

Les matériaux inorganiques

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

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

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

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

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

1.2.3.1 Particularité des couches TiO₂/Ag

La particularité des couches TiO₂/Ag, hormis leurs propriétés de photocatalyse et d'auto-nettoyage, est leur capacité à générer du photochromisme multicolore [5]. Cette partie sera donc consacrée à l'étude des mécanismes conduisant au photochromisme multicolore au sein de ces matériaux.

1.2.3.1.1 Principe général

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

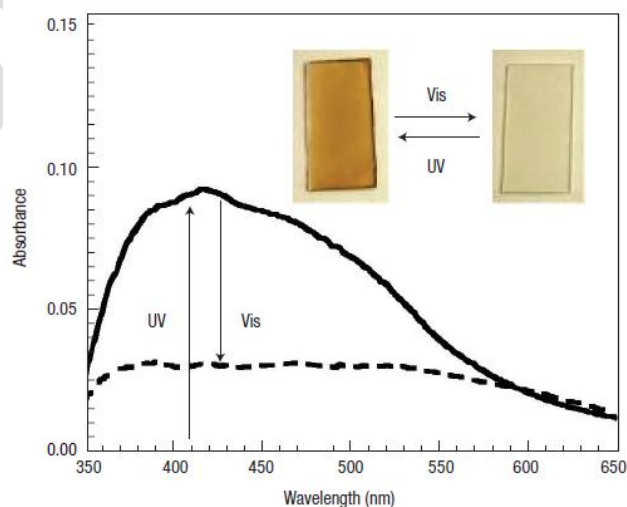


Figure 1.17 : Illustration du photochromisme dans un film d'oxyde de titane contenant de l'argent [5]

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

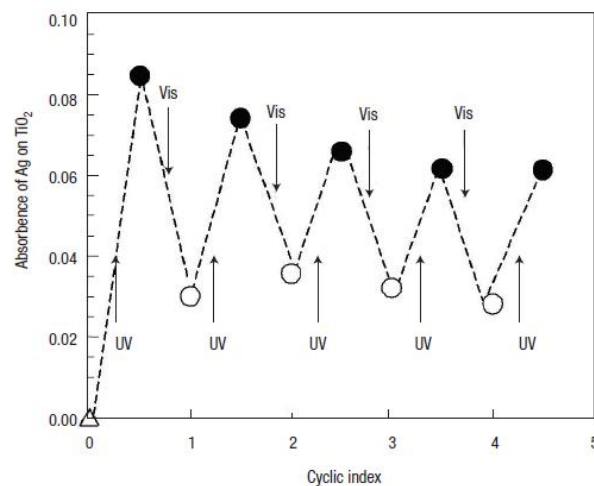


Figure 1.18 : Cycles de réduction (coloration brunâtre) et d'oxydation (blanchiment) de nanoparticules d'argent dans un film d'oxyde de titane [5]

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

1.2.3.1.2 Formation des nanoparticules d'argent

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

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

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

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

1.2.3.1.3 Oxydation des nanoparticules d'argent

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

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

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

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

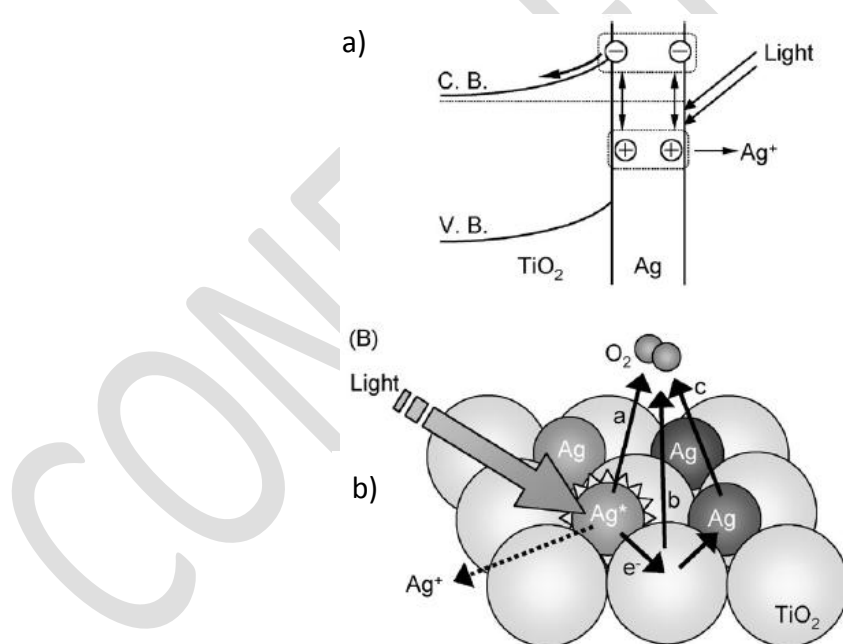


Figure 1.19 : Mécanisme proposé pour la séparation de charges à l'interface nanoparticule / TiO_2 (a), schéma illustrant le transfert des électrons vers les molécules d'oxygène [41] (b)

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

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

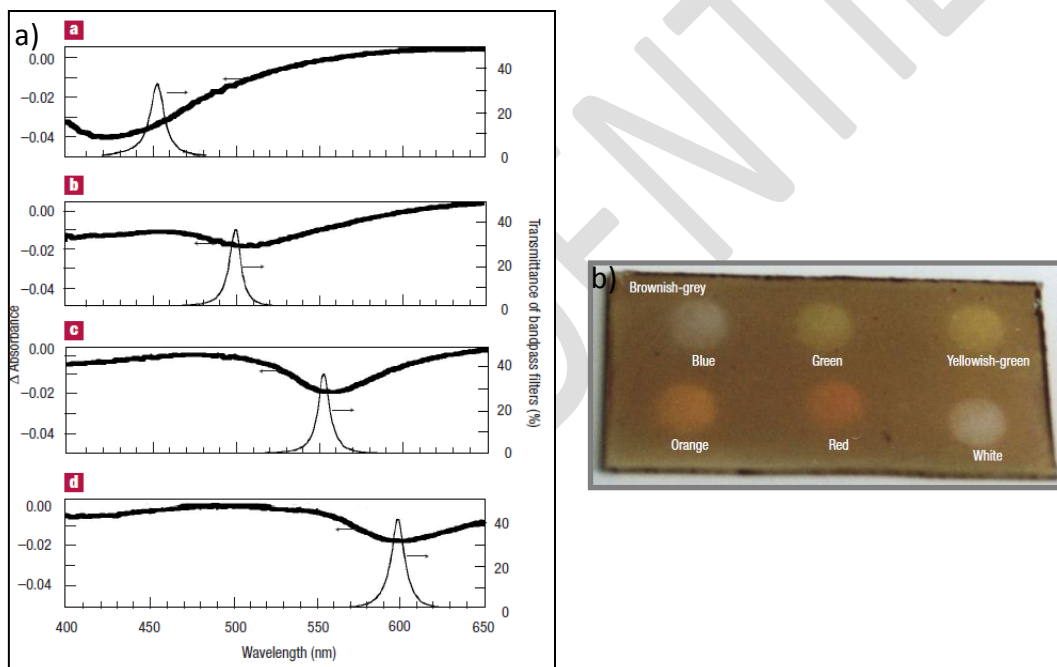


Figure 1.20 : Variation d'absorbance obtenue après insolation à 450, 500, 550 et 600 nm, respectivement a, b, c et d (a). Coloration obtenue en insolant le film pendant 5 min avec différentes longueurs d'ondes. Les intensités utilisées sont d'environ 10 mW.cm^{-2} sauf pour le blanc où l'intensité est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

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

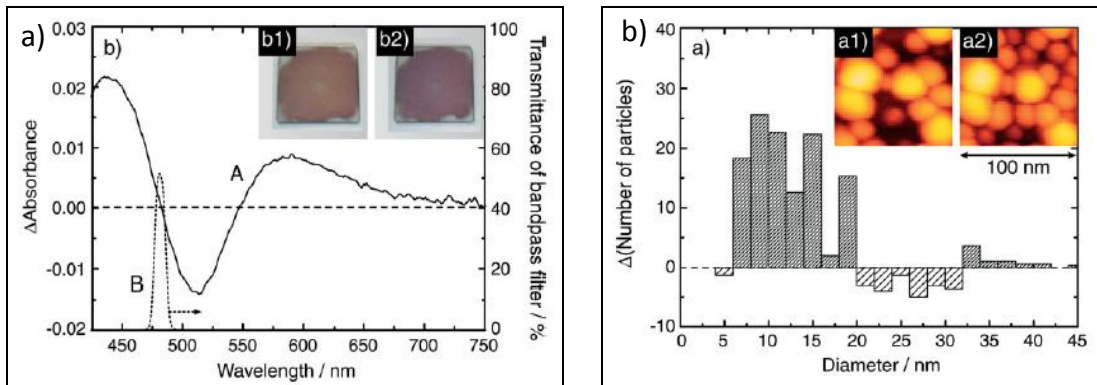


Figure 1.21 : Variation spectrale (a) et variation des diamètres latéraux des nanoparticules d'argent (b) après insolation à 480 nm [8]

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

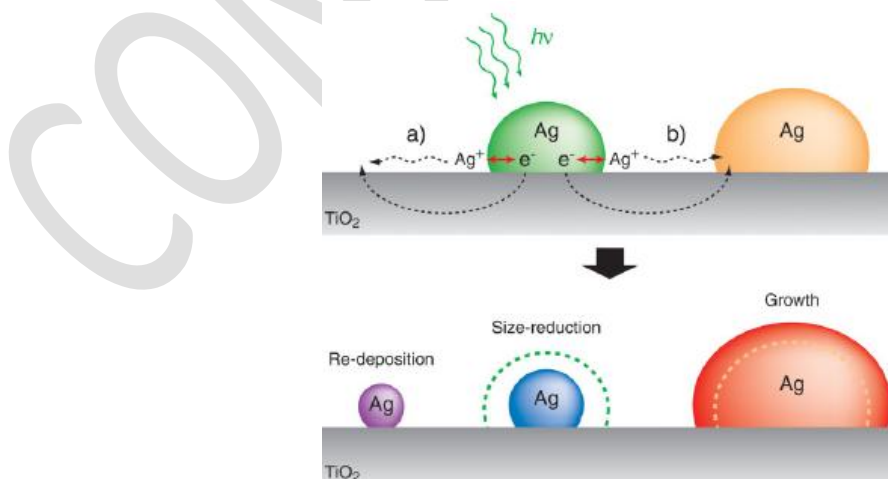


Figure 1.22 : Illustration des changements morphologiques pouvant se produire lors d'une insolation en lumière monochromatique

1.2.3.1.4 Influence des conditions environnementales sur l'oxydation des nanoparticules

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

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

1.2.3.1.5 Stabilité des inscriptions

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

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

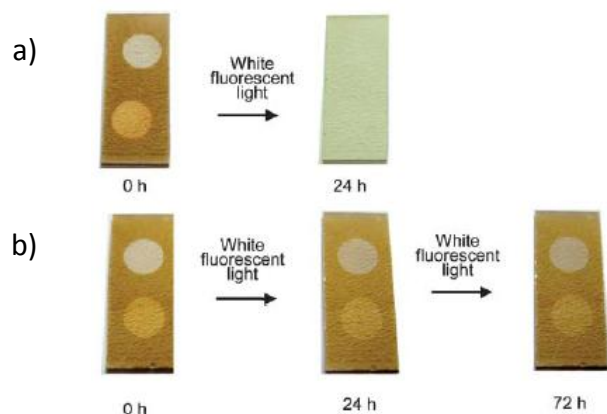


Figure 1.23 : Changement de couleur sous lampe fluorescente des échantillons TiO₂/Ag modifiés (b) ou non (a) par du thiofluorodécane [7]

1.2.4 Conclusion sur les composants photochromes

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

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

1.3 Croissance de nanoparticules métalliques dans des films mésoporeux

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

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

1.3.1 Elaboration des films mésoporeux dopés avec des précurseurs métalliques

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

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

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

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

1.3.1.1 Principe du procédé sol-gel

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

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

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

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

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

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

1.3.1.2 Films mésostructurés élaborés par voie sol-gel

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

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

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

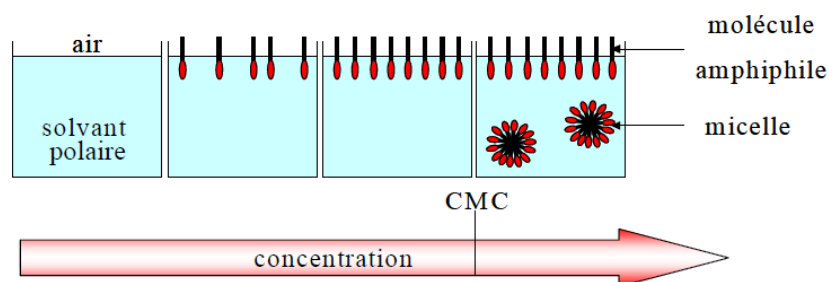


Figure 1.24 : Illustration de la formation des micelles

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

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

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

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

1.3.1.3 Films mésoporeux avec précurseurs métalliques

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

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

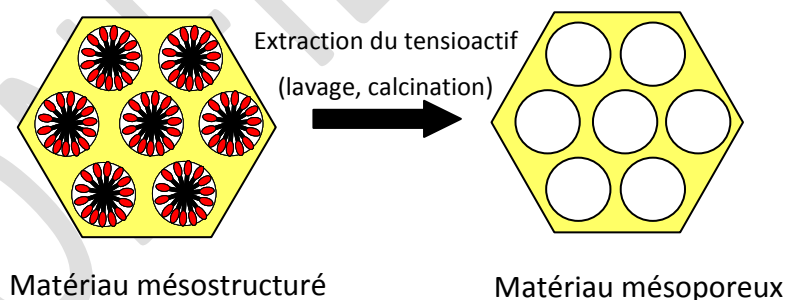


Figure 1.25 : Illustration de l'élaboration de films mésoporeux à partir de films hybrides organiques-inorganiques mésostructurés

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

1.3.2 La croissance optique

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

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

1.3.2.1 Croissance optique par absorption à 2 photons

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

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

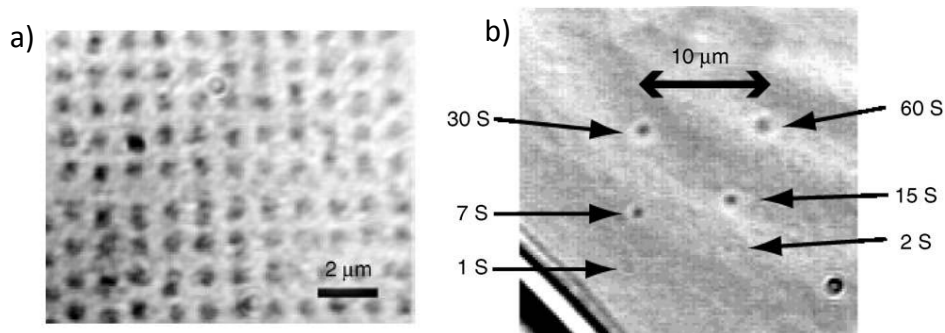


Figure 1.26 : Images optiques montrant la formation de nanoparticules d'or dans une matrice $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ par absorption à deux photons (a). L'image (b) illustre l'influence du temps d'exposition sur la taille des particules

1.3.2.2 Croissance optique par absorption à 1 photon

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

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

1.3.3 Conclusion sur la croissance optique dans les films mésoporeux

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

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

2 L'authentification de produits manufacturés

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

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

2.1 Contexte de la contrefaçon

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

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

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

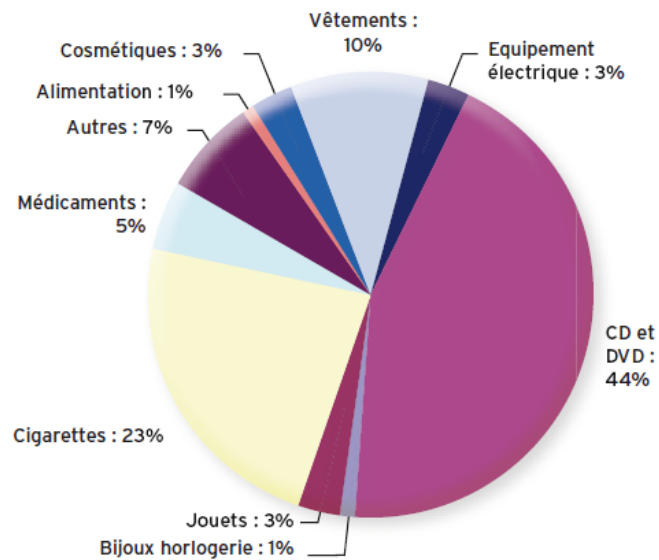


Figure 1.27 : Produits contrefaits saisis par les douanes communautaires en 2008 [68]

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

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

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

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

2.2 Critères permettant l'authentification de produits

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

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

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

2.3 Techniques utilisées pour l'authentification de produits

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

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

2.3.1 Prise d'images

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

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

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

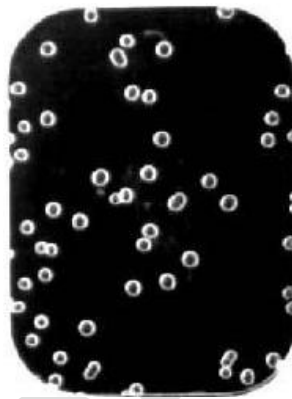


Figure 1.28 : Image issue d'un code à bulles [79]

2.3.2 Enregistrement de figures d'interférences

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

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

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

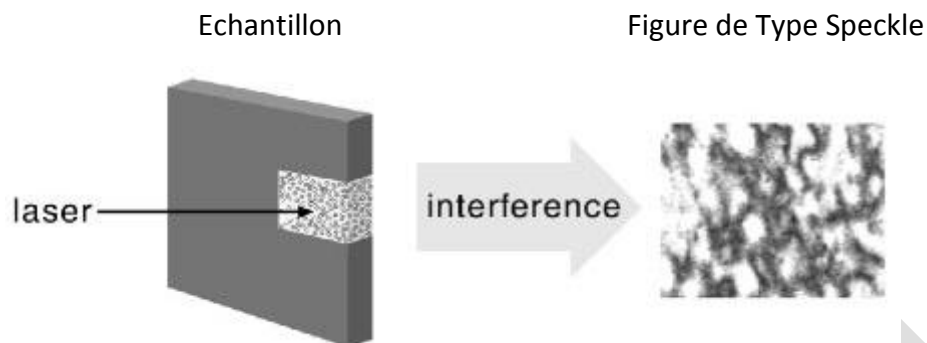


Figure 1.29 : Illustration d'une figure de type speckle issue de l'interaction d'une lumière monochromatique avec une surface inhomogène diffusante [72]

2.3.3 Analyse du matériau

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

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

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

2.4 Conclusion sur l'authentification des produits manufacturés

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

3 Conclusion

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

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

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

CONFIDENTIEL