

L'utilisation des films TiO_2 sur 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.

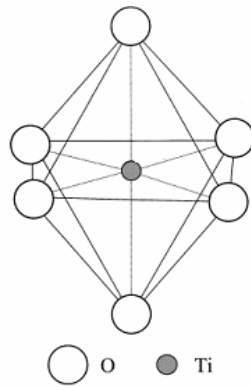


Figure 3.1 : Illustration d'un octaèdre de TiO_6

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].

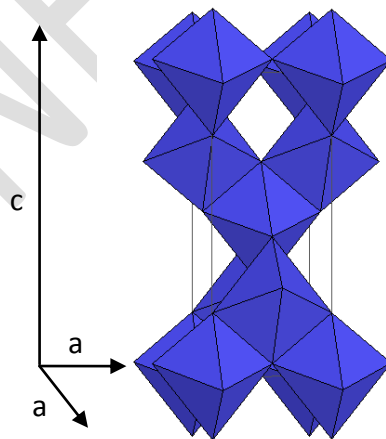


Figure 3.2 : Schéma de la maille élémentaire et de l'enchaînement des octaèdres TiO_6 de la structure anatase

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].

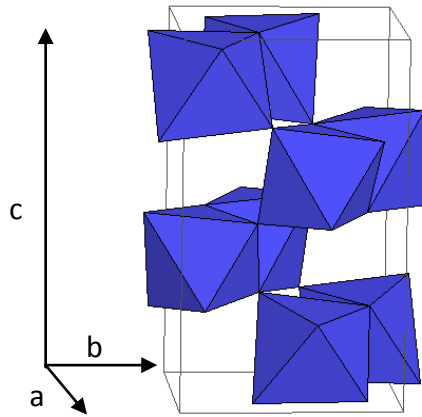


Figure 3.3 : Schéma de la maille élémentaire et de l'enchaînement des octaèdres TiO_6 de la structure brookite

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].

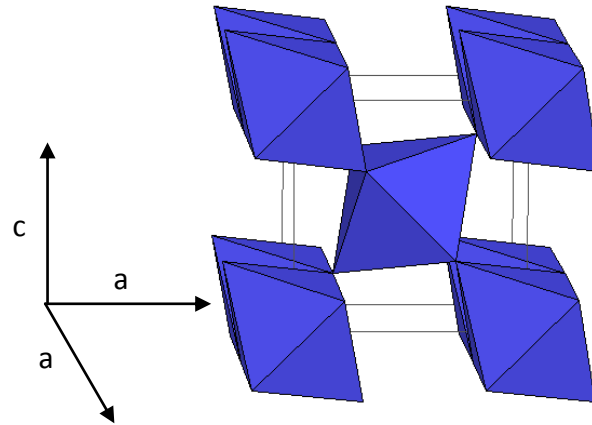


Figure 3.4 : Schéma de la maille élémentaire et de l'enchaînement des octaèdres TiO_6 de la structure rutile

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 TiO_2 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 TiO_2 , il est possible, de déterminer la nature des phases cristallines du matériau par analyse de la diffusion Raman. Pour le TiO_2 anatase (Figure 3.5(a)), les décalages de fréquence observés sont : 141, 196, 396, 515 et 639 cm^{-1} [99], pour le TiO_2 brookite (Figure 3.5(b)), ils sont : 214, 247, 322, 366, 412, 454, 502, 545, 585, 636 cm^{-1} [100], [101] et pour le TiO_2 rutile (Figure 3.5(c)) : 140, 235, 446, 610 et 826 cm^{-1} [99].

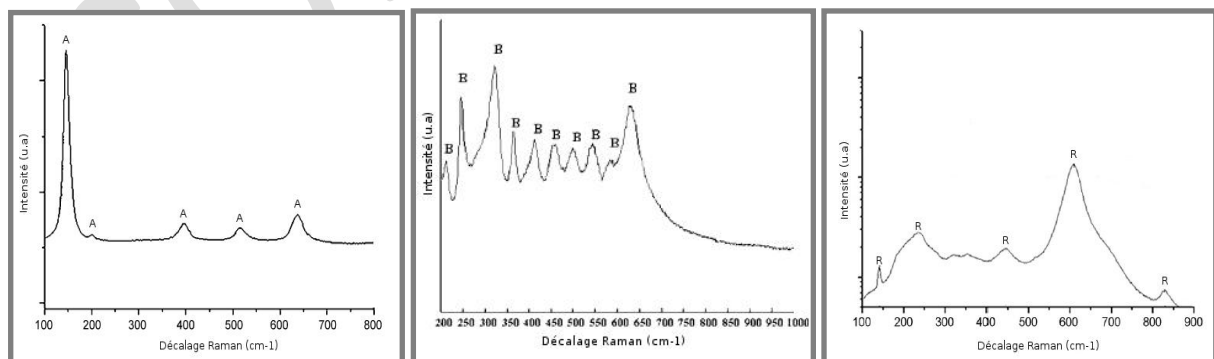


Figure 3.5 : Spectres Raman des phases cristallines anatase (a) [99] , brookite (b) [101] et rutile (c) [99]

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 $4,5 \text{ }\mu\text{m}$. 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 $0,1 \text{ }\mu\text{m}^3$). 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.

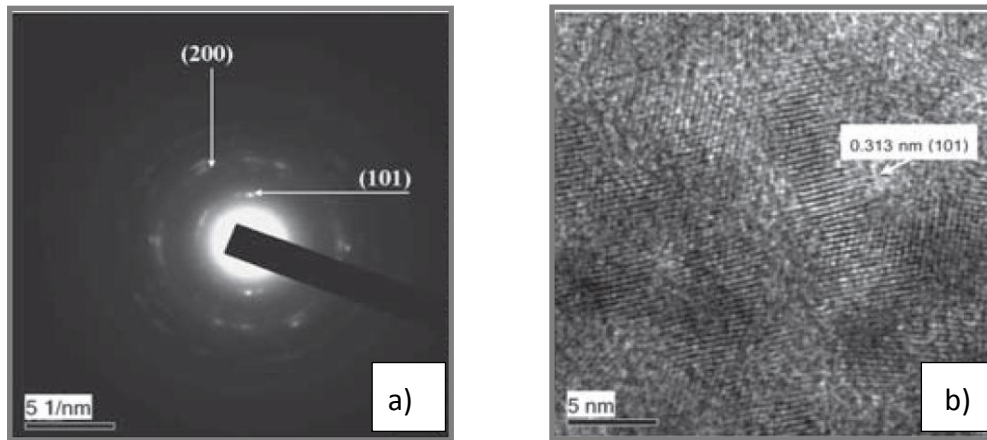


Figure 3.6 : Diffraction d'électrons (a) et image MET haute résolution (b) de cristaux de TiO_2 anatase [102]

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)).

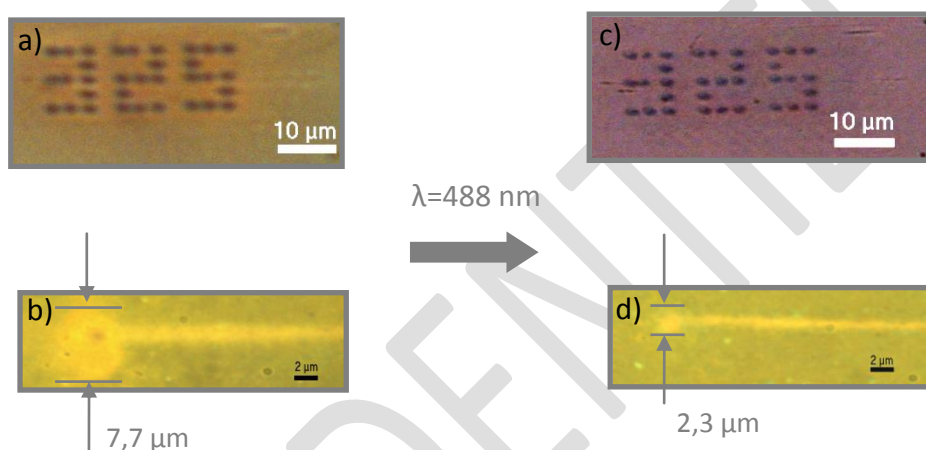


Figure 3.10 : Motifs non effaçables photo-inscrits à 325 nm avec une intensité de 47 kW cm^{-2} avant ((a), (b)) et après insolation à 488 nm ((c), (d))

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.

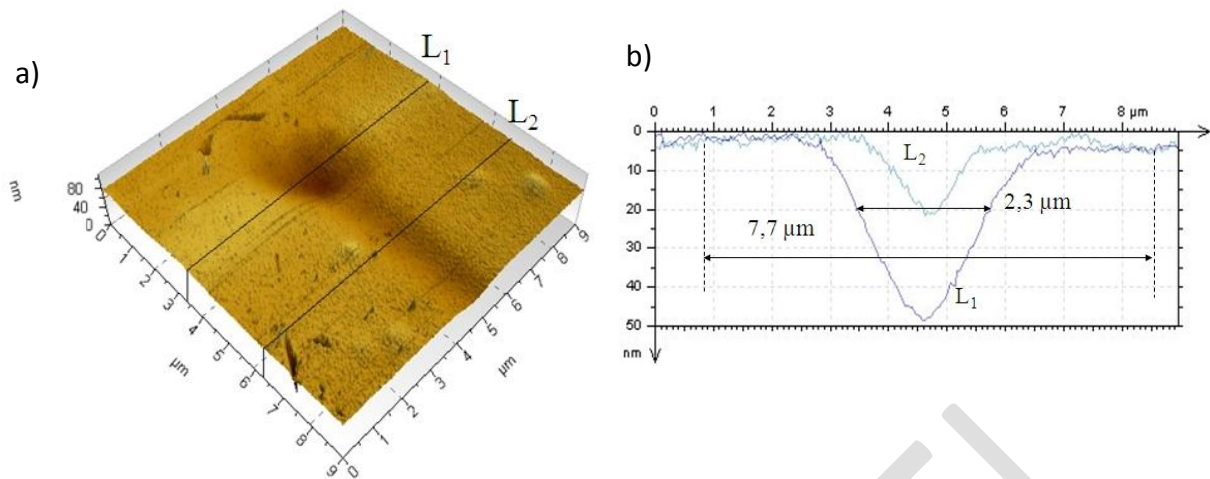


Figure 3.11 : Image AFM (a) et profils AFM (b) de lignes réalisées sur un motif permanent

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.

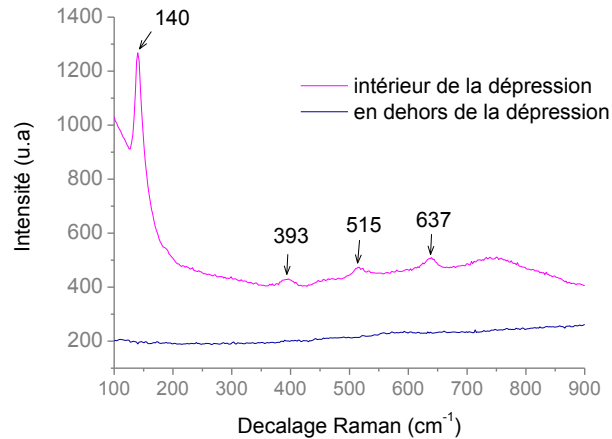


Figure 3.12 : Spectres Raman réalisés à l'intérieur et à l'extérieur d'une dépression réalisée par insolation du film à 325 nm avec une intensité de 47 kW.cm^{-2}

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 $1,8 \mu\text{m}^2$ 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.

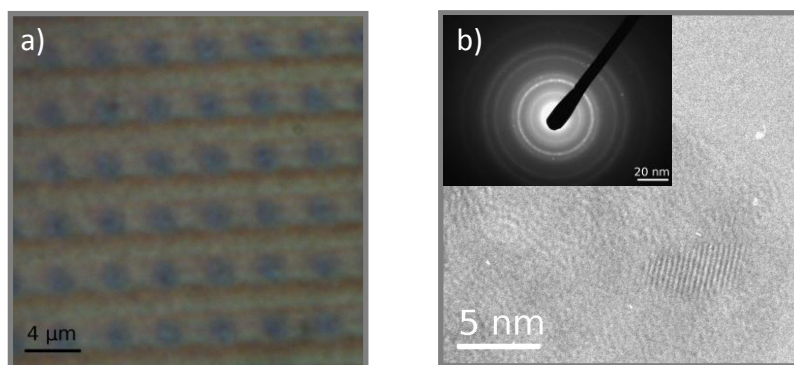


Figure 3.13 : Image optique en réflexion d'un motif permanent inscrit à 325 nm avec une intensité de 47 kW.cm^{-2} et un temps d'insolation de 1 s/pt (a). Image MET haute résolution et diffraction d'électrons (encart) du même motif (b)

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.

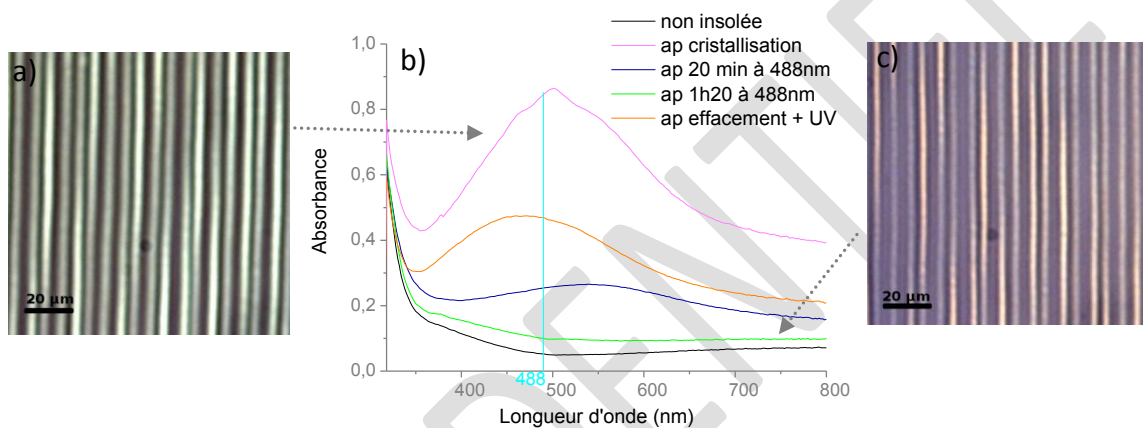


Figure 3.14 : Images optiques avant (a) et après (c) insolation à 488 nm durant 1h20 (6 W.cm^{-2}) d'un motif permanent inscrit à 244 nm ($I=80 \text{ kW.cm}^{-2}$ et $v=20 \text{ mm.s}^{-1}$). Spectres d'absorbance du même motif après insolation à 488 nm et 244 nm (b)

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).

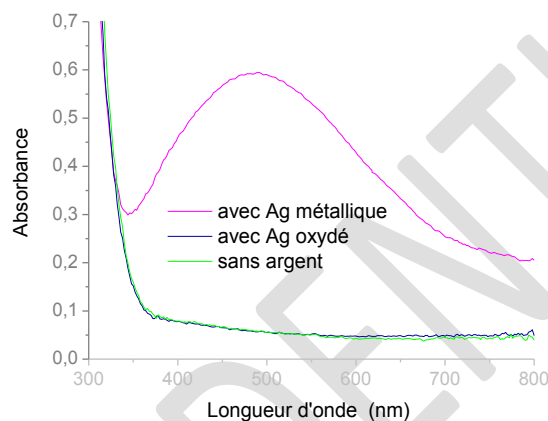


Figure 3.15 : Spectres d'absorbance mesurés sur le même film mésoporeux de TiO_2 en présence d'argent réduit ou oxydé et sans argent

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).

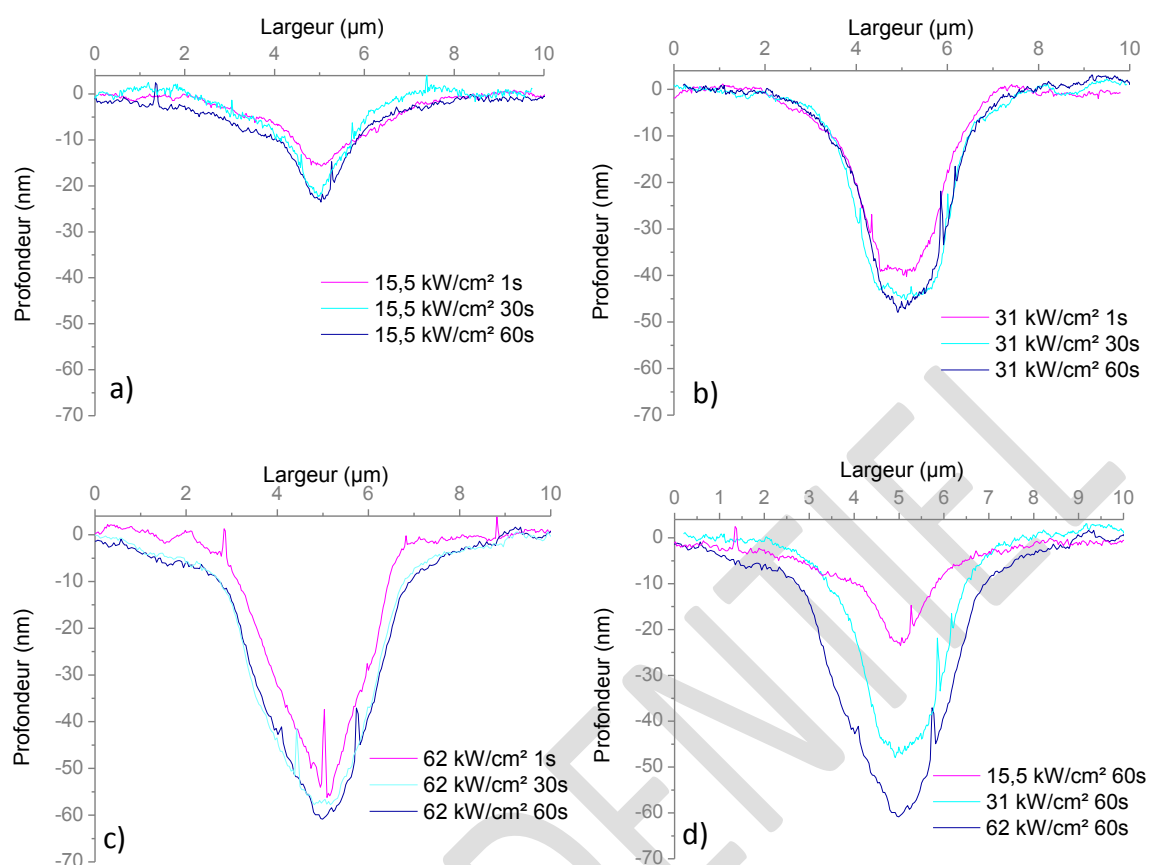


Figure 3.16 : Profils AFM de l'influence du temps d'insolation à 325 nm pour trois intensités différentes : $15,5 \text{ kW.cm}^{-2}$ (a), 31 kW.cm^{-2} (b) et 62 kW.cm^{-2} (c). Comparaisons des profils AFM pour les trois intensités utilisées et un même temps d'exposition de 1 minute (d)

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)).

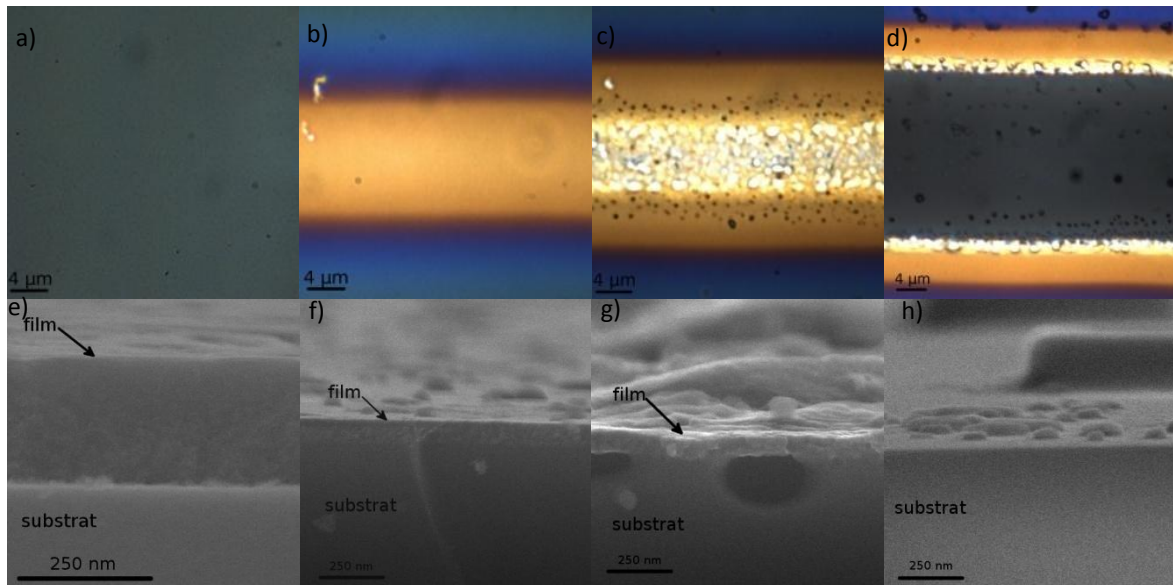


Figure 3.17 : Images optiques en réflexion et MEB d'un film mésoporeux de TiO_2 sans argent avant insolation (respectivement, a et e) et après une insolation à 244 nm avec une intensité de 97 kW.cm^{-2} , 129 kW.cm^{-2} et 242 kW.cm^{-2} (respectivement b, c, d et f, g, h)

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.

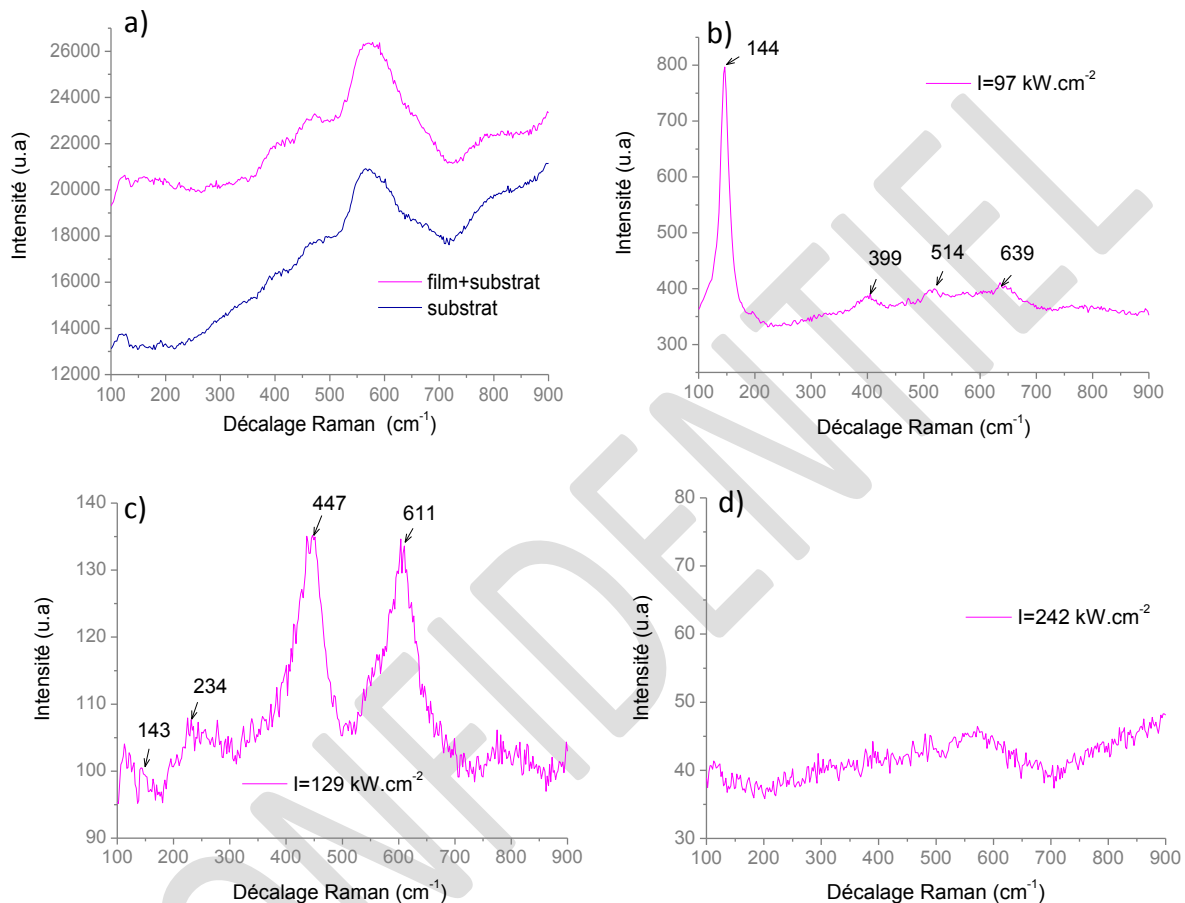


Figure 3.18 : Spectres Raman d'un film mésoporeux sans argent avant insolation (a) et après insolation à 244 nm avec une intensité de 97 kW.cm⁻², 129 kW.cm⁻² et 242 kW.cm⁻² (respectivement b, c et d)

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)).

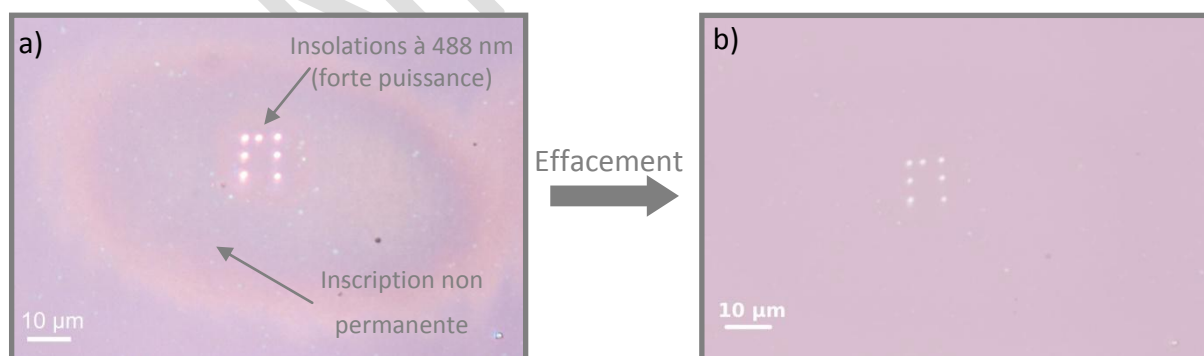


Figure 3.19 : Images optiques en réflexion avant (a) et après effacement (b) d'une inscription non permanente dans laquelle des points réfléchissants ont été inscrits par insolation à 488 nm avec une intensité de 125 kW.cm^{-2} et un temps d'exposition de 1s/pt

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)).

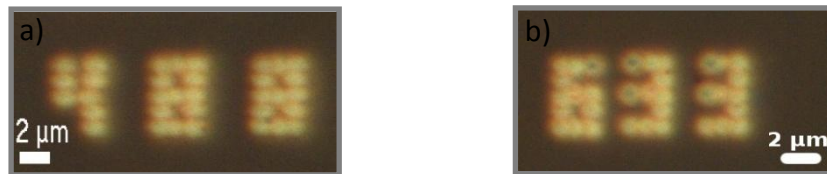


Figure 3.20 : Images optiques en réflexion de motifs photo-inscrits à 488 nm (a) et 633 nm (b) sur un échantillon mésoporeux TiO_2/Ag non réduit sous UV

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.

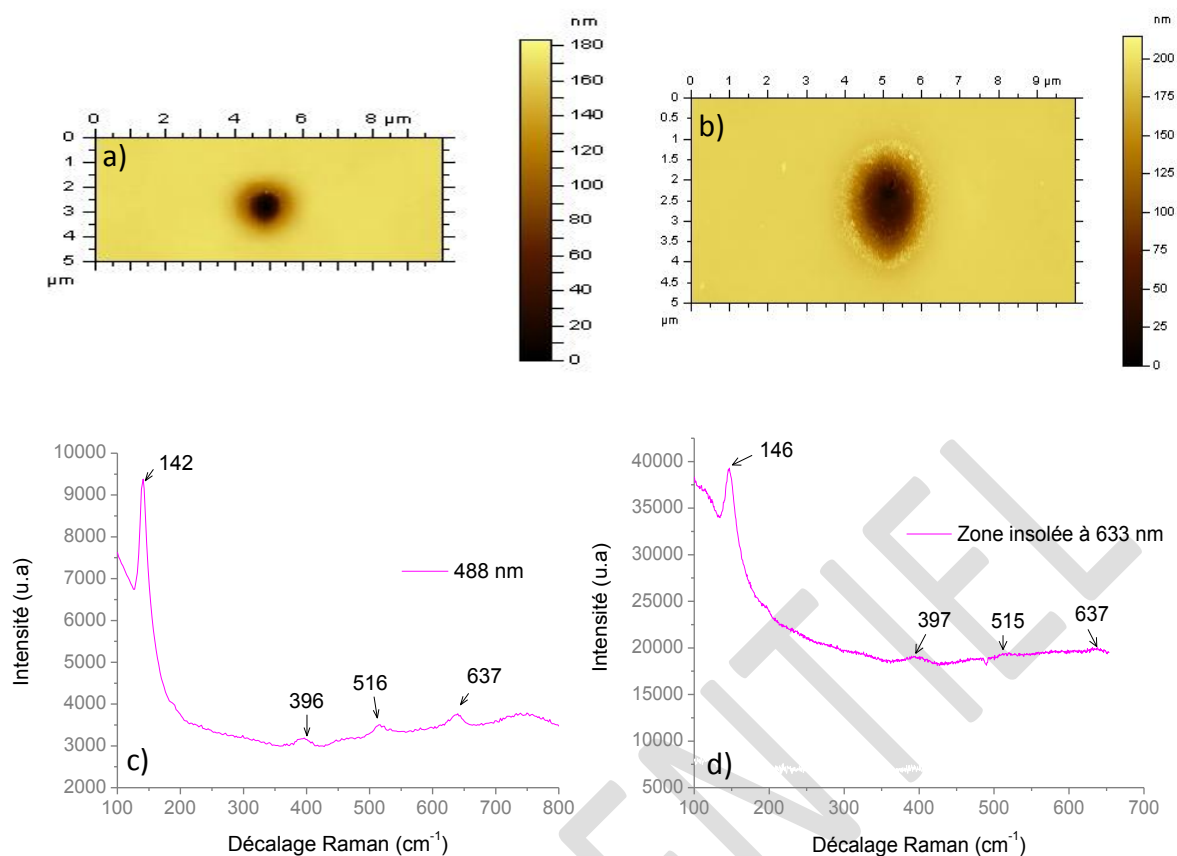


Figure 3.21 : Images topographiques AFM et spectres Raman d'un point photo-inscrit à 488 nm durant 1 s avec une intensité de 390 kW.cm^{-2} (respectivement (a) et (c)) et d'un point photo-inscrit à 633 nm durant 30 s avec une intensité de 1088 kW.cm^{-2} (respectivement (b) et (d))

Des mesures MET réalisées sur des coupes en section transverses situées dans une zone non insolation (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 visibles, 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).

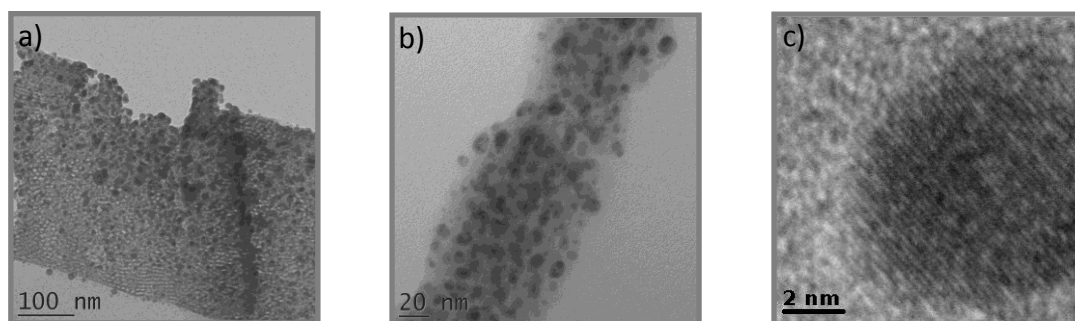


Figure 3.22: Images MET de coupes en section transverse réalisées en dehors (a) et dans une zone densifiée (b) par insolation à 488 nm ($I = 867 \text{ kW.cm}^{-2}$ et $v = 5 \text{ mm.s}^{-1}$). Image MET haute résolution d'une particule située dans la zone densifiée (c)

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 insolée 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 insolées (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 insolées 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.

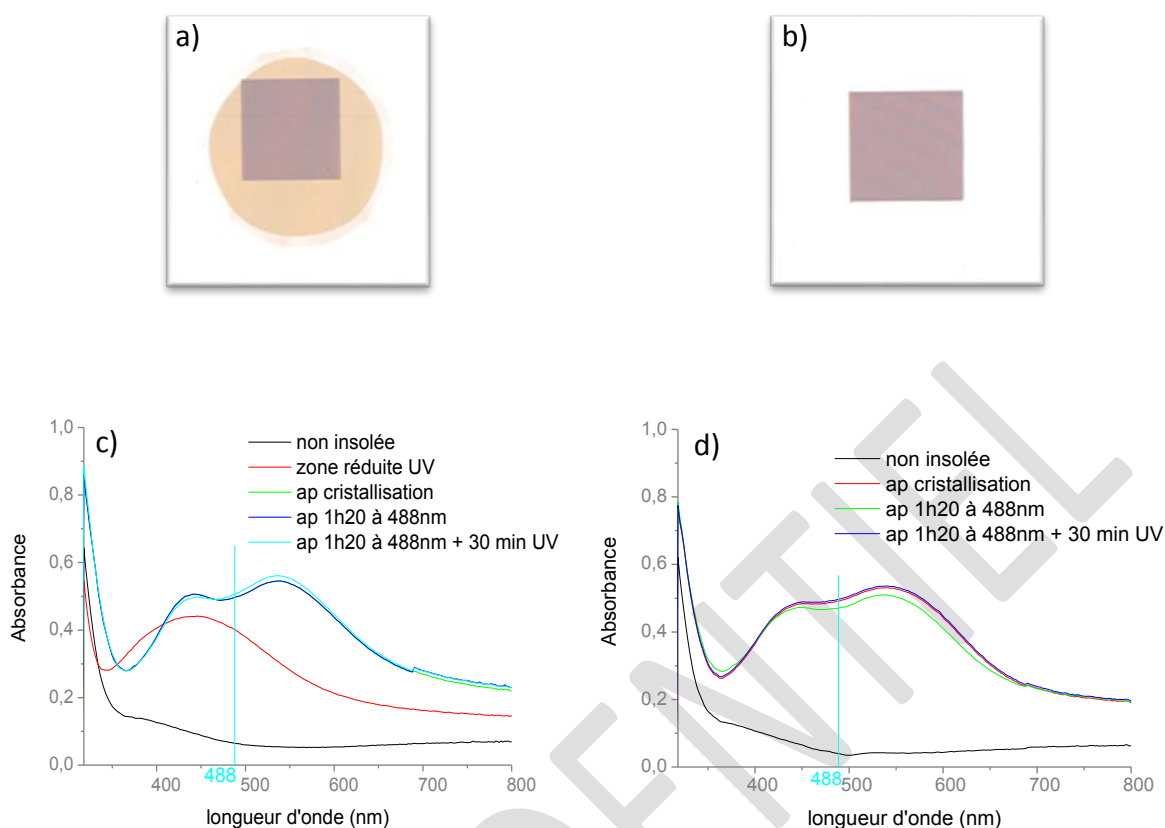


Figure 3.23 : Images optiques en transmission d'un motif permanent obtenu à 488 nm sur une zone réduite sous UV (a) et non réduite sous UV (b). Spectres d'absorbance de ces motifs (respectivement c et d) lors d'une insolation à 488 nm durant 1 h 20 ($I=6 \text{ W.cm}^{-2}$) et d'une insolation à 244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

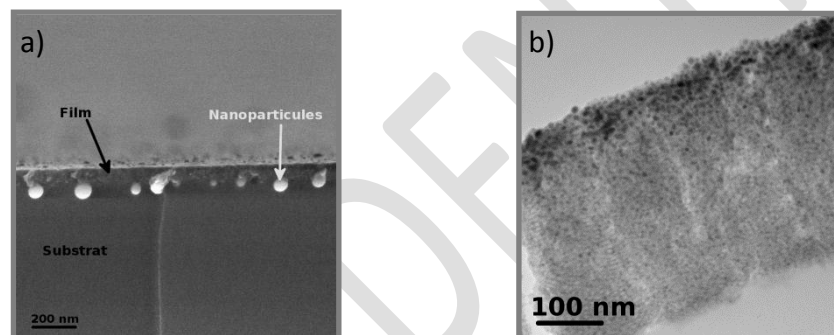


Figure 3.24 : Images MEB (a) d'une section transverse réalisée sur une ligne cristallisée à 488 nm ($I = 435 \text{ kW.cm}^{-2}$ et $v = 30 \text{ mm.s}^{-1}$) et images MET (b) d'une section transverse réalisée sur une zone insolée à 244 nm avec une intensité inférieure au seuil de cristallisation ($I = 100 \text{ mW.cm}^{-2}$ 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 .

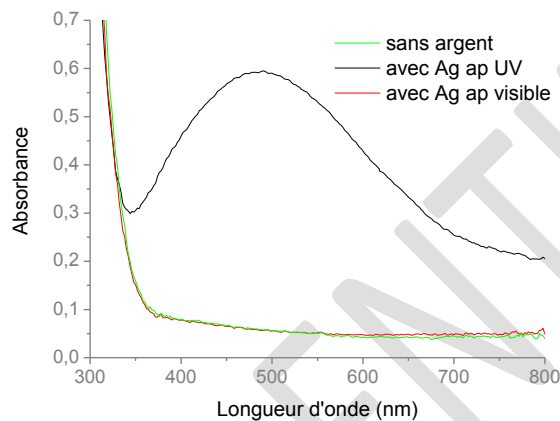


Figure 3.25 : Spectres d'absorbance mesurés sur des films mésoporeux de TiO_2 avant imprégnation avec des sels d'argent (« sans argent »), après imprégnation et insolation à 244 nm durant 10 mn avec une intensité 150 mW.cm^{-2} (« avec Ag ap UV ») et après imprégnation et insolation à 488 nm durant 2h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

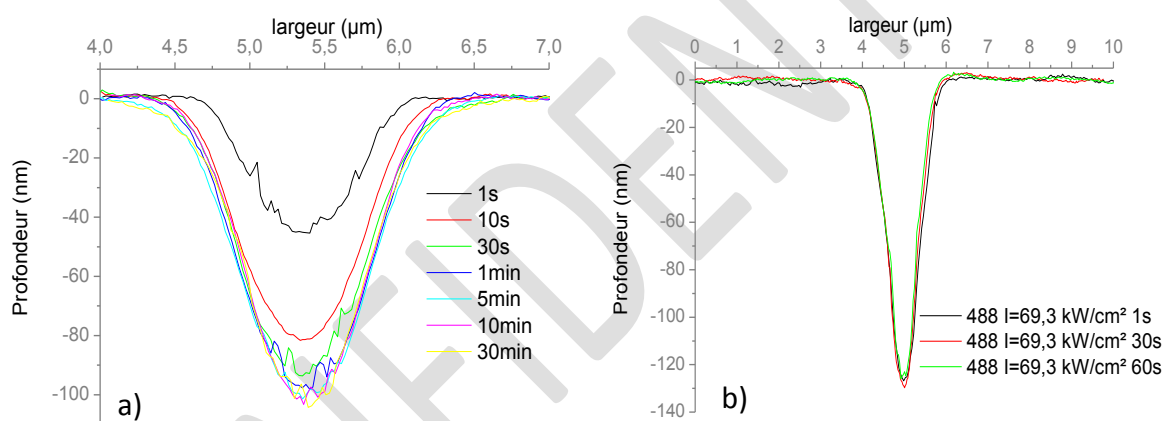


Figure 3.26 : Profils AFM montrant l'influence du temps d'insolation à 488 nm sur la densification d'un échantillon de TiO_2 imprégné d'argent pour deux intensités différentes $10 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (a), $69,3 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (b)

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.

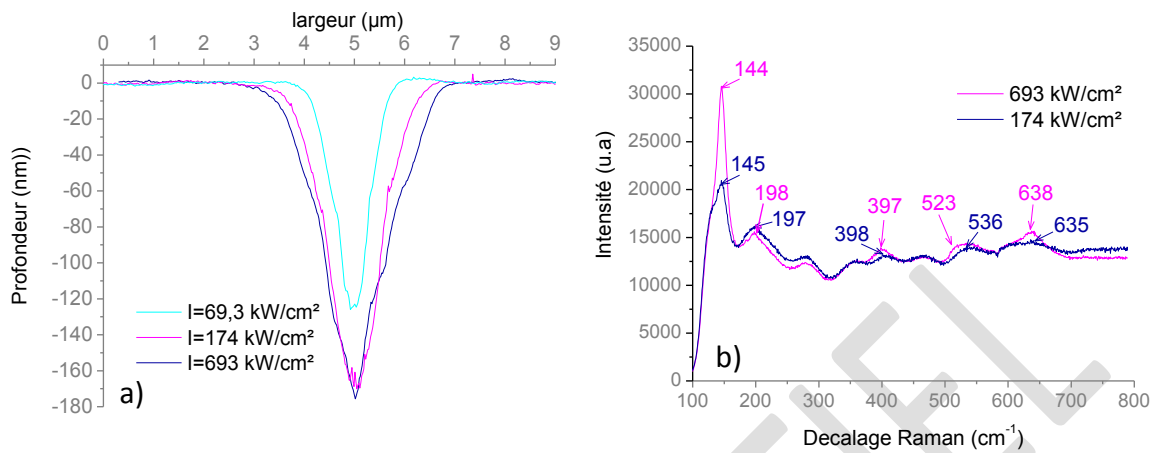


Figure 3.27 : Profils AFM de la zone densifiée en fonction de l'intensité d'insolation incidente à 488 nm durant 1 mn sur un échantillon mésoporeux de TiO₂ imprégné d'argent (a). Spectres Raman des zones insolées à 174 kW.cm⁻² et à 693kW.cm⁻² (b)

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.

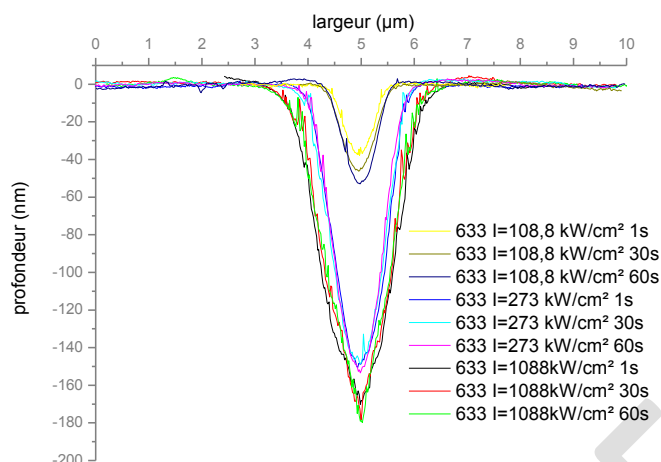


Figure 3.28 : Profils AFM de la zone densifiée en fonction de l'intensité et du temps d'exposition lors d'une insolation à 633 nm d'un échantillon mésoporeux de TiO_2 imprégné d'argent

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 insolée 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).

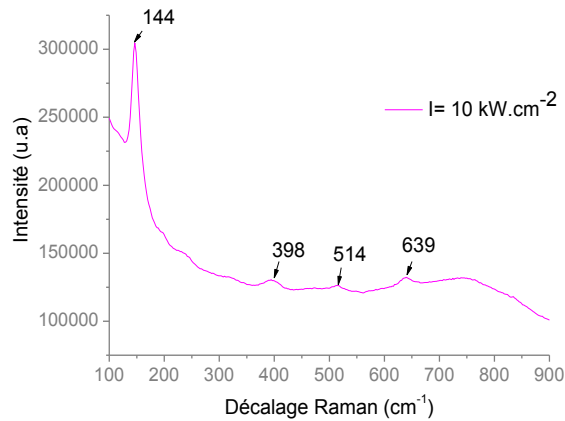


Figure 3.29 : Spectre Raman d'un film mésoporeux de TiO_2 imprégné d'argent après insolation à 488 nm durant 30 s avec une intensité de 10 kW.cm^{-2}

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} .

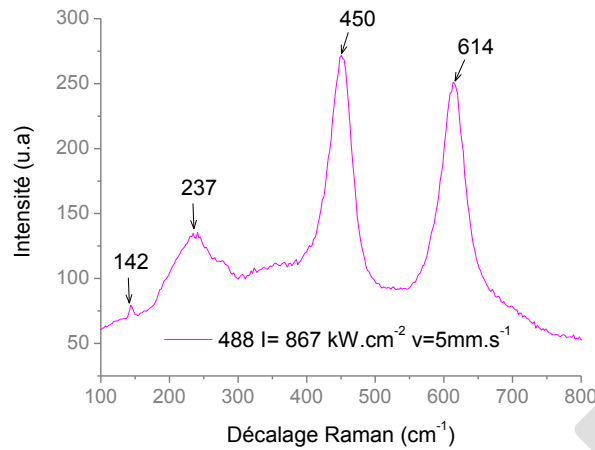


Figure 3.30 : Spectre Raman après insolation à 488 nm avec une intensité de 867 kW.cm^{-2} et une vitesse de translation de 5 mm.s^{-1} d'un film mésoporeux de TiO_2 imprégné d'argent réduit sous UV

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 $\hbar = 1.054571628 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$, $k = 1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ (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).

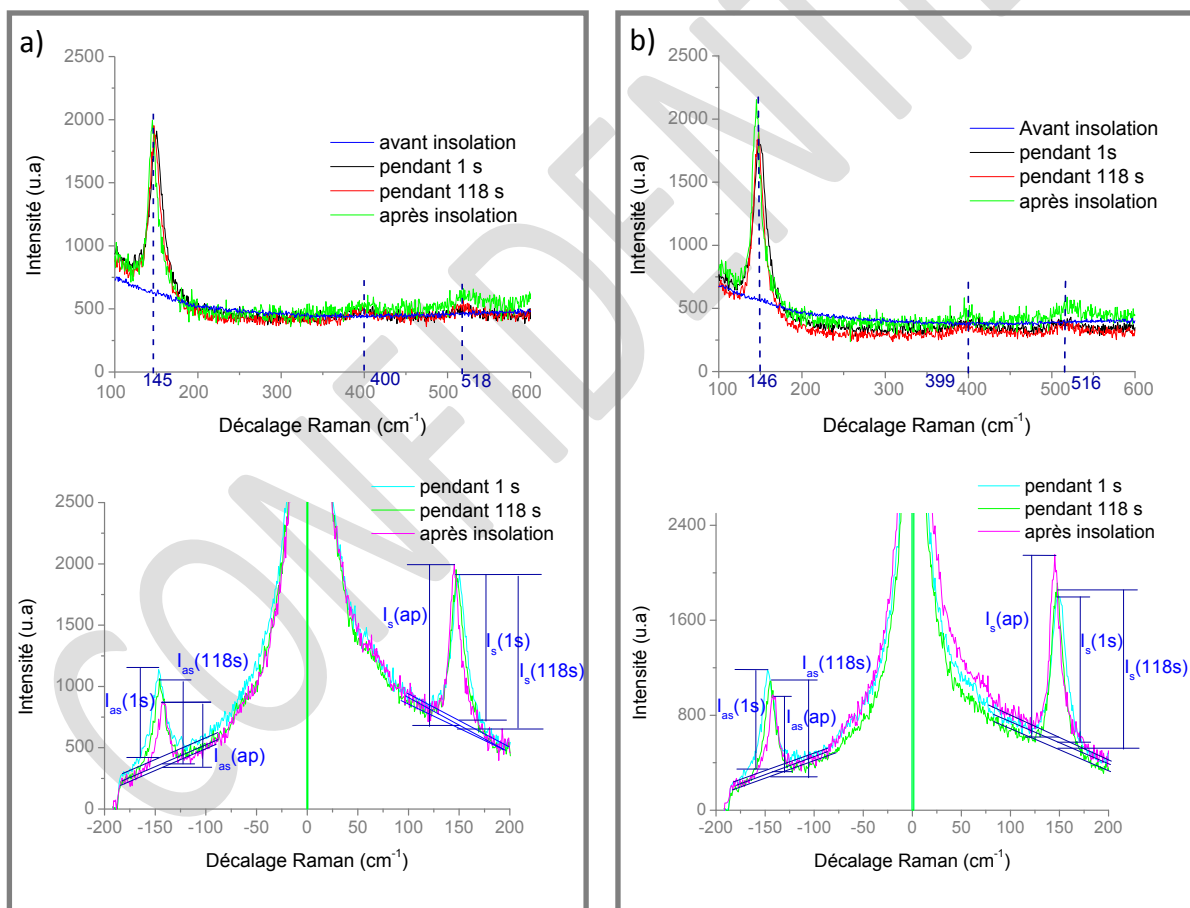


Figure 3.31 : Spectres Raman d'un film [TBT] contenant des particules d'argent oxydées (a) ou réduites (b) lors d'une insolation à 532 nm avec une intensité de $3,6 \text{ kW.cm}^{-2}$ (spectres « avant insolation » et « après insolation ») ou de 36 kW.cm^{-2} (spectres « pendant ... »)

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 kW.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.

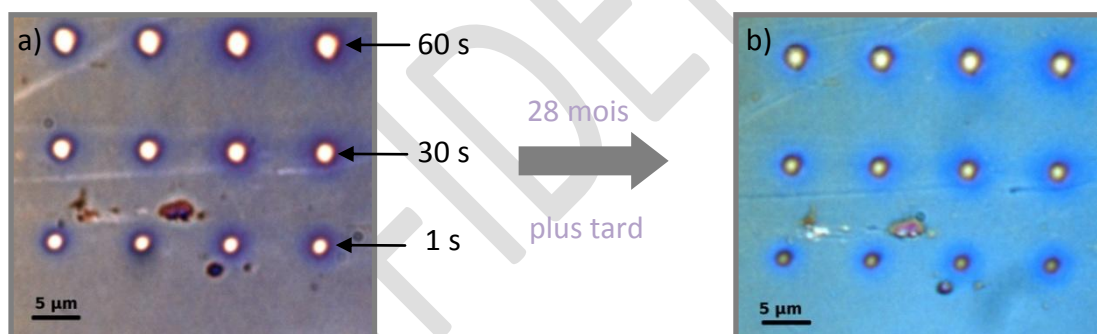


Figure 3.32 : Image optique en réflexion d'une inscription permanente photo-inscrite à 488 nm ($I=30 \text{ kW.cm}^{-2}$) (a). Image de la même inscription 28 mois plus tard (b)

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 .

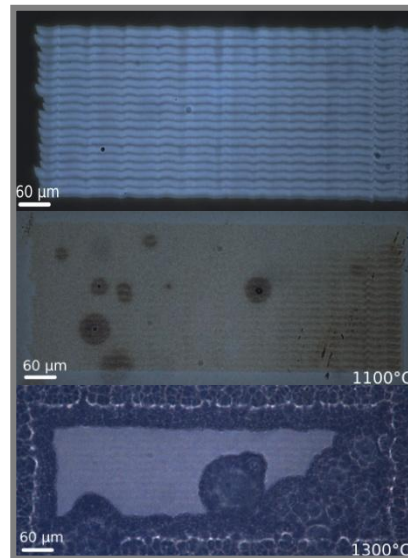


Figure 3.33 : Images optiques d'un motif permanent réalisé par ablation locale sous faisceau laser UV continu d'un film mésoporeux sans argent : sans traitement thermique (haut), après traitements thermiques à 1100°C (milieu) et 1300°C (bas)

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.

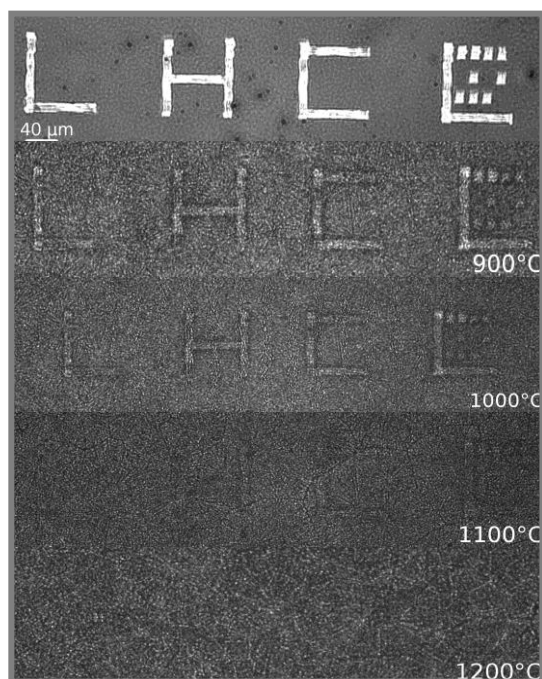


Figure 3.34 : Images optiques d'un motif permanent réalisé par cristallisation locale (rutile) de la matrice de TiO_2 et soumis à différent traitement thermique

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