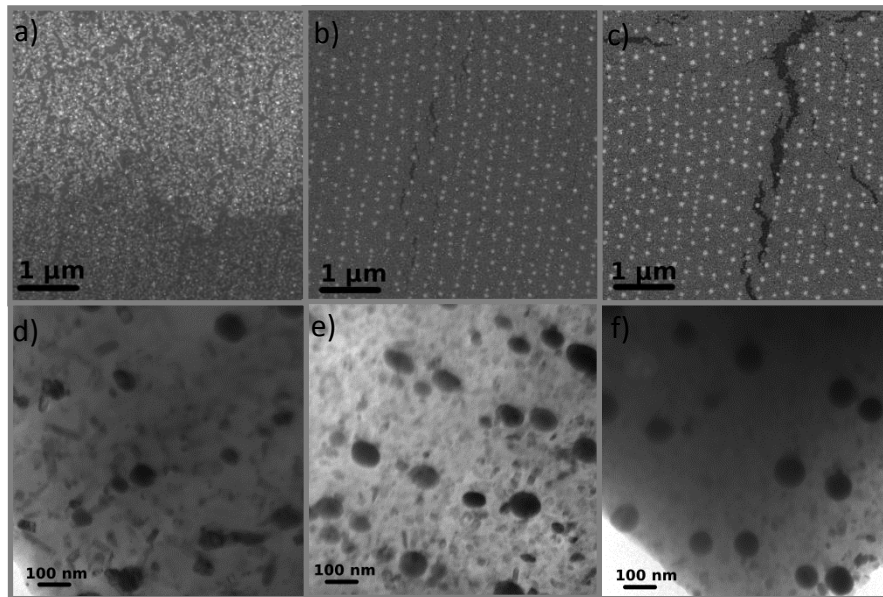


Figure 4.23 : Images MEB (a, b, c) et MET (e, f, g) de trois motifs photo-inscrits à 488 nm ($I = 80 \text{ kW.cm}^{-2}$) avec une vitesse de $3\,000 \mu\text{m.s}^{-1}$ (a,d), $600 \mu\text{m.s}^{-1}$ (b,e) et $300 \mu\text{m.s}^{-1}$ (c,f)

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.

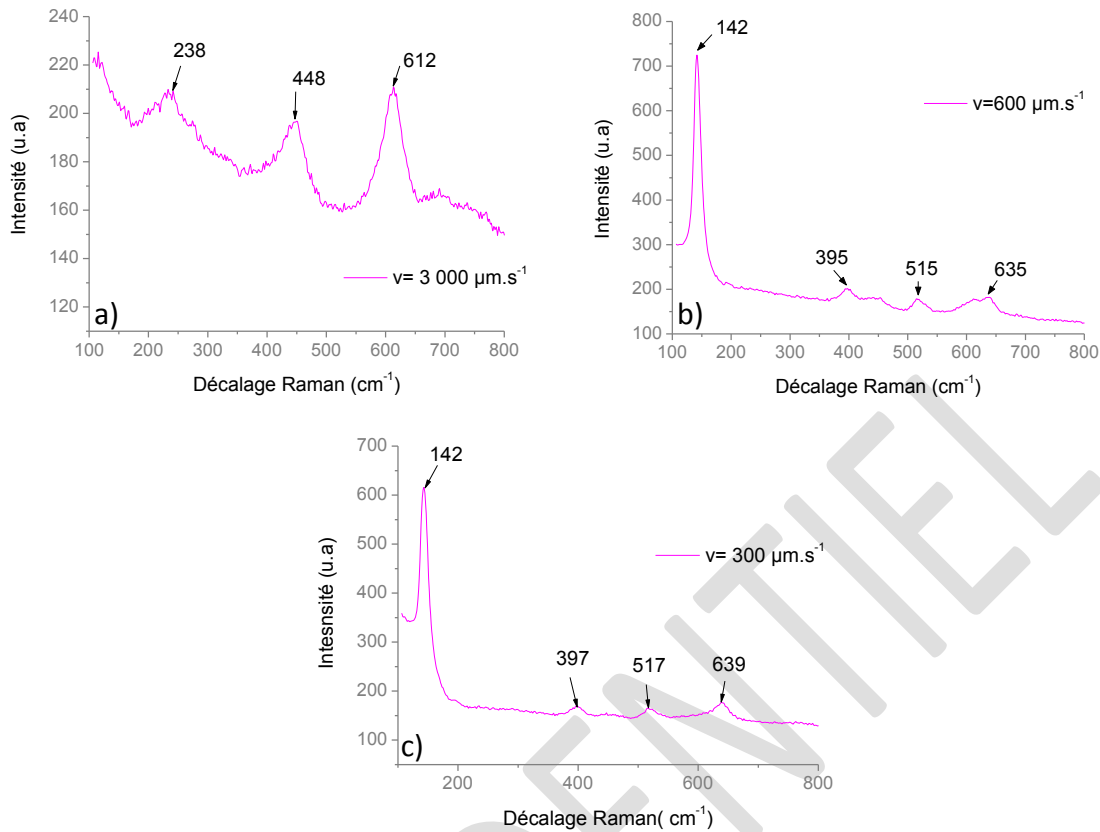


Figure 4.24 : Spectres Raman de 3 motifs photo-inscrits à 488 nm ($I = 80 \text{ kW.cm}^{-2}$) avec une vitesse de $3\,000 \mu\text{m.s}^{-1}$ (a), $600 \mu\text{m.s}^{-1}$ (b) et $300 \mu\text{m.s}^{-1}$ (c)

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 ($I = 125 \text{ kW.cm}^{-2}$ et $v = 3\,000, 600$ ou $300 \mu\text{m.s}^{-1}$) avec les trois nouveaux motifs inscrits dans des conditions similaires ($I = 110 \text{ kW.cm}^{-2}$ et $v = 3\,000, 600$ ou $300 \mu\text{m.s}^{-1}$) 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.

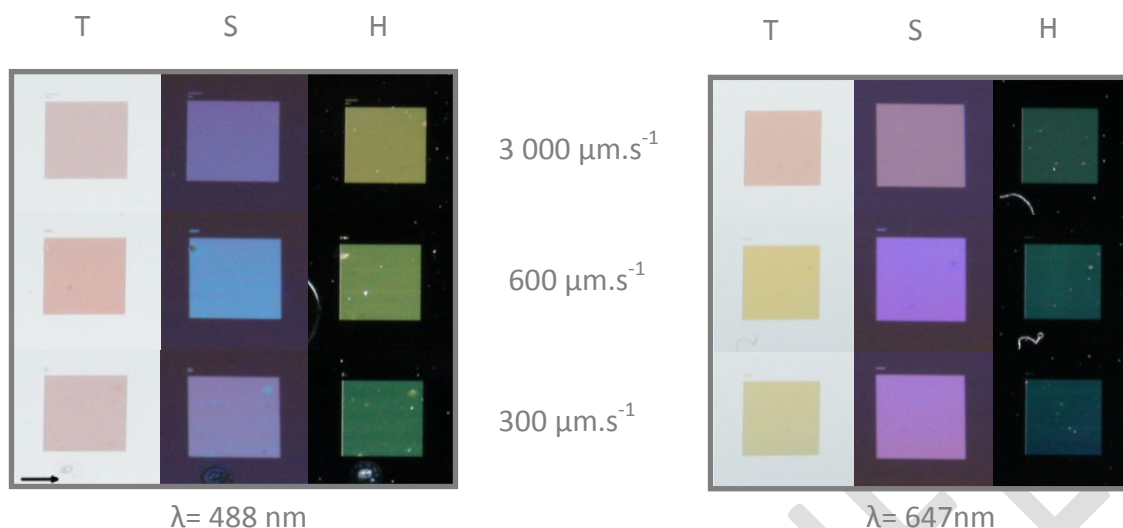


Figure 4.25 : Images optiques en transmission (T), réflexion spéculaire (S) et hors spéculaire (H) de 6 motifs de 2 x 2 mm réalisés à 488 nm ($I=125 \text{ kW.cm}^{-2}$) et 633 nm ($I=110 \text{ kW.cm}^{-2}$). La flèche indique le sens d'écriture des motifs.

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.

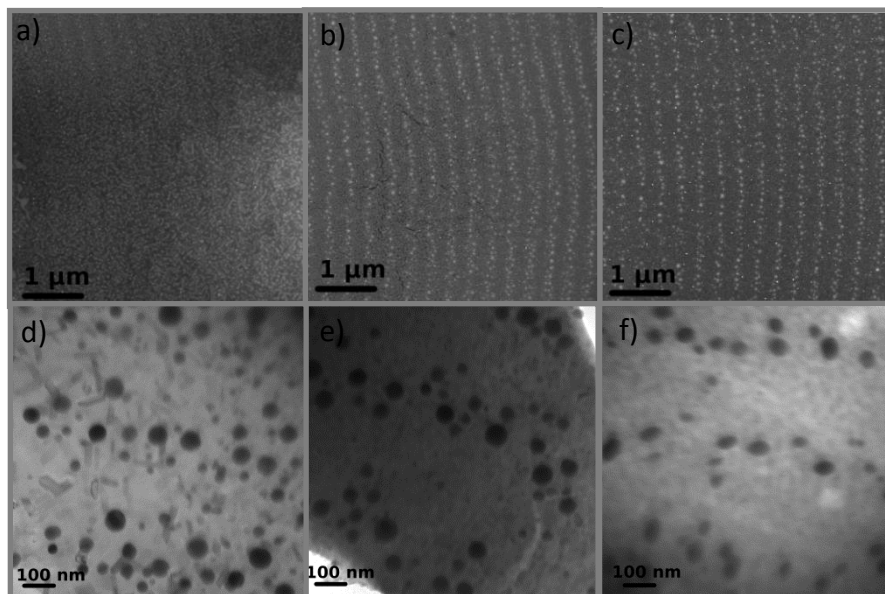


Figure 4.26 : Images MEB (a, b, c) et MET (e, f, g) de 3 motifs photo-inscrits à 647 nm ($I = 110 \text{ kW.cm}^{-2}$) avec une vitesse de $3\,000 \mu\text{m.s}^{-1}$ (a,d), $600 \mu\text{m.s}^{-1}$ (b,e) et $300 \mu\text{m.s}^{-1}$ (c,f)

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.

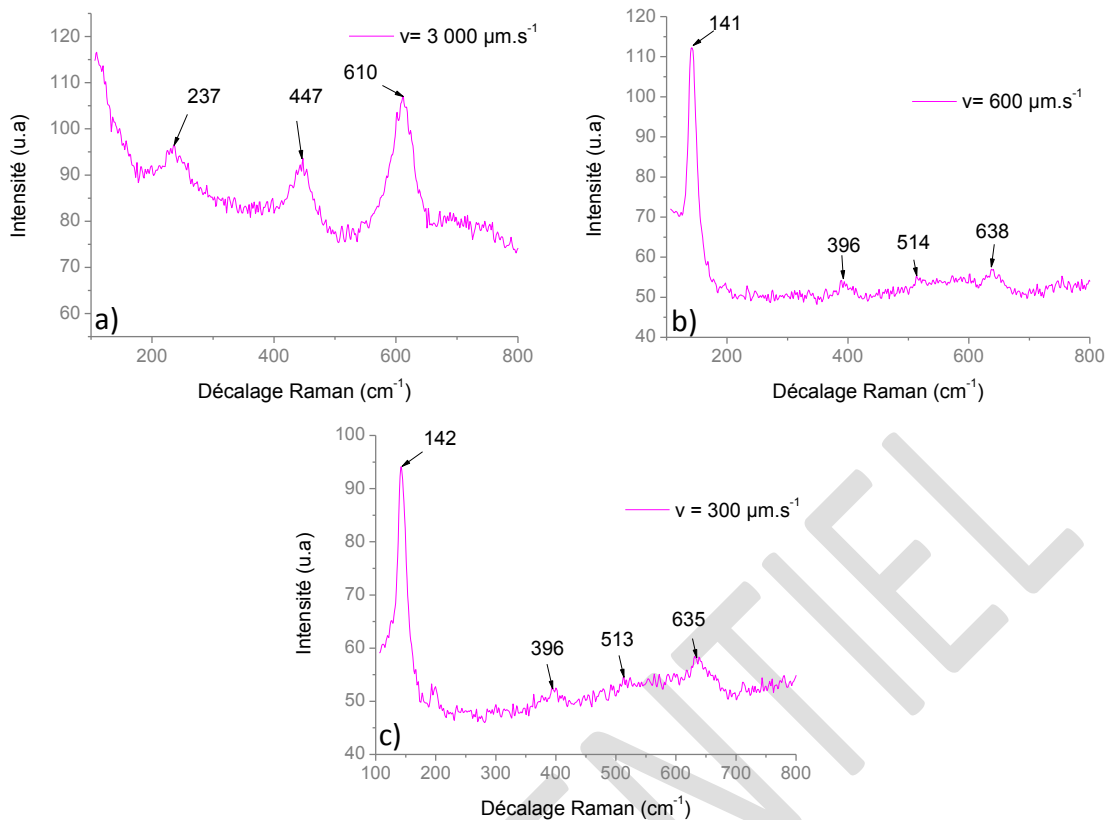


Figure 4.27 : Spectres Raman de trois motifs photo-inscrits à 647 nm ($I = 110 \text{ kW.cm}^{-2}$) avec une vitesse de $3\,000 \mu\text{m.s}^{-1}$ (a), $600 \mu\text{m.s}^{-1}$ (b) et $300 \mu\text{m.s}^{-1}$ (c)

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).

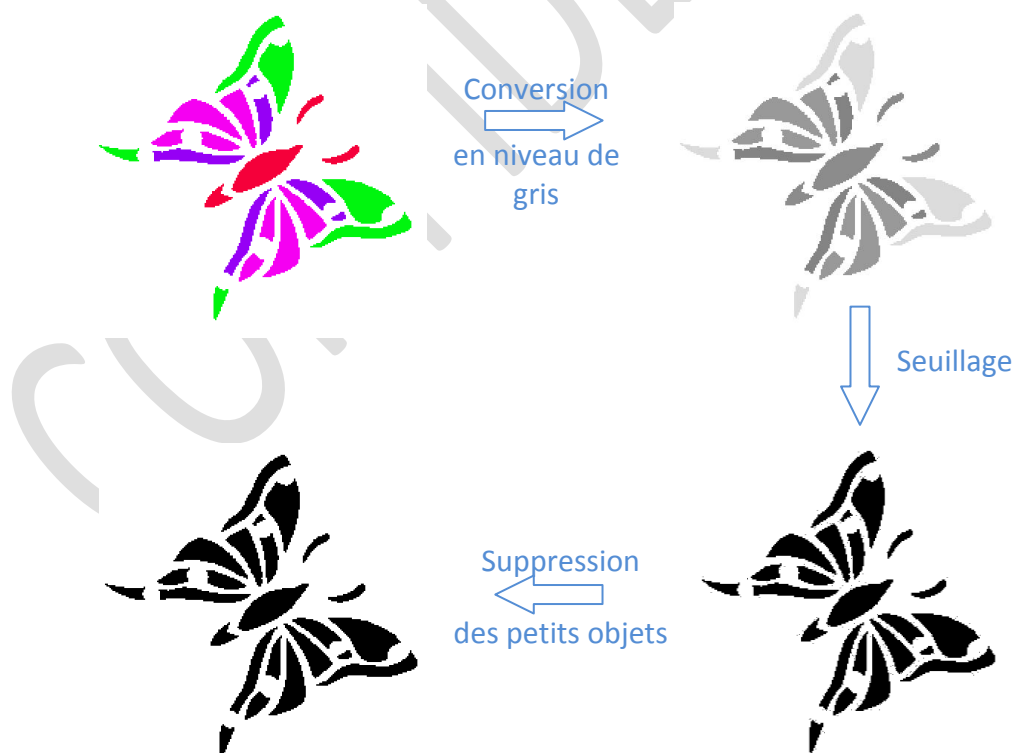


Figure 4.28 : Illustration des différents traitements d'image utilisés avant le choix des couleurs

- **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.

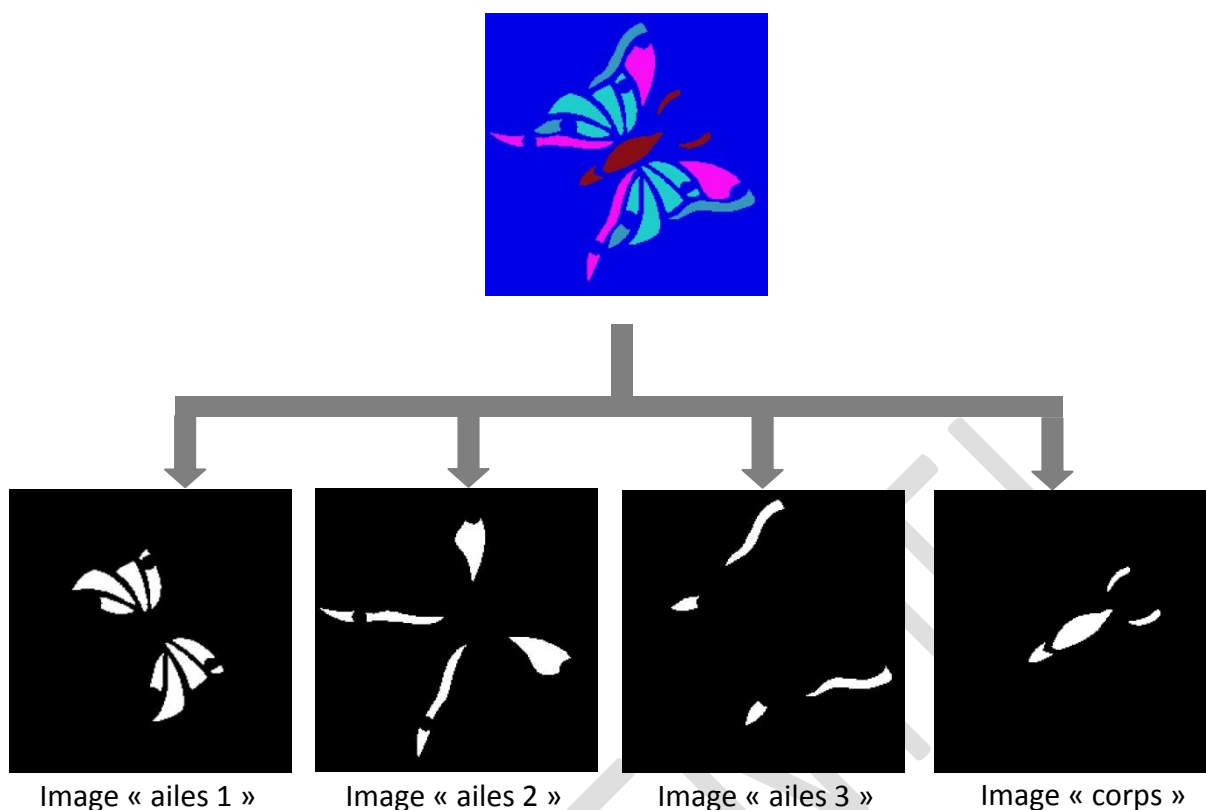


Figure 4.30 : Image couleur subdivisée en 4 images binaires correspondant chacune à une couleur du motif

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.

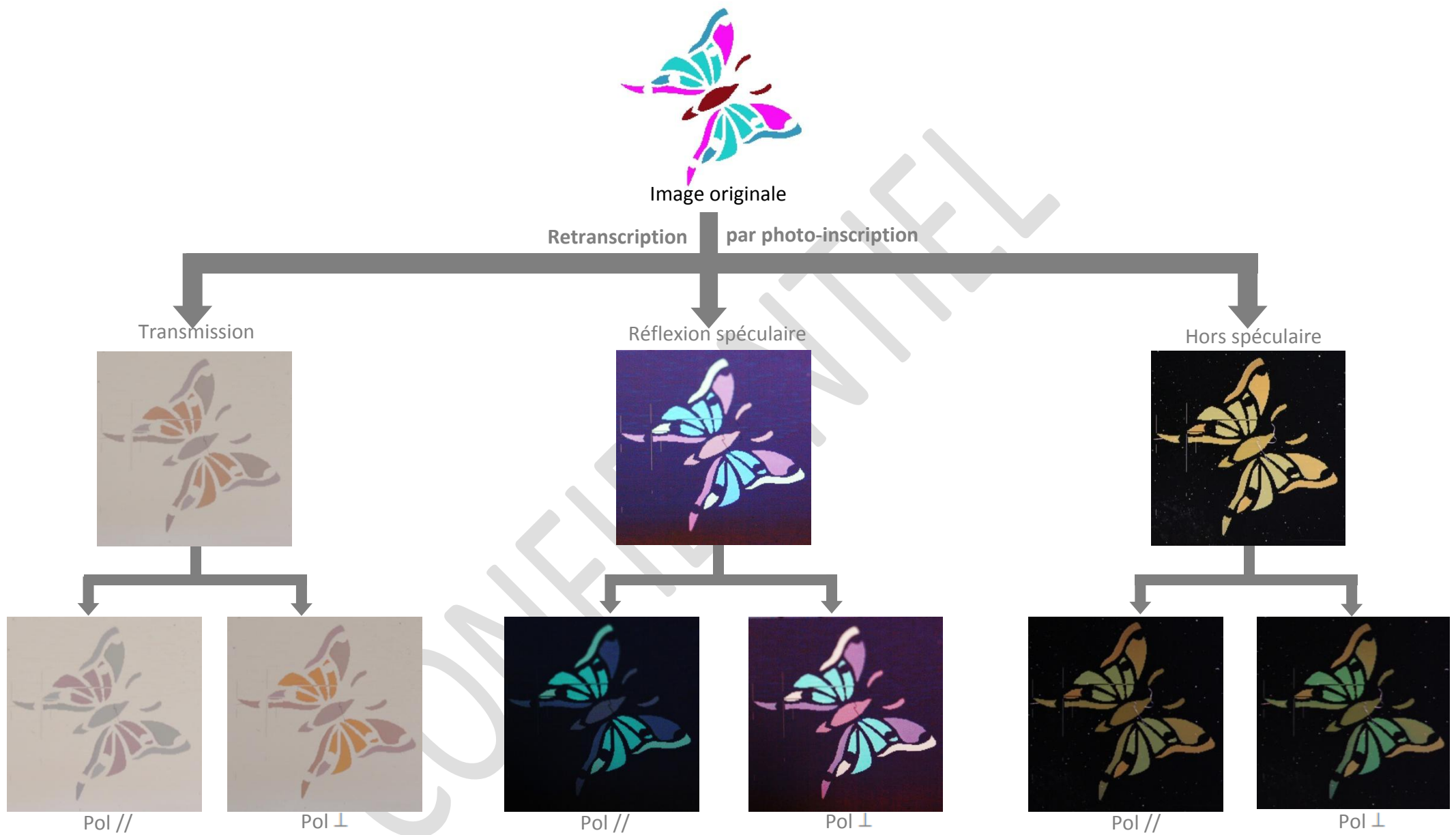


Figure 4.31 : Images du motif original et images de sa photo-inscription en transmission, réflexion spéculaire et hors spéculaire ainsi qu'en polarisation parallèle (pol //) ou perpendiculaire (pol ⊥) par rapport au réseau de particule

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