

# L'utilisation des films $\text{TiO}_2$ sur Ag pour l'inscription de motifs multicolores

Les films de  $\text{TiO}_2$  avec une distribution de particules hétérogènes, peuvent manifester un comportement photochrome multicolore s'ils sont insolés en lumière visible monochromatique [5], [6]. Initialement, les films de couleur brun-gris, deviennent pratiquement de la même couleur que la longueur d'onde les ayant insolés. Selon la littérature, cette coloration provient d'une oxydation sélective des particules dont la résonance plasmon correspond à la longueur d'onde incidente. Ces couleurs, qui sont généralement peu marquées et peu stables, peuvent être supprimées en insolant les films en lumière blanche ou UV.

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

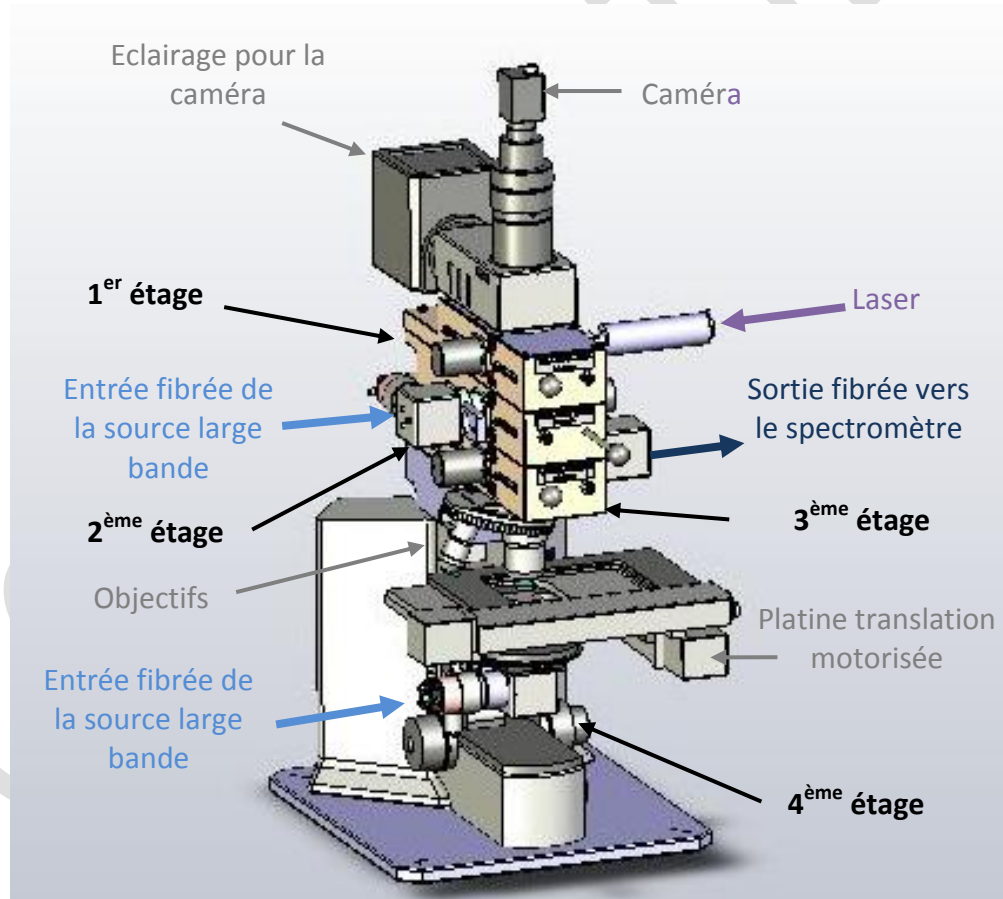
## 1 Mise en place d'un nouveau système d'écriture et de caractérisation *in situ*

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

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

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

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

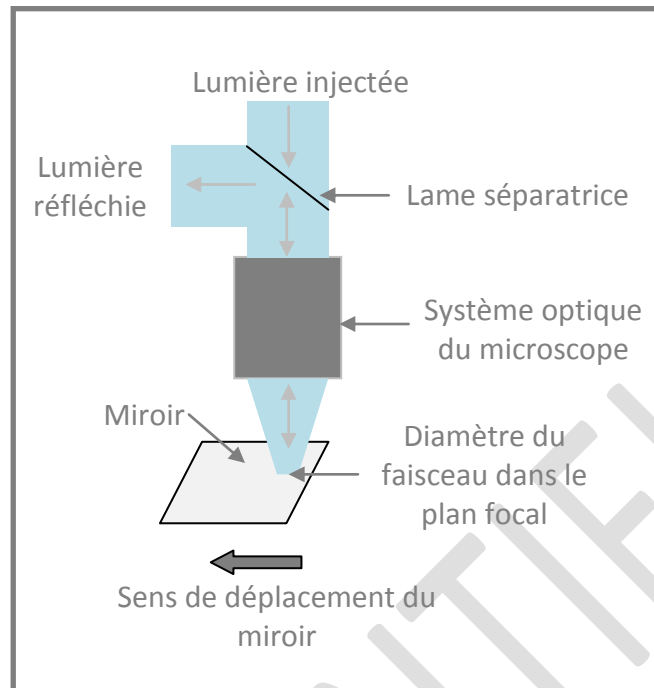


**Figure 4.1** : Image de synthèse du système d'écriture et de caractérisation in situ

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

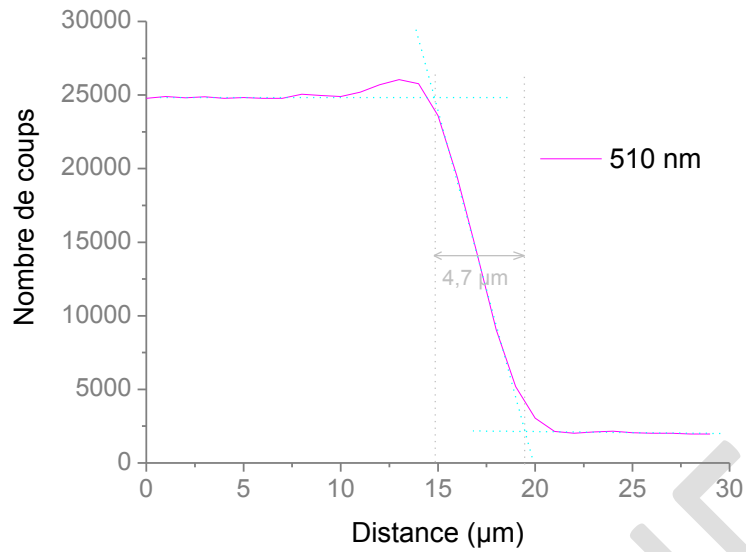
Le troisième étage permet la sortie vers le spectrophotomètre. Un collimateur et un objectif identiques au deuxième et au quatrième étage, permettent de conserver lors de l'analyse, la même résolution spatiale que la zone insolée quelle que soit la longueur d'onde (composants réfléchissants). Le signal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

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



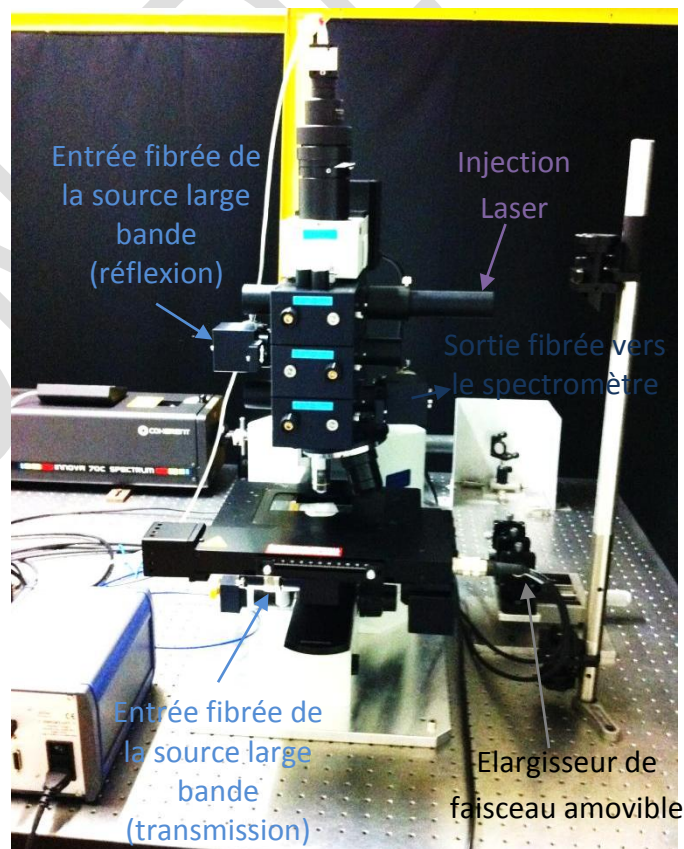
**Figure 4.2 :** Schéma de la méthode utilisée pour déterminer expérimentalement le diamètre du faisceau dans le plan focal

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



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

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



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

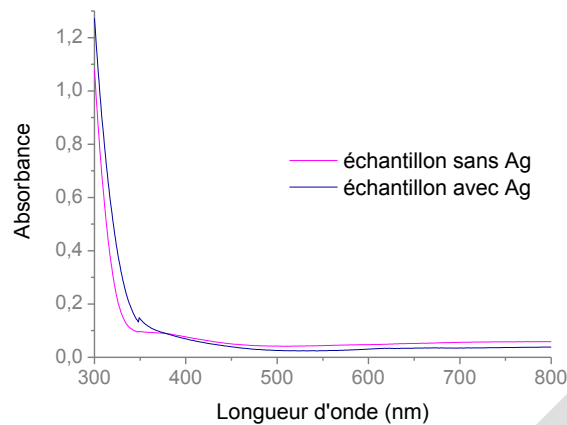
Ce dispositif a été doté de différents programmes *Labview* conçus pour contrôler le déplacement des platines (x,y,z), l'ouverture et la fermeture de l'obturateur, l'acquisition d'images ou de vidéos et la réalisation de mesures spectrales. Toutes les inscriptions colorées présentées dans ce chapitre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

## 2 Inscription et propriété des motifs colorés

### 2.1 Echantillon utilisé

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

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

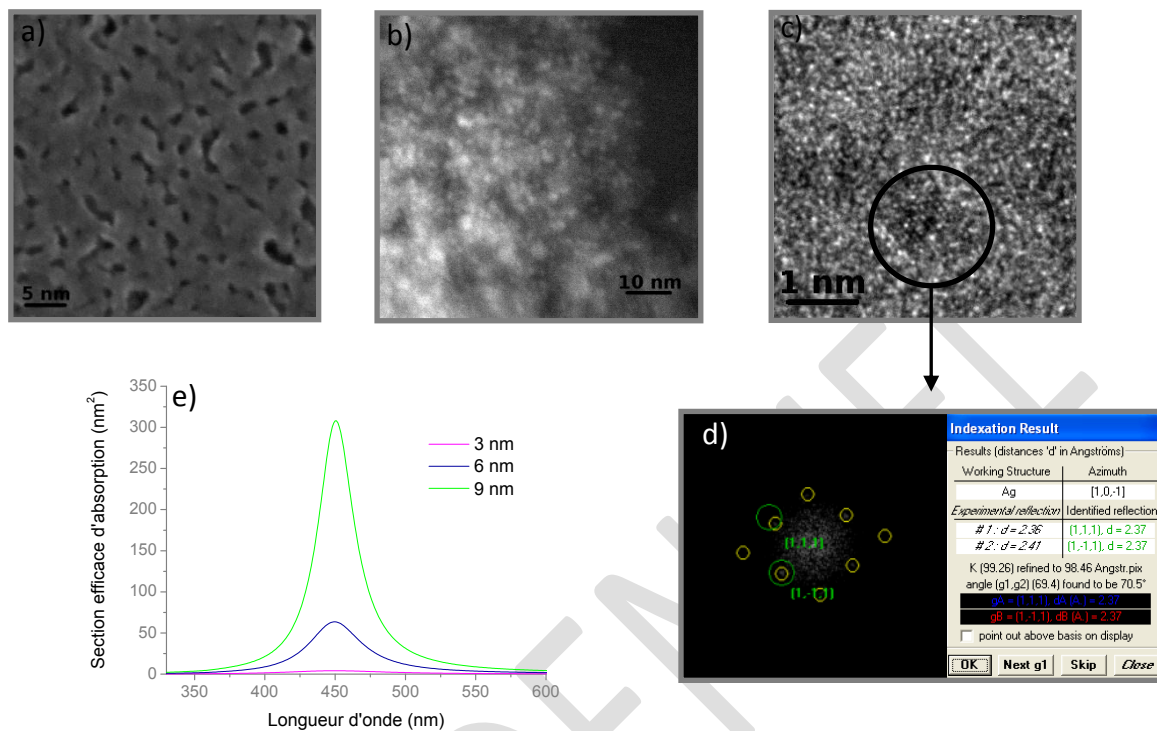


**Figure 4.5 :** Spectres d'absorbance des films avant et après imprégnation puis séchage

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

Ces particules n'induisent pas d'absorption observable sur le spectre d'absorbance de l'échantillon car elles sont peu nombreuses et elles absorbent très peu le rayonnement incident, comme le montre la théorie de Mie (Figure 4.6(e)). Une particule de 3 nm de diamètre a une section efficace maximale de 4 nm<sup>2</sup> alors que des particules de 6 ou 9 nm de diamètre ont respectivement des sections efficaces maximales de 64 et 308 nm<sup>2</sup>. La contribution de ces nanoparticules à l'absorption du film reste donc négligeable.

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

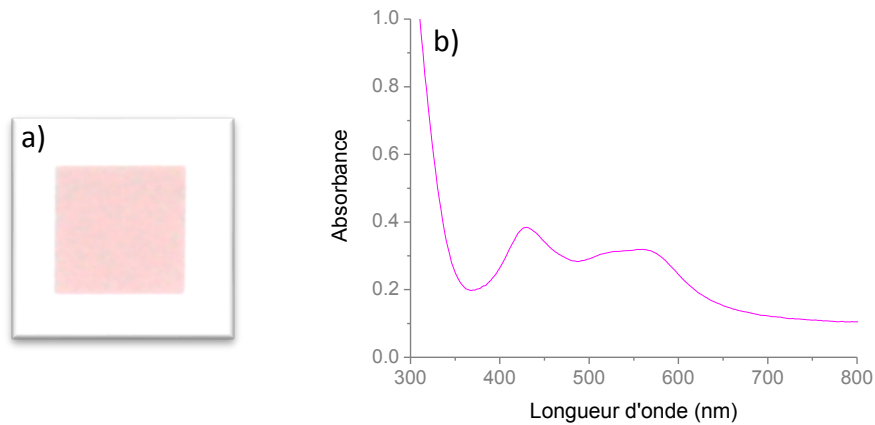


**Figure 4.6 :** Images MEB (a), STEM-HAADF (b) et MET HR (c) d'un échantillon imprégné. Transformée de Fourier et indexation des franges d'interférence de la particule de l'image MET HR (d). Simulation par la théorie de Mie de la section efficace d'absorption de nanoparticules d'argent de 3, 6 et 9 nm de diamètre dans une matrice de  $\text{TiO}_2$  (e)

## 2.2 Photo-inscription des motifs

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

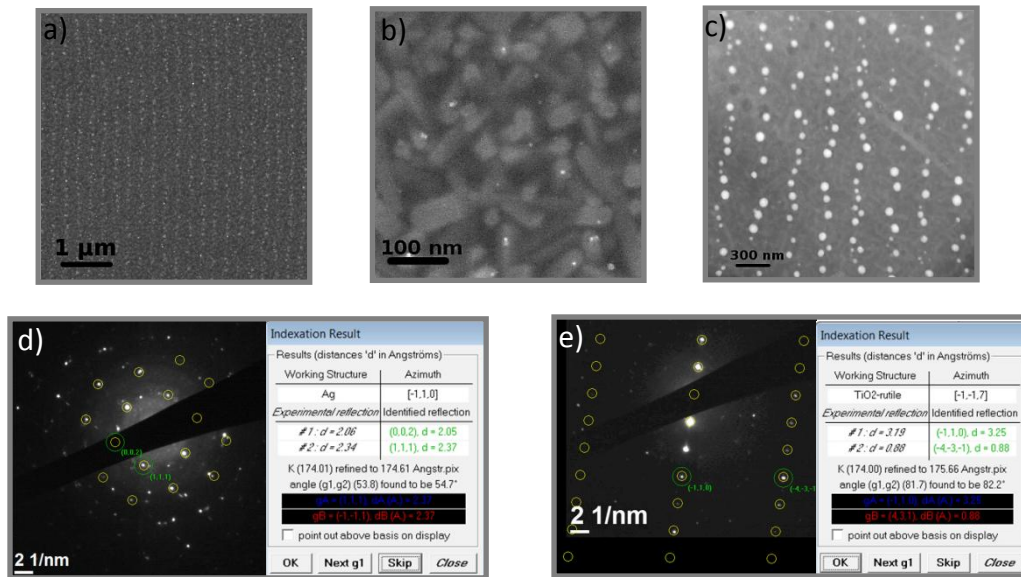




**Figure 4.7 :** Image optique en transmission (a) et spectre d'absorbance (b) d'un motif coloré de 2 mm de côté obtenu par insolation à 488 nm ( $I = 125 \text{ kW.cm}^{-2}$  et  $v = 3\,000 \text{ }\mu\text{m.s}^{-1}$ ) d'un film mésoporeux imprégné d'argent

Le spectre d'absorbance (Figure 4.7(b)) réalisé sur cette zone indique une bande d'absorption dans le domaine du visible traduisant la présence de plasmons de surface dans le film. Les images MEB réalisées à la surface du motif montrent un réseau de particules avec une période de 260 nm (Figure 4.8(a)) et des bâtonnets d'environ 90 nm (grand axe) sur les lignes insolées (Figure 4.8(b)). L'image STEM-HAADF (Figure 4.8(c)) effectuée sur des copeaux du motif permet de déterminer un diamètre moyen de  $55 \pm 15$  nm pour les particules et un espacement entre elles (le long d'une ligne) compris entre 80 et 200 nm (distance centre à centre). Une analyse de diffraction d'électrons<sup>[2]</sup> réalisée sur une particule et sur un bâtonnet indique la présence d'argent au sein des particules et la présence de  $\text{TiO}_2$  rutile dans les bâtonnets (respectivement Figure 4.8(d) et (e)).

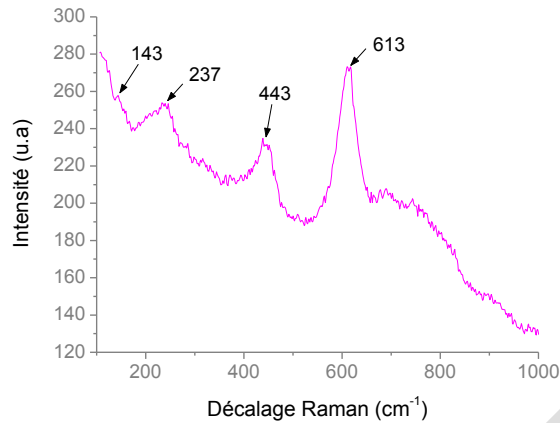
<sup>[2]</sup> L'indexation de l'argent a été réalisée en utilisant une structure cubique à faces centrées ayant comme paramètre de maille  $a=b=c = 0.4101$  nm [105], [106] et le  $\text{TiO}_2$  rutile a été indexé en utilisant une structure tétraédrique ayant comme paramètre de maille  $a=b = 0.4593$  nm et  $c = 0.2959$  nm [107]. Ces indexations sont obtenues à l'aide du logiciel *Dif-Whsp*©



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

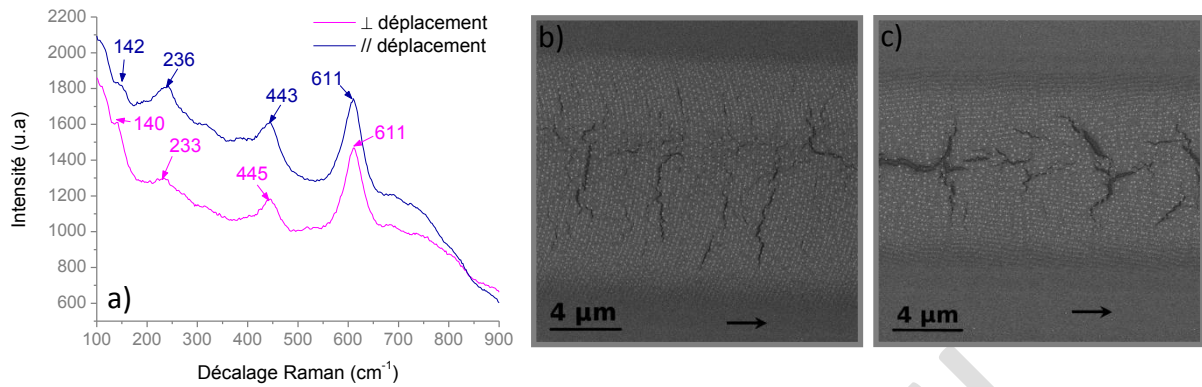
La présence de  $\text{TiO}_2$  rutile est aussi visible par spectroscopie Raman. Une analyse effectuée au centre d'une ligne inscrite ( $\lambda_{\text{excitation}} = 633 \text{ nm}$  et  $I = 61 \text{ kW.cm}^{-2}$ ) révèle la présence dans le spectre de 4 pics dominants aux fréquences 143, 237, 443 et  $613 \text{ cm}^{-1}$  qui s'apparentent à la phase rutile du  $\text{TiO}_2$  [99] (Figure 4.9). La photo-inscription des motifs colorés s'accompagne donc d'une cristallisation de la matrice de  $\text{TiO}_2$  qui passe de l'état amorphe à l'état rutile. Toutefois cette cristallisation n'explique pas la présence d'une structure périodique dans le film malgré la non-structuration du faisceau incident (aucune figure d'interférence n'est générée en amont du film).

[2] L'indexation de l'argent a été réalisée en utilisant une structure cubique à faces centrées ayant comme paramètre de maille  $a=b=c = 0.4101 \text{ nm}$  [105], [106] et le  $\text{TiO}_2$  rutile a été indexé en utilisant une structure tétraédrique ayant comme paramètre de maille  $a=b = 0.4593 \text{ nm}$  et  $c = 0.2959 \text{ nm}$  [107]. Ces indexations sont obtenues à l'aide du logiciel *Dif-Whsp*©



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

L'orientation des lignes de nanoparticules est dictée par la polarisation du laser incident. Pour le vérifier, deux lignes ont été inscrites dans les mêmes conditions d'insolation ( $\lambda = 514 \text{ nm}$ ,  $I = 84 \text{ kW.cm}^{-2}$  et vitesse de  $2\,000 \mu\text{m.s}^{-1}$ ) mais avec deux polarisations perpendiculaires entre elles. Une des lignes a été insolée en utilisant une polarisation laser perpendiculaire au sens de déplacement et l'autre avec une polarisation laser parallèle au sens de déplacement. Dans les deux cas, les spectres Raman (Figure 4.10(a)) indiquent la présence de  $\text{TiO}_2$  rutile dans les zones insolées (4 pics dominants respectivement aux décalages Raman de 140, 233, 445 et  $611 \text{ cm}^{-1}$  et aux décalages Raman de 142, 236, 443 et  $611 \text{ cm}^{-1}$  s'apparentant aux pics de la phase rutile du  $\text{TiO}_2$  [99]). Les images MEB réalisées sur ces lignes (Figure 4.10 (b), (c)) montrent une conservation de la période de la structure ( $\sim 285 \text{ nm}$ ) et un changement d'orientation de celle-ci pour rester toujours parallèle au vecteur champ électrique. La différence de largeur entre les deux lignes provient de la forme elliptique du faisceau. Par comparaison avec le motif photo-inscrit à 488 nm (Figure 4.8), la période du réseau a légèrement changée ( $\sim 260 \text{ nm}$  à 488 nm contre  $\sim 285 \text{ nm}$  à 514 nm)



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

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

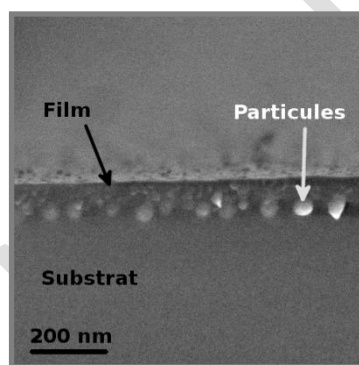
Si la projection du faisceau incident sur la surface du film est perpendiculaire au réseau :

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

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

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

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

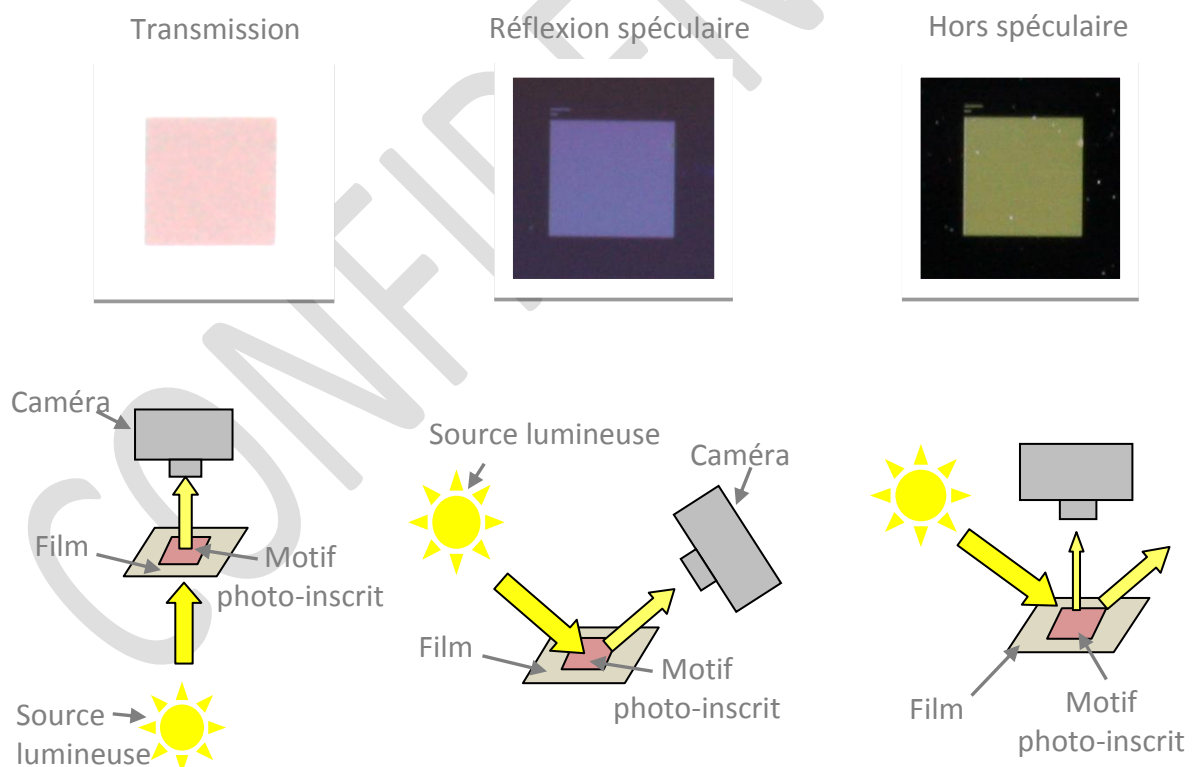


**Figure 4.11** : Images MEB réalisées sur une coupe transversale d'une ligne photo-inscrite à 488 nm avec une intensité de  $124 \text{ kW.cm}^{-2}$  et une vitesse de  $3\,000 \mu\text{m.s}^{-1}$

Un effet thermique pourrait expliquer la croissance des nanoparticules d'argent malgré la non absorbance de la matrice de  $\text{TiO}_2$  et l'oxydation des nanoparticules en lumière visible. Pour des intensités suffisamment importantes, l'excitation des petites nanoparticules d'argent présentes dans le film pourraient induire une élévation de température suffisamment importante pour faire croître d'autres particules par effet thermique (particules avec des résonances plasmon de surface différentes de la longueur d'onde d'insolation pour ne pas être oxydées). Cette hypothèse d'élévation de température est aussi cohérente avec le changement de phase de la matrice de  $\text{TiO}_2$  dans les zones insolées.

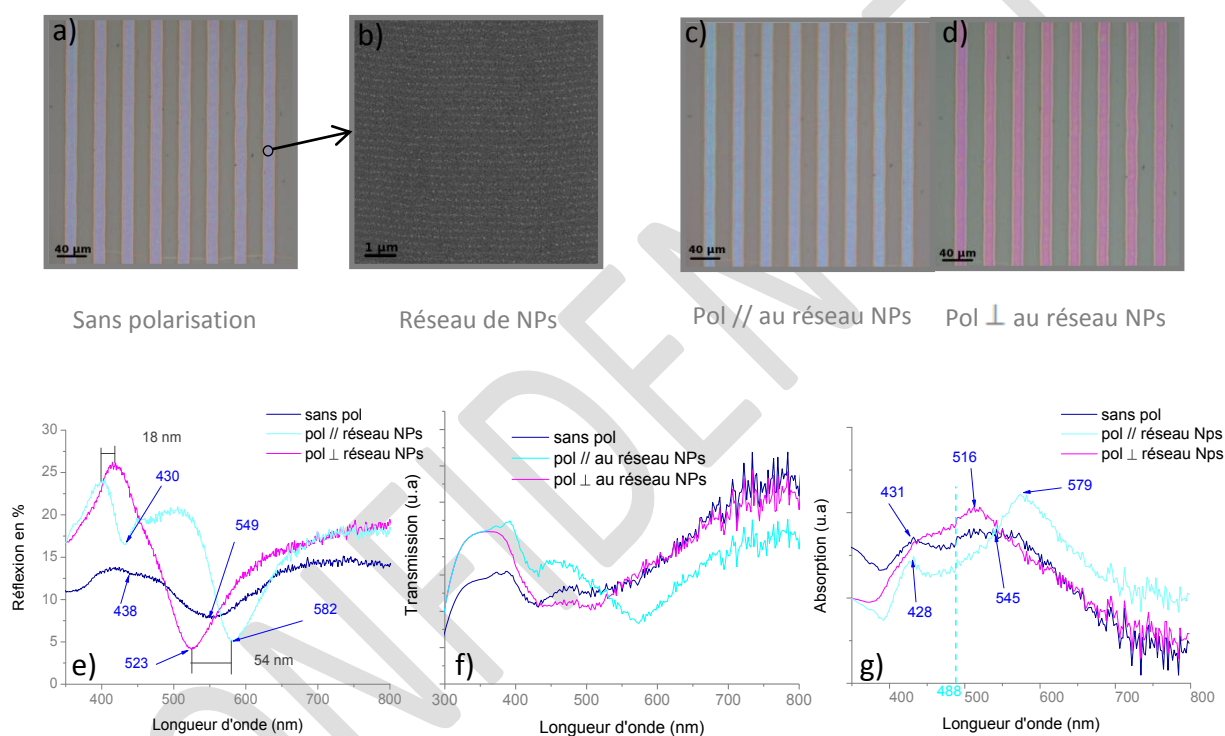
## 2.3 Propriétés des motifs photo-induits

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



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

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

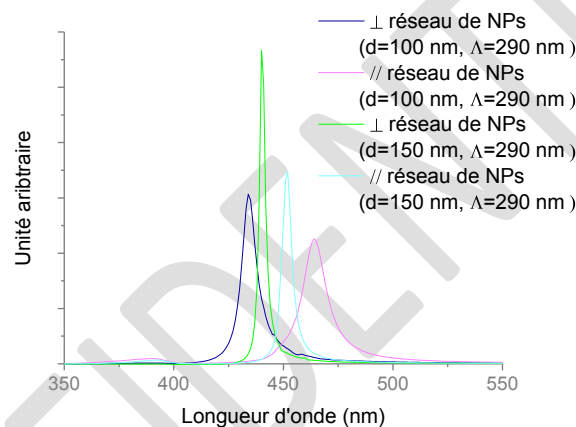


**Figure 4.13 :** Images optiques (a, c, d), spectres de réflexion (e), de transmission (f) et d'absorption (g) d'un motif photo-inscrit à 488 nm ( $I = 124 \text{ kW.cm}^{-2}$ ,  $v = 3\,000 \text{ } \mu\text{m.s}^{-1}$ ) avec ou sans polarisation. Image MEB (b) montrant le réseau de particules contenu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

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



d'onde supérieures à 387 nm, le  $\text{TiO}_2$  n'absorbe pas le rayonnement incident, l'absorption du film est donc liée à l'absorption des nanoparticules d'argent. Lorsque la polarisation incidente est perpendiculaire au réseau de particules, le spectre d'absorption présente une large bande centrée autour de 516 nm avec un épaulement vers 430 nm. Ce type de spectre peut raisonnablement correspondre au spectre moyen d'une large distribution de particules sphériques de diamètres compris entre 40 nm et 70 nm comme mesuré précédemment sur les images STEM de ce film. Le spectre de telles particules présente en effet un mode dipolaire et un mode quadripolaire à plus haute fréquence. La faible distance (80 - 200 nm) inter-particule permet en outre d'observer un couplage plasmonique lorsque la polarisation est parallèle au réseau. Le spectre d'absorption mesuré indique dans ce cas la présence de 2 pics distincts à 428 et 579 nm, soit un décalage du pic dipolaire vers les grandes longueurs d'onde comme le prédit la modélisation dans l'approximation dipolaire (Figure 4.14).



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

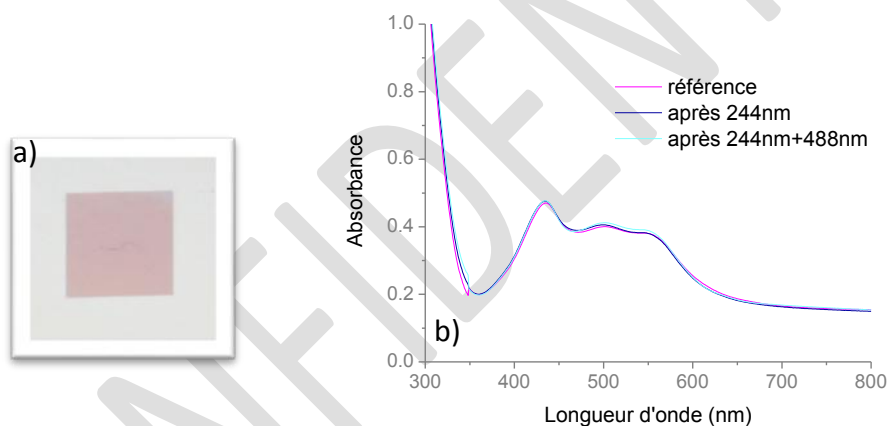
En présence de couplage inter-particule, la position du pic d'extinction dipolaire devient en effet très dépendante de la polarisation incidente et le décalage spectral entre les polarisations transverse et longitudinale s'accroît à mesure que le couplage est fort [112]. Le caractère dichroïque des motifs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

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



### 2.3.1 Comportement photochrome des zones colorées

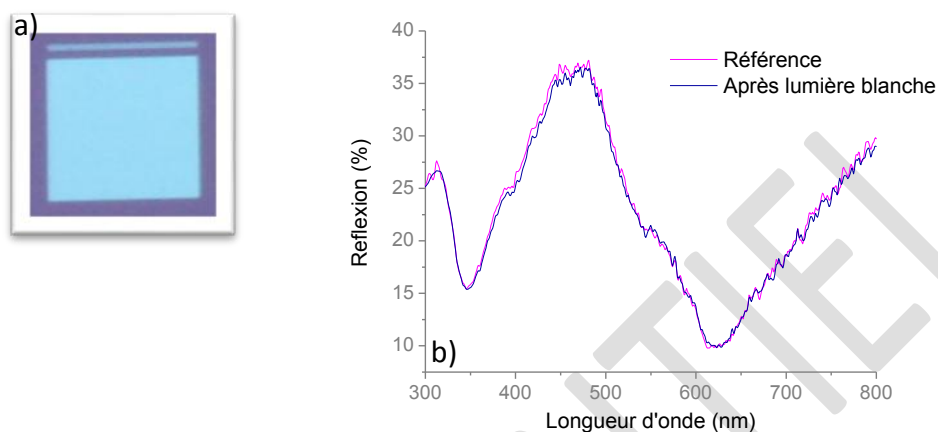
De façon à caractériser le comportement photochrome des films dans les zones colorées, un motif de  $3 \times 3 \text{ mm}^2$  a été inscrit par une succession de lignes colorées se recouvrant partiellement (Figure 4.15(a)). Chaque ligne a été obtenue par insolation du film à 488 nm avec une intensité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



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

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

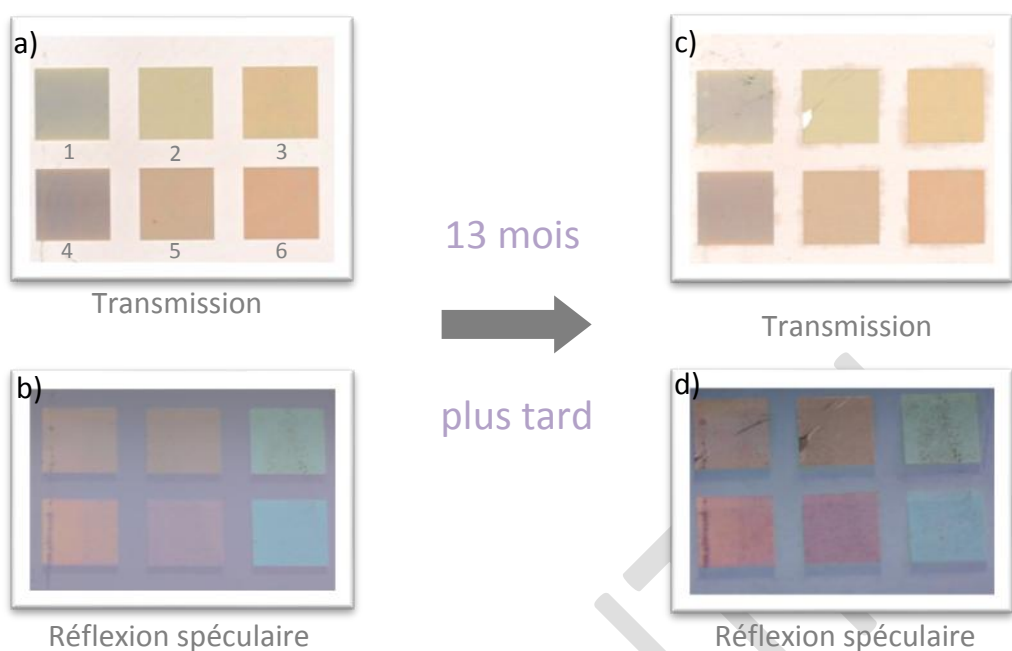
photochrome est probablement lié à la densification de la matrice de  $\text{TiO}_2$  autour des particules qui empêcherait le contact entre l'oxygène ambiant et les nanoparticules d'argent et donc leur oxydation, ces dernières étant localisées à l'interface substrat-film (chap. 3 section 2.2.2)[5], [41].



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

### 2.3.2 Stabilité des motifs colorés

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



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

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

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

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