

# L'utilisation des films $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ comme support de données reconfigurables

Les films  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  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  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  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.

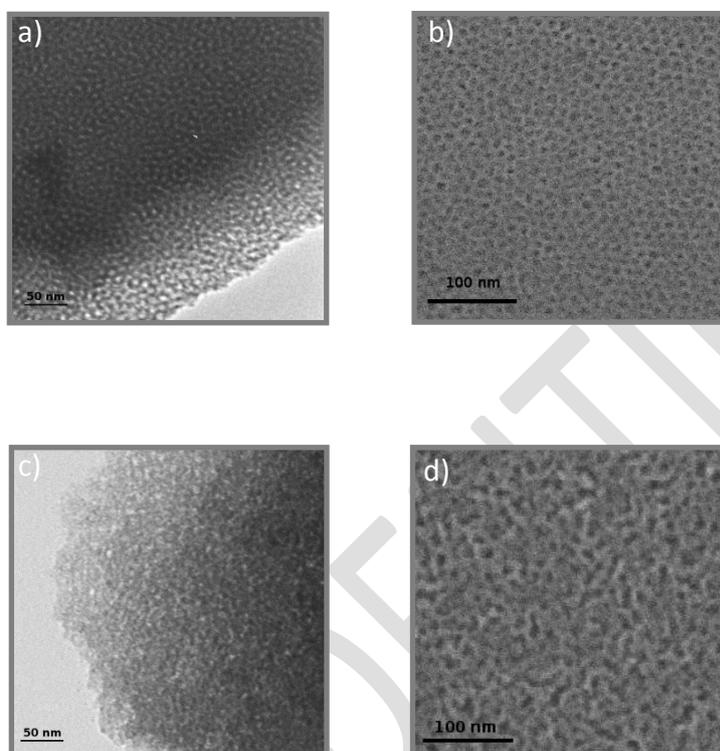
Dans ce chapitre, nous montrerons qu'il est possible d'améliorer grandement la stabilité des inscriptions en utilisant des films mésoporeux d'oxyde de titane imprégnés de sel d'argent. Ces films permettent de contrôler la taille des nanoparticules et de limiter le contact de ces dernières avec le milieu 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

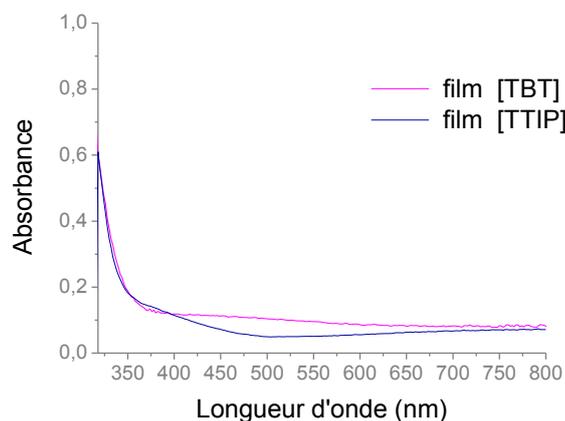
Comme indiqué dans le chapitre 1 (1.3.1), nous avons travaillé sur deux types de films mésoporeux de dioxyde de titane élaborés par nos collègues chimistes : les films [TBT] et les films [TTIP]. Après extraction de la partie organique (copolymère), les deux types de films sont constitués de  $\text{TiO}_2$  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  $200 \pm 50$  nm pour les films [TBT] et à  $180 \pm 50$  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.

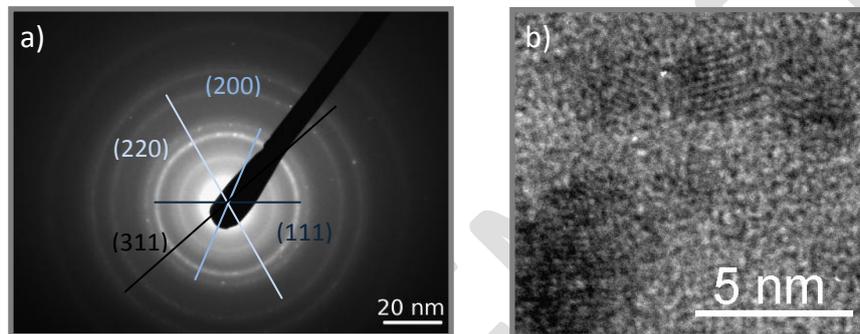
Dans la suite de cette étude, nous ne ferons plus la distinction entre les films [TBT] et [TTIP] car les propriétés structurales et photochromiques de ces films sont très similaires. Seul de légères variations sur les conditions d'insolations (intensité, temps) peuvent être observées.

## 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 ( $\omega'_0$ ) est donné par la relation suivante :  $\omega'_0 = \frac{\lambda f}{\pi \omega_0}$ , avec  $\lambda$  la longueur d'onde,  $f$  la focale et  $\omega_0$  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 ( $I_{foc} = \frac{P_{obj}}{\pi \omega_0'^2}$ ).

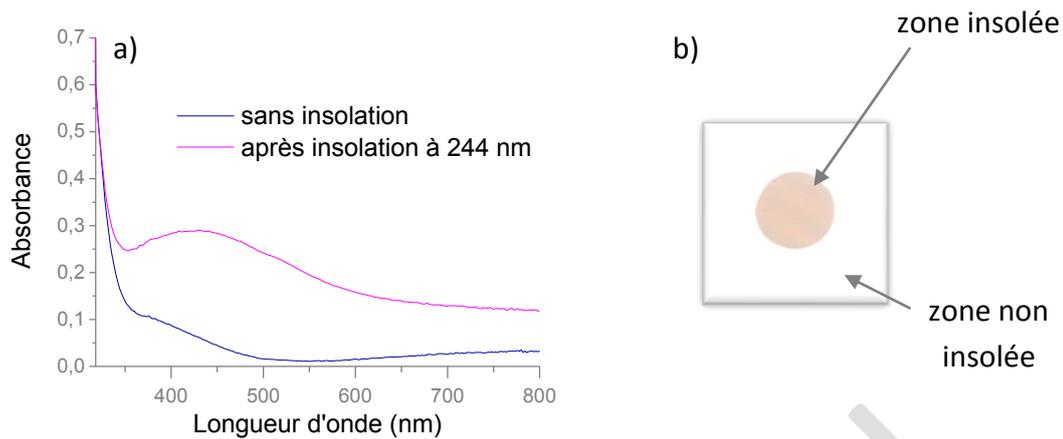
Sous insolation à 244 nm, l'énergie des photons (5.08 eV) est supérieure à la bande interdite du  $TiO_2$  (~3.2 eV) et la matrice d'oxyde de titane absorbe la lumière incidente. Le  $TiO_2$  génère alors des paires électrons-trous qui induisent la réduction du sel d'argent et

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.



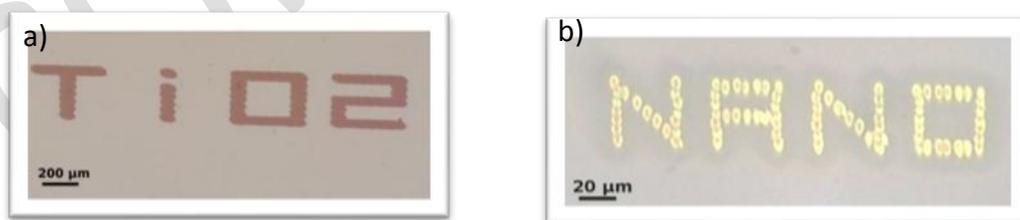
**Figure 2.3 :** Diffraction d'électrons (a) et image MET (b) haute résolution d'un film mésoporeux d'oxyde de titane imprégné de sel d'argent après une insolation à 244 nm avec une intensité de  $30 \text{ kW.cm}^{-2}$  et un temps d'insolation de 5 mn.

La présence de nanoparticules d'argent dans les films mésoporeux de  $\text{TiO}_2$  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)).



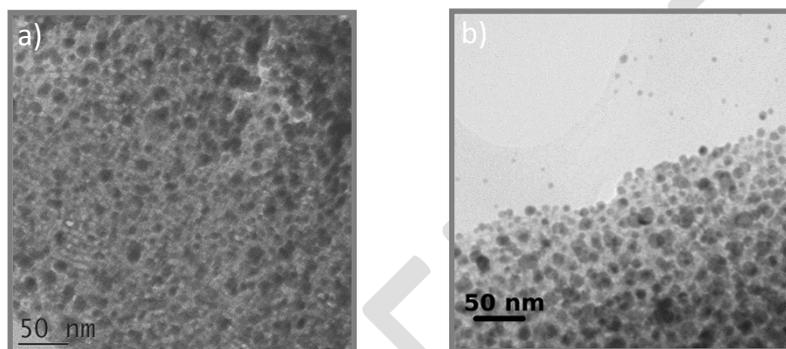
**Figure 2.4 :** Spectres d'absorbance (a) et image optique en transmission (b) des zones non insolée et insolée à 244 nm en faisceau élargi avec une intensité de  $38 \text{ mW.cm}^{-2}$  durant 2 mn.

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  $\text{TiO}_2$  ( $\sim 3.2 \text{ eV}$ ). 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  $76 \text{ mW.cm}^{-2}$  (Figure 2.6(a)) et en faisceau focalisé durant 150 ms à  $30 \text{ kW.cm}^{-2}$  (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  $75 \text{ mW.cm}^{-2}$  (a) et durant 150 ms avec une intensité de  $30 \text{ kW.cm}^{-2}$  (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.

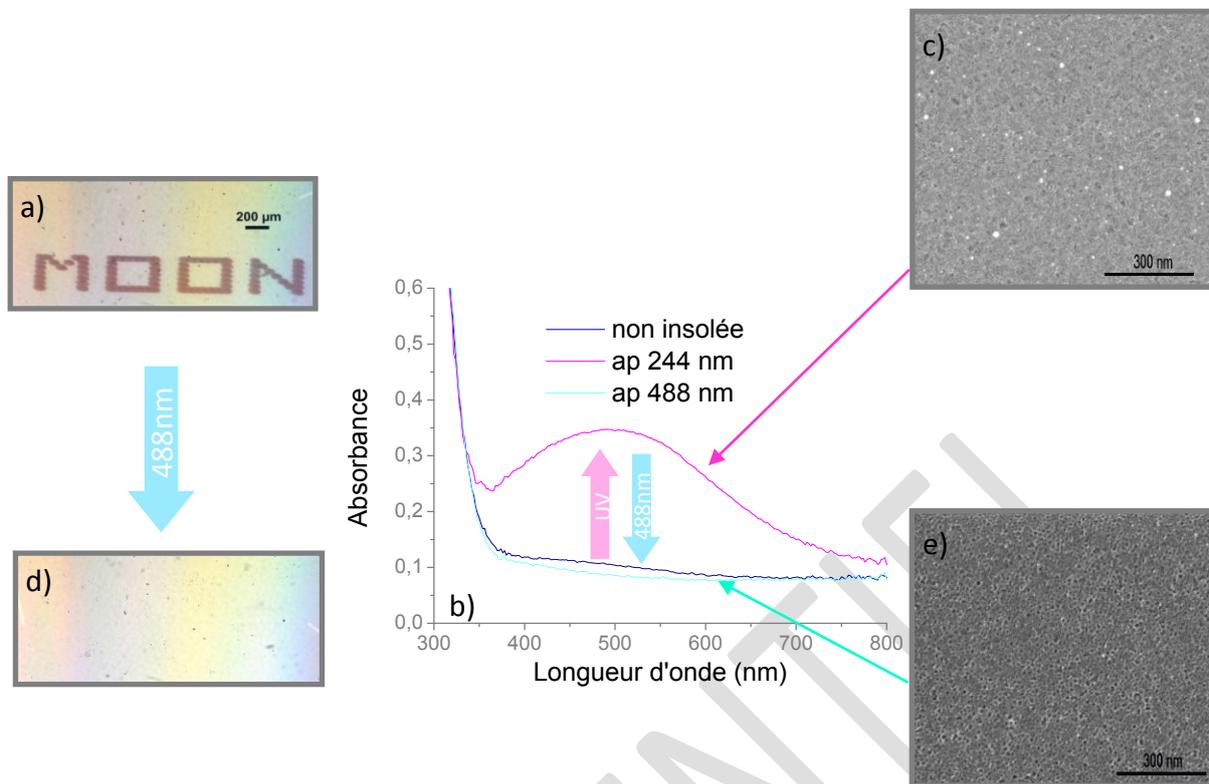
L'effacement des motifs photo-inscrits sous insolation UV a été réalisé avec un laser argon krypton émettant à 476, 488, 501, 514.5, 520.8, 530.9, 568.2 et 647.4 nm. Les insolations ont été réalisées en faisceau élargi ou en faisceau focalisé et leur intensité a été estimée de la même manière que précédemment (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  $30 \text{ kW.cm}^{-2}$  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  $75 \text{ W.cm}^{-2}$ , 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  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  [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.

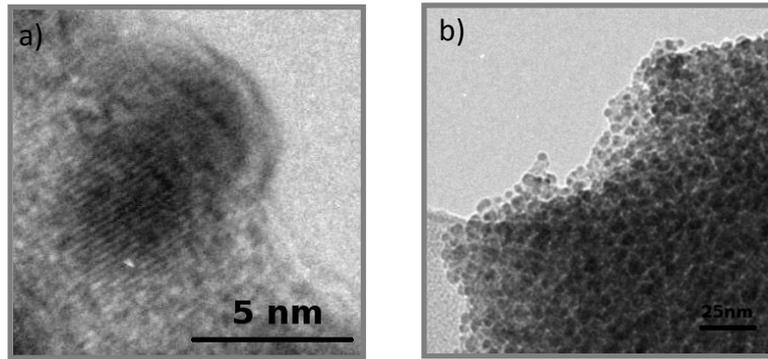
L'usage de films mésoporeux permet de confiner la taille des NP à la taille des pores. La distribution de NP que nous obtenons après photo-réduction sous faisceau UV est donc relativement étroite avec des tailles de NP typiquement inférieures à 15 nm. Or, la théorie de Mie nous indique que la position 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  $\text{TiO}_2$  quasiment vierge de toute NP (Figure 2.7(e)), ce qui semble effectivement indiquer l'oxydation de toutes les NP initialement présentes.



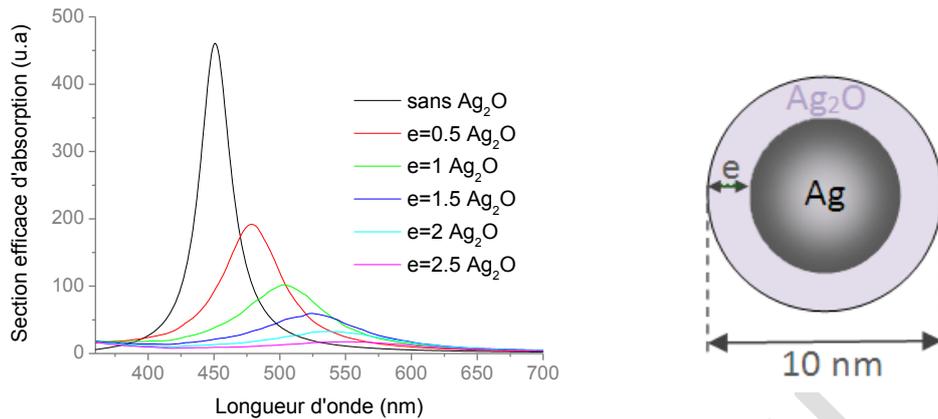
**Figure 2.7 :** Images de la surface du film prises sous microscope optique, spectres d'absorbance et images MEB d'un motif photo-inscrit à 244 nm (respectivement a, b et c) et effacé à 488 nm (respectivement d, b et e)

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  $6 \pm 2$  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)).



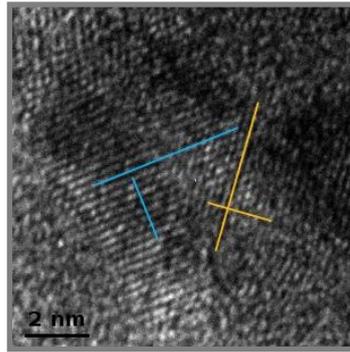
**Figure 2.8** : Image MET HR (a) et image MET (b) d'une zone photo-inscrite à 244 nm ( $I= 30 \text{ kW.cm}^{-2}$  et  $T= 150 \text{ ms}$ ) qui a été blanchie à 488 nm ( $I= 75 \text{ W.cm}^{-2}$  et  $T= 10 \text{ mn}$ ).

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 ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) 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  $\text{Ag}_2\text{O}$  provient des mesures de Schinca [85] et vaut  $2,69+0,39i$  à 488 nm. Enfin, l'indice de réfraction du  $\text{TiO}_2$  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).



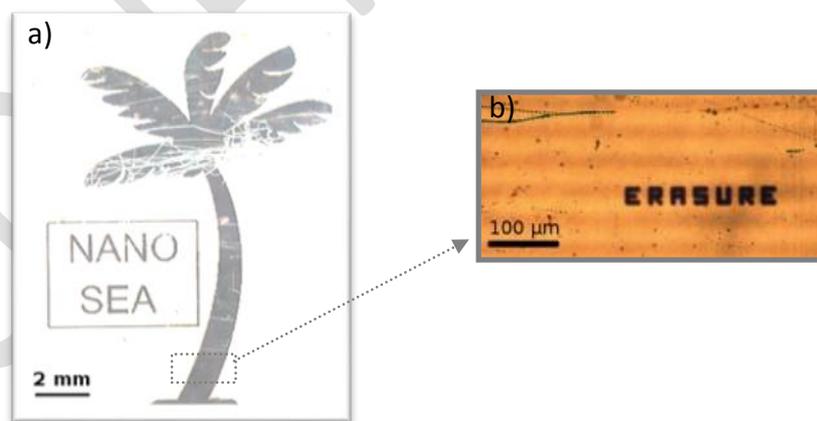
**Figure 2.9 :** Section efficace d'absorption théorique de nanoparticules cœur-coquille dont le cœur en argent est entouré d'une couche de  $\text{Ag}_2\text{O}$  dont l'épaisseur augmente (le diamètre externe est fixé à 10 nm)

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  $\text{Ag}_2\text{O}$  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  $\text{Ag}_2\text{O}$  (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  $\text{Ag}_2\text{O}$  (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  $\text{TiO}_2$  autour des particules. Le  $\text{TiO}_2$  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  $\text{Ag}_2\text{O}$  (franges bleues)

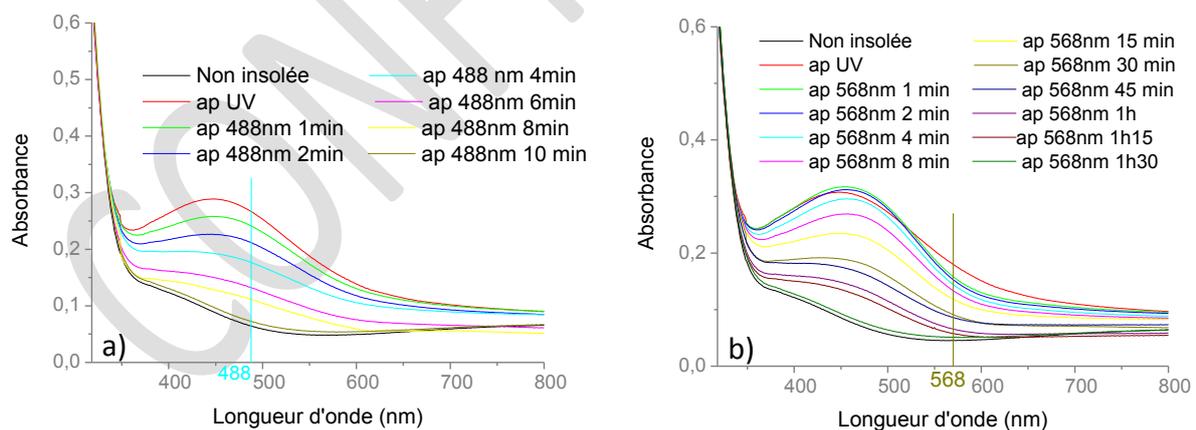
L'effacement peut aussi être réalisé localement sous faisceau laser visible focalisé et permettre de dissimuler de l'information au sein d'images photo-générées sous UV. La Figure 2.11 montre un motif de taille centimétrique obtenu par insolation à 244 nm (sa réalisation sera décrite par la suite) dans 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.

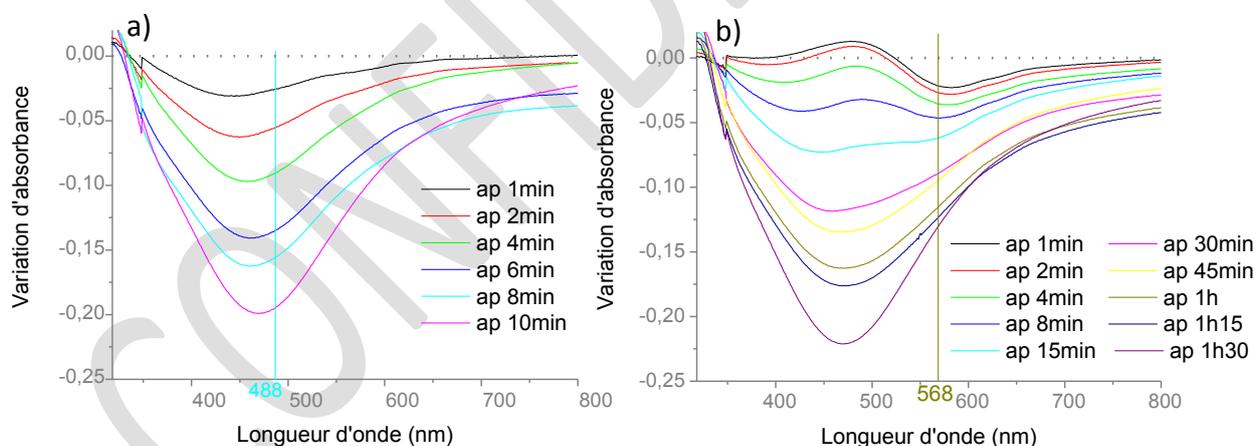
### 1.3.2 Influence de la longueur d'onde et de l'intensité

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  $\text{mW.cm}^{-2}$ . 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  $\text{W.cm}^{-2}$  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  $\text{W.cm}^{-2}$  d'une inscription inscrite à 244 nm

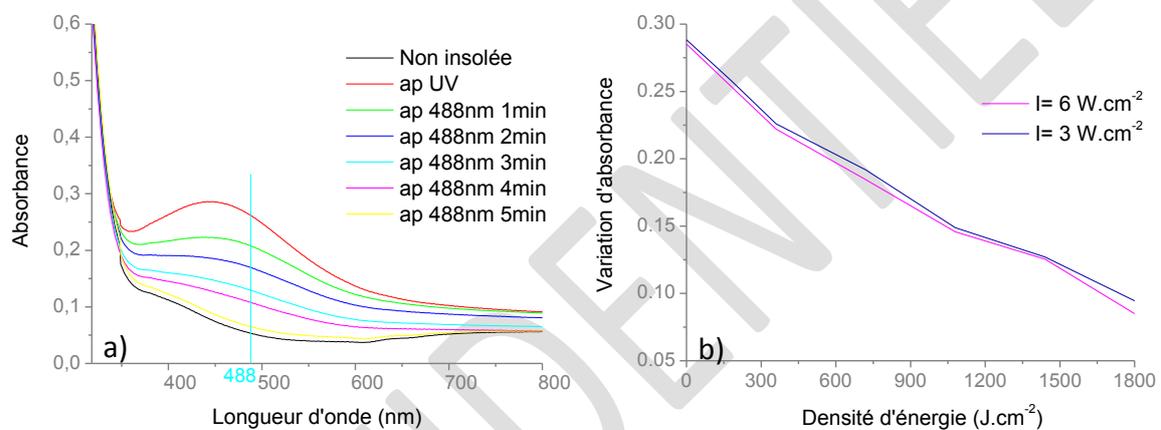
Pour des temps d'insolation courts (inférieurs à 2 mn), une diminution de l'absorption limitée au voisinage immédiat de la longueur d'onde d'insolation est observée lors de l'effacement des films à 488 nm ou 568 nm (Figure 2.13). Ce comportement est similaire avec ce qui est rapporté dans la littérature [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<sup>-2</sup> [5], [67], alors que notre cas celles-ci sont supérieures à 180 J.cm<sup>-2</sup>. Pour des densités d'énergie inférieures à 360 J.cm<sup>-2</sup> (correspondant à un temps d'insolation de 2 mn avec une intensité de 3 W.cm<sup>-2</sup>), il peut y avoir une oxydation sélective des nanoparticules comme décrit dans la littérature. Pour des densités d'énergie supérieures à 360 J.cm<sup>-2</sup>, 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<sup>-2</sup> (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<sup>-2</sup> lors de l'effacement d'une inscription UV réalisée à 244 nm avec une intensité de 38 mW.cm<sup>-2</sup> 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 ( $6 \text{ W.cm}^{-2}$ ). 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  $6 \text{ W.cm}^{-2}$  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  $3 \text{ W.cm}^{-2}$  ou  $6 \text{ W.cm}^{-2}$  d'une inscription obtenue à 244 nm ( $I=38 \text{ mW.cm}^{-2}$  et  $T=2 \text{ mn}$ ) (b)

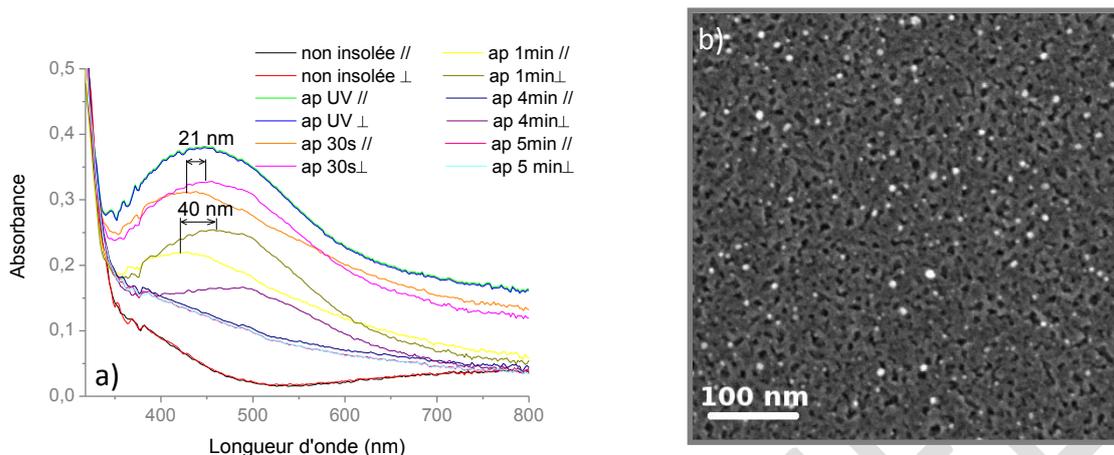
Ce résultat a aussi été observé sur des zones de taille micrométrique mais de manière plus qualitative en observant visuellement la disparition de motifs. L'effacement à 488 nm d'un point d'environ  $40 \mu\text{m}$  inscrit à 244 nm avec une intensité de  $30 \text{ kW.cm}^{-2}$  durant 150 ms, prend environ 10 mn à  $75 \text{ W.cm}^{-2}$  (Figure 2.15(a)), alors qu'il faut au plus une minute lorsque l'intensité incidente est de  $1 \text{ kW.cm}^{-2}$  (Figure 2.15(b)). On notera que pour obtenir une telle intensité ( $1 \text{ kW.cm}^{-2}$ ), 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  $30 \text{ kW.cm}^{-2}$  avant et après une insolation de 10 mn à  $75 \text{ W.cm}^{-2}$  (a) ou 1 mn à  $30 \text{ kW.cm}^{-2}$  (b)

### 1.3.3 Dichroïsme

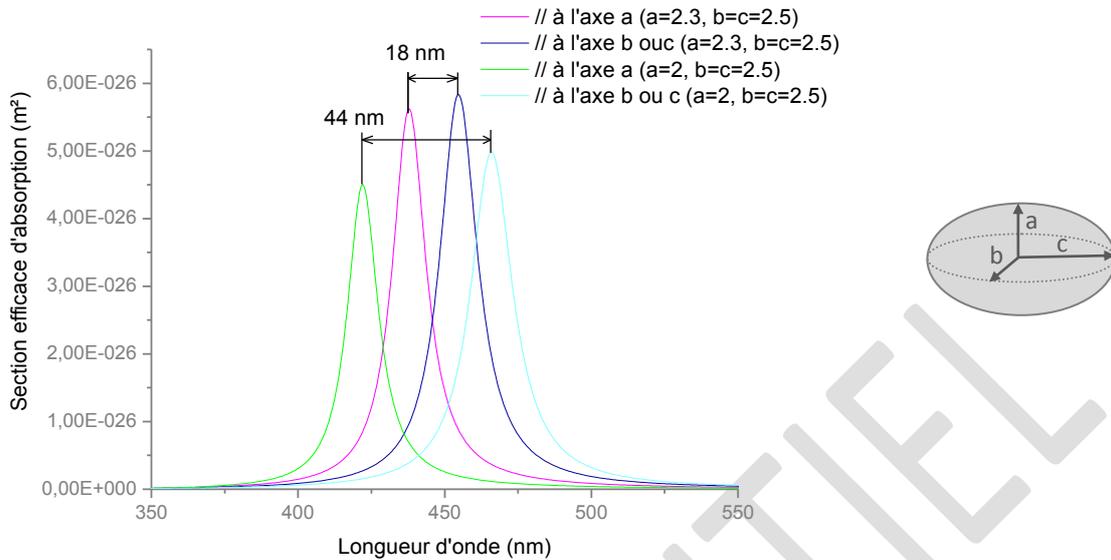
Le rôle de la polarisation laser lors de l'effacement a été étudié en enregistrant des spectres d'absorbance en lumière polarisée au cours de l'effacement à 488 nm d'une inscription obtenue par insolation en faisceau élargi à 244 nm avec une intensité de  $123 \text{ mW.cm}^{-2}$  durant 15 mn (Figure 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  $6 \text{ W.cm}^{-2}$  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  $\text{TiO}_2$  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  $6 \text{ W.cm}^{-2}$  (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<sup>[1]</sup> (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.

<sup>[1]</sup> 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  $\text{TiO}_2$  sans argent.

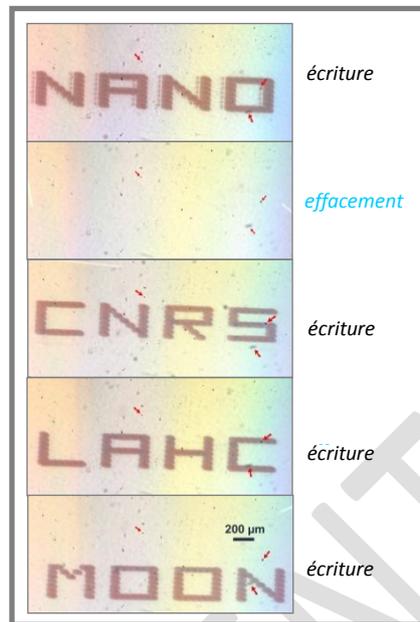


**Figure 2.17 :** Simulation de la section efficace d'absorption de nanoparticules d'argent de forme oblate dans une matrice de  $\text{TiO}_2$  par la théorie de Gans

## 1.4 Cycles d'écriture/effacement

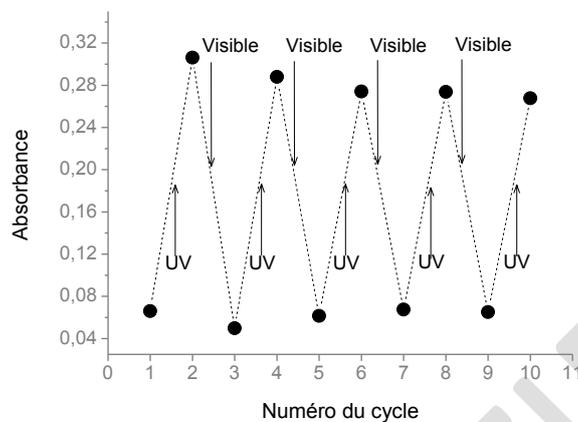
Comme nous l'avons évoqué précédemment, il est possible d'inscrire des motifs en insolant à 244 nm et de les effacer en les insolant en lumière monochromatique à condition que la longueur d'onde soit comprise dans la bande de résonance plasmon de surface des nanoparticules. Nous montrons ici qu'il est 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  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  (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  $38 \text{ mW.cm}^{-2}$  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  $6 \text{ W.cm}^{-2}$  (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.

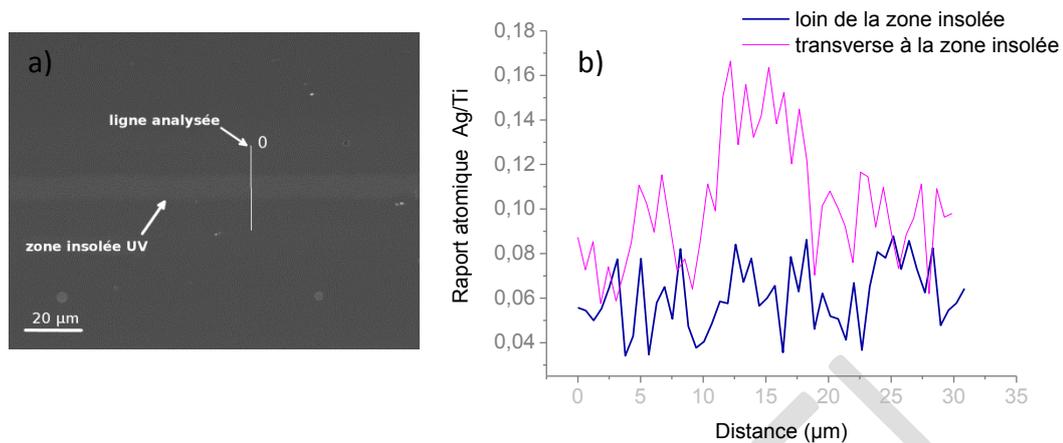


**Figure 2.19** : Variation d'absorption mesurée à 424nm lors de cycles alternant une inscription à 244 nm et un effacement à 488 nm

## 1.5 Migration des sels d'argent

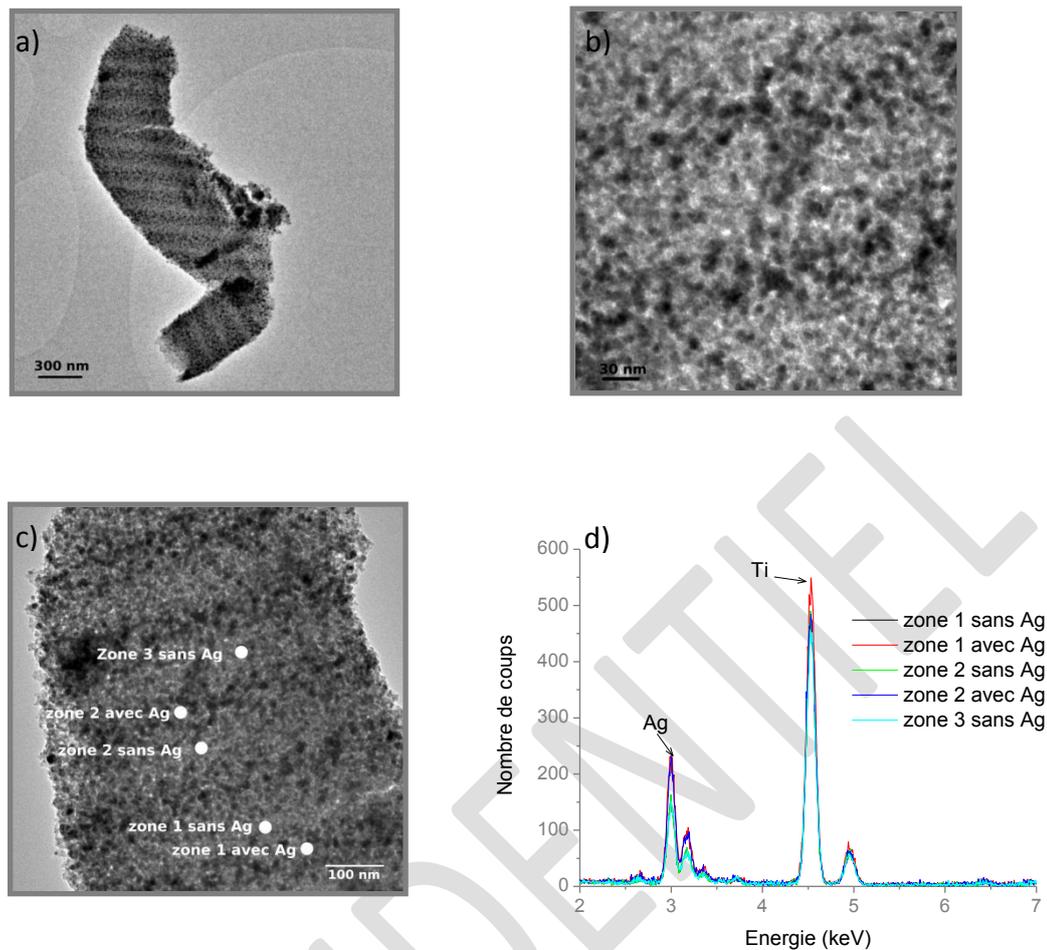
### 1.5.1 Migration durant les insulations UV

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  $8 \text{ kW.cm}^{-2}$  et une vitesse de translation de  $5 \text{ mm.s}^{-1}$  (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  $8 \text{ kW.cm}^{-2}$  et une vitesse de déplacement de  $5 \text{ mm.s}^{-1}$  (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  $100 \text{ mW.cm}^{-2}$ . 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.