

THÈSE

Pour l'obtention du grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS
UFR des sciences fondamentales et appliquées
Pôle poitevin de recherche pour l'ingénieur en mécanique, matériaux et énergétique - PPRIMME
(Poitiers)
(Diplôme National - Arrêté du 25 mai 2016)

École doctorale : Sciences et ingénierie en matériaux, mécanique, énergétique et aéronautique -
SIMMEA (Poitiers)
Secteur de recherche : Milieux denses, matériaux et composants

Présentée par :
Daouda Keïta Diop

Synthèse par pulvérisation magnétron et caractérisation de couches minces photochromes

Directeur(s) de Thèse :
David Babonneau, Nathalie Destouches

Soutenue le 10 novembre 2016 devant le jury

Jury :

Président	Fabrice Gourbilleau	Directeur de recherche CNRS, Université de Caen
Rapporteur	Mohamed Bouazaoui	Professeur des Universités, Université de Lille 1
Rapporteur	Jean-François Pierson	Professeur des Universités, Université de Lorraine
Membre	David Babonneau	Directeur de recherche CNRS, Université de Poitiers
Membre	Nathalie Destouches	Professeur des Universités, Université de Saint-Étienne
Membre	Lionel Simonot	Maître de conférences, Université de Poitiers
Membre	Mathieu Hébert	Maître de conférences, Université de Saint-Étienne

Pour citer cette thèse :

Daouda Keïta Diop. *Synthèse par pulvérisation magnétron et caractérisation de couches minces photochromes* [En ligne]. Thèse Milieux denses, matériaux et composants. Poitiers : Université de Poitiers, 2016. Disponible sur Internet <<http://theses.univ-poitiers.fr>>



THÈSE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS

Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées

Diplôme National - Arrêté du 7 Août 2006

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES POUR L'INGENIEUR & AERONAUTIQUE

DOMAINE DE RECHERCHE : MILIEUX DENSES, MATERIAUX ET COMPOSANTS

Présentée par

Daouda Keïta Diop

Synthèse par pulvérisation magnétron et caractérisation de couches minces photochromes

Directeur de thèse : D. BABONNEAU

Co-directrice de thèse : N. DESTOUCHES

Encadrant : L. SIMONOT

Soutenue le 10 Novembre 2016

Devant la Commission d'Examen

JURY

M. BOUZAOU	Professeur des Universités, PhLAM, Lille	Rapporteur
J.-F. PIERSON	Professeur des Universités, Institut Jean Lamour, Nancy	Rapporteur
F. GOUBILLEAU	Directeur de recherche au CNRS, CIMAP, Caen	Président
M. HÉBERT	Maître de Conférences, LaHC, Saint-Etienne	Examineur
D. BABONNEAU	Directeur de recherche au CNRS, Institut Pprime, Poitiers	Membre
N. DESTOUCHES	Professeur des Universités, LaHC, Saint-Etienne	Membre
L. SIMONOT	Maître de Conférences, Institut Pprime, Poitiers	Membre

Remerciements

Ce travail a été réalisé entre l'Institut Pprime de Poitiers, le laboratoire Hubert Curien de Saint-Etienne et en collaboration avec le département R&D de l'Institut de Recherche En Ingénierie de Surface (IREIS) à Saint-Etienne.

J'exprime d'abord ma sincère reconnaissance à Monsieur Mohamed Bouazaoui, Professeur des Universités (PhLAM, Lille) et à Monsieur Jean-François Pierson, Professeur des Universités (Institut Jean Lamour, Nancy) de m'avoir fait l'honneur d'être rapporteur de ce travail. Je remercie également Monsieur Fabrice Gourbilleau qui a accepté d'être président du jury ainsi qu'examinateur de ma thèse. Je remercie également Monsieur Mathieu Hébert, d'avoir accepté de participer au jury en tant qu'examinateur et aussi pour notre collaboration au cours de ma thèse, qui a conduit à des résultats fructueux.

Je tiens sincèrement à remercier Monsieur David Babonneau, Directeur de recherche au CNRS (Institut Pprime), Monsieur Lionel Simonot, Maître de conférences (Institut Pprime) et Madame Nathalie Destouches, Professeur des Universités (Laboratoire Hubert Curien), qui ont encadré ces travaux dans leurs laboratoires respectifs et qui, par leurs conseils éclairés m'ont été d'une aide très précieuse.

Il m'est particulièrement agréable de remercier Monsieur Laurent Dubost avec qui j'ai beaucoup collaboré dans le cadre de la comparaison des films élaborés à l'Institut Pprime de Poitiers avec ceux synthétisés à IREIS. Je remercie également les ingénieurs qui ont contribué à la réussite de mes travaux : Monsieur Philippe Guérin (pour les dépôts à l'Institut Pprime), Frédéric Pailloux (pour la microscopie électronique à l'Institut Pprime), Yaya Lefkir (pour la microscopie électronique au LaHC), Stéphanie Reynaud (pour la microscopie électronique à balayage au LaHC). Je remercie aussi Renée Charrière (pour les mesures XPS à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne), Juan Martinez-Garcia (pour la calibration colorimétrique) et l'ensemble des partenaires de l'ANR Photoflex.

Enfin, je remercie infiniment mes parents et toute ma famille qui m'ont soutenu durant tout mon parcours. Je tiens particulièrement à remercier ma très chère épouse Yaye Marie Ndiaye qui m'a apporté tout son soutien et sa compréhension, qui ont accrus ma volonté de réussir les missions qui m'étaient confiées. Je tiens également à remercier des personnes qui ont contribué à la réussite de mon pot de thèse : la sœur de mon épouse Adama Ndiaye, ma sœur Fatou Faye Diop et son époux Kalidou Balde, mon frère Ibnou Ndiaye et son épouse Aissa Diarra.

Table des matières

Introduction	1
1 Généralités sur le photochromisme	5
1.1 Introduction	5
1.2 Photochromisme	5
1.2.1 Bref historique	5
1.2.2 Définition	6
1.3 Différents types de photochromisme	6
1.3.1 Photochromisme organique	7
1.3.1.1 Processus de clivage homolytique ou hétérolytique	7
1.3.1.2 Isomérisation Cis-trans	7
1.3.1.3 Tautomérisme	8
1.3.2 Photochromisme inorganique	8
1.3.3 Photochromisme hybride organique/inorganique	8
1.3.4 Applications des matériaux photochromes	8
1.4 Choix du système Ag-TiO ₂	11
1.4.1 Nanoparticules de métaux nobles	11
1.4.2 Matrices semi-conductrices de type N	15
1.5 Principes du photochromisme des films Ag-TiO ₂	16
1.5.1 Réduction des ions d'argent	16
1.5.2 Oxydation de l'Ag	17
1.5.2.1 Oxydation sélective de l'Ag	17
1.5.2.2 Oxydation totale de l'Ag	19
1.5.3 Contrôle des propriétés photochromes	20
1.5.3.1 Rôle des conditions d'illumination	20
1.5.3.2 Rôle des conditions environnementales	21
1.6 Voies de synthèse	22
1.6.1 Sol-gel	22
1.6.2 Pulvérisation cathodique magnétron	22
1.7 Adaptation de la technologie sur supports souples	23
1.8 Conclusion	23
2 Elaboration et caractérisation des échantillons	25
2.1 Introduction	25
2.2 Pulvérisation cathodique magnétron	25
2.2.1 Principe	25
2.2.2 Pulvérisation magnétron en mode réactif	26
2.2.3 Machines de dépôt utilisées	27

2.2.3.1	Dispositif PUMA utilisé à l'Institut Pprime	27
2.2.3.2	Dispositif utilisé à IREIS	29
2.3	Synthèse des films de TiO ₂ et des films nanocomposites Ag-TiO ₂	30
2.3.1	État de l'art	30
2.3.2	Caractéristiques des substrats	31
2.3.3	Synthèse des films de TiO ₂	32
2.3.3.1	Choix du débit d'O ₂	32
2.3.3.2	Différentes étapes	33
2.3.4	Synthèse des nanoparticules d'Ag	35
2.3.5	Synthèse des films nanocomposites TiO ₂ /Ag/TiO ₂	35
2.4	Caractérisation des films de TiO ₂ et des films nanocomposites TiO ₂ /Ag/TiO ₂	35
2.4.1	Techniques de caractérisation mises en place	35
2.4.1.1	Caractérisations optiques	35
2.4.1.2	Caractérisations structurales par microscopie électronique en transmission	36
2.4.2	Résultats et discussion	40
2.4.2.1	Films de TiO ₂ en RPE et RPC	40
2.4.2.2	Films nanocomposites TiO ₂ /Ag/TiO ₂	42
2.5	Conclusion	47
3	Photochromisme sur supports souples	49
3.1	Introduction	49
3.2	Comportement photochromique multicolore des échantillons déposés sur PET	49
3.2.1	Protocole expérimental	49
3.2.1.1	Insolation laser en faisceau direct	49
3.2.1.2	Méthode pour obtenir des images de microscopie optique calibrées	50
3.2.2	Changements morphologiques photo-induits	50
3.2.3	Etude des modifications spectrales et colorimétriques photo-induites	53
3.2.4	Cycles photochromiques Visible-UV et UV-Visible	55
3.2.5	Influence de la longueur d'onde du laser	56
3.2.6	Stabilité des échantillons dans le temps	58
3.3	Comparaison des changements colorimétriques	59
3.3.1	Protocole expérimental	60
3.3.1.1	Insolation laser en faisceau élargi	60
3.3.1.2	Calibration colorimétrique des photos obtenues en réflexion diffuse	60
3.3.2	Modifications spectrales et colorimétriques photo-induites	60
3.3.3	Suivi de la couleur des échantillons durant les insolutions lasers	62
3.4	Micro-impressions	64
3.4.1	Principe	64
3.4.2	Motifs imprimés	65
3.5	Transfert à grande échelle	66
3.5.1	Caractéristiques des machines et conditions de dépôts des films nanocomposites	67
3.5.2	Modifications spectrales et colorimétriques photo-induites	68
3.6	Conclusion	69

TABLE DES MATIÈRES

4	Optimisation du procédé de dépôt	71
4.1	Introduction	71
4.2	Choix de la synthèse RPE	71
4.3	Contrôle de la bande d'absorption	71
4.3.1	Synthèse et traitement	72
4.3.2	Propriétés nanostructurales	74
4.3.3	Propriétés optiques	77
4.3.4	Propriétés photochromes	77
4.4	Contrôle de l'empilement des couches	80
4.4.1	Influence de l'épaisseur de la couche de recouvrement	80
4.4.2	Influence de l'épaisseur de la sous-couche de TiO ₂	81
4.4.2.1	Propriétés nanostructurales	82
4.4.2.2	Propriétés photochromes	83
4.4.3	Empilement multicouche	85
4.5	Conclusion	87
5	Auto-organisation et dichroïsme	89
5.1	Introduction	89
5.2	État de l'art	89
5.2.1	Croissance des nanoparticules d'Ag sous insolation laser visible	89
5.2.2	Auto-organisation des nanoparticules d'Ag lors de leur croissance	90
5.3	Protocole expérimental	92
5.3.1	Caractéristiques des films	92
5.3.2	Marquage laser	93
5.4	Influence des conditions d'insolation	96
5.4.1	Influence de l'éclairement	96
5.4.1.1	Influence de la largeur du faisceau incident	96
5.4.1.2	Influence de la puissance incidente	97
5.4.2	Influence de la vitesse d'écriture	99
5.4.3	Influence de la longueur d'onde du laser incident	102
5.5	Photo-impressions	104
5.5.1	Motifs perceptibles	104
5.5.2	Micro-impressions	105
5.6	Conclusion	106
	Conclusions & Perspectives	109
	Bibliographie	111

Introduction

Les matériaux nanostructurés composés de nanoparticules d'Ag dans une matrice de TiO_2 sont au centre de nombreuses études au sein de la communauté scientifique. En effet, les nanoparticules d'Ag présentent une résonance de plasmons de surface localisés (LSPR pour Localized Surface Plasmon Resonance) dans la gamme des longueurs d'onde visibles, qui est responsable de la coloration du matériau et dont les caractéristiques spectrales dépendent de la morphologie et de l'organisation des nanoparticules, ainsi que de la permittivité diélectrique de leur environnement proche. En 2003, un groupe de recherche Japonais [1] a mis en évidence un phénomène de photochromisme multicolore sur des films nanoporeux de TiO_2 contenant des nanoparticules d'Ag élaborés par spin coating (enduction par centrifugation). La couleur d'un tel film, initialement gris-brun, change sous illumination avec une lumière visible en se rapprochant de celle de la lumière incidente. Sous rayonnement ultraviolet (UV), le film reprend une couleur gris-brun, ces modifications de couleur étant réversibles. Ces propriétés intéressantes ont attiré l'attention des industriels et des chercheurs pour trouver des solutions innovantes pour la lutte anti-contrefaçon et la traçabilité des produits manufacturés, ou encore pour des problématiques liées au stockage optique de données.

Dans ce contexte, le projet ANR Photoflex a été initié en 2013 par cinq partenaires : le Laboratoire Hubert Curien (LaHC) à Saint-Etienne, l'Institut Pprime à Poitiers, l'Institut de Recherches en Ingénierie des Surfaces (IREIS, département R&D du groupe HEF à Saint-Etienne), le Laboratoire du Génie des Procédés Papetiers (LGP2) à Grenoble et l'Ecole des Mines de Saint-Etienne (EMSE). L'objectif du projet était de mettre au point une technologie d'impression sans contact de motifs photochromes, reconfigurables ou permanents, sur tout type de supports en particulier sur des supports souples tels que des feuilles de plastique transparent ou de papier blanc diffusant. Cette technologie est basée sur la modification de la distribution de taille de nanoparticules d'Ag incluses dans une matrice de TiO_2 par insolation laser visible ou UV. A terme, il était envisagé de pouvoir adapter le processus à des applications industrielles. Afin de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu lors de la synthèse des matériaux et des insolutions laser pour pouvoir améliorer l'impression, le projet a été divisé en trois tâches :

1. La synthèse des films minces. Deux voies de synthèse ont été envisagées :

- la technique sol-gel, habituellement utilisée dans la littérature sur des substrats rigides, a été adaptée aux substrats souples au LaHC et au LGP2 ;
- la technique de pulvérisation magnétron pour laquelle très peu d'études ont été rapportées a également été adaptée aux substrats souples à l'Institut Pprime ainsi qu'à l'IREIS. Une partie de la caractérisation de ces films a été réalisée à l'EMSE.

2. L'interaction laser-matière. Cette tâche repose sur l'étude et la modélisation des changements de couleur induits par insolation laser visible ou UV des films nanostructurés, ainsi que

sur la compréhension des phénomènes mis en jeu à l'échelle nanométrique. Ces travaux ont été réalisés au LaHC.

3. La calibration, l'optimisation du système d'impression couleur et l'évaluation du rendu visuel des imprimés. Ces travaux ont été réalisés au LaHC.

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans les trois tâches du projet. La synthèse des échantillons a été réalisée à l'Institut Pprime et à l'IREIS, et les insolations laser au LaHC. L'objectif est ici d'élaborer par pulvérisation magnétron des couches minces photochromes sur substrats rigides et flexibles, ces derniers présentant une faible résistance thermique. En conséquence, le premier enjeu est de synthétiser des films de TiO_2 poreux et des films nanocomposites Ag-TiO_2 , puis de modifier la couleur de ces films sous insolation laser UV et visible sans dégrader les supports. Cela nécessite d'opérer à température ambiante lors de la synthèse des films et d'adapter le système laser en limitant l'éclairement. Le deuxième enjeu est de comprendre les phénomènes mis en jeu à l'échelle nanométrique lors de la synthèse puis lors des insolations laser afin d'optimiser le processus. Le troisième enjeu est d'utiliser les couleurs photo-induites pour imprimer sur tous les types de substrats (plastique, papier et verre) des motifs photochromes pour illustrer le potentiel applicatif de ce dispositif d'impression. Le manuscrit de thèse s'organise en cinq chapitres.

Le premier chapitre présente un état de l'art sur les matériaux photochromes de sorte à situer les films Ag-TiO_2 par rapport aux autres familles de matériaux photochromes. Nous décrivons aussi les voies de synthèse utilisées pour fabriquer ces matériaux et enfin nous abordons les enjeux et les contraintes pour transférer le photochromisme sur des substrats souples.

Le deuxième chapitre est consacré à l'élaboration et à la caractérisation des échantillons. Nous décrivons la technique de pulvérisation magnétron avant d'expliquer le protocole de synthèse des films de TiO_2 nanoporeux et des films nanocomposites sous forme de tricouche $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ sur substrats de verre, plastique et papier sans les dégrader. Nous présentons aussi les caractérisations optiques et nanostructurales de ces films. Nous montrerons que cette voie de synthèse permet d'obtenir des films nanocomposites soit colorés, soit incolores selon la présence ou non d'Ag métallique.

Le troisième chapitre concerne l'étude des propriétés photochromes de ces films nanocomposites élaborés dans le Chapitre 2. Nous montrerons que celles-ci sont pilotées par des phénomènes photo-induits d'oxydo-réduction. En effet, l'insolation laser visible des films initialement colorés induit l'oxydation partielle de l'Ag et mène à des changements de couleur liés à une modification de la distribution de taille des nanoparticules d'Ag. Une insolation UV des films initialement incolores induit une réduction de l'Ag oxydé en nanoparticules d'Ag métalliques et mène à la coloration du film. Nous utilisons ensuite ces propriétés de changements de couleur photo-induits pour imprimer des motifs sur des substrats de plastique et de papier. Enfin, nous démontrons la possibilité de transférer cette technologie sur de grandes surfaces en utilisant un dispositif de dépôt par pulvérisation magnétron dédié à des applications industrielles en collaboration avec l'IREIS.

Le quatrième chapitre est consacré à l'optimisation du procédé de dépôt pour des propriétés photochromes plus performantes. Nous montrerons qu'il est possible d'améliorer l'efficacité de l'effet de l'insolation visible en termes d'amplitude du changement de couleur et de rapidité de

l'effet. Pour cela, deux pistes ont été explorées : le contrôle de la position spectrale de la bande d'absorption résultant de la LSPR des nanoparticules d'Ag et le contrôle de l'empilement des couches (épaisseur et nombre de couches).

Le cinquième chapitre est dédié à l'étude de l'auto-organisation des nanoparticules d'Ag et du dichroïsme optique qui en résulte. En effet, l'insolation avec de forts éclaircissements laser de films Ag-TiO₂ déposés sur un substrat rigide, tel que le verre, peut induire l'auto-organisation des nanoparticules sous forme de chaînes périodiques et ainsi mener à un fort dichroïsme. Alors que ce phénomène est généralement obtenu sur des films élaborés par voie sol-gel, nous montrons qu'il peut aussi être observé sur des films élaborés par pulvérisation magnétron dont l'épaisseur peut être contrôlée de manière plus précise. Nous étudions l'influence des paramètres d'insolation sur l'auto-organisation des nanoparticules d'Ag. Enfin, nous utilisons cette technologie pour imprimer des motifs dichroïques macroscopiques et microscopiques.

Nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale qui donne un bilan des différents résultats marquants que nous avons obtenu, ainsi que des perspectives à ce travail.

Chapitre 1

Généralités sur le photochromisme

1.1 Introduction

Nous présentons dans ce chapitre une étude bibliographique sur le photochromisme. Les matériaux photochromes font partie de la famille des matériaux X-chromes qui changent de couleur sous l'effet d'excitations extérieures. Selon la nature de l'excitation, le processus est nommé photochromisme (changement de couleur induit par la lumière), électrochromisme (par un champ électrique extérieur), thermochromisme (par la température), piezochromisme (par la pression), solvatochromisme (par un solvant), humidochromisme (par l'humidité), vapochromisme (par les vapeurs ou gaz), etc. Les matériaux X-chromes se présentent sous différentes formes telles que les colorants, les pigments, les polymères conducteurs, etc.

Dans ce manuscrit, nous nous intéressons aux matériaux photochromes. Nous commençons par une brève définition du photochromisme, ensuite nous décrivons les différentes familles de matériaux photochromes, puis nous nous restreignons au cas particulier des matériaux inorganiques Ag-TiO₂. Nous explicitons le principe du photochromisme sur ces types de matériaux, puis les voies de synthèse généralement adoptées. Enfin, nous expliquons l'enjeu associé à la synthèse de matériaux photochromes sur supports souples.

1.2 Photochromisme

1.2.1 Bref historique

Fritzsche a rapporté en 1867 [2] le blanchiment d'une solution de tétracène colorée orange sous l'effet de la lumière du jour et la régénération de la couleur dans l'obscurité et à la chaleur. Plus tard, ter Meer [3] a mis en évidence un changement de couleur de sels potassiques de dinitroéthane à l'état solide (jaunes dans l'obscurité ; rouges à la lumière du jour). En 1899, Markwald a étudié le changement réversible de couleur du 2,3,4,4-tétrachloronaphtalène (Figure 1.1) dans son état solide [4]. Il a nommé ce phénomène 'phototropie', terme utilisé pendant plusieurs années mais qui ne convenait pas car il ressemble au terme phototropisme, qui décrit des phénomènes d'interactions induites par la lumière dans les systèmes biologiques.

Entre 1940 et 1960, le photochromisme a connu une hausse des études mécanistiques (mécanismes mis en jeu) et synthétiques (voies d'élaboration) particulièrement dans les groupes de recherche de Hirshberg et Fischer en Israël. En 1950, le professeur Hirshberg [5] a proposé le terme 'photochromisme' [provenant des mots grecs phôs (lumière) et khrôma (couleur)] pour

décrire des changements réversibles de couleurs. C'est le nom utilisé aujourd'hui. Ensuite, avec le développement des verres photochromiques durant les années 1960, et les applications micro-images (PCMI pour PhotoChromic Micro-Images), l'intérêt du photochromisme a augmenté considérablement. Par exemple, les PCMI ont permis de réduire les 1245 pages de la bible à 6 cm² [6]. Cependant, l'élément limitant de ces applications est la photodégradation des composés organiques [7]. Une solution alternative à ce problème a été trouvée vers les années 1980 avec le développement des composés spiro-oxazines et chromènes résistants au vieillissement qui ont déclenché la fabrication et la commercialisation des lentilles ophtalmiques photochromes.

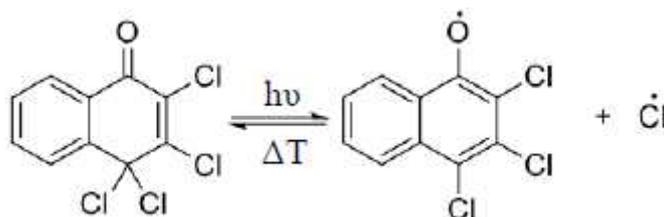


FIGURE 1.1 – Photochromisme du 2,3,4,4-tétrachloronaphtalène cristallisé. La molécule initialement incolore se colore sous l'action d'un rayonnement UV provoquant un clivage homolytique d'un atome de Cl, les deux électrons de la liaison covalente sont partagés entre un atome de Cl et l'atome d'O. La molécule regagne sa forme incolore par échauffement [4].

1.2.2 Définition

Le photochromisme est un processus physico-chimique réversible par lequel un composé subit, sous l'effet d'une excitation lumineuse, un changement entre deux états ayant des spectres d'absorption différents induisant un changement de couleur du composé. Le composé peut être à l'état cristallin, amorphe ou sous forme de solution. La Figure 1.2 illustre la transition entre une forme A thermodynamiquement stable et une forme B moins stable, sous l'influence d'un rayonnement électromagnétique. Le chemin inverse, c.-à-d. le passage de l'espèce B vers l'espèce A peut être activé photochimiquement, optiquement ou thermiquement.

- S'il est activé photochimiquement, on parle de photochromisme de type P comme dans le cas des fulgides et diaryléthènes par exemple.
- S'il est activé thermiquement ou optiquement, on parle de photochromisme de type T. Ce type de réaction se produit sur des composés organiques tels que les spiropyranes, spiro-oxazines, chromènes, mais aussi sur des composés inorganiques tels que les couches minces Ag-TiO₂.

1.3 Différents types de photochromisme

Le photochromisme a été observé sur des matériaux organiques [6], inorganiques [6, 9] ou hybrides organiques/inorganiques [10, 11]. Les mécanismes induisant des changements de couleur du composé sont différents, pouvant provenir d'un changement structural (isomérisation cis-trans, réactions électrocycliques, réactions cyclo-additions, tautomérisation, processus de dissociation, changement de géométrie, etc.) ou bien d'un phénomène d'oxydo-réduction.

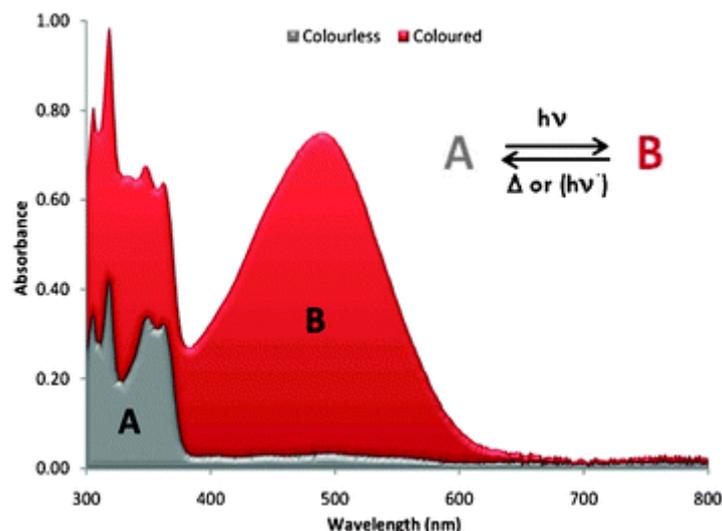


FIGURE 1.2 – Illustration du photochromisme réversible : spectres d'absorbance avant (A) et après (B) excitation électromagnétique. Le passage de l'espèce B vers l'espèce A est activé thermiquement (ou optiquement) [8].

1.3.1 Photochromisme organique

Les composés photochromes organiques sont les plus étudiés mais leur utilisation est limitée par leur sensibilité au vieillissement après chaque cycle coloration-décoloration. Plus d'une centaine de molécules organiques photochromes ont été développées dont les plus connues sont les diaryléthènes, les fulgides, les azobenzènes, les spiroopyranes, les spiro-oxazines et les naphthopyranes [6]. Les mécanismes induisant des changements réversibles de couleur peuvent être classés en quatre catégories : clivage hétérolytique, clivage homolytique, isomérisation cis-trans et tautomérisme [6].

1.3.1.1 Processus de clivage homolytique ou hétérolytique

Le mécanisme de clivage consiste en une rupture photo-induite de liaisons covalentes dans une molécule entraînant la coloration d'un composé initialement incolore. Il est dit homolytique lorsque les deux électrons dans la liaison covalente rompue sont répartis à parts égales entre les atomes (Figure 1.1) [6]. Le clivage est dit hétérolytique, lorsque la rupture de la liaison covalente se fait de telle sorte qu'un atome (le plus électronégatif) reçoit deux électrons de la liaison partagée. C'est le mécanisme le plus étudié pour les composés photochromiques organiques tels que les spiroopyranes et les triarylméthanés.

1.3.1.2 Isomérisation Cis-trans

Le photochromisme obtenu par isomérisation cis-trans repose sur la transformation de l'isomère cis en isomère trans (thermodynamiquement plus stable que l'isomère cis) lorsqu'une molécule organique est photo-excitée en présence d'oxygène. Les composés organiques subissant ce type de processus sont de la famille des composés azoïques qui sont caractérisés par la présence d'un groupement azoïque (-N = N-) reliant deux noyaux benzéniques [12].

1.3.1.3 Tautomérisme

Le tautomérisme consiste en un décalage de l'équilibre entre les isomères, comme dans le cas de l'isomérisation cis-trans [13]. Le tautomérisme peut se produire sur des composés appelés anils comme les salicylidène-anilines [14] ou salicylidène aminopyridines par transfert d'hydrogène [14].

1.3.2 Photochromisme inorganique

Le photochromisme dans le cas de matériaux inorganiques est régi par des réactions d'oxydo-réduction. Des exemples typiques de matériaux photochromes inorganiques sont les verres ou les cristaux d'halogénures alcalins dont une famille est basée sur les halogénures d'Ag et de Cu, et des complexes d'oxyde d'Ag [15–18]. Ces matériaux ont l'avantage de présenter une bonne stabilité thermique et mécanique mais en général une faible réversibilité.

Schmidt et ses collaborateurs [19] ont observé le photochromisme sur des films élaborés par voie sol-gel. Le principe consiste à imprégner un film poreux d'aluminoborosilicate de sodium dans une solution aqueuse de nitrate d'Ag. Le film est ensuite exposé à des vapeurs de chlorure d'hydrogène permettant de former des cristallites de chlorure d'Ag (AgCl). Le film résultant présente une couleur sombre sous irradiation UV et blanchit par échauffement à 400 °C. Pardo et ses associés [8] ont montré les différentes couleurs obtenues sur des films sol-gel dopés de particules d'halogénures d'Ag ayant différentes tailles après irradiation avec une lumière UV.

1.3.3 Photochromisme hybride organique/inorganique

Combiner sur un même matériau des substances organiques et inorganiques ouvre des perspectives intéressantes sur les propriétés fonctionnelles et les applications industrielles des matériaux photochromes. En outre, ces matériaux présentent à la fois les avantages des matériaux organiques (poids léger, flexibilité, polyvalence, etc.) et les avantages des matériaux inorganiques (résistance thermique et mécanique élevées). Plusieurs types d'applications ont été suggérées pour ces matériaux : les commutateurs et mémoires optiques, les électrolytes solides, la catalyse, les biomatériaux et des applications biomédicales [11].

Des exemples de matériaux hybrides organiques-inorganiques concernent les matériaux à base d'oxyde de métaux de transition, d'halogénure et de cyanures métalliques, les polyoxométalates, les chalcogénures métalliques et les complexes organométalliques [8, 10, 20]. Le photochromisme mis en jeu sur ces matériaux repose sur des transferts de charges (électrons et/ou protons) photo-induits entre les composés organiques et inorganiques.

1.3.4 Applications des matériaux photochromes

Les matériaux photochromes présentent une large gamme d'applications telles que :

- Matériaux à transmission variable : verres ou lentilles ophtalmiques photochromes, pare-brises, rétroviseurs ou toits ouvrants s'assombrissant au soleil, vitrages de bâtiments, ...

Les verres photochromes (Figure 1.3) ont la capacité de modifier de manière réversible leurs propriétés d'absorption sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique. Ces verres sont transparents dans l'obscurité puis s'assombrissent sous le soleil à mesure que l'intensité lumineuse

augmente puis redeviennent transparents en l'absence de lumière visible. Il est important de noter que ces verres ne se limitent pas qu'aux teintes grises ou brunes mais offrent une palette de couleurs diversifiées telles que le bleu, le rose, le mauve, l'orange et le bleu/vert (Figure 1.4).

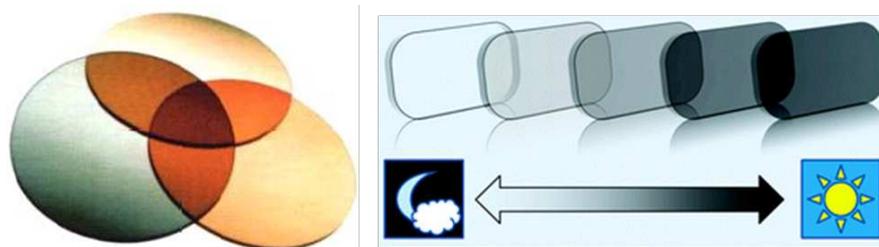


FIGURE 1.3 – Lentilles [8] et verres photochromes (www.perret-optic.ch).



FIGURE 1.4 – Vitrage photochrome (<http://www.infohightech.com/une-vitre-plus-intelligente-et-meilleur-marche/>).

Les pare-brise photochromes (Figure 1.5) permettent de bloquer plus de 99 % des rayons UV et sont constitués de verres Transitions XTRActive. Ceux-ci s'assombrissent à la fois sous l'effet des rayonnements UV et d'une partie de la lumière visible à courtes longueurs d'onde (jusqu'à 430 nm).

— Les cosmétiques photochromes

Les cosmétiques photochromes concernent les vernis (Figure 1.6) et les crèmes solaires qui sont utilisées pour réduire l'exposition de la peau au rayonnement UV.

— Les gadgets : jouets (cheveux de poupées), objets publicitaires, T-shirts (Figure 1.7), parasol, etc.)

— Les systèmes d'identification, d'authentification et de traçabilité sécurisée : billets de banque anti-fausaires, badges de sécurité, anti-contrefaçon, code datamatrix, etc. [21].

L'identification d'un produit est un processus consistant à le différencier afin de le reconnaître facilement parmi d'autres : établir son identité, déterminer sa nature et son appartenance. Toutefois, il faut noter que ce procédé est copiable. L'authentification d'un produit est un processus qui consiste à réaliser un marquage infalsifiable et non reproductible sur le produit permettant ainsi de le protéger et de pouvoir l'authentifier. La traçabilité d'un produit consiste à collecter



FIGURE 1.5 – Principe d'un pare-brise photochrome (<http://www.transitions.com/fr-fr/pourquoi-transitions/la-technologie/technologie-photochromique/>).



FIGURE 1.6 – Vernis photochrome (<http://www.polymerexpert.fr/technologies/expertsun/applications-expertsun/>).



FIGURE 1.7 – Robe photochrome (AMY WINTERS) (<http://www.rainbowwinters.com/>).

des informations liées à ce produit, les enregistrer et les restituer à la demande. Ce processus permet d'identifier l'origine d'un produit et de reconstituer son parcours (de sa fabrication à sa commercialisation).

Il existe plusieurs techniques pour identifier et authentifier des produits. La méthode habituelle consiste à placer un hologramme sur le produit devant être contrôlé au cours de la transaction, la présence de cet hologramme est censée garantir l'authentification du produit. De nos jours, avec les systèmes de reproduction et d'impression actuels, il est facile de copier et de reproduire un hologramme et par conséquent fixer un faux hologramme aux produits contrefaits. De plus, l'acheteur ne dispose pas d'information a priori sur le fait qu'un hologramme doit être présent sur le produit et encore moins en ce qui concerne l'apparence que cet hologramme doit avoir. Par conséquent, si le produit ne montre pas un hologramme, ou encore pire si celui-ci représente vaguement la marque du produit qu'il est censé authentifier, l'acheteur sera dupé [21]. Une autre technique consiste à associer une puce électronique ou une étiquette appelée RFID au produit à authentifier. Cette solution repose sur la complexité et l'investissement que la réalisation de ce type d'identification nécessite ainsi que sur les secrets partagés tels que les algorithmes de chiffrement. Cette technique présente deux inconvénients majeurs qui limitent considérablement sa mise en œuvre générale. D'une part le coût important des identificateurs qui est typiquement supérieur à un Euro et d'autre part la nécessité d'accès à un lecteur spécifique pour lire et interpréter l'identificateur [21]. Un autre identificateur non reproductible est basé sur la distribution aléatoire d'hétérogénéités dans un matériau transparent. L'identification et l'authentification de l'identifiant se font à l'aide d'un lecteur spécifique qui permet la soumission de l'identifiant à deux différentes illuminations et de comparer la signature de l'identificateur présenté avec celui enregistré dans la base de données. La nécessité d'utiliser un lecteur spécifique est également un obstacle majeur à l'extension de cette technologie en particulier pour les applications pour le grand public telles que l'authentification des billets de banque, les documents officiels, etc. [21].

Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous cherchons à montrer que le marquage, permanent ou réversible, de couleurs dichroïques ou non sur des matériaux photochromes pourraient constituer une alternative pour la reproduction d'images, le stockage de données ou le marquage de produits à des fins de traçabilité ou de lutte anti-contrefaçon. En effet, contrairement aux impressions standards décrites dans le paragraphe précédent, les motifs photochromes et dichroïques présentent des couleurs différentes en fonction des conditions d'insolation (transmission, réflexion spéculaire ou diffuse ...) mais aussi en fonction de la polarisation de la lumière. L'impression de ces motifs contribuerait à la réduction du coût de l'authentification des produits car on pourrait s'affranchir de l'utilisation d'un lecteur spécifique.

1.4 Choix du système Ag-TiO₂

Dans cette partie, nous nous intéressons aux matériaux photochromes inorganiques constitués de métaux nobles (Ag, Au, Cu) dans une matrice semi-conductrice de type N (ZnO, TiO₂, SnO₂), et nous justifions le choix du système Ag-TiO₂ pour notre étude.

1.4.1 Nanoparticules de métaux nobles

A taille nanométrique, les particules métalliques présentent un intérêt dans de nombreux domaines puisque leurs caractéristiques sont très différentes des métaux massifs. Contrairement à ces derniers qui réfléchissent la lumière, les nanoparticules métalliques ayant des tailles comprises entre 1 et 100 nm absorbent et diffusent la lumière par le biais de la résonance de plasmons de surface localisés [22].

Résonance de plasmons de surface localisés

La LSPR est provoquée par l'oscillation collective des électrons de conduction des nanoparticules métalliques en résonance avec l'oscillation du champ électrique de la lumière incidente. Cette propriété est à l'origine de la coloration de certains verres et céramiques [23]. Un des exemples les plus anciens est la Coupe de Lycurgue [24] (Figure 1.8) qui se colorie en vert lorsqu'elle est vue en réflexion à la lumière du jour (Figure 1.8 (a)) et en rouge orangé lorsqu'elle est observée en transmission (Figure 1.8 (b)). Cette coloration est essentiellement liée à la présence de colloïdes d'un alliage de nanoparticules métalliques Au-Ag [24, 25]. Les nanoparticules de métaux nobles tels que l'Ag, l'Au et le Cu présentent des bandes d'absorption situées dans la gamme de l'UV, le visible ou le proche infrarouge (IR). Ces propriétés optiques les rendent intéressantes pour de nombreuses applications, notamment la nano-optique (polariseurs, photodétecteurs, etc.) [26], le marquage biologique [27, 28], la nanoélectronique (cellules photovoltaïques, nano-mémoires, nano-composants) [29], les télécommunications, la catalyse chimique [30].



FIGURE 1.8 – Coupe de Lycurgue du IV^e siècle après J. C. La coloration du verre est liée à la présence de colloïdes d'un alliage de nanoparticules métalliques Au-Ag : (a) vue en réflexion et (b) vue en transmission [24].

La Figure 1.9 illustre le déplacement des électrons en phase avec la lumière incidente. Lorsque la longueur d'onde de la lumière incidente permet de faire vibrer les électrons à la fréquence de résonance du plasmon de surface, l'oscillation devient plus efficace et permet une forte interaction avec la lumière. Les plasmons de surface localisés sont responsables des propriétés optiques des nanoparticules métalliques : ils induisent l'absorption et la diffusion de la lumière incidente, ainsi qu'une forte amplification du champ électrique localisé proche des nanoparticules. La Figure 1.9 montre que le nuage électronique est repoussé dans la direction opposée au champ électrique incident. La fréquence de résonance plasmon est déterminée par la force qui attire les électrons délocalisés vers le noyau de la particule. Cette force de rappel varie en fonction de plusieurs paramètres dont : la composition, la taille et la forme de la particule, le couplage interparticule et le milieu environnant.

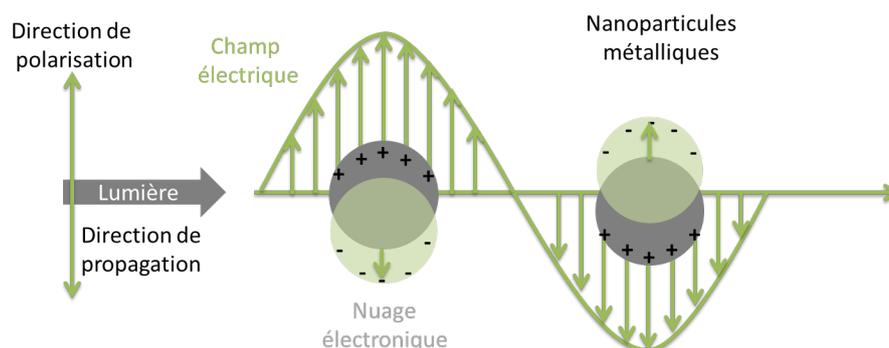


FIGURE 1.9 – Schéma illustrant l'action d'un champ électrique sur la position du nuage électronique par rapport au centre d'une nanoparticule métallique.

Dans le cadre de cette étude, nous avons choisi l'Ag parce qu'il s'avère être le métal noble le plus favorable à l'obtention de couleurs variées : pour des tailles de particules de plusieurs nanomètres ou dizaines de nanomètres, il a une bande d'absorption dans le visible, plus marquée que celle de l'Au ou du Cu pour des morphologies de particules équivalentes. Nous présentons par la suite, l'influence de chacun des paramètres morphologiques (taille et forme) et organisationnels (distance interparticule) sur la réponse optique de nanoparticules d'Ag noyées dans une matrice diélectrique de Si₃N₄.

Pour cela, nous allons nous baser sur des simulations réalisées par Vivek Antad et reposant sur un modèle de milieu effectif de type Yamaguchi [31]. Dans ce modèle, on considère une assemblée bidimensionnelle de nanoparticules d'Ag sphéroïdales, monodisperses en taille et en forme, et réparties de manière aléatoire entre 2 couches de Si₃N₄. L'influence de chacun des paramètres morphologiques et organisationnels sur la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe k_{xy} peut être observée sur la Figure 1.10.

Influence de la taille des particules d'Ag La Figure 1.10 (a) montre l'influence du diamètre D dans le plan des particules d'Ag sur la réponse optique k_{xy} . Elle démontre qu'une augmentation du diamètre des particules d'Ag entraîne une augmentation importante de l'amplitude, un élargissement et un léger décalage vers les grandes longueurs d'onde de la bande d'absorption. La taille des particules a donc une plus grande influence sur l'amplitude de la bande d'absorption que sur sa position.

Influence de la forme des particules d'Ag La Figure 1.10 (b) présente l'effet de la forme des particules d'Ag (décrit par le rapport hauteur/diamètre dans le plan des particules, H/D). On considère ici des particules oblates $H/D < 1$. On observe alors qu'une augmentation du rapport H/D entraîne une légère diminution de l'amplitude mais un décalage important de la bande d'absorption vers les courtes longueurs d'onde.

Influence de la distance interparticule Etant donné que le modèle de Yamaguchi considère les particules métalliques comme des dipôles en interaction, une augmentation de la distance interparticule diminue l'interaction entre particules et entraîne un décalage de la bande d'absorption vers les courtes longueurs d'onde ainsi que le montre la Figure 1.10 (c). Néanmoins,

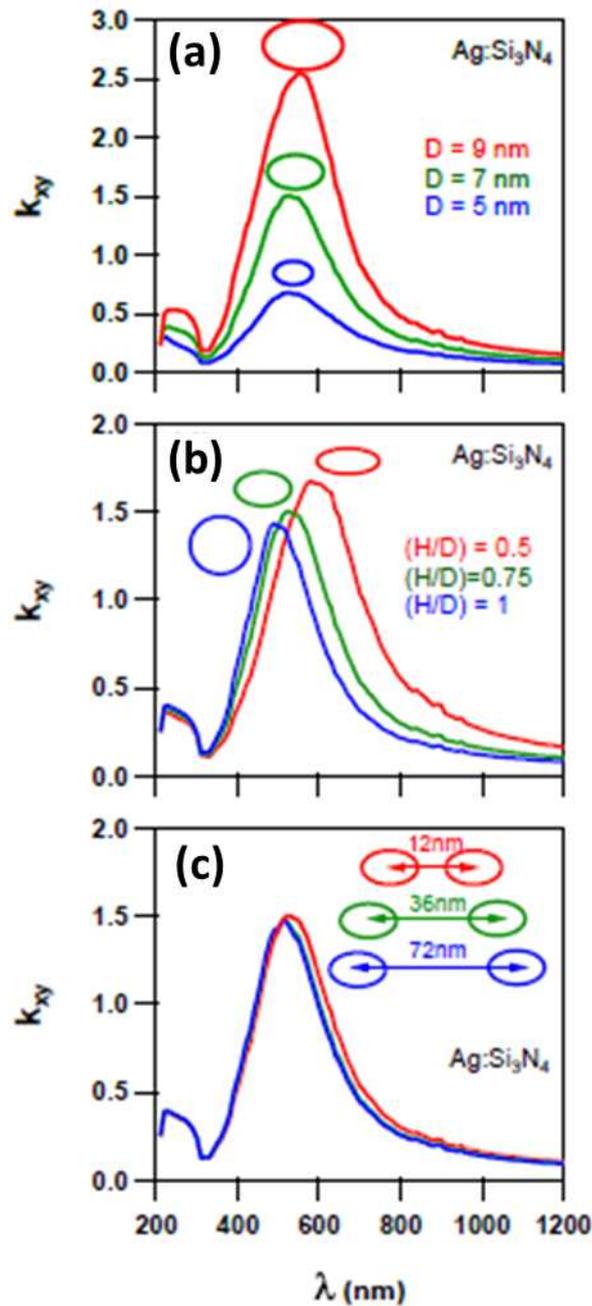


FIGURE 1.10 – Effet du diamètre des particules D (a), de la forme des particules H/D (b) et de la distance interparticule (c) sur la partie imaginaire k_{xy} de l'indice de réfraction complexe d'un milieu effectif Ag-Si₃N₄ [31].

un changement des paramètres organisationnels comparés aux paramètres morphologiques présente moins d'influence sur la position et l'amplitude de la bande d'absorption (à condition que les particules ne soient pas trop proches car sinon l'hypothèse dipolaire n'est plus vérifiée).

Influence de l'environnement L'augmentation de l'indice de réfraction du milieu entourant les nanoparticules d'Ag entraîne une augmentation de l'amplitude de la bande d'absorption ainsi que son décalage vers les grandes longueurs d'onde (Figure 1.11).

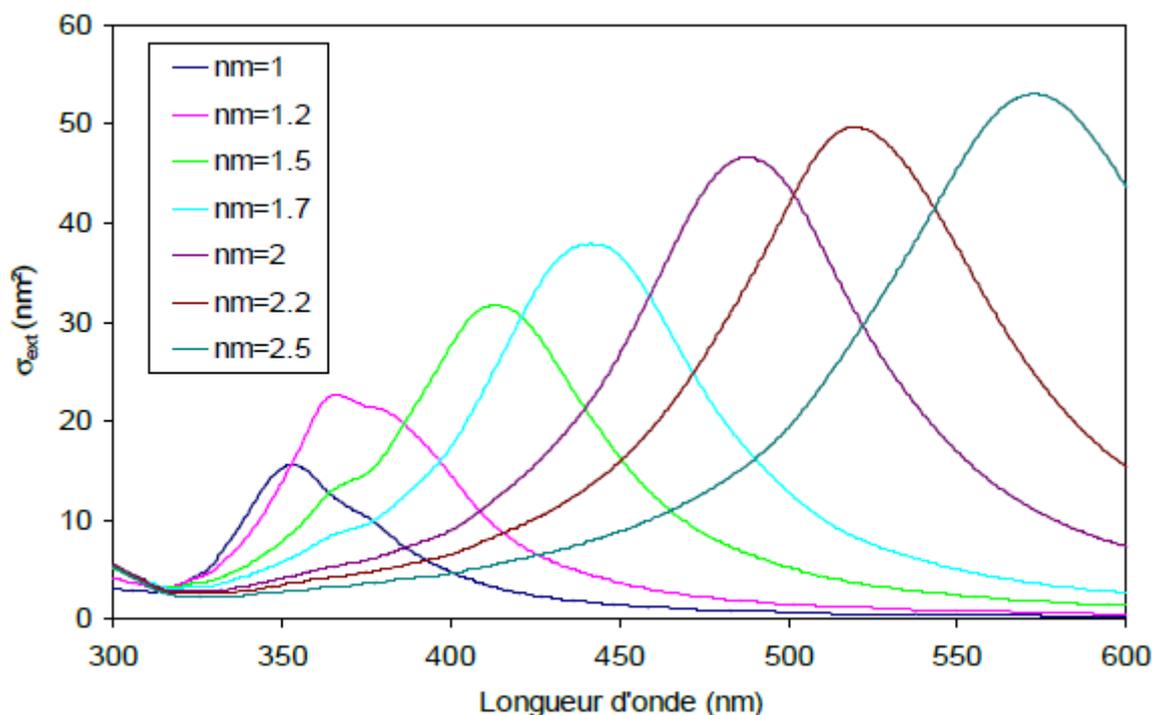


FIGURE 1.11 – Spectre (section efficace d’extinction) pour une nanoparticule sphérique d’Ag dans un milieu diélectrique à partir de la théorie de Mie [32]. Influence de l’indice de réfraction du milieu (nm).

1.4.2 Matrices semi-conductrices de type N

Le choix porté sur les matrices semi-conductrices de type N repose sur leur facilité à libérer des paires électron-trou qui activent leurs propriétés photocatalytiques. Kawahara et ses collaborateurs [33] ont testé différents matériaux semi-conducteurs (TiO₂, ZnO, ITO, SnO₂) pour le photochromisme. Ils ont démontré que parmi tous ces matériaux, seul le dioxyde de titane (TiO₂) et l’oxyde de zinc (ZnO) peuvent être des matrices pour lesquelles l’Ag présente des propriétés photochromes. Ils ont aussi noté que le TiO₂ est un meilleur candidat que le ZnO parce qu’il est le plus photoactif sous rayonnement UV. C’est pourquoi dans cette étude, l’attention est portée sur le TiO₂.

Caractéristiques du TiO₂

Le dioxyde de titane est un matériau bon marché, chimiquement stable, transparent dans le visible et fortement absorbant dans l’UV. Ces différentes propriétés font de lui le semi-conducteur le plus utilisé dans l’industrie pour ses diverses applications photocatalytiques notamment pour la conversion de l’énergie solaire [34], la détection de composés chimiques [35], la dépollution de l’eau ou de l’air, la réalisation de surfaces autonettoyantes [36], dans des systèmes électrochromes [37], les guides d’ondes [38], les systèmes anti-réflexion [39], les couches protectrice à la corrosion [40], les batteries à base de lithium, etc. Cependant, son utilisation reste typiquement confinée à la lumière UV à cause de sa large bande interdite (autour de 3,2 eV). Le TiO₂ existe naturellement sous plusieurs formes cristallines, dont les plus connues sont l’anatase (quadratique) [41], le rutile (quadratique) [41], et la brookite (orthorhombique) [42]. Il a été noté que le TiO₂ anatase constitue la forme la plus intéressante pour des applications photocatalytiques [41].

Propriétés photocatalytiques du TiO₂

Lorsque le TiO₂ est éclairé par une lumière incidente dont l'énergie photonique est supérieure à sa bande interdite, ce dernier absorbe le rayonnement incident. Ceci a pour effet la promotion d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction laissant un trou dans la bande de valence. La probabilité de recombinaison de ces paires électron-trou (e^-/h^+) est relativement faible dans le TiO₂ comparativement aux autres semi-conducteurs. Les électrons photo-induits peuvent réduire un accepteur d'électrons (oxydant) comme des molécules d'oxygène éventuellement présentes dans la porosité ou à la surface du TiO₂. Les trous quant à eux peuvent servir à oxyder des donneurs d'électrons (réducteur) comme l'eau adsorbée à la surface du TiO₂ [43]. Ces réactions d'oxydo-réductions mènent à la formation d'espèces radicalaires très réactives comme les superoxydes et les groupes hydroxyles. Le processus d'oxydo-réduction est présenté sur la Figure 1.12.

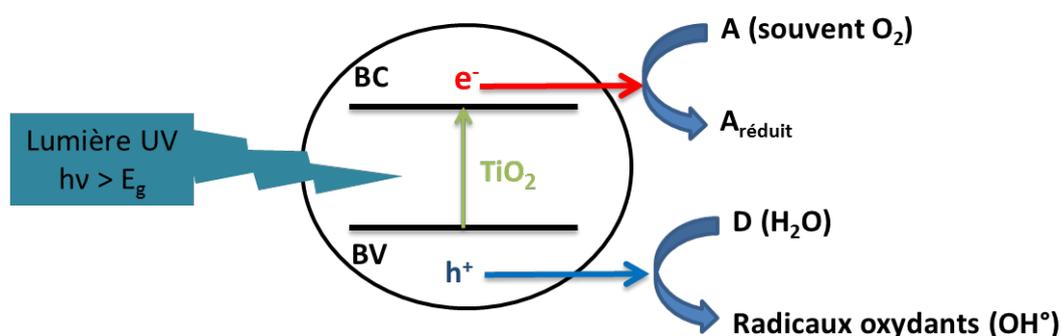


FIGURE 1.12 – Description schématique des processus photocatalytiques dans un semiconducteur TiO₂ (BV : bande valence, BC : bande de conduction).

1.5 Principes du photochromisme des films Ag-TiO₂

Le photochromisme mis en évidence sur les films Ag-TiO₂ est basé sur la possibilité de modifier la distribution en taille des nanoparticules d'Ag sous excitation photonique et donc les propriétés de leur LSPR.

1.5.1 Réduction des ions d'argent

Lorsqu'un film incolore présentant de l'Ag sous forme ionique dans une matrice poreuse de TiO₂ est illuminé avec une lumière UV dont l'énergie photonique est plus grande que l'énergie de bande interdite du TiO₂ (3,2 eV), ce dernier absorbe le rayonnement incident et libère des paires électron-trou. Les électrons libérés réduisent les cations Ag⁺ présents dans la porosité du TiO₂ en atomes d'Ag, tandis que les trous "oxydent" les composés organiques adsorbés comme la vapeur d'eau. A cause de la forte mobilité atomique et ionique de l'Ag, les atomes d'Ag réduits coalescent pour former des nanoparticules [44–46]. Cette croissance des nanoparticules d'Ag peut être accélérée en augmentant l'éclairement UV (du mW.cm⁻² à quelques kW.cm⁻²). De par leur taille et leur forme, les nanoparticules d'Ag présentent une bande d'absorption due à leur LSPR [46–49]. La bande d'absorption résultante de l'ensemble des nanoparticules (souvent assez large) peut s'étendre du visible à l'IR et est responsable de la coloration de l'échantillon initialement achromatique (Figure 1.13, processus (a)).

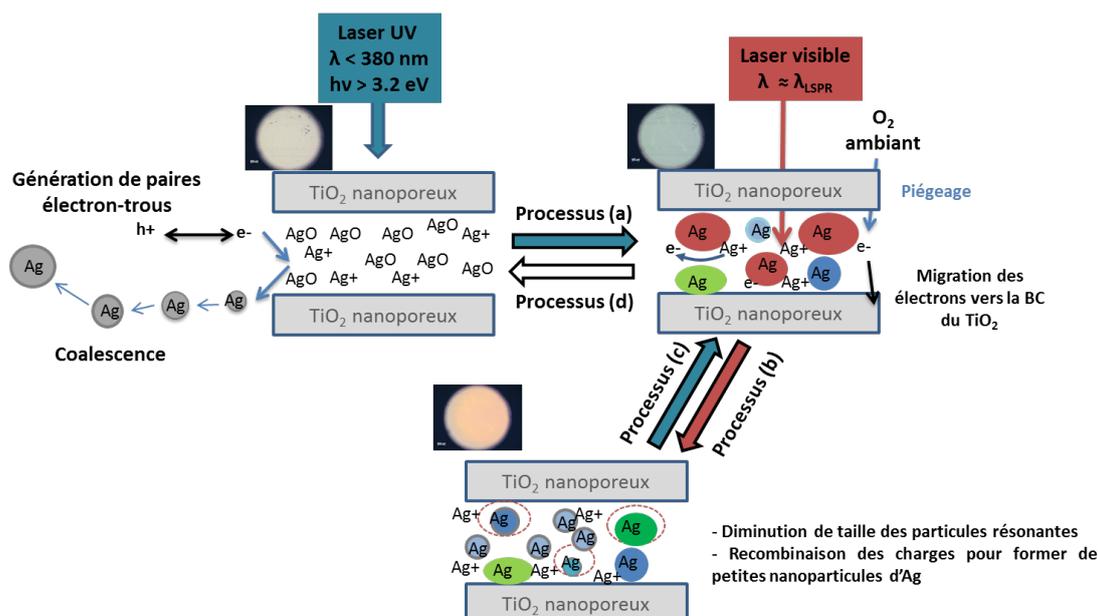


FIGURE 1.13 – Principe du photochromisme multicolore. Processus : a - insolation UV, b - insolation visible, c - insolation UV, d - Insolation en lumière blanche (en filtrant l'UV). Les images de microscopie optique associées aux différents mécanismes ont été observées sur des films Ag-TiO₂ élaborés par pulvérisation magnétron sur un substrat de PET [50].

1.5.2 Oxydation de l'Ag

L'exposition des films Ag-TiO₂ composés de nanoparticules d'Ag métalliques dans une matrice poreuse de TiO₂ à une lumière visible monochromatique de faible éclairement (de l'ordre de quelques $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) peut permettre de modifier de manière totalement ou partiellement réversible la couleur du film due à la diminution en taille de nanoparticules d'Ag par oxydation de l'Ag. Cette oxydation peut être sélective ou totale.

1.5.2.1 Oxydation sélective de l'Ag

Une insolation à une longueur d'onde visible incluse dans la bande d'absorption du film nanocomposite Ag-TiO₂ permet d'exciter les électrons libres à la surface des nanoparticules d'Ag dont la longueur d'onde de résonance plasmon est proche de la longueur d'onde d'excitation. La plupart des électrons photo-excités sont transférés aux molécules d'oxygène présentes dans la porosité de la matrice de TiO₂ [33]. Puisque le travail d'extraction (énergie minimale nécessaire à l'émission d'un électron de conduction) de l'Ag est plus grand que celui du TiO₂, une jonction de Schottky (barrière de potentiel électrostatique) se forme à l'interface entre la surface du TiO₂ et l'Ag métallique ; le champ électrique dans la couche de charges d'espace pourrait favoriser le transport des électrons photo-excités de la surface de l'Ag à la bande de conduction du TiO₂ [33]. Par conséquent, les nanoparticules d'Ag métalliques résonantes libèrent des cations Ag⁺ et diminuent en volume. Les cations ainsi libérés peuvent s'associer aux atomes d'oxygène présents dans la porosité du TiO₂ ou diffuser dans la couche d'eau adsorbée à la surface et peuvent être réduits en nouvelles particules d'Ag métalliques à la surface ou dans la porosité du TiO₂. Des cations peuvent se recombinaison avec les électrons de la bande de conduction du TiO₂ pour former de petites nanoparticules d'Ag métalliques (Figure 1.13, processus b), ou avec des nanoparticules d'Ag non résonantes favorisant leur croissance. Une gamme de tailles disparaît donc de la distribution de taille initiale tandis que d'autres apparaissent (Figure 1.14) [51, 52].

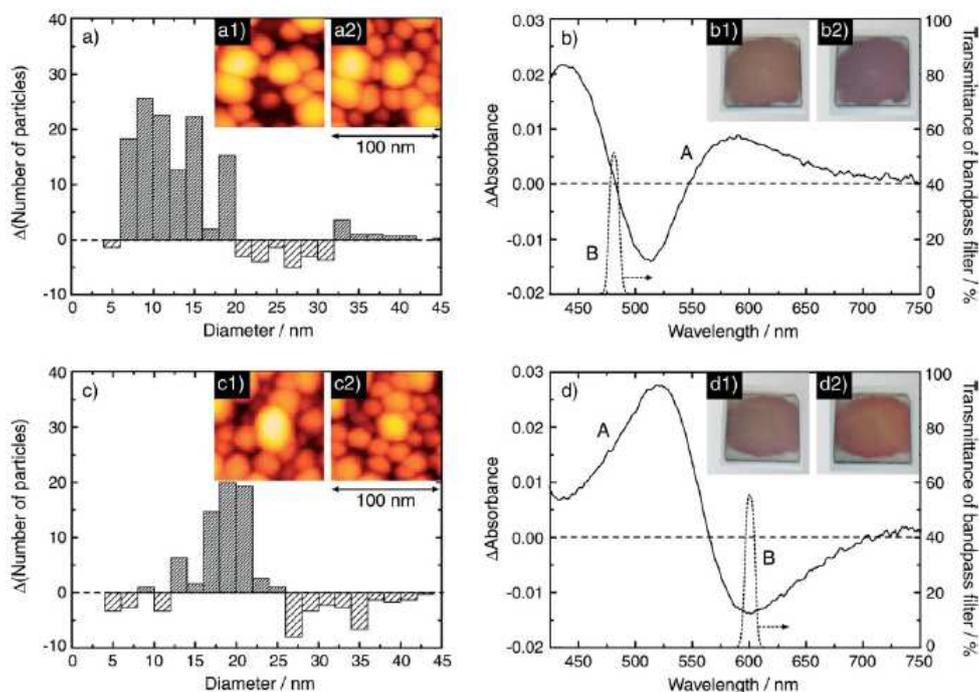


FIGURE 1.14 – Histogrammes de diamètres dans le plan des nanoparticules d'Ag d'un échantillon Ag-TiO₂ déposé sur substrat de verre après insolation avec une lumière colorée émettant à 488 nm (a,b) et à 600 nm (c,d) pour un éclairage de 5 mW.cm⁻² pendant 30 minutes. Des images AFM au même endroit (a1, a2, c1, c2) et des photos de l'échantillon Ag-TiO₂ (b1, b2, d1, d2) ont été prises avant et après insolation. A représente le spectre d'absorbance différentielle après insolation et B les spectres de transmittance des filtres passe-bande utilisés [52].

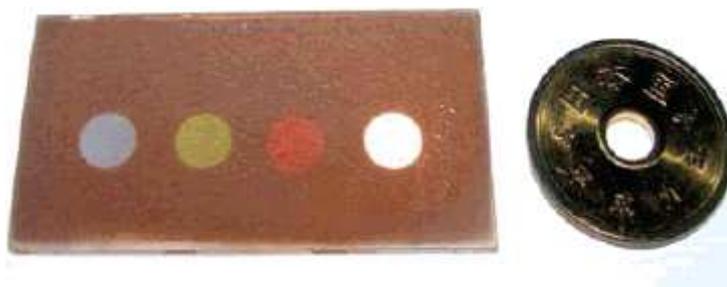


FIGURE 1.15 – Film multicolore Ag-TiO₂ déposé sur substrat de verre. Un masque de diamètre 6 mm a été utilisé pour sélectionner la zone à insoler (image de droite). Chaque spot a été insolé successivement avec une lumière bleue, verte, rouge ou blanche à l'aide d'une lampe de xénon et un filtre UV (bloquant les longueurs d'onde en dessous de 400 nm). Pour chaque spot, la couleur de l'illuminant s'affiche dans la zone insolée [51].

Du point de vue optique, cela se manifeste par une diminution de l'absorption autour de la longueur d'onde incidente et par une augmentation de l'absorption à des longueurs d'onde plus faibles [1, 38, 51, 52]. Ceci est responsable d'une modification de la couleur en transmission du film initial à une couleur généralement proche de celle de l'illuminant (Figure 1.15) puisque les nanoparticules d'Ag restantes absorbent ou réfléchissent la lumière à toutes les autres longueurs d'onde [1, 51]. La couleur du film peut à nouveau être réinitialisée en insolant le film avec

une lumière UV rendant ainsi le processus totalement ou partiellement réversible et répétable (Figure 1.13, processus (c)) [1, 51]. Ce phénomène connu sous le nom de photochromisme multicolore a été rapporté en présence de TiO₂ amorphe [50, 52, 53], anatase [1, 33, 51, 54–57], et rutile [52, 53].

1.5.2.2 Oxydation totale de l'Ag

L'illumination d'un échantillon coloré avec une lumière polychromatique telle qu'une lumière blanche (en filtrant l'UV) [58] permet d'exciter simultanément les électrons libres à la surface de l'ensemble des nanoparticules d'Ag. Les électrons photo-excités sont transférés aux molécules d'oxygène ambiantes soit directement, soit par l'intermédiaire de la matrice de TiO₂ [33] avec une séparation efficace des charges (c-à-d. les cations Ag⁺ et les e⁻ sont éloignés) [33], empêchant toute possibilité qu'elles se recombinent. Par conséquent, l'Ag est totalement oxydé et se dissout sous forme d'atomes d'Ag neutre ou d'ions Ag⁺ (Figure 1.13, Processus d) [51]. Du point de vue optique, cela se manifeste par une disparition totale de la bande d'absorption, à l'origine du blanchiment du film initialement coloré (1.16) [51]. Les nanoparticules d'Ag peuvent être à nouveau reformées sous insolation UV entraînant ainsi une recoloration de l'échantillon (Figure 1.16). Le processus peut être réversible et répétable plusieurs fois (1.17) [1]. Cependant une diminution de l'absorbance est observée lors des cycles successifs insolation UV (réduction) / insolation visible (oxydation).

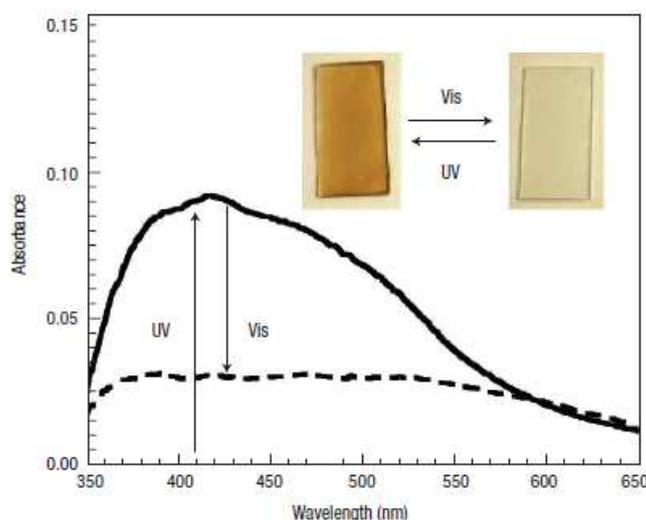


FIGURE 1.16 – Spectres d'absorption et photos d'un film Ag-TiO₂ élaboré par voie sol-gel sur substrat de verre. Le film, initialement incolore, a été préalablement coloré par insolation UV (300-400 nm, 1 mW.cm⁻², 15 minutes) puis décoloré par insolation visible (> 400 nm, 50 mW.cm⁻², 1h) [1].

En 2010, Crespo-Monteiro et ses collaborateurs [59] ont montré des applications possibles pour le stockage optique de données en utilisant ces propriétés sur un film Ag-TiO₂ élaboré par voie sol-gel sur substrat de verre. Le film est initialement incolore dû à la présence de sels d'Ag dans une matrice mésoporeuse de TiO₂. Le principe du stockage de données consiste à inscrire des motifs par insolation avec une longueur d'onde UV (244 nm) en réduisant localement les sels d'Ag en nanoparticules d'Ag métalliques puis à les effacer en oxydant totalement l'Ag par insolation avec une longueur d'onde visible incluse dans la bande de résonance des nanoparticules d'Ag (488 nm) (Figure 1.18).

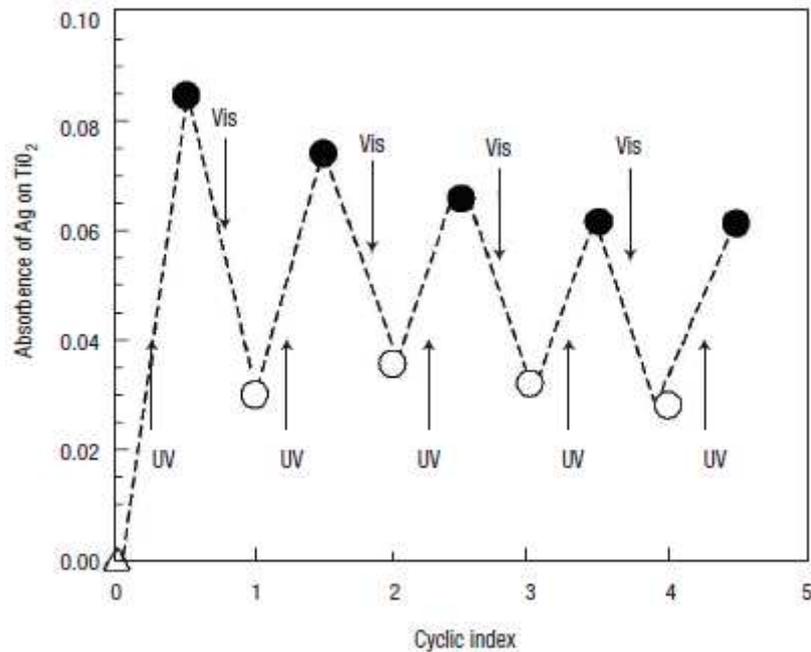


FIGURE 1.17 – Variation de l'absorbance à 500 nm lors de cycles d'illumination UV/visible réalisés à l'air sur le film de la Figure 1.16 [1].

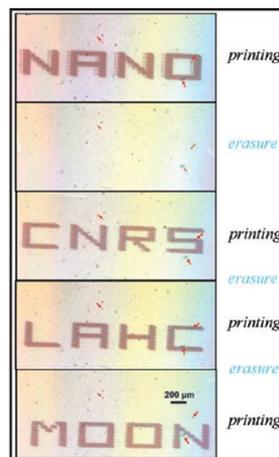


FIGURE 1.18 – Mots successivement photo-inscrits et photo-effacés au même endroit sur une couche d'oxyde de titane mésoporeuse contenant des sels d'Ag [59].

1.5.3 Contrôle des propriétés photochromes

1.5.3.1 Rôle des conditions d'illumination

Les propriétés photochromes des films Ag-TiO₂ peuvent être contrôlées en régulant les conditions d'insolation à savoir non seulement la longueur d'onde et la puissance du laser mais aussi le temps d'exposition du film. La longueur d'onde du laser par rapport à la position du maximum d'absorption permet de rendre plus ou moins efficace l'effet d'excitation plasmonique et joue un rôle important sur la possibilité d'obtenir des couleurs variées [51, 52]. Une augmentation de la puissance en sortie de laser permet d'accélérer le processus.

1.5.3.2 Rôle des conditions environnementales

Le TiO₂ Le TiO₂ joue un rôle important sur les propriétés photochromiques des films Ag-TiO₂. Sous insolation UV, ses propriétés photocatalytiques permettent de réduire les ions Ag⁺ en nanoparticules d'Ag métalliques et donc de colorer un film initialement incolore ou de modifier la couleur d'un film initialement coloré. Sous insolation visible, il permet de faciliter l'oxydation de l'Ag en présence d'oxygène. Tian et ses collaborateurs [60] ont expliqué cela par le fait que le contact des nanoparticules d'Ag avec le TiO₂ augmente le niveau de Fermi de l'Ag entraînant une accélération des transferts d'électrons des nanoparticules d'Ag excitées vers l'oxygène. Une autre possibilité est que le TiO₂ prenne en charge les électrons photo-excités à la surface des nanoparticules d'Ag pour faciliter la séparation de charge entre les électrons et les cations Ag⁺.

L'O₂ Des auteurs ont démontré qu'on n'observe pas d'oxydation de l'Ag dans une atmosphère d'azote alors qu'elle est accélérée sous atmosphère d'oxygène [1, 54]. Cela montre le rôle essentiel de l'oxygène sur les mécanismes de photochromisme.

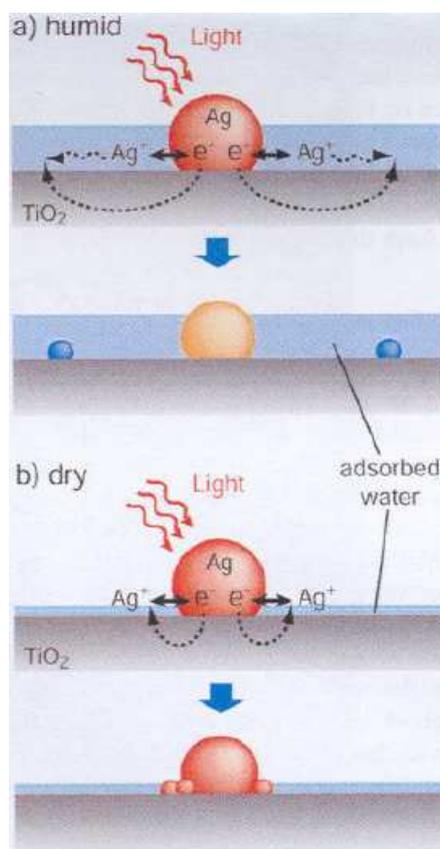


FIGURE 1.19 – Illustrations schématiques de la dissolution photo-électrochimique et de la reformation de nanoparticules d'Ag au sein d'un échantillon Ag-TiO₂ sous conditions (a) humide et (b) sèche. Les couleurs attribuées aux nanoparticules correspondent à leurs couleurs de résonance plasmon.

Taux d'humidité En 2008, Matsubara et ses collaborateurs ont démontré que le taux d'humidité, et par conséquent la quantité d'eau adsorbée à la surface, joue un rôle important sur les modifications morphologiques photo-induites du fait que l'eau facilite la conduction ionique

pour les ions Ag^+ générés sous insolation visible. Par conséquent, sous atmosphère humide (Figure 1.19 (a)), une diminution du nombre de particules absorbant à la longueur d'onde d'insolation et une augmentation du nombre de plus petites particules sont observées. Les petites particules sont éloignées des grosses particules dont elles dérivent (particules mères) tandis que dans une atmosphère sèche (Figure 1.19 (b)), les petites particules se forment au voisinage des plus grosses.

Porosité de la matrice de TiO_2 Dans les matériaux photochromes Ag-TiO_2 , la porosité de la matrice de TiO_2 est très importante. En effet, celle-ci permet de laisser passer l'oxygène ambiant ou la vapeur d'eau facilitant la photo-oxydation de l'Ag. Une porosité plus ouverte induit une meilleure photosensibilité du matériau mais une plus faible stabilité des couleurs dans le temps. Afin d'améliorer la stabilité des couleurs dans le temps, certains auteurs ont proposé de désactiver temporairement le photochromisme avec du octadécanthiol ou du fluorodécanthiol et de complètement le réactiver en insolant suffisamment l'échantillon avec une lumière UV [51, 58]. Le principe consiste à inhiber la photo-oxydation de l'Ag par les thiols en bloquant le transfert des électrons des nanoparticules d'Ag excitées à l'oxygène et par la répulsion d'eau. La réactivation des propriétés photochromiques est causée par la décomposition des thiols due à l'activité photocatalytique du TiO_2 .

1.6 Voies de synthèse

Différentes méthodes ont été proposées dans la littérature pour la synthèse des films nanocomposites Ag-TiO_2 . Les films sont généralement fabriqués par voie sol-gel et très peu d'études relatent de la synthèse par voie magnétron.

1.6.1 Sol-gel

Les films élaborés par voie sol-gel sont composés de sel d'Ag dans une matrice de TiO_2 . Certains auteurs préparent des films mésoporeux de TiO_2 par technique sol-gel couplée avec la méthode d'auto-assemblage induit par évaporation (EISA) [59, 61, 62].

D'autres ont synthétisé ces films par spin coating à partir de sols commerciaux avec des nanoparticules de TiO_2 sous la forme d'anatase [1, 33, 54, 58] suivi d'un post traitement thermique à 500 °C et obtiennent des films incolores liés à la présence de sels d'Ag dans une matrice de TiO_2 .

1.6.2 Pulvérisation cathodique magnétron

La technique de dépôt par pulvérisation magnétron est l'une des techniques de synthèse de films minces les plus utilisées en raison de sa polyvalence et de sa capacité à obtenir des matériaux homogènes à faible température avec généralement une bonne adhésion sur les supports. Un autre avantage important de cette technique est sa flexibilité, c'est-à-dire la possibilité de contrôler les paramètres de dépôts pour produire des films de structures contrôlées. Enfin, l'élaboration avec les dispositifs utilisés par les laboratoires académiques est généralement très proche de la production à grande échelle.

Très peu d'études relatent la synthèse de matériaux photochromes par voie magnétron et uniquement sur des substrats rigides [63–66]. Les auteurs ont procédé par dépôts alternés pour former des tricouches $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ et ont obtenu à la fin du dépôt des films nanocomposites soit colorés dû à la présence de nanoparticules d'Ag métalliques [63, 66], soit incolores dû à l'absence de nanoparticules d'Ag métalliques [64, 65]. Pour former ces nanoparticules et colorer les films initialement incolores, les auteurs réalisent généralement un post-recuit. Ensuite, les propriétés photochromes de ces films sont activées en les insolant avec une longueur d'onde visible puis UV. Le détail de la synthèse de ces films est rapporté dans le § 2.3.1.

1.7 Adaptation de la technologie sur supports souples

La contrainte principale à l'utilisation des supports souples est leur faible résistance à la température. L'élaboration de matériaux photochromes sur supports souples constitue alors un grand défi car il faut s'affranchir de toute élévation de température susceptible de les dégrader. Il est donc indispensable d'adapter la technique de synthèse et le protocole utilisé pour étudier les propriétés photochromiques constituant ainsi des verrous technologiques : les dépôts doivent être réalisés à basses températures (au voisinage de la température ambiante), la puissance du laser doit être optimisée pour trouver des conditions permettant d'obtenir des couleurs sans dégrader les supports. Dans le cadre du projet Photoflex (voir introduction générale), les deux voies de synthèse ainsi que le protocole de photochromisme ont été récemment adaptés aux supports souples :

- Tricot et ses associés ont amélioré la technique EISA pour élaborer (voie sol-gel) des films minces de Ag-TiO_2 sur des feuilles de Polyéthylène Téréphtalate (PET) sans dégrader le substrat [67]. Etant donné que le PET ne supporte pas les hautes températures, cette innovation a consisté à libérer la méso-porosité du TiO_2 en s'affranchissant de tout traitement thermique traditionnel en procédant par extraction chimique ou par recuit IR [67].
- Nous avons utilisé la voie magnétron à température ambiante et sans aucun recuit thermique pour déposer des films nanocomposites $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ sur des substrats de PET [50] ou de papier [68].

Ces supports ouvrent de nouvelles perspectives sur une large gamme d'applications telles que trouver des solutions innovantes pour la lutte anti-contrefaçon et la traçabilité, par exemple pour les billets de banques, les cartes d'identité et de crédit, les nouvelles générations de datamatrix, etc.

1.8 Conclusion

Dans cette partie, un travail bibliographique sur les matériaux photochromes a été mené. Ces matériaux existent sous trois formes : les matériaux organiques, les matériaux inorganiques et les matériaux hybrides inorganique/organique. Les matériaux organiques sont les plus étudiés en raison de leur bonne réversibilité mais présentent la contrainte d'être très sensibles au vieillissement, les matériaux inorganiques quant à eux présentent une bonne stabilité thermique et mécanique mais généralement une faible réversibilité, et enfin les matériaux hybrides inorganique/organique qui présentent à la fois les avantages des matériaux inorganiques et des matériaux organiques. Les matériaux constitués de nanoparticules d'Ag dans une matrice de TiO_2 possèdent des propriétés photochromes multicolores basées sur la résonance de plasmons

de surface. Une illumination UV d'un film Ag-TiO₂ incolore avec une énergie photonique supérieure à celle de la bande interdite du TiO₂ induit une réduction des ions Ag⁺ en nanoparticules d'Ag métalliques entraînant ainsi sa coloration. Une illumination d'un tel film coloré par une lumière visible induit l'oxydation de l'Ag entraînant soit une modification de coloration soit une décoloration complète du film. Le processus insolation UV / insolation visible peut être répété de manière cyclique.

La plupart des matériaux photochromes de type Ag-TiO₂ rapportés dans la littérature sont fabriqués par voie sol-gel qui est plus adaptée aux substrats rigides car l'étape de fabrication du TiO₂ nécessite des recuits thermiques à des températures allant de 300 °C à 500 °C. Très peu d'études (seulement trois groupes) ont démontré la fabrication de ces matériaux par technique de pulvérisation magnétron et uniquement sur des substrats rigides. Dans ce travail de thèse, nous allons démontrer la faisabilité de la synthèse de ces matériaux par voie magnétron sur des substrats souples tels que le plastique et le papier.

Chapitre 2

Elaboration et caractérisation des échantillons

2.1 Introduction

Dans le cadre de cette thèse, nous avons élaboré des films photochromes $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ à température ambiante par pulvérisation magnétron. Dans ce chapitre, nous décrivons d'abord la technique de pulvérisation magnétron, puis la synthèse des films de TiO_2 et celle des films nanocomposites $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$, avec les deux dispositifs de dépôt utilisés au cours de ce travail, et enfin les différentes techniques de caractérisation de ces films.

2.2 Pulvérisation cathodique magnétron

Dans cette partie, nous présentons le principe général de la pulvérisation magnétron, puis le cas particulier de la pulvérisation magnétron en mode réactif, et enfin, les deux machines de dépôt utilisées dans le cadre de la thèse.

2.2.1 Principe

Le procédé de pulvérisation magnétron s'est développé au cours des dernières décennies pour répondre à une demande croissante de films minces pour de nombreuses applications de haute technologie. La pulvérisation magnétron est utilisée notamment pour réaliser des revêtements à faible friction, résistants à la corrosion, décoratifs, ou présentant des propriétés optiques ou électriques spécifiques [69]. Le procédé consiste en l'application d'un champ électrique entre une cathode (cible) et une anode (le plus souvent, le substrat), suivie de l'introduction d'une faible quantité de gaz neutre (l'Ar en général) dans une chambre de dépôt sous vide. La décharge électrique permet de générer un plasma à la surface de la cible constitué par des atomes d'Ar faiblement ionisés (99 %) et neutres. Les ions Ar^+ sont alors accélérés vers la cible chargée négativement. La collision inélastique (c.-à-d. sans conservation de leur énergie cinétique) entre les ions Ar^+ et la cible conduit à l'éjection des atomes et des électrons de la cible qui vont être projetés sur le substrat. Durant leur trajet, ces atomes et ces électrons subissent de multiples collisions avec les atomes d'Ar favorisant ainsi leur ionisation.

L'effet magnétron est basé sur l'application près de la surface de la cible d'un fort champ magnétique généré par une collection d'aimants. Ce champ magnétique sert à piéger à la sur-

face de la cible les électrons secondaires émis, et permet ainsi d'augmenter le taux d'ionisation des atomes d'Ar et donc d'obtenir un meilleur taux de pulvérisation des atomes de la cible, c'est-à-dire des vitesses de dépôt plus grandes que dans le cas de la pulvérisation cathodique classique. Ce phénomène a aussi tendance à faire baisser la pression d'amorçage autour de 10^{-3} mbar. Cependant, il engendre une usure hétérogène de la cible (zone d'érosion - Figure 2.1).

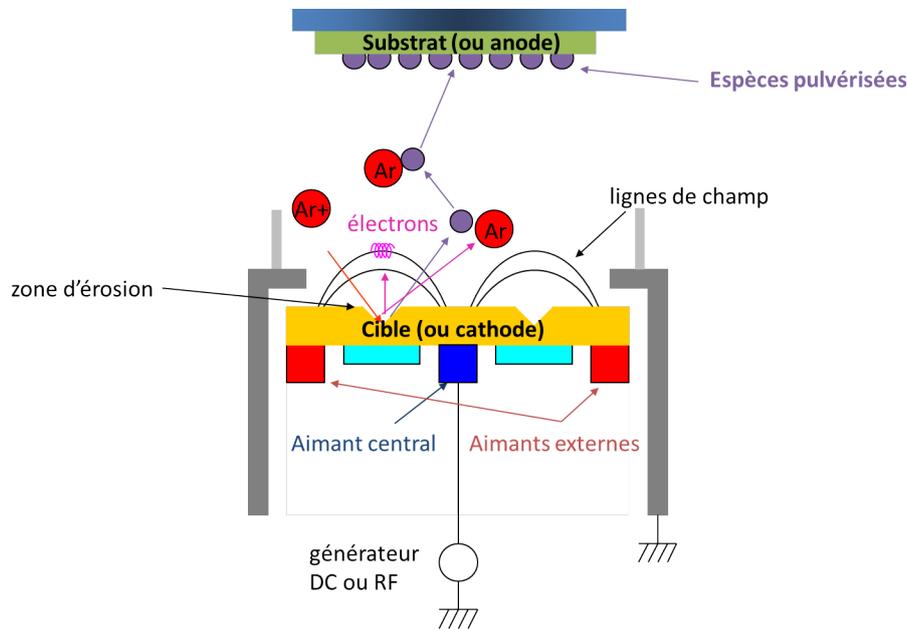


FIGURE 2.1 – Principe de la pulvérisation magnétron. La cible (ou cathode) est bombardée par des ions Ar^+ entraînant l'éjection d'atomes et d'électrons secondaires de la cible, laissant des zones d'érosion sur la cible. Ces atomes pulvérisés de la cible subissent de multiples collisions avec les atomes d'Ar avant de se condenser à la surface du substrat (ou anode).

2.2.2 Pulvérisation magnétron en mode réactif

Les dépôts en mode réactif reposent sur l'introduction d'un gaz réactif dans l'enceinte sous vide simultanément à l'Ar. Une proportion du gaz interagit avec les surfaces avec lesquelles il est en contact (parois de l'enceinte, substrat, cible), le reste étant évacué par le groupe de pompage. L'autre proportion est consommée par le flux d'atomes de la cible (considérée comme métallique par la suite) pour créer le dépôt. Par conséquent, la pression partielle du gaz en régime permanent va être inférieure à celle qui serait obtenue en absence de décharge.

On présente sur la Figure 2.2, l'évolution caractéristique de la pression partielle du gaz réactif et de la vitesse de dépôt en fonction du débit de gaz réactif injecté dans l'enceinte. Pour de faibles débits, la pression partielle de gaz réactif varie lentement jusqu'au point 1 : c'est le Régime de Pulvérisation Élémentaire (RPE), pour lequel la cible reste métallique car sa vitesse d'érosion est plus grande que celle de son empoisonnement par le gaz réactif. La vitesse de dépôt est alors élevée (Figure 2.2 (b)), mais les dépôts obtenus sont généralement sous-stœchiométriques en atomes réactifs. A partir d'un débit critique $D_{E \rightarrow C}$, la pression partielle de gaz réactif augmente brutalement à cause d'un accroissement du taux de recouvrement de la cible : on passe du RPE au Régime de Pulvérisation Composite (RPC), pour lequel la cible est complètement empoisonnée. La vitesse de dépôt diminue parce que le taux de pulvérisation

du composite est inférieur à celui du métal pur, et les dépôts obtenus sont généralement sur-stœchiométriques en atomes du gaz réactif. L'évolution de la pression partielle suit alors celle de la droite sans décharge (en rouge). Le chemin inverse peut être obtenu en diminuant le débit de gaz réactif injecté, qui entraîne à partir d'une valeur critique $D_{C \rightarrow E}$, une diminution brutale de la pression partielle de gaz réactif car le composé formé à la surface de la cible est pulvérisé plus vite qu'il ne se forme. Par conséquent, le système rebascule vers le RPE mais à un débit de gaz réactif plus faible. Cette instabilité du régime de pulvérisation est représentée par une hystérésis sur la courbe de suivi de la pression partielle du gaz réactif et de la vitesse de dépôt en fonction du débit de gaz réactif injecté dans l'enceinte.

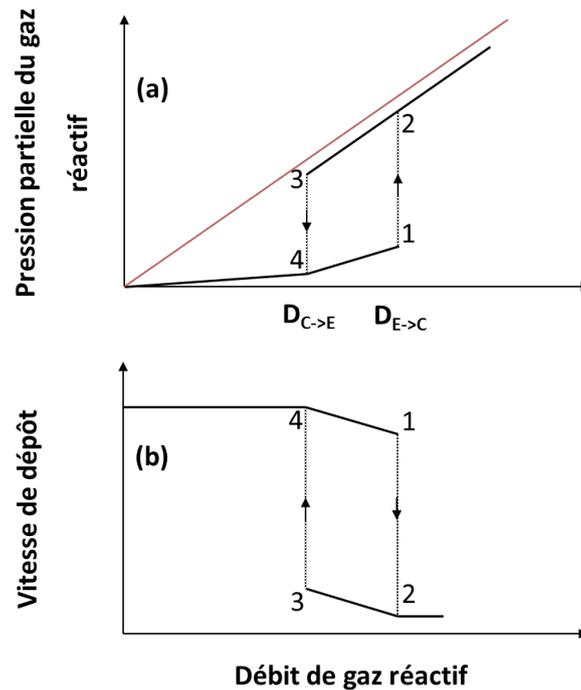


FIGURE 2.2 – Courbes caractéristiques pour un dépôt en mode réactif : (a) pression partielle de gaz réactif, (b) vitesse de dépôt en fonction du débit de gaz réactif.

2.2.3 Machines de dépôt utilisées

Dans ce paragraphe, nous décrivons les deux types de machines de dépôt utilisées pour élaborer les échantillons étudiés au cours de cette thèse. Le dispositif de dépôt par pulvérisation magnétron utilisé à l'Institut Pprime (Poitiers) est dédié à la recherche académique tandis que celui utilisé à l'IREIS (Saint-Etienne) est compatible avec des applications industrielles.

2.2.3.1 Dispositif PUMA utilisé à l'Institut Pprime

La machine de dépôt PUMA (pour PULvérisation MAgnétron), utilisée à l'Institut Pprime de Poitiers, est équipée de trois cathodes confocales. C'est une machine multifonctionnelle et automatique. Un schéma de principe est présenté sur la Figure 2.3.

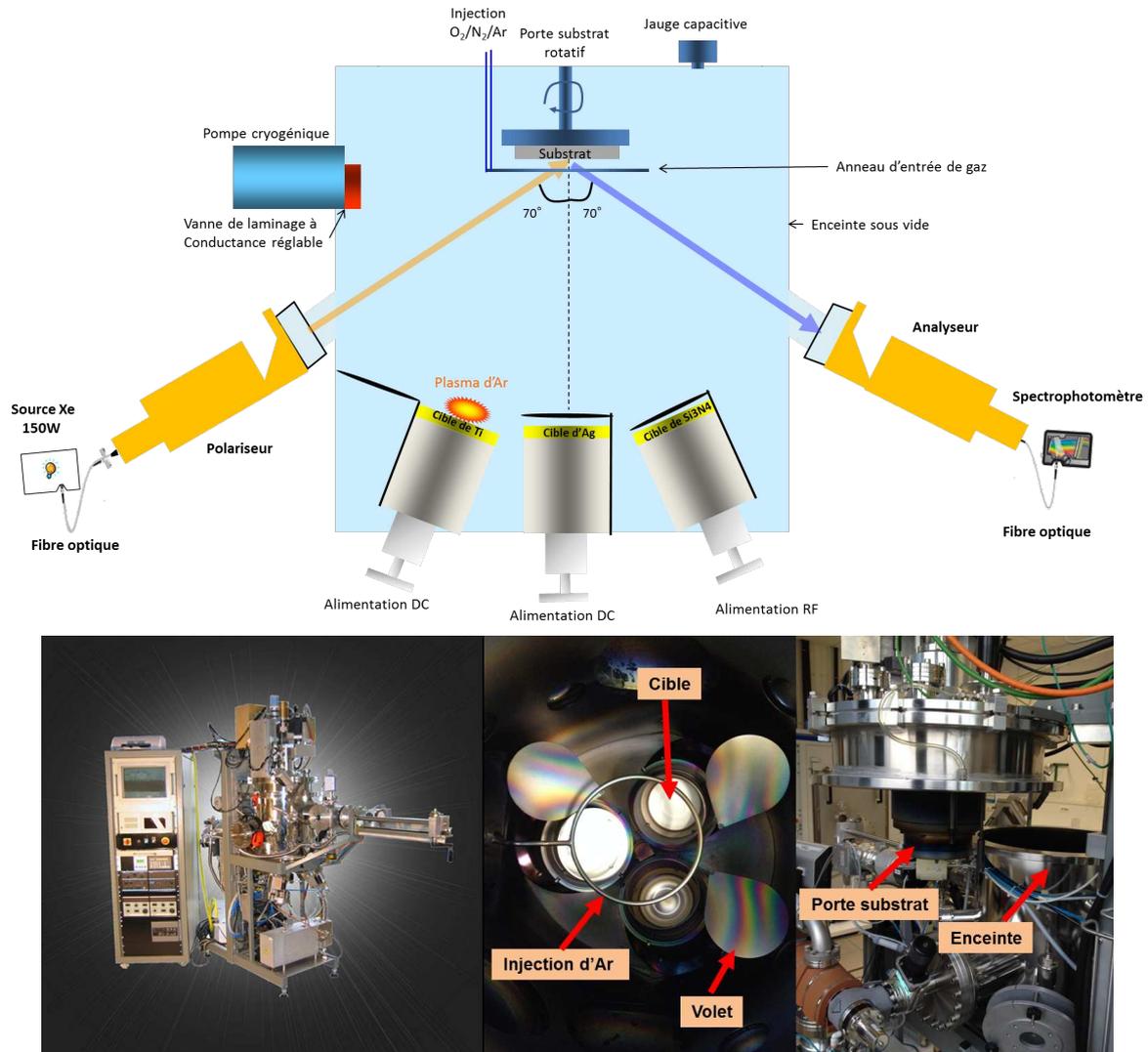


FIGURE 2.3 – Représentation schématique et photos (vues de l'extérieur et de l'intérieur) de la machine de dépôt PUMA utilisée à l'Institut Pprime. Le système de spectroscopie différentielle de surface (SDRS) implémenté sur cette machine est représenté sur le schéma du haut.

Les principales caractéristiques de PUMA sont :

1. Le vide - Un groupe de pompage primaire à palettes et un groupe de pompage secondaire cryogénique permettent d'obtenir un vide autour de 6×10^{-8} mbar. Durant les dépôts, une pression d'Ar autour de 10^{-2} à 10^{-3} mbar est utilisée.
2. Matériaux cibles et générateurs - Trois cibles ($45,6 \text{ cm}^2$) sont montées à l'intérieur de la chambre avec un arrangement régulier tous les 120° en azimuth, et inclinées à 25° par rapport à la normale au substrat. Un volet est placé devant chaque cible empêchant le matériau de se déposer sur les autres cibles ou sur le substrat pendant la décontamination des cibles par le plasma d' Ar^+ . Les générateurs reliés aux cibles fonctionnent sur une gamme de tension entre 300 et 500 V. Généralement, une tension RF (Radio Frequency) est utilisée pour les matériaux diélectriques, alors que les cibles métalliques sont pulvérisées avec des tensions DC (Direct Current). La puissance maximale qu'on peut appliquer est de 1,2 kW en RF et de 1,5 kW en DC.
3. Introduction des gaz - Des entrées de gaz contrôlées par un débitmètre permettent d'in-

roduire l'Ar mais aussi de l'O₂ et du N₂. Il est possible d'introduire un seul gaz ou des mélanges de gaz avec des contrôles précis de 0,3 à 20 sccm (standard cubic centimeters per minute) près du substrat (l'O₂ dans le cadre de cette étude) ou de la cible (l'Ar dans le cadre de cette étude). Un spectromètre de masse implémenté sur le bâti magnétron permet de mesurer la pression partielle des gaz introduits.

4. Substrat - Les échantillons sont positionnés sur un porte-substrat plan horizontal et orienté vers le bas, soit fixe, soit en rotation autour de l'axe vertical jusqu'à 10 tours/minute durant le dépôt. La surface de dépôt peut atteindre une vingtaine de cm². La distance entre le substrat et la cible est de 18 cm.

2.2.3.2 Dispositif utilisé à IREIS

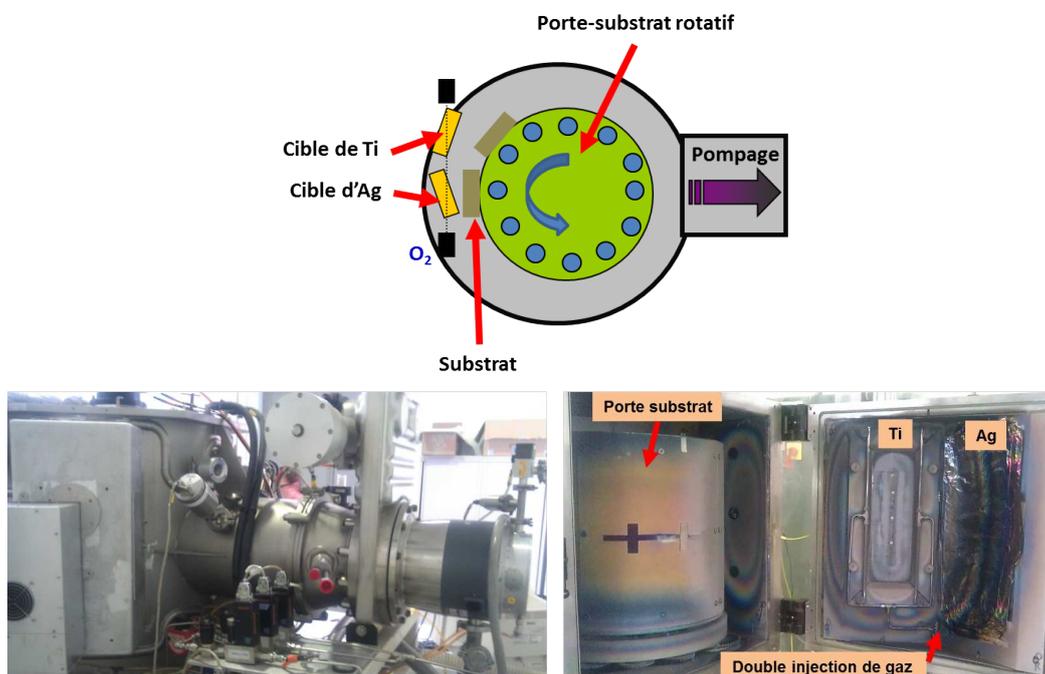


FIGURE 2.4 – Représentation schématique et photo (vues de l'extérieur et de l'intérieur) de la machine de dépôt utilisée à IREIS.

La machine de dépôt utilisée à l'IREIS (Figure 2.4) présente les caractéristiques suivantes :

1. Vide – Un groupe de pompage primaire à palettes et un groupe de pompage secondaire turbomoléculaire permettent d'obtenir un vide autour de 2×10^{-6} mbar. Durant les dépôts, trois pressions d'Ar sont généralement utilisées : 10^{-3} mbar, 6×10^{-3} mbar et 10^{-2} mbar.
2. Matériaux cibles et générateurs – L'enceinte est équipée de deux paires de magnétrons (675 cm^2) disposés côte à côte. Les cibles sont pulvérisées avec des alimentations DC variant de 1 à 5 kW (généralement entre 2 et 3 kW).
3. Introduction des gaz – Des entrées de gaz équipées d'un débitmètre permettent d'introduire de chaque côté des cibles les gaz d'Ar et d'O₂.
4. Substrats – Ils sont positionnés sur un porte-substrat cylindrique rotatif (4 tours/minute) face aux cibles. Les surfaces de dépôt peuvent atteindre centaines de cm². La distance entre le substrat et la cible est de 10 cm.

Les caractéristiques des deux machines sont assez différentes :

- Le vide maximum atteignable avec le dispositif PUMA est plus poussé que celui pouvant être obtenu avec le dispositif de l'IREIS.
- La surface des cibles utilisées à l'IREIS (675 cm^2) est beaucoup plus grande que celles utilisées à l'Institut Pprime ($45,6 \text{ cm}^2$).
- La distance cible-substrat est plus petite à l'IREIS (10 cm) qu'à l'Institut Pprime (18 cm).
- Dans le dispositif PUMA, il est possible d'introduire les gaz d'Ar et d'O₂ aussi bien près des cibles que des substrats tandis qu'avec celui de l'IREIS cela n'est possible que près des cibles.
- Les surfaces de traitement sont beaucoup plus grandes à l'IREIS (plusieurs centaines de cm^2) qu'à l'Institut Pprime (quelques dizaines de cm^2).

La plupart des études présentées dans ce mémoire de thèse (et en particulier celles décrites dans la suite de ce chapitre) ont été réalisées sur des films élaborés à l'Institut Pprime avec le dispositif PUMA. Une comparaison avec des films élaborés avec le dispositif de l'IREIS est présentée dans le Chapitre 3 (§ 3.5.1).

2.3 Synthèse des films de TiO₂ et des films nanocomposites Ag-TiO₂

Dans cette partie, nous présentons d'abord un état de l'art sur la synthèse par pulvérisation magnétron des films nanocomposites Ag-TiO₂. Ensuite nous décrivons les caractéristiques des substrats flexibles utilisés au cours de ce travail, puis nous listons les autres types de substrats utilisés. Enfin, nous décrivons le protocole expérimental adopté pour déposer des films minces de TiO₂, puis pour faire croître des nanoparticules d'Ag sur ces films de TiO₂, et enfin pour former par dépôts alternés des films nanocomposites TiO₂/Ag/TiO₂.

2.3.1 État de l'art

Nous présentons dans le Tableau 2.1 un récapitulatif de la bibliographie sur la synthèse de films nanocomposites Ag-TiO₂ par pulvérisation magnétron. La plupart des auteurs opèrent par dépôts alternés pour former des tricouches TiO₂/Ag/TiO₂ en pulvérisant successivement une cible de TiO₂ en mode RF dans une atmosphère non réactive (Ar pur) [63, 66, 70] ou réactive (Ar+O₂) [66] et une cible d'Ag soit en mode RF [63, 66, 71] soit en mode DC [70]. D'autres auteurs [72] procèdent par co-dépôts pour former des films nanocomposites Ag+TiO₂ en pulvérisant simultanément une cible de TiO₂ en mode RF et une cible d'Ag en mode DC dans une atmosphère non réactive d'Ar pur. L'ensemble de ces dépôts sont réalisés à température ambiante et permettent d'obtenir des échantillons colorés liés à la formation de nanoparticules d'Ag métalliques dans une matrice de TiO₂. Dahmen et ses associés [64, 65] pulvérisent quant à eux une cible de Ti en mode DC dans une atmosphère réactive pour former les films de TiO₂ et l'Ag en mode DC dans une atmosphère non réactive. Ils opèrent aussi par dépôts alternés pour former des tricouches TiO₂/Ag/TiO₂ à température ambiante, mais obtiennent des échantillons incolores parce que l'Ag n'est pas sous forme de nanoparticules métalliques dans la matrice amorphe de TiO₂.

Auteurs	Dépôt	Substrats	Films Ag- TiO_2
Films nanocomposites Ag/TiO_2 sans étudier les propriétés photochromiques			
Zuo et al. [71]	Dépôts alternés Ag (RF)/ TiO_2 (RF Ar+ O_2)	Silicium	Colorés
Chakravadhanula et al. [72]	Co-dépôt Ag (DC) + TiO_2 (RF Ar)	Silicium	Colorés
Dhar et al. [70]	Dépôts alternés Ag (DC)/ TiO_2 (RF Ar)	Polynaphtalate d'éthylène	Colorés
Films nanocomposites Ag/TiO_2 présentant des propriétés photochromiques			
Jian et al. [63]	Dépôts alternés Ag (RF)/ TiO_2 (RF Ar)	Quartz	Colorés
Zuo et al. [66]	Dépôts alternés Ag (RF)/ TiO_2 (RF Ar+ O_2)	Verre	Colorés
Dahmen et al. [64, 65]	Dépôts alternés Ag (DC)/Ti (DC Ar+ O_2)	Verre, silicium et quartz	Incolores
Diop et al. [50]	Dépôts alternés Ag (DC)/Ti (DC Ar+ O_2)	Verre, silicium, PET et papier	incolores ou colorés

TABLE 2.1 – Récapitulatif de la synthèse de films Ag- TiO_2 par pulvérisation magnétron.

Dans ce travail de thèse, nous opérons selon la même démarche que Dahmen et ses collaborateurs [64, 65], mais contrairement à eux, nous synthétisons également des films colorés [50]. Les deux types de films, colorés ou incolores, sont déposés sur des supports souples (PET et papier). La synthèse de ces échantillons est détaillée dans la suite de ce chapitre.

2.3.2 Caractéristiques des substrats

Nos dépôts ont été réalisés sur des substrats de silicium monocristallin (pour réaliser des mesures par ellipsométrie spectroscopique et par réflectométrie des rayons X), de silice amorphe (pour des mesures de transmittance par spectrophotométrie), de verre, face arrière dépolie (pour des mesures optiques in situ), ou des substrats de NaCl et des grilles de microscopie recouvertes par une membrane de carbone (pour des observations en microscopie électronique en transmission).

Deux types de supports flexibles ont aussi été utilisés : un plastique transparent (PET) et un papier blanc. Nous présentons ci-dessous les caractéristiques de ces deux supports.

PET

Les feuilles de PET ont été fabriquées par l'entreprise Technifilm en France et sont de la gamme Melinex ST 504. Elles sont épaisses de 175 μm dont une face est recouverte d'un traitement acrylique pour favoriser l'adhérence. Cependant, les dépôts ont systématiquement été réalisés sur la face non traitée. Achromatique, le PET présente une forte transparence dans le

visible et dans l'IR comme le montre son spectre de transmittance qui se situe autour de 88 % (Figure 2.5 (a)). La résistance thermique du PET est limitée autour de 150 °C.

Papier

Dans cette étude, nous avons utilisé un substrat de papier blanc satiné de la gamme Powercoat HD développé par l'entreprise Arjowiggins Creative Papers en France. Sa réflectance diffuse varie de 70 % à 400 nm à 90 % pour les longueurs d'onde plus grandes que 580 nm (Figure 2.5 (b)). Il présente une résistance thermique au-delà de 200 °C. La planéité est assurée en enduisant la surface du papier avec une sauce pigmentaire dont la formule n'est pas divulguée par le fabricant.

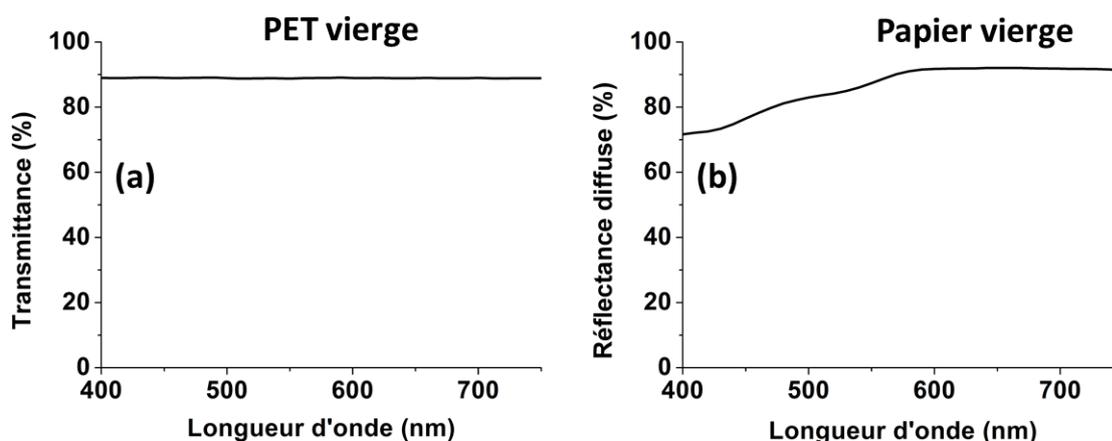


FIGURE 2.5 – Spectre de transmittance régulière du PET (a) et de réflectance diffuse du papier (b).

2.3.3 Synthèse des films de TiO₂

Les films de TiO₂ élaborés à l'Institut Pprime dans le dispositif PUMA ont été obtenus par pulvérisation en mode DC d'une cible de Ti dans une atmosphère Ar+O₂. Comme indiqué dans le Chapitre 1, pour faciliter l'oxydation de l'Ag lors des insulations laser visible, il est important d'obtenir des films de TiO₂ poreux, c'est pourquoi nous avons opéré à forte pression d'Ar (10⁻² mbar). Deux régimes de pulvérisation de la cible de Ti ont été considérés en fonction de la pression partielle d'O₂ : le RPE où la surface de la cible de Ti conserve son caractère métallique, la pression partielle d'O₂ étant relativement faible (7,02 × 10⁻⁵ mbar) et la vitesse de dépôt élevée (0,19 nm.s⁻¹), et le RPC où la cible est fortement oxydée, la pression partielle d'O₂ étant élevée (2,18 × 10⁻⁴ mbar) et la vitesse de dépôt environ dix fois plus faible qu'en RPE (0,018 nm.s⁻¹).

2.3.3.1 Choix du débit d'O₂

Le choix du débit d'O₂ permet de travailler en RPE ou RPC. Pour ce faire, nous avons mesuré l'évolution de la pression partielle d'O₂ en fonction du débit d'O₂ injecté dans la chambre de dépôt à l'aide du spectromètre de masse pendant la pulvérisation d'une cible de Ti avec une puissance de 300 W. On présente les résultats obtenus pour une pression d'Ar de 10⁻² mbar sur la Figure 2.6 qui montre comme attendu un cycle d'hystérésis. Pratiquement, on choisit le débit

d' O_2 comme indiqué sur les courbes de la Figure 2.6 près des transitions du cycle d'hystérésis. Pour se placer en RPC, il est nécessaire de choisir préalablement un débit de gaz suffisant (supérieur au débit critique $D_{E \rightarrow C}$), puis de diminuer ce débit à la valeur de consigne choisie (Figure 2.6), qui peut être légèrement inférieure à $D_{E \rightarrow C}$.

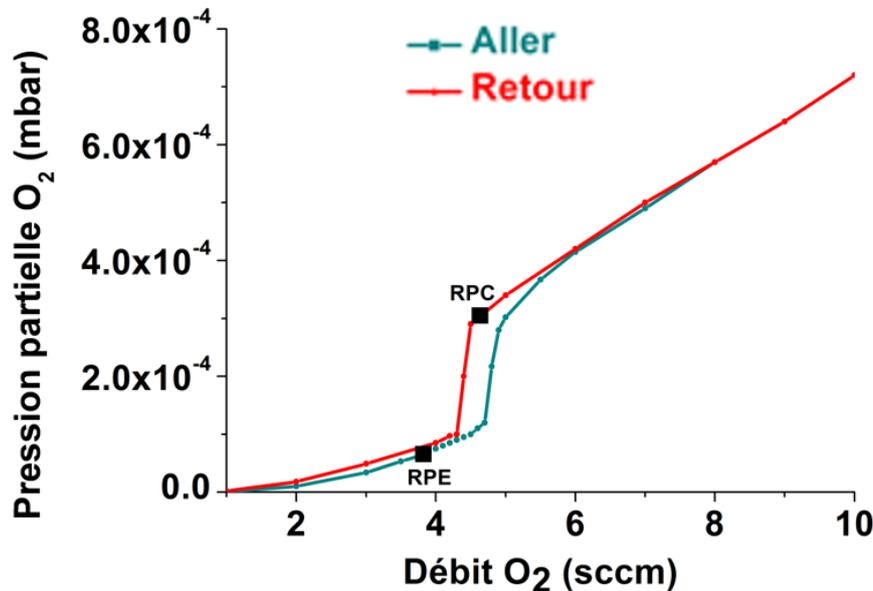


FIGURE 2.6 – Variation de la pression partielle d' O_2 en fonction du débit d' O_2 pour une pressions d'Ar de 10^{-2} mbar pendant la pulvérisation d'une cible de Ti avec une puissance de 300 W.

2.3.3.2 Différentes étapes

On présente dans le Tableau 2.2 les différentes étapes suivies pour le dépôt des films de TiO_2 en RPE et en RPC. Avant le dépôt de TiO_2 , une pré-pulvérisation de la cible de Ti (volet fermé) est nécessaire afin de la décontaminer en surface avec le plasma Ar. Cette opération se déroule en deux étapes : on introduit d'abord un débit minimal de gaz d' O_2 (0,1 sccm) pour purger les lignes de gaz tout en évitant l'empoisonnement de la cible. Dans la seconde étape, en RPE, on introduit un débit de gaz d' O_2 un peu plus important (0,4 sccm) afin de faire monter progressivement la tension sur la cathode mais sans oxyder la cible de Ti. Pour le RPC, cette seconde étape sert à introduire un débit d' O_2 important (10 sccm) susceptible de pouvoir fortement oxyder la cible de Ti. Enfin, la troisième étape consiste à déposer le TiO_2 (volet ouvert) sur les substrats, en utilisant un débit d' O_2 de 3,8 sccm en RPE et de 4,5 sccm en RPC.

Durant les différentes étapes du dépôt de TiO_2 à forte pression d'Ar (10^{-2} mbar), la pression partielle d' O_2 a été mesurée à l'aide du spectromètre de masse (Figure 2.7). Dans la première étape de pré-pulvérisation qui dure 120 s, l'introduction du faible débit d' O_2 (0,1 sccm) entraîne une augmentation brutale de la pression partielle d' O_2 pendant une dizaine de secondes due à un problème de régulation des débitmètres. La différence fondamentale entre les deux régimes s'observe à partir de la deuxième étape de pré-pulvérisation qui dure 60 s due aux débits d' O_2 très différents :

Films de TiO ₂ en RPE						
Etape	Durée (s)	Puissance DC (W)	débit d'Ar (sccm)	débit O ₂ (sccm)	P _{Ar} (mbar)	P _{O₂} (mbar)
Pré-pulvérisation1 Ti	120	200	10	0,1	10 ⁻²	< 5×10 ⁻⁶
Pré-pulvérisation2 Ti	60	300	10	0,4	10 ⁻²	1,85×10 ⁻⁵
Pulvérisation TiO ₂	50	300	70	3,8	10 ⁻²	7,02×10 ⁻⁵
Films de TiO ₂ en RPC						
Etape dépôt	Durée (s)	Puissance DC (W)	débit d'Ar (sccm)	débit O ₂ (sccm)	Pression d'Ar (mbar)	P _{O₂} (mbar)
Pré-pulvérisation1 Ti	120	200	10	0,1	10 ⁻²	< 5×10 ⁻⁶
Pré-pulvérisation2 Ti	60	300	10	10	10 ⁻²	6,02×10 ⁻⁴
Pulvérisation TiO ₂	556	300	70	4,5	10 ⁻²	2,18×10 ⁻⁴

TABLE 2.2 – Etapes et paramètres de synthèse des films de TiO₂ élaborés dans le dispositif PUMA en RPE ou RPC.

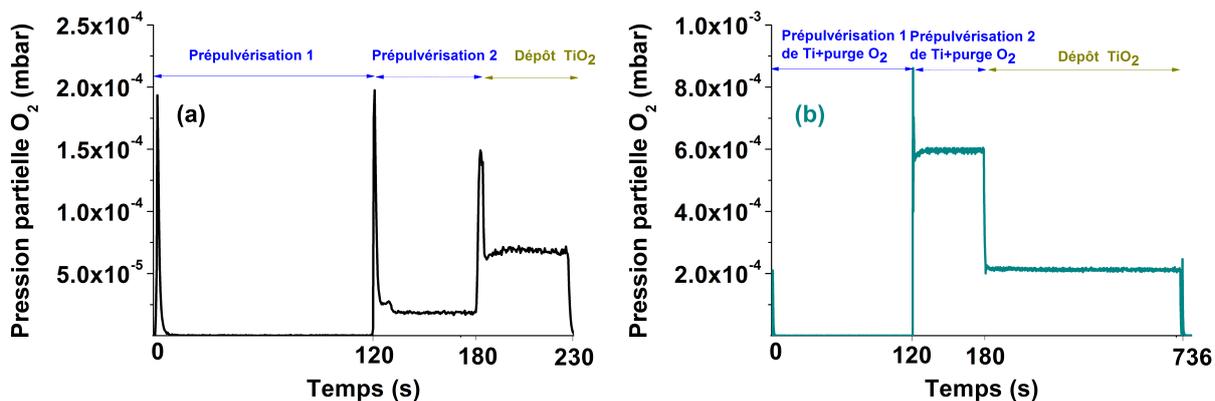


FIGURE 2.7 – Suivi de la pression partielle d'O₂ en fonction du temps lors de la pré-pulvérisation et de la pulvérisation d'une cible de Ti : (a) en RPE, (b) en RPC.

- En RPE, l'introduction de 0,4 sccm d'O₂ induit une forte augmentation de la pression partielle d'O₂ dès les 10 premières secondes suivant l'introduction qui se stabilise par la suite à 1,85×10⁻⁵ mbar. L'introduction d'un débit d'O₂ plus important (3,8 sccm) pendant le dépôt de TiO₂ entraîne une pression partielle d'O₂ plus grande, qui se stabilise à 7×10⁻⁵ mbar (Figure 2.7 (a)). Cependant, la cible de Ti reste métallique.
- En RPC, l'introduction de 10 sccm d'O₂ entraîne une forte augmentation de la pression

partielle d'O₂ ($6,02 \times 10^{-4}$ mbar). Ensuite, on note une chute brutale de cette pression pendant le dépôt de TiO₂ ($2,18 \times 10^{-4}$ mbar) (Figure 2.7 (b)) due au plus faible débit d'O₂ (4,5 sccm) et à la consommation de l'oxygène par la vapeur métallique pulvérisée de la cible de Ti dès l'ouverture du volet. Pendant cette étape, la cible de Ti est fortement oxydée.

Ces mesures confirment que pour des débits assez proches, la pression partielle d'O₂ pendant le dépôt est plus élevée en RPC qu'en RPE.

2.3.4 Synthèse des nanoparticules d'Ag

Pour former des nanoparticules d'Ag, nous déposons une faible quantité d'Ag en pulvérisant une cible métallique d'Ag à température ambiante, en mode DC avec une puissance de 24 W. Le choix de cette faible quantité d'Ag déposée se justifie par le fait que les premiers stades de croissance de l'Ag sur une surface diélectrique donnent naissance à des nanoparticules métalliques selon le mode de croissance de type Volmer-Weber [73–75]. Nous exprimons la quantité d'Ag déposée en termes d'épaisseur effective obtenue (produit de la vitesse de dépôt et du temps de dépôt). La vitesse de dépôt de l'Ag ($0,1 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$) a été déduite de l'épaisseur mesurée par réflectométrie de rayons X d'une couche épaisse (80 nm) d'Ag déposée sur un substrat de silicium.

2.3.5 Synthèse des films nanocomposites TiO₂/Ag/TiO₂

Les films nanocomposites TiO₂/Ag/TiO₂ ont été obtenus par dépôt alterné, la sous-couche de TiO₂ et la couche de recouvrement étant synthétisées suivant le même régime de pulvérisation, RPE ou RPC. Tout d'abord, un film de TiO₂ d'épaisseur environ 10 nm (pour les films présentés dans ce chapitre) a été déposé soit en RPE, soit en RPC, puis une étape de pré-pulvérisation de la cible d'Ag a été effectuée pendant 90 s avant de faire croître une épaisseur effective d'Ag d'environ 4 nm. Une temporisation de 300 s permet de stabiliser les nanoparticules obtenues. Enfin, les nanoparticules d'Ag ont été recouvertes par une autre couche de TiO₂ d'épaisseur environ 10 nm (pour les films présentés dans ce chapitre) soit en RPE, soit en RPC, dans les mêmes conditions que la première.

2.4 Caractérisation des films de TiO₂ et des films nanocomposites TiO₂/Ag/TiO₂

Dans ce paragraphe, nous présentons les principales techniques de caractérisation utilisées durant notre étude ainsi que quelques résultats obtenus en utilisant ces techniques.

2.4.1 Techniques de caractérisation mises en place

2.4.1.1 Caractérisations optiques

Mesures optiques in situ Nous avons utilisé un système de spectroscopie de réflectance différentielle de surface (SDRS pour Surface Differential Reflectance Spectroscopy) pour la caractérisation optique in situ en temps réel durant les dépôts des films. Un schéma du dispositif

expérimental de SDRS adapté sur le bâti PUMA est présenté sur la Figure 2.3. Une source de lumière blanche (lampe à décharge Xe) est collimatée et polarisée s (polarisation perpendiculaire au plan d'incidence) avant d'éclairer l'échantillon avec un angle de 70° par rapport à sa normale. La lumière polarisée réfléchiée dans la direction spéculaire par l'échantillon est détectée par un spectrophotomètre QE65000 (OCEAN Optics) qui permet d'accéder à une gamme de longueur d'onde entre 200-985 nm. La lampe à décharge Xe utilisée est assez puissante (150 W) : la lumière diffusée par le plasma d'Ar pendant le dépôt est ainsi négligeable. Les hublots d'entrée et sortie sont en silice pure afin de permettre une bonne transmission de la lumière dans l'UV. Des fibres optiques, également en silice, assurent le transport de la lumière de la source au polariseur et de l'analyseur au spectrophotomètre. Nous mesurons un spectre toutes les secondes, puis nous calculons la réflectance différentielle en utilisant la normalisation suivante :

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R(t, \lambda) - R_0(\lambda)}{R_0(\lambda)}, \quad (2.1)$$

où R_0 est la réflectance de référence à l'instant $t = 0$ et R celle mesurée à l'instant t .

Mesures de transmittance et de réflectance Les spectres de transmittance des films de TiO_2 déposés sur substrats de quartz ont été mesurés en incidence normale à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de type Cary 5000 dans la gamme de longueur d'onde 250-1200 nm. Les spectres de transmittance des films nanocomposites $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ déposés sur substrats de PET ont aussi été mesurés en incidence normale pendant les expériences de photochromisme à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de type Perkin Elmer Lambda 900 dans la gamme de longueur d'onde 250-1200 nm.

Les spectres de réflectance diffuse des films nanocomposites déposés sur un substrat de papier ont été mesurés à l'aide d'un spectrophotomètre X-rite Color i7 en configuration $d : 8^\circ$, dans la gamme 390-750 nm par pas de 10 nm. L'ouverture minimale pour l'analyse est de 6 mm. Les mesures ont été réalisées en excluant la réflexion spéculaire.

Mesures ellipsométriques Les épaisseurs et les indices de réfraction des films de TiO_2 déposés sur substrats de silicium ont été déterminés par ellipsométrie spectroscopique à l'aide d'un instrument SOPRA GESP5 à polariseur tournant. Ces mesures reposent sur le changement de l'état de polarisation de la lumière réfléchiée par la surface de l'échantillon et permettent de remonter aux coefficients ellipsométriques $\tan \psi$ et $\cos \Delta$ vérifiant : $\tan(\psi) e^{j\Delta} = \frac{r_p}{r_s}$ où r_p et r_s sont les coefficients de réflexion du film étudié pour une polarisation respectivement p (parallèle au plan d'incidence) et s (perpendiculaire au plan d'incidence) de l'onde incidente. De ces mesures réalisées à différents angles d'incidence (60° , 65° , 70°), il est possible d'obtenir l'épaisseur et l'indice de réfraction des films par ajustement des courbes expérimentales en supposant une couche homogène non absorbante ($k = 0$) dont l'indice de réfraction réel vérifie la loi de Cauchy : $n(\lambda) = A + B/\lambda^2$, où A et B sont utilisés comme paramètres d'ajustement. Cette analyse a été faite dans la gamme de longueur d'onde 380-1200 nm sur laquelle les films de TiO_2 présentent une bonne transparence.

2.4.1.2 Caractérisations structurales par microscopie électronique en transmission

Préparation des échantillons Pour la réalisation d'observations en vue plane par microscopie électronique en transmission, les films déposés sur un substrat de NaCl ont été transférés sur

des grilles de cuivre en dissolvant le substrat dans de l'eau désionisée.

Des coupes transverses ont aussi été réalisées sur quelques échantillons déposés sur PET ou sur papier selon le protocole suivant : le PET ou le papier a d'abord été aminci à l'aide d'un scalpel, puis l'échantillon a été inclus dans une gélule à l'intérieur de laquelle a ensuite été versé un mélange de résine et d'un durcisseur spécifique. Après polymérisation du composé, un ultramicrotome a été utilisé pour réaliser des coupes ultrafines (quelques dizaines de nm).

Observation des échantillons

Imagerie BF-TEM L'imagerie en champ clair (BF-TEM pour Bright Field Transmission Electron Microscopy) repose sur le principe suivant : le faisceau d'électron incident formé dans le canon, traverse plusieurs lentilles afin d'arriver en faisceau parallèle sur l'échantillon. Ce dernier doit être très mince afin que les électrons puissent le traverser pour faire une image grâce aux électrons transmis, sélectionnés à l'aide d'un diaphragme situé dans le plan focal de la lentille objectif. Cette image résulte alors en partie d'un contraste de diffraction. Par exemple, dans le cas des films composés de nanoparticules d'Ag cristallisées dans une matrice de TiO_2 amorphe, les nanoparticules apparaissent en contraste sombre et la matrice de TiO_2 en contraste clair. Les observations BF-TEM des coupes transverses des films nanocomposites $TiO_2/Ag/TiO_2$ déposés sur des feuilles de PET ont été réalisées au Centre LYonnais de Microscopie (CLYM) situé à l'INSA de Lyon à l'aide d'un microscope de type JEOL 2010F, équipé d'un canon à émission de champ Schottky opérant à 200 kV (Figure 2.8) (www.clym.fr).

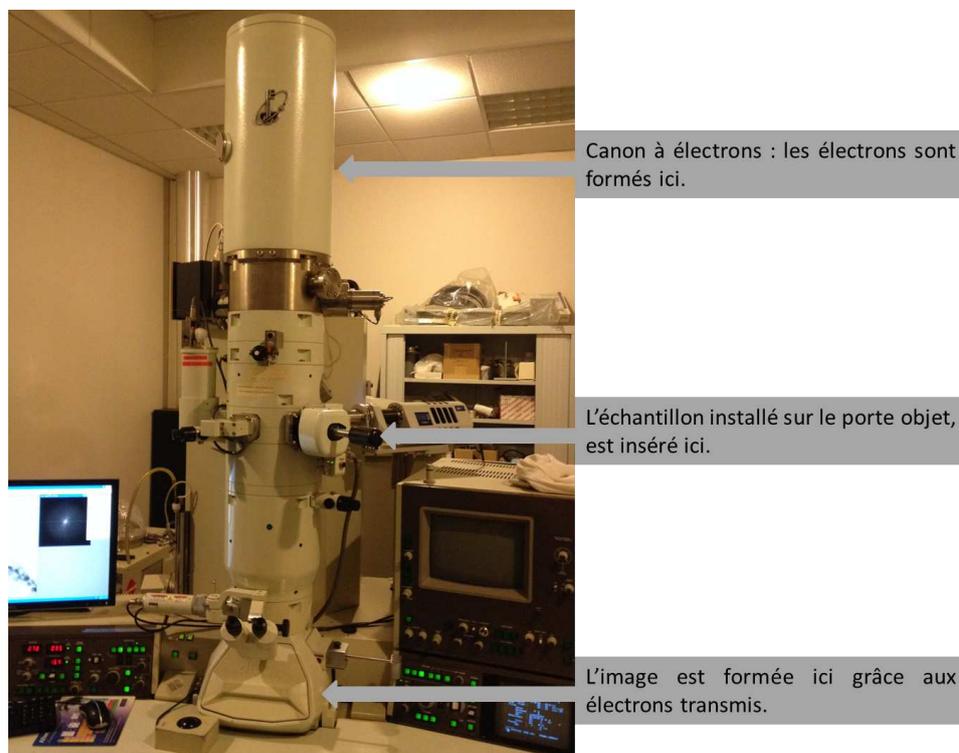


FIGURE 2.8 – Microscope JEOL 2010F utilisé au CLYM.

Imagerie STEM-HAADF La morphologie des films de TiO_2 et $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ déposés sur un substrat de NaCl puis transférés sur des grilles de cuivre a été étudiée par microscopie électronique en transmission en mode balayage couplée à un détecteur en champ sombre (STEM-HAADF pour Scanning Transmission Electron Microscopy High Angle Annular Dark Field). L'imagerie STEM-HAADF repose sur le balayage de la surface de l'échantillon à l'aide d'une sonde électronique très fine, de taille 0,7 nm dans cette étude. Dans ce type d'imagerie, les électrons diffusés élastiquement sont collectés grâce à un détecteur annulaire à grand angle placé après l'échantillon (Figure 2.9) permettant ainsi de réaliser des images de la structure des matériaux. L'angle de collecte interne a été fixé à 50 mrad pour minimiser les effets de diffraction et ainsi favoriser un contraste créé par la diffusion incohérente des électrons à grand angle (diffusion de Rutherford) : l'intensité en chaque point de l'image obtenue varie alors linéairement avec l'épaisseur de l'échantillon et avec $Z^{1,7}$ (Z étant le numéro atomique des espèces atomiques constituant l'échantillon). Les éléments plus légers apparaissent alors en contraste plus sombre. Par exemple, dans le cas des films composés de nanoparticules d'Ag dans une matrice de TiO_2 , les nanoparticules apparaissent en contraste clair et la matrice de TiO_2 en contraste sombre.

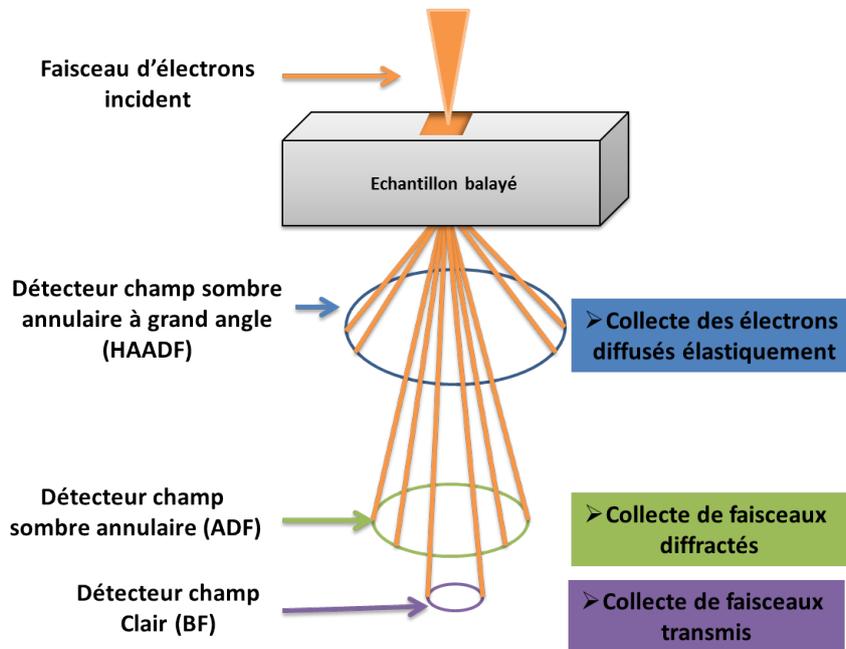


FIGURE 2.9 – Principe de l'imagerie en mode STEM.

Diffraction électronique à sélection d'aire filtrée en énergie (EF-SAED) La structure des films de TiO_2 et $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ a aussi été étudiée par diffraction électronique en sélection d'aire filtrée en énergie (EF-SAED pour Energy Filtered Selected Area Electron Diffraction). Cette technique consiste à éclairer l'échantillon avec un faisceau d'électrons collimaté et parallèle de sorte que les faisceaux diffractés soient focalisés dans le plan focal de la lentille objectif. Un diaphragme de sélection d'aire permet de sélectionner la partie de l'échantillon qui contribue au cliché de diffraction (Figure 2.10). Le fait de filtrer en énergie permet d'éliminer les électrons diffractés inélastiquement, responsable d'une partie de l'intensité de fond.

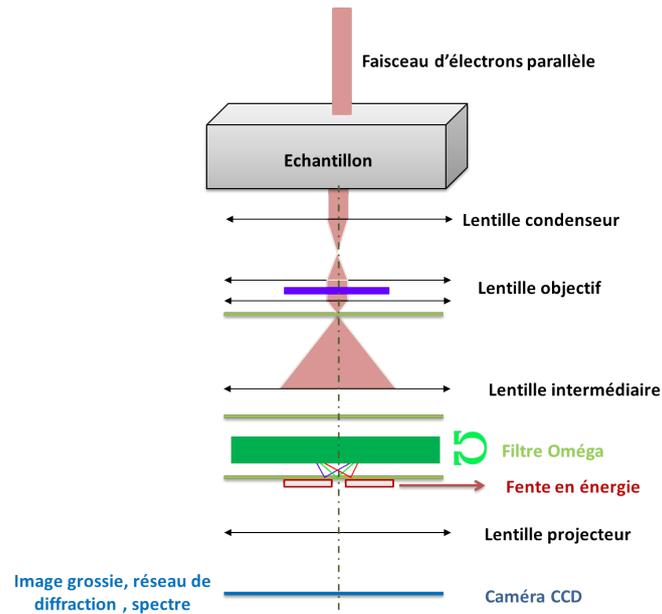


FIGURE 2.10 – Principe de la diffraction électronique en sélection d'aire filtrée en énergie (EF-SAED).

Cartographie chimique Dans certains cas, des cartographies chimiques ont été réalisées par STEM, couplée à la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS pour Electron Energy Loss Spectroscopy) ; des cubes de données typiquement de $32 \times 32 \text{ px}^2$ ($0,9 \text{ nm px}^{-1}$) ont été acquis avec un temps de $0,5 \text{ s.px}^{-1}$ et un angle de collecte de 8 mrad . Des cartographies de l'Ag ont été obtenues à partir des seuils de l'Ag- $M_{4,5}$ - ($400\text{-}450 \text{ eV}$) pour éviter la superposition avec les seuils du Ti- $L_{2,3}$ - au-dessus de 460 eV . Des cartographies de l'Ag, du Ti ou du TiO_2 ont également été extraites de cubes de données enregistrés en mode EF-TEM (Energy Filtered Transmission Electron Microscopy) dans le domaine des pertes faibles ($< 100 \text{ eV}$) et des pertes de coeur ($400\text{-}500 \text{ eV}$).

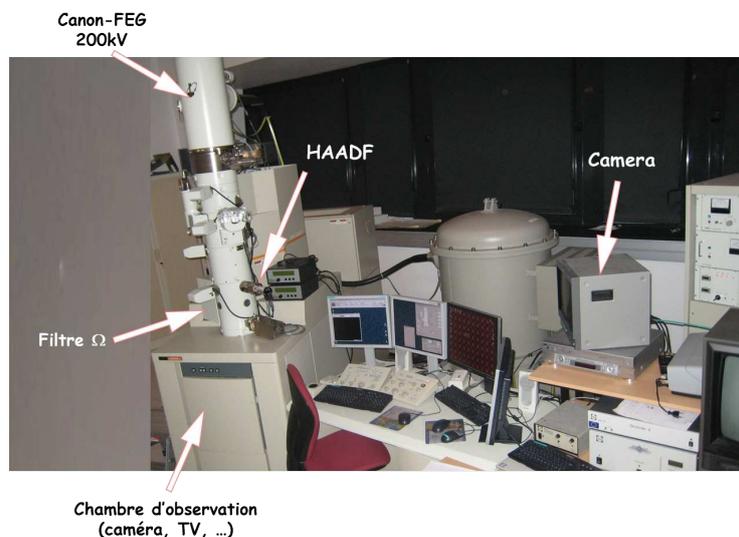


FIGURE 2.11 – Microscope JEOL 2200FS utilisé à l'Institut Pprime.

L'ensemble des observations en vues planes décrites ci-dessus ont été réalisées à l'Institut Pprime à l'aide d'un microscope électronique en transmission de type JEOL 2200FS équipé d'un canon à émission de champ Schottky opérant à 200 kV (Figure 2.11).

2.4.2 Résultats et discussion

Dans cette partie, des résultats représentatifs des caractérisations des films de TiO_2 et des films nanocomposites $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ synthétisés au cours de ce travail sont présentés et discutés.

2.4.2.1 Films de TiO_2 en RPE et RPC

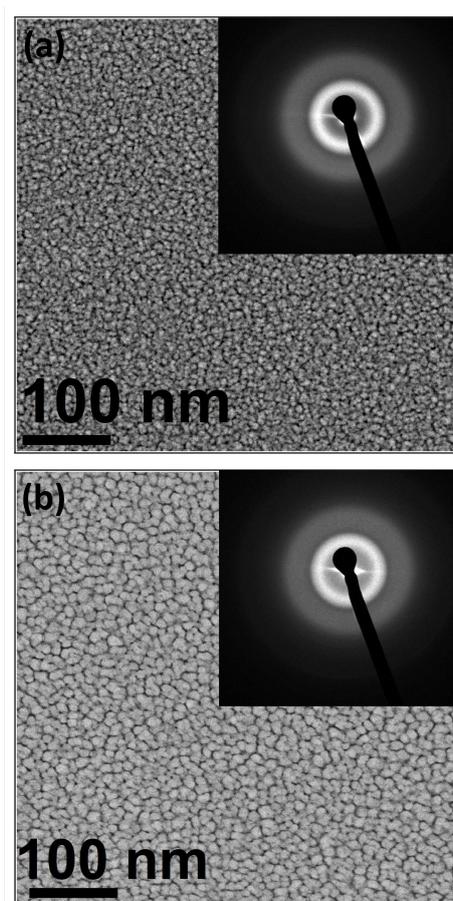


FIGURE 2.12 – Images STEM-HAADF en vue plane et les clichés EF-SAED correspondants (en insert) de couches minces de TiO_2 d'épaisseur 40 nm élaborées : (a) en RPE et (b) en RPC.

Caractérisation structurale Les propriétés structurales de films de TiO_2 obtenus en RPE et RPC (épaisseur ~ 40 nm) ont été étudiées en vue plane par STEM-HAADF et EF-SAED. Des images de STEM-HAADF caractéristiques et les clichés de diffraction correspondants (en insert) sont présentés sur la Figure 2.12 et révèlent une porosité des deux types de films. De plus, la distance inter-granulaire pour les films nanoporeux de TiO_2 a été déterminée en calculant la fonction d'autocorrélation des images STEM-HAADF et en déterminant le rayon de l'anneau résultant de l'ordre à courte distance entre nano-grains. Les résultats ont permis de noter que le TiO_2 synthétisé en RPE présente une plus petite distance inter-granulaire ($13,0 \pm 0,1$ nm contre $14,7 \pm 0,1$ nm) sans doute liée à des grains de TiO_2 plus petits. De plus, les clichés

de diffraction correspondants présentent des anneaux diffus, ce qui signifie que les films sont amorphes ou nanocristallins.

Propriétés optiques post-mortem La Figure 2.13 (a) montre les spectres de transmittance de films de TiO₂ obtenus en RPE et RPC, avec des temps de dépôt respectifs de 684 s (soit une épaisseur d'environ 130 nm) et 6600 s (soit une épaisseur d'environ 120 nm). Malgré des modes de dépôt très différents, les propriétés optiques des deux films sont assez proches : ils présentent une forte absorption dans la gamme de l'UV avec une transition brutale autour de 380 nm (3,26 eV) correspondant à la bande interdite du TiO₂ rapporté dans la littérature [76]. Dans le visible et le proche IR, les films présentent une bonne transparence et leurs spectres montrent des oscillations liées à des phénomènes d'interférence dus à des effets d'épaisseur finie.

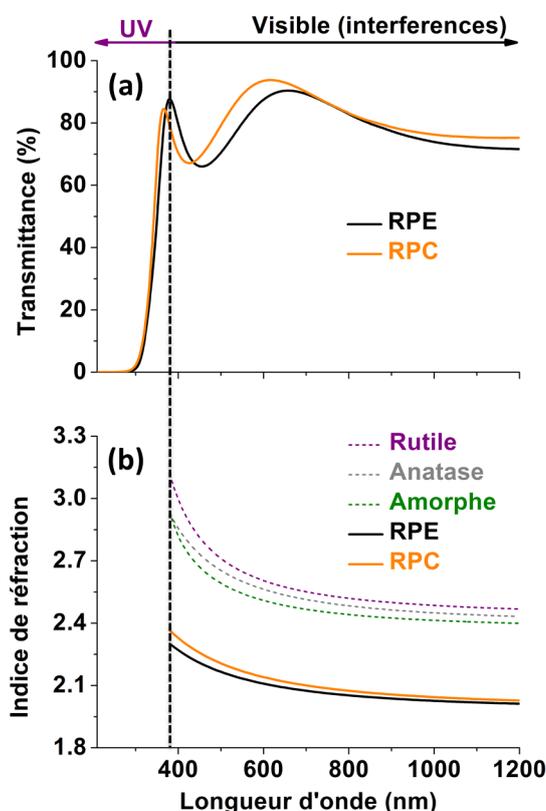


FIGURE 2.13 – (a) Spectres de transmittance mesurés en incidence normale pour des films de TiO₂ obtenus en RPE (épaisseur \sim 130 nm) et RPC (épaisseur \sim 120 nm), et déposés sur substrat de quartz. (b) Indices de réfraction déterminés par ellipsométrie pour des films de TiO₂ obtenus en RPE (épaisseur \sim 230 nm) et RPC (épaisseur \sim 65 nm), et sur substrat de silicium. Les valeurs tabulées pour le TiO₂ rutile [77], le TiO₂ anatase [78] et le TiO₂ amorphe [78] sont aussi présentées pour comparaison.

La Figure 2.13 (b) présente les variations d'indice de réfraction de deux autres films d'épaisseurs d'environ 230 nm en RPE et 65 nm en RPC, déposés sur substrat de silicium en fonction de la longueur d'onde, obtenues à l'aide des paramètres d'ajustement (A et B) déduits des mesures ellipsométriques. Les indices sont assez proches pour les deux films et sont sensiblement plus bas que les valeurs tabulées pour le TiO₂ (rutile, anatase, amorphe), ce qui pourrait être

attribué à la porosité des films déposés. Il est intéressant de noter, comme indiqué en introduction du § 2.3.3 et dans le Tableau 2.3, les vitesses de dépôt sont dix fois plus rapides en RPE ($0,19 \text{ nm.s}^{-1}$) qu'en RPC ($0,018 \text{ nm.s}^{-1}$).

	RPE	RPC
Épaisseur (nm)	228	65
Vitesse de dépôt (nm.s^{-1})	0,19	0,018
A	1,98	1,99
B (nm^2)	46404	54153

TABLE 2.3 – Epaisseurs et vitesses de dépôt obtenues par ellipsométrie pour le TiO_2 synthétisé en RPE et RPC. A et B représentent les paramètres d'ajustement utilisés dans la loi de Cauchy pour déterminer les indices de réfraction.

2.4.2.2 Films nanocomposites $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$

Couleur, adhésion et résistance mécanique La Figure 2.14 présente des photographies de films nanocomposites $\text{TiO}_2(10\text{nm})/\text{Ag}(4\text{nm})/\text{TiO}_2(10\text{nm})$ déposés sur PET. Il est intéressant de remarquer que lorsque le TiO_2 est élaboré en RPE, l'échantillon est coloré (Figure 2.14(a)). En revanche, lorsque le TiO_2 est élaboré en RPC, l'échantillon correspondant est incolore (Figure 2.14(b)).

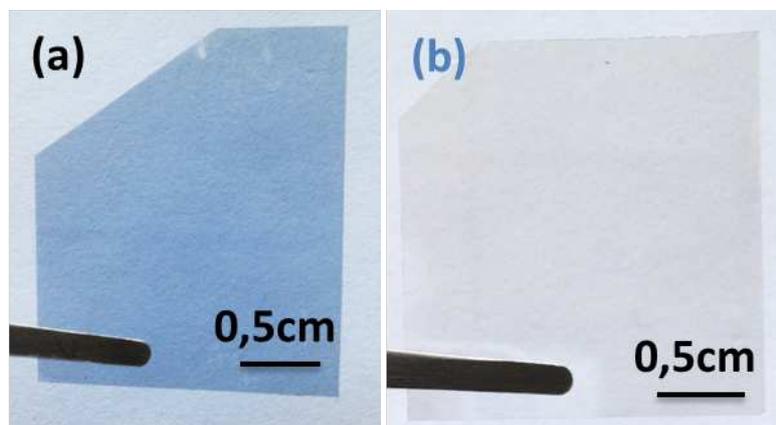


FIGURE 2.14 – Photos de films nanocomposites $\text{TiO}_2(10\text{nm})/\text{Ag}(4\text{nm})/\text{TiO}_2(10\text{nm})$ déposés sur PET : (a) en RPE, (b) en RPC.

Des tests d'adhésion des films nanocomposites déposés sur différents supports (verre, papier et PET) ont été réalisés par la technique de pelage à 90° à l'aide d'un scotch adhésif selon le protocole de l'American Society for Testing and Materials D3359-97 (Figure 2.15). L'absence de matière arrachée sur le scotch après pelage témoigne d'une bonne adhésion des films sur les différents supports. Des tests mécaniques ont aussi été réalisés en courbant plusieurs fois les échantillons (Figure 2.16), démontrant une très bonne résistance des films nanocomposites à ces sollicitations.

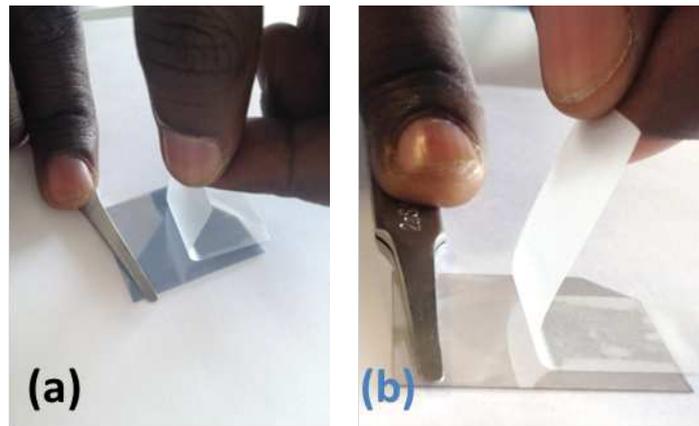


FIGURE 2.15 – Tests d'adhésion par la technique de pelage à 90° (selon le protocole American Society for Testing and Materials D3359-97) réalisés sur des films nanocomposites $\text{TiO}_2(10\text{nm})/\text{Ag}(4\text{nm})/\text{TiO}_2(10\text{nm})$ déposés sur PET : (a) TiO_2 déposé en RPE, et (b) en RPC.

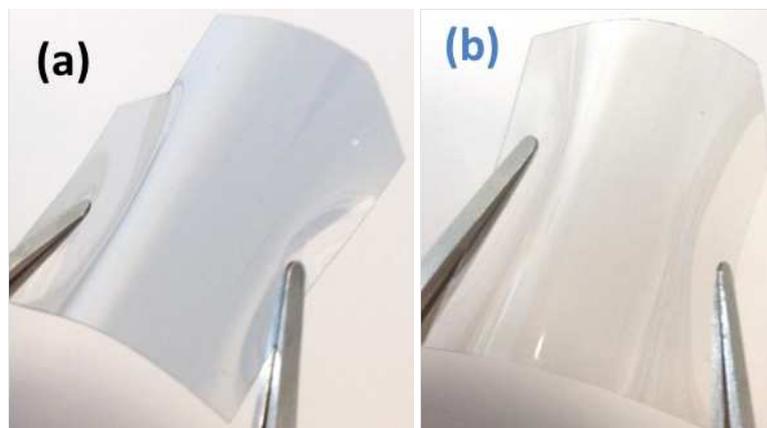


FIGURE 2.16 – Tests de résistance mécanique réalisés par courbure des films nanocomposites $\text{TiO}_2(10\text{nm})/\text{Ag}(4\text{nm})/\text{TiO}_2(10\text{nm})$ déposés sur PET : (a) TiO_2 déposé en RPE, et (b) en RPC.

Caractérisation structurale Les films nanocomposites $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ ont été caractérisés par microscopie électronique en transmission. Une image caractéristique de STEM-HAADF en vue plane et un cliché de EF-SAED correspondant sont présentés sur la Figure 2.17 (a). Lorsque le TiO_2 est élaboré en RPE, on note la présence de nanoparticules de contraste gris-clair organisées de manière aléatoire et présentant des tailles et des formes irrégulières dans la matrice nanoporeuse de TiO_2 (contraste sombre). Une analyse quantitative des images de STEM-HAADF a été réalisée après seuillage. Elle repose sur la détermination de l'aire A_i pour chaque particule i et du diamètre effectif dans le plan D_i tel que : $D_i = 2\sqrt{(A_i/\pi)}$. La distribution des diamètres D_i est présentée sous forme d'histogramme sur la Figure 2.17 (b). Les résultats obtenus permettent d'estimer la taille moyenne effective des nanoparticules autour de 17 ± 2 nm et la densité surfacique de autour de 900 particules par μm^2 . Le cliché de diffraction associé montre qu'il s'agit de nanocristaux d'Ag avec une structure cubique à faces centrées et un paramètre de réseau d'environ 0,408-0,409 nm (Figure 2.17 (c)). D'autre part, l'image de BF-TEM en vue transverse du même film nanocomposite déposé sur un substrat de PET montre, comme attendu, un alignement discontinu de nanoparticules d'Ag entre deux couches de TiO_2 (Figure 2.17 (d)).

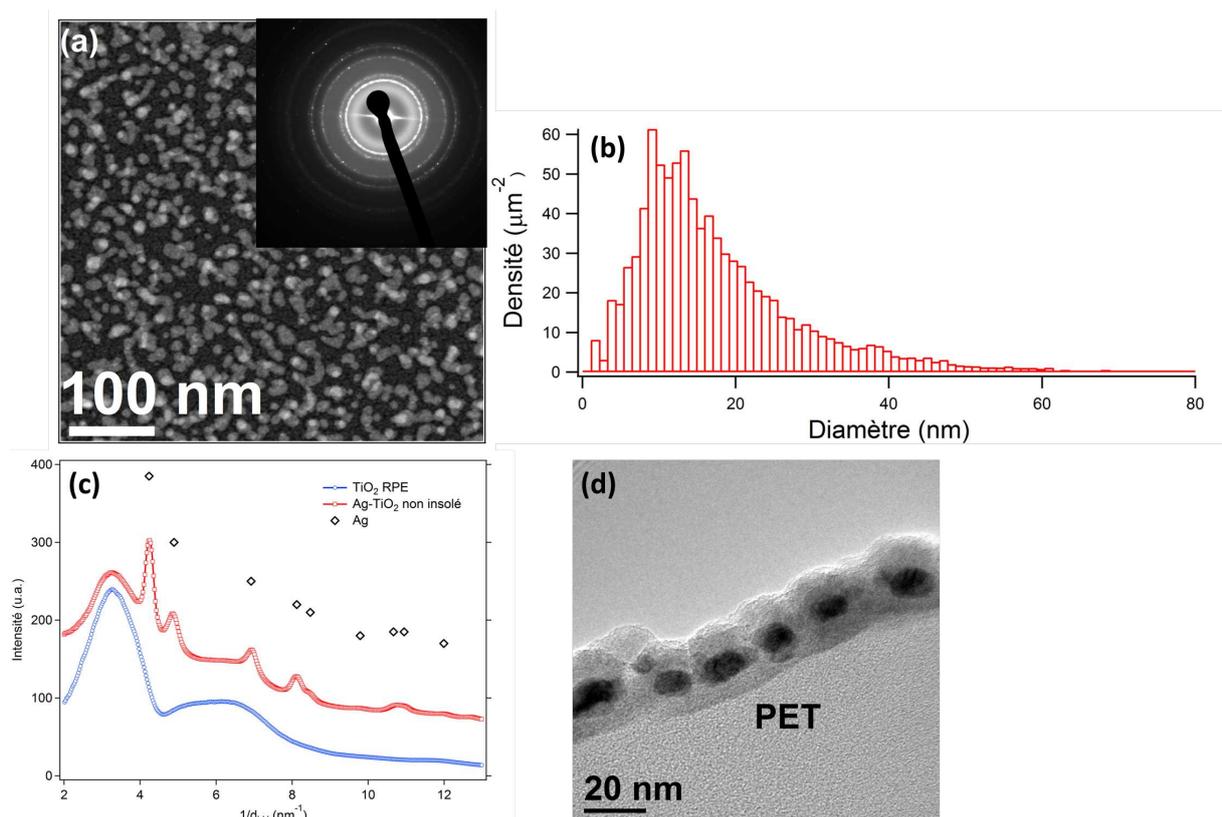


FIGURE 2.17 – (a) Image STEM-HAADF en vue plane d'un film $\text{TiO}_2\text{RPE}(10\text{nm})/\text{Ag}(4\text{nm})/\text{TiO}_2\text{RPE}(10\text{nm})$ déposé sur PET et cliché de diffraction correspondant (en insert), (b) histogramme de diamètre équivalent dans le plan des nanoparticules, (c) profil correspondant au cliché de diffraction comparé à celui du TiO_2 RPE sans Ag, (d) image BF-TEM en vue transverse.

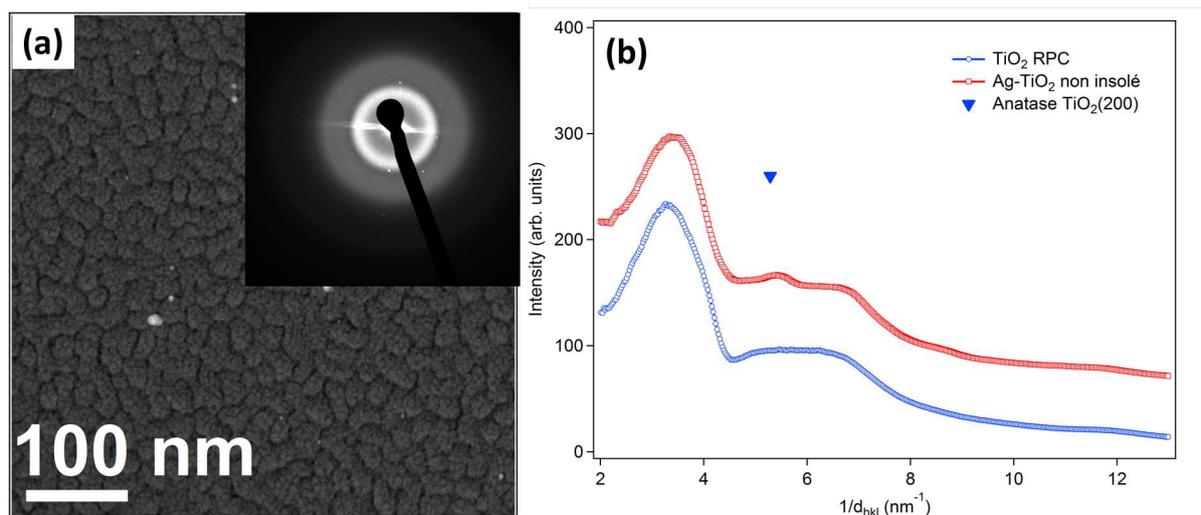


FIGURE 2.18 – (a) Image STEM-HAADF en vue plane d'un film $\text{TiO}_2\text{RPC}(10\text{nm})/\text{Ag}(4\text{nm})/\text{TiO}_2\text{RPC}(10\text{nm})$ déposé sur PET et cliché de diffraction correspondant (en insert), (b) profil correspondant au cliché de diffraction comparé à celui du TiO_2 RPC sans Ag.

Pour les tricouches obtenues avec du TiO₂ déposé en RPC (Figure 2.18 (a)), bien qu'on puisse noter la présence de quelques nanoparticules isolées, le contraste de l'image de STEM-HAADF est dominé par la matrice nanoporeuse de TiO₂. Ces résultats suggèrent qu'une grande proportion de l'Ag est distribuée de manière homogène au sein du TiO₂, soit dispersé à l'échelle atomique, soit sous la forme d'une couche continue d'oxyde amorphe. De plus, le cliché de diffraction montre un anneau peu intense autour de 5,4 nm⁻¹ (Figure 2.18 (b)), qui suggérerait la présence de cristaux de TiO₂ anatase.

Contrôle optique in situ Afin de mieux comprendre les différences observées selon le mode de dépôt du TiO₂, les propriétés optiques des films nanocomposites déposés sur substrat de verre, PET ou papier ont été suivies en temps réel durant les dépôts alternés en utilisant le dispositif SDRS décrit au § 2.4.1.1. L'origine des temps (t = 0) est pris juste avant le dépôt d'Ag.

Croissance de l'Ag On présente sur les Figures 2.19 (a) et (b) les résultats obtenus lors de la croissance de l'Ag sur des films de TiO₂ déposés sur substrat de PET. Dès les premiers stades, on note l'apparition d'un maximum de réflectance correspondant à un maximum d'absorption lié à la LSPR de nanoparticules d'Ag. La formation de ces nanoparticules d'Ag dont la taille moyenne augmente avec le temps de dépôt résulte de phénomènes de nucléation et coalescence (mécanisme de Volmer-Weber). La bande d'absorption augmente en amplitude et se décale vers le rouge en s'étendant jusqu'à la gamme de l'IR avec le temps de dépôt (quantité d'Ag déposée). Ce résultat est en accord avec la formation de nanoparticules d'Ag dont la taille dans le plan augmente et le rapport d'aspect Hauteur/Diamètre dans le plan diminue avec le temps de dépôt [79]. Cependant, pour une même épaisseur effective d'Ag déposée, la bande d'absorption est moins prononcée, plus large et plus décalée vers le rouge lorsque l'Ag est déposé sur du TiO₂ obtenu en RPC plutôt qu'en RPE. Ces résultats suggèrent que le TiO₂ obtenu en RPC donne lieu à des nanoparticules d'Ag plus plates avec des dispersions en taille et en forme plus larges. Ceci pourrait être lié à la légère différence de nanostructure entre les films de TiO₂ obtenus en RPE et RPC, comme observée sur la Figure 2.12.

Temporisation après dépôt de l'Ag Bien qu'aucune action n'ait été menée durant cette étape, on observe une augmentation de l'amplitude de la bande d'absorption, une diminution de sa largeur et un décalage de son maximum vers le bleu (Figures 2.19 (c) et (d)). Cependant, l'effet est beaucoup plus prononcé lorsque la croissance des nanoparticules d'Ag a été réalisée sur un film de TiO₂ obtenu en RPE. Ces résultats peuvent être attribués à une modification de la forme des nanoparticules d'Ag qui évoluent vers une forme plus sphérique (rapport d'aspect hors-plan plus grand), thermodynamiquement plus stable.

Pré-pulvérisation de la cible de Ti Cette étape entraîne deux effets différents selon le mode de dépôt du TiO₂ : RPE (Figure 2.19 (e)) et RPC (Figure 2.19 (f)). En effet, une augmentation de l'amplitude de la bande d'absorption et un décalage de son maximum vers le rouge sont observés dans le cas du TiO₂ déposé en RPE, pouvant être attribué à une évolution morphologique des nanoparticules d'Ag. En revanche, l'amplitude de la bande d'absorption diminue dans le cas du TiO₂ déposé en RPC, sans doute en raison de l'exposition des nanoparticules d'Ag à une plus forte pression partielle d'oxygène durant la deuxième étape de pré-pulvérisation (Figure 2.7 (b) et Tableau 2.2), entraînant aussi une oxydation partielle de l'Ag [80].

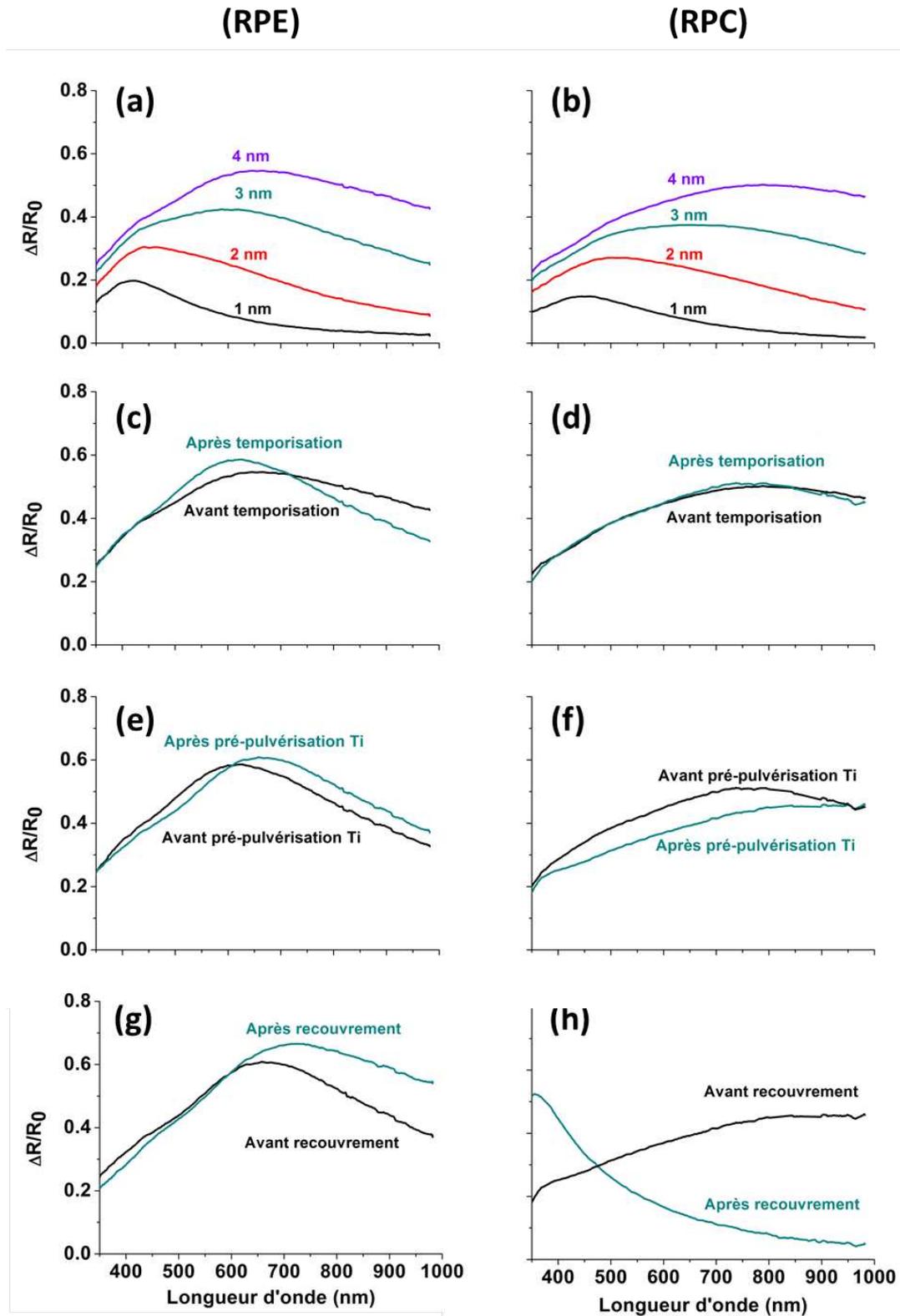


FIGURE 2.19 – Spectres de SDRS pendant un dépôt d'Ag sur des films de TiO_2 déposés sur substrat de PET et obtenus en RPE (a) ou RPC (b). A la fin du dépôt d'Ag et après une temporisation de 300 s : film de TiO_2 obtenu en (c) RPE ou (d) RPC. Avant et après pré-pulvérisation de la cible de Ti en : (e) RPE ou (f) RPC. Avant et après le recouvrement des nanoparticules d'Ag par une couche de TiO_2 en (g) RPE ou (h) RPC.

Recouvrement des nanoparticules d'Ag Pendant le recouvrement des nanoparticules d'Ag par une couche de TiO_2 obtenu en RPE (Figure 2.19 (g)), la LSPR augmente en amplitude et se décale vers le rouge en accord avec un changement d'indice du milieu entourant les nanoparticules d'Ag (c.-à-d. on passe de l'air d'indice $n = 1$ au TiO_2 d'indice $n = 2,1$ à 700 nm). Au contraire, le recouvrement des nanoparticules d'Ag par une couche de TiO_2 obtenue en RPC (Figure 2.19 (h)) entraîne une disparition de la bande d'absorption en accord avec une oxydation complète de l'Ag. Ce résultat est compatible avec les résultats de STEM-HAADF présentés sur les Figures 2.18 qui ne mettent pas en évidence la présence d'Ag métallique. Ce comportement est lié à l'exposition des nanoparticules d'Ag à une pression partielle d' O_2 plus importante et durant un temps plus long que dans le cas où la couche de recouvrement est obtenue en RPE (Figure 2.7 (b)).

Ces observations optiques in situ ont aussi été obtenues sur les mêmes films déposés sur des substrats papier et de verre. La Figure 2.20 présente les spectres de SDRS avant et après recouvrement des nanoparticules d'Ag par une couche de TiO_2 élaborée en RPE ou RPC. Ces résultats montrent que la croissance de l'Ag dépend du substrat. En effet, l'amplitude de la bande d'absorption et la position de son maximum varient selon la nature du substrat. En revanche, il est intéressant de noter que l'évolution globale des spectres est qualitativement similaire à celle observée sur les films déposés sur substrat PET.

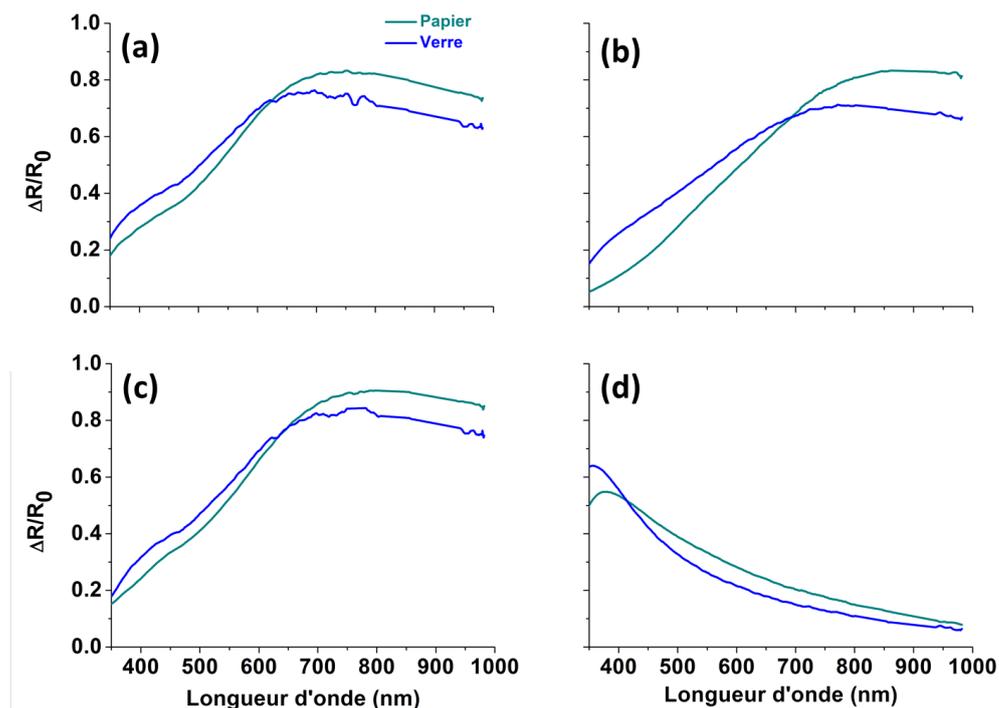


FIGURE 2.20 – Spectres de réflectance différentielle mesurés in situ sur des substrats de papier et de verre avant recouvrement des nanoparticules d'Ag : sous-couche de TiO_2 obtenue en (a) RPE ou (b) RPC et après leur recouvrement par une couche de TiO_2 en (c) RPE ou (d) RPC.

2.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit la synthèse et la caractérisation des films de TiO_2 et des films nanocomposites $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$. Deux types de films de TiO_2 ont été synthétisés, soit

en régime de pulvérisation élémentaire (RPE) où la cible de Ti reste métallique, soit en régime de pulvérisation composite (RPC) où la cible de Ti est complètement oxydée. Les dépôts ont été réalisés à haute pression d'Ar (10^{-2} mbar) afin d'obtenir des films de TiO_2 poreux. Les caractérisations optiques de ces films ont montré qu'ils sont transparents dans le visible, absorbants dans l'UV et présentent une bande interdite autour de 380 nm correspondant à celle du TiO_2 décrit dans la littérature. Nous avons ensuite élaboré par dépôts alternés des tricouches $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ consistant à faire croître des nanoparticules d'Ag entre deux couches de TiO_2 élaborées en RPE ou RPC. Du point de vue macroscopique, nous avons constaté que lorsque le TiO_2 est obtenu en RPE, les films nanocomposites sont colorés tandis que ces derniers sont incolores lorsque le TiO_2 est obtenu en RPC. Afin de comprendre la différence de coloration entre ces deux types d'échantillon, nous avons réalisé un suivi in situ de la réponse optique pendant le dépôt d'Ag et son recouvrement par une couche de TiO_2 . Il a été noté que les comportements sont qualitativement similaires quelle que soit la nature du substrat (verre, papier ou PET). Les résultats ont aussi montré que des nanoparticules d'Ag se forment sur les deux types de TiO_2 , conduisant à l'apparition d'une LSPR plus ou moins large. Cependant, tandis que la LSPR évolue mais est conservée lorsque la couche de recouvrement est déposée en RPE, celle-ci disparaît lorsque la couche de recouvrement est déposée en RPC. Ceci pourrait être compatible avec une oxydation ou une dispersion de l'Ag au sein du TiO_2 . Ces résultats ont été confirmés par des observations post mortem en microscopie électronique en transmission : les échantillons élaborés en RPE présentent une large distribution en taille de nanoparticules d'Ag métallique noyées dans une matrice poreuse de TiO_2 , au contraire des échantillons élaborés en RPC. En outre, les films présentent une bonne adhésion quel que soit le support ainsi qu'une bonne résistance mécanique.

Chapitre 3

Photochromisme sur supports souples

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous étudions les propriétés photochromiques multicolores et cherchons à comprendre les mécanismes mis en jeu à l'échelle nanométrique pour les deux types de films nanocomposites décrits au Chapitre 2, c'est-à-dire des tricouches $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ avec le TiO_2 obtenu soit en RPE (échantillons colorés), soit en RPC (échantillons incolores). Pour cela, nous allons d'abord étudier le comportement photochrome de ces échantillons déposés sur substrat de PET. Nous comparons ensuite les changements colorimétriques en transmission régulière (échantillons déposés sur PET) ou en réflexion diffuse (échantillons déposés sur papier). D'un point de vue applicatif, nous démontrons la possibilité d'utiliser les changements de couleurs photo-induits pour imprimer des micro-motifs sur papier et PET. Enfin, nous démontrons que le transfert à grande échelle de cette technologie est possible.

3.2 Comportement photochromique multicolore des échantillons déposés sur PET

Dans cette partie, nous décrivons d'abord le protocole expérimental pour réaliser des insolations laser. Nous exposons également la technique de calibration des images de microscopie optique présentées dans cette étude. Puis, nous caractérisons les changements morphologiques induits après insolations laser visible et UV des films nanocomposites $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ élaborés en RPE ou RPC. Ensuite, nous étudions les modifications spectrales et colorimétriques induites au cours des insolations laser successives et nous mettons en évidence la réversibilité des processus en réalisant des cycles d'insolations. Enfin, nous étudions l'influence de la longueur d'onde laser sur les propriétés photochromes des échantillons.

3.2.1 Protocole expérimental

3.2.1.1 Insolation laser en faisceau direct

L'échantillon, placé derrière un diaphragme de diamètre 2 mm, est directement exposé à un faisceau laser argon-krypton continu et collimaté émettant à $\lambda = 488$ nm, 514 nm, 568 nm ou 647 nm. La puissance en sortie de laser est choisie telle que l'éclairement I soit de $8,59 \text{ W.cm}^{-2}$ (Figure 3.1). Le même principe est utilisé avec un laser argon UV continu et doublé en fréquence émettant à $\lambda = 244$ nm, inférieure à la longueur d'onde correspondant à la bande interdite du

TiO₂, autour de 380 nm. La puissance en sortie de laser est choisie telle que l'éclairement I soit de 0,12 W.cm⁻².

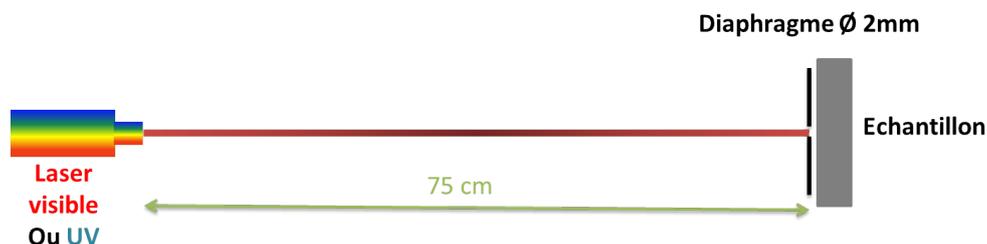


FIGURE 3.1 – Schéma du système d'insolation laser à faisceau direct.

3.2.1.2 Méthode pour obtenir des images de microscopie optique calibrées

Pour illustrer les couleurs obtenues durant les insolutions laser des échantillons déposés sur PET, des images de diamètre de 2 mm ont été obtenues en utilisant un microscope optique de type Zeiss Axio en transmission régulière (configuration 0°/0°). Elles ont été calibrées à l'aide d'un tableau de couleurs constitué de 72 filtres colorés, puis ont été étalonnées colorimétriquement en utilisant une transformation polynomiale semblable à celle réalisée dans la référence [81]. L'étalonnage consiste à calculer une transformation entre les couleurs des filtres mesurées par la caméra non calibrée et les couleurs des mêmes échantillons calculées à partir des mesures spectrales. Cette transformation a ensuite été appliquée en traitant pixel par pixel chaque image prise avec le même appareil dans les mêmes conditions d'éclairage et de visualisation.

3.2.2 Changements morphologiques photo-induits

On présente sur la Figure 3.2, des images STEM-HAADF en vue plane d'un échantillon nanocomposite TiO₂RPE(10nm)/Ag(4nm)/TiO₂RPE(10nm) (on le nomme par la suite film nanocomposite RPE) avant et après insolation visible pendant 120 minutes ($\lambda = 647$ nm, $I = 8,59$ W.cm⁻²). Une analyse statistique montre que l'exposition de l'échantillon au laser visible entraîne une diminution de la taille moyenne des nanoparticules d'Ag de 17 à 8 nm combinée à une augmentation de la densité des particules de 900 à 3650 par μm^2 . En conséquence, bien que les pics dans le profil de diffraction de l'Ag métallique soient toujours présents (Figure 3.2 (c)), le cliché de diffraction correspondant montre des anneaux de diffraction plus larges que ceux observés avant insolation. Ces résultats, qui sont en accord avec ceux obtenus en 2007 par Matsubara et ses collaborateurs sur des films Ag-TiO₂ élaborés par spin coating sur substrat de verre [52], suggère une oxydation partielle de l'Ag sous insolation laser visible (voir § 1.5.2.1).

De plus, l'image BF-TEM en vue transverse (Figure 3.3 (a)) du même film nanocomposite RPE déposé sur PET montre que l'insolation visible, conduit à la migration de certaines nanoparticules d'Ag à l'interface PET/TiO₂ laissant des lacunes entre les deux couches de TiO₂. La migration des particules d'Ag au cours de l'insolation laser a déjà été mise en évidence sur des films Ag-TiO₂ élaborés par voie sol-gel sur substrat de verre [82] et insolés avec des éclairagements beaucoup plus importants que ceux utilisés dans cette étude (quelques centaines de kW.cm⁻²). Cependant, il a été observé dans ce cas que les nanoparticules d'Ag s'auto-organisent sous forme de chaînes de nanoparticules (voir Chapitre 5).

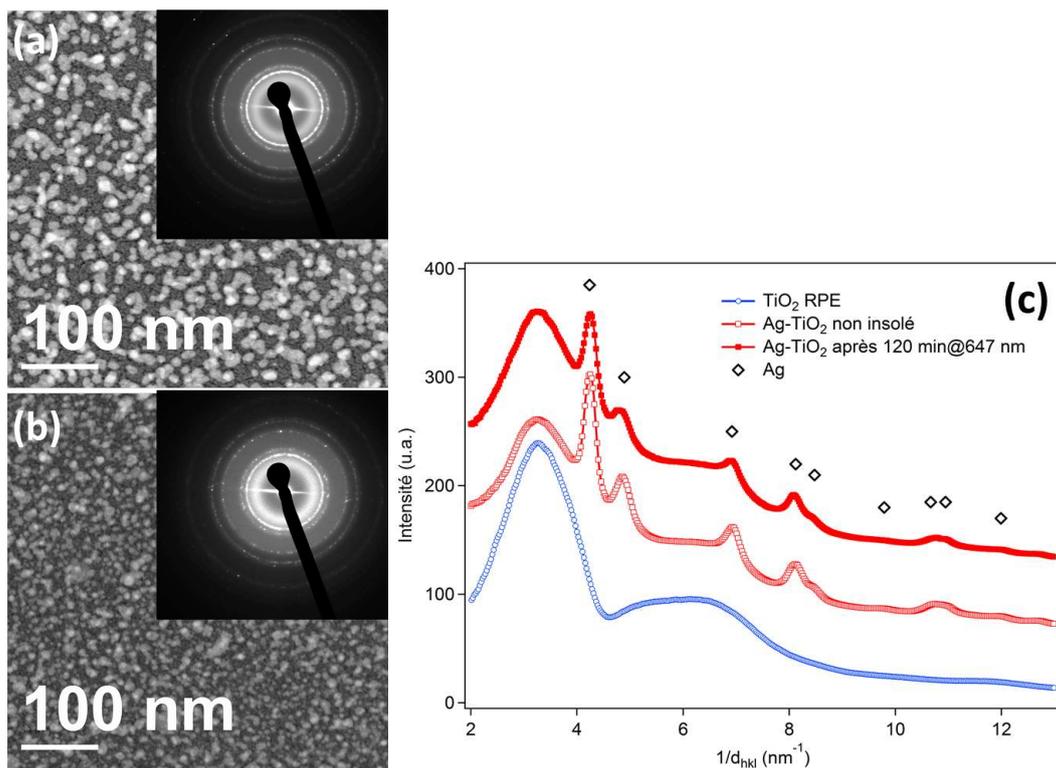


FIGURE 3.2 – Images STEM-HAADF en vue plane (a) avant et (b) après insolation visible pendant 120 minutes ($\lambda = 647 \text{ nm}$, $I = 8,59 \text{ W.cm}^{-2}$) d'un film $\text{TiO}_2\text{RPE}(10\text{nm})/\text{Ag}(4\text{nm})/\text{TiO}_2\text{RPE}(10\text{nm})$ déposé sur substrat de NaCl puis transféré sur grille de cuivre avec les clichés de diffraction (en insert), et (c) les profils correspondants.

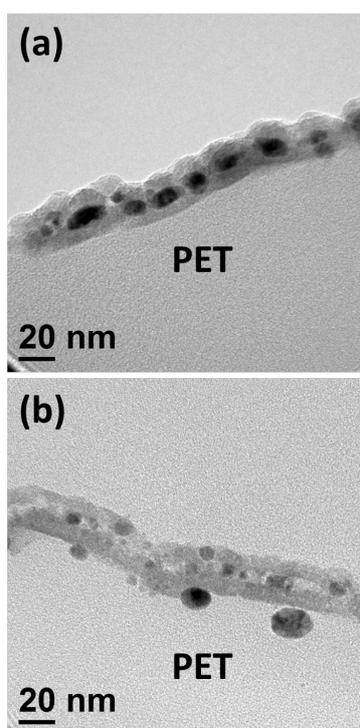


FIGURE 3.3 – Images BF-TEM en vue transverse (a) avant et (b) après insolation visible pendant 120 minutes ($\lambda = 647 \text{ nm}$, $I = 8,59 \text{ W.cm}^{-2}$) d'un film $\text{TiO}_2\text{RPE}(10\text{nm})/\text{Ag}(4\text{nm})/\text{TiO}_2\text{RPE}(10\text{nm})$ déposé sur substrat de PET.

Sur la Figure 3.4, on présente des images de STEM-HAADF d'un film nanocomposite RPC (on le nomme par la suite film nanocomposite RPC) avant et après insolation UV pendant 10 minutes. On note la formation induite sous insolation UV d'une forte densité de petites particules de contraste clair (taille moyenne autour de 5 nm) dans la matrice nanoporeuse de TiO_2 (contraste gris). Le profil correspondant au cliché de diffraction de cet échantillon est très semblable à celui de l'échantillon non insolé à l'exception de la présence d'un pic étroit et peu intense à $4,9 \text{ nm}^{-1}$ qui pourrait correspondre à la réflexion par les plans (200) de l'Ag métallique. Afin de vérifier que les petites particules observées sur la Figure 3.4 (b) correspondent bien à des nanoparticules d'Ag, nous avons réalisé une cartographie chimique élémentaire de l'Ag par STEM-EELS (voir § 2.4.1.2).

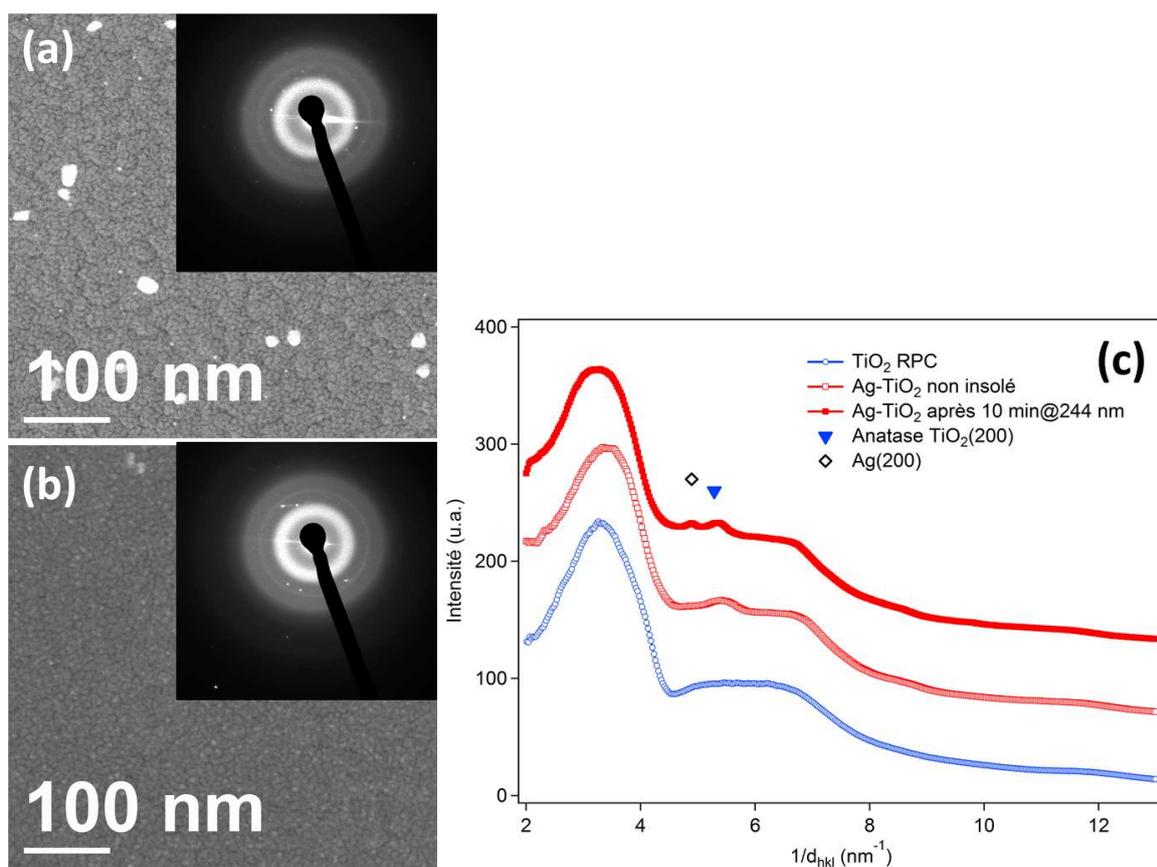


FIGURE 3.4 – Images STEM-HAADF en vue plane (a) avant et (b) après insolation UV pendant 10 minutes d'un film $\text{TiO}_2\text{RPC}(20\text{nm})/\text{Ag}(8\text{nm})/\text{TiO}_2\text{RPC}(10\text{nm})$ déposé sur substrat de NaCl puis transféré sur grille de cuivre avec les clichés de diffraction (en insert) et (c) les profils correspondants.

On présente sur la Figure 3.5 des spectres EELS correspondants aux contrastes sombres et clairs de l'image de STEM-HAADF en insert (Figure 3.5 (a)) comparés au signal tabulé de l'Ag- $\text{M}_{4,5}$ (Figure 3.5 (b)). Dans les zones claires de l'image de STEM-HAADF, on observe une augmentation de l'intensité EELS dans la gamme d'énergie du seuil de l'Ag- $\text{M}_{4,5}$. Ce résultat révèle que des nanoparticules riches en Ag ont bien été formées après insolation UV par réduction de l'Ag oxydé présent dans la matrice de TiO_2 suivie d'un processus de coalescence [74] ou de mûrissement d'Ostwald [83].

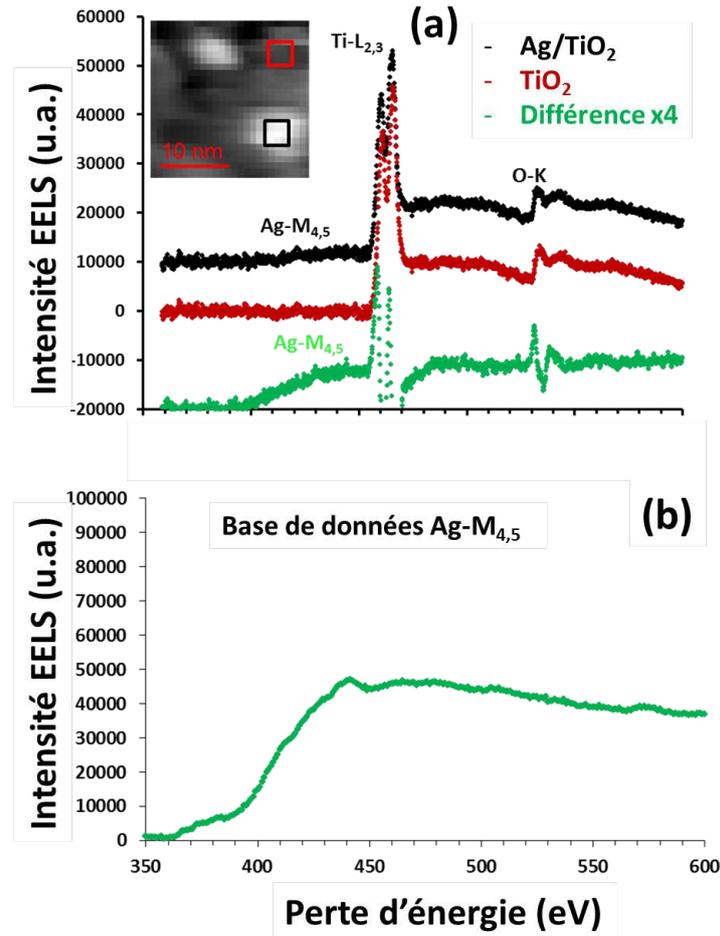


FIGURE 3.5 – (a) Spectres EELS correspondant aux contrastes sombres et clairs observés sur l'image STEM-HAADF (insert) d'un film TiO₂RPC(20nm)/Ag(8)nm/TiO₂RPC(10nm) après insolation UV pendant 10 minutes (les spectres sont décalés en intensité pour une meilleure comparaison). (b) Seuil de l'AgM_{4,5} issu d'une base de donnée.

3.2.3 Etude des modifications spectrales et colorimétriques photo-induites

Les films nanocomposites RPE et RPC ont été exposés respectivement aux faisceaux laser visible ($\lambda = 647 \text{ nm}$, $I = 8,59 \text{ W.cm}^{-2}$) et UV ($\lambda = 244 \text{ nm}$, $I = 0,12 \text{ W.cm}^{-2}$). Les spectres de transmittance ont été mesurés avant et après différents temps d'insolation laser. La Figure 3.6 (a) correspond aux résultats obtenus pour le film nanocomposite RPE. Avant insolation, l'échantillon est coloré en bleu, caractérisé par une large bande d'absorption autour de 800 nm due à la LSPR des nanoparticules d'Ag dont la distribution de tailles est assez large (Figure 3.2 (a)). Une insolation laser visible de cet échantillon entraîne la disparition progressive de la bande d'absorption principale et la formation d'une nouvelle bande plus étroite centrée vers 480 nm : la couleur de la zone insolée passe progressivement du bleu à l'orange clair (voir images de microscopie optique calibrées en insert), la couleur finale étant obtenue après environ 60 minutes d'exposition (Figure 3.6 (a)). Il est intéressant de noter que la transmittance du film reste constante à 542 nm : cette longueur d'onde est appelée point isobestique. Ces résultats sont en accord avec les changements morphologiques présentés sur la Figure 3.2 (b). En effet l'insolation laser visible induit la formation de petites particules, qui présentent généralement des formes plus rondes et donnent lieu à des absorptions aux plus courtes longueurs d'onde.

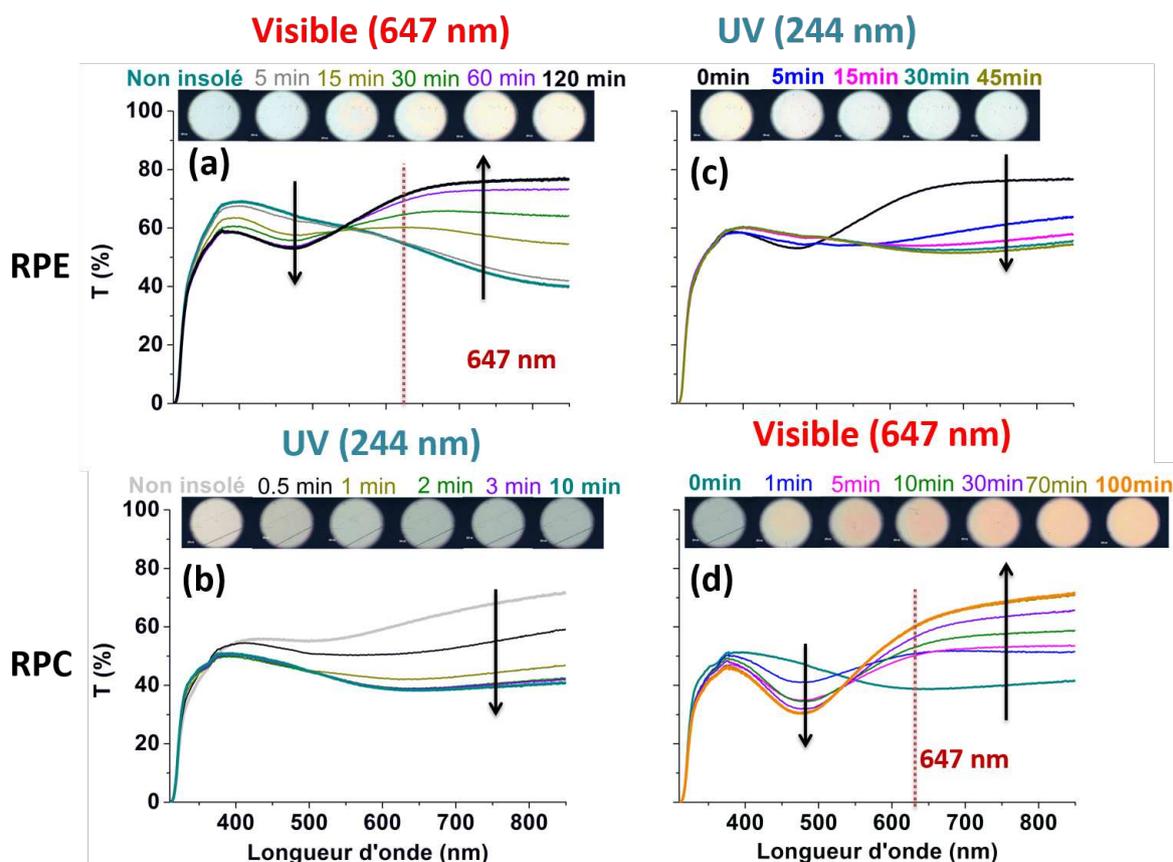


FIGURE 3.6 – Evolution des spectres de transmittance et des couleurs observées en microscopie optique durant : (a) les insulations laser visible successives du film $\text{TiO}_2\text{RPE}(10\text{nm})/\text{Ag}(4\text{nm})/\text{TiO}_2\text{RPE}(10\text{nm})$, (b) les insulations laser UV successives du film $\text{TiO}_2\text{RPC}(20\text{nm})/\text{Ag}(8\text{nm})/\text{TiO}_2\text{RPC}(10\text{nm})$, (c) durant les insulations laser UV successives de la zone insolée visible pendant 120 minutes du film $\text{TiO}_2\text{RPE}(10\text{nm})/\text{Ag}(4\text{nm})/\text{TiO}_2\text{RPE}(10\text{nm})$, (d) durant les insulations laser visible successives de la zone insolée UV pendant 10 minutes du film $\text{TiO}_2\text{RPC}(20\text{nm})/\text{Ag}(8\text{nm})/\text{TiO}_2\text{RPC}(10\text{nm})$.

Le film nanocomposite RPC non insolé est quant à lui incolore, caractérisé par un spectre globalement plat présentant une bonne transparence du visible à l'IR (56-79 %). Toutefois, on note une très légère bande d'absorption entre 400 et 600 nm qui pourrait être liée à la présence de quelques nanoparticules d'Ag métalliques, comme observé par STEM-HAADF (Figure 3.4 (a)). Une insolation laser UV d'un tel film entraîne une augmentation de l'amplitude, ainsi qu'un élargissement et un décalage vers le rouge de la bande d'absorption au cours de l'insolation (Figure 3.6 (b)). Cette bande d'absorption est responsable de la coloration progressive du film initialement incolore, la couleur bleue finale étant obtenue au bout de 3 minutes environ. L'apparition de cette large bande d'absorption est en accord avec la formation de nanoparticules d'Ag métalliques démontrée sur les Figures 3.4 (b) et 3.5. Des résultats similaires ont été présentés dans la littérature sur des échantillons élaborés par spin coating initialement constitués de sels d'Ag dans une matrice mésoporeuse de TiO_2 [1, 52] mais aussi sur des échantillons élaborés par pulvérisation magnétron initialement formés d'Ag oxydé dans une matrice nanoporeuse de TiO_2 [64, 65].

Une insolation laser UV du film nanocomposite RPE déjà insolé en lumière visible permet la réapparition progressive d'une large bande d'absorption redonnant à l'échantillon sa couleur bleue initiale (Figure 3.6 (c)). Cette observation est compatible avec la reformation de nanoparticules d'Ag métalliques présentant différentes tailles et formes. Toutefois, il est important de noter que l'insolation laser UV n'a pas permis de reformer exactement la même bande d'absorption que celle de l'échantillon non insolé : la transmission est plus élevée et la bande d'absorption est moins large et légèrement plus décalée vers les courtes longueurs d'onde. Ces résultats suggèrent que des nanoparticules d'Ag moins grosses et sphériques ont été reformées avec une dispersion en taille et en forme moins importante que dans le cas du film non insolé. Enfin, une insolation laser visible du film nanocomposite RPC déjà insolé UV induit le même comportement photochrome mais avec des modifications de teintes plus importantes que dans le cas du film nanocomposite RPE insolé visible (Figure 3.6 (d)).

3.2.4 Cycles photochromiques Visible-UV et UV-Visible

La réversibilité et la répétabilité des processus de photochromisme ont été étudiées en insolvant successivement le film nanocomposite RPE avec le laser visible ($\lambda = 647 \text{ nm}$, $I = 8,59 \text{ W.cm}^{-2}$, $t = 60 \text{ minutes}$) puis avec le laser UV ($\lambda = 244 \text{ nm}$, $I = 0,12 \text{ W.cm}^{-2}$, $t = 30 \text{ minutes}$) et le film nanocomposite RPC avec le laser UV ($\lambda = 244 \text{ nm}$, $I = 0,12 \text{ W.cm}^{-2}$, $t = 30 \text{ minutes}$) puis avec le laser visible ($\lambda = 647 \text{ nm}$, $I = 8,59 \text{ W.cm}^{-2}$, $t = 60 \text{ minutes}$). L'expérience a été réitérée au même endroit de l'échantillon. Les Figures 3.7 (a) et (b) représentent les spectres de transmittance mesurés à l'issue de chaque étape pour les deux échantillons, et les couleurs correspondantes observées en microscopie optique. Les Figures 3.7 (c) et (d), montrent les variations correspondantes de transmittance mesurées à 647 nm .

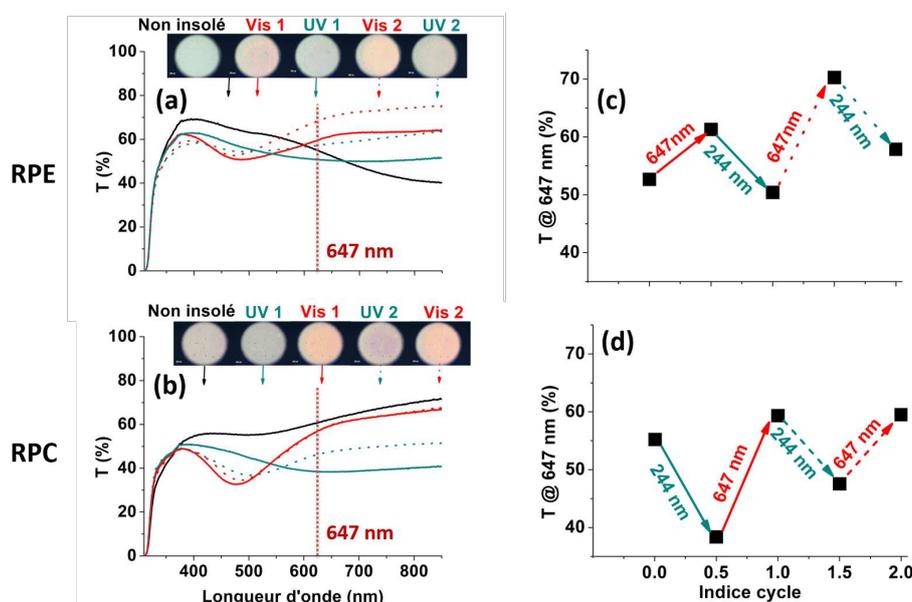


FIGURE 3.7 – Spectres de transmittance et couleurs observées en microscopie optique après deux insolutions successives (a) Visible/UV du film $\text{TiO}_2\text{RPE}(10\text{nm})/\text{Ag}(4\text{nm})/\text{TiO}_2\text{RPE}(10\text{nm})$ et (b) UV/Visible du film $\text{TiO}_2\text{RPC}(20\text{nm})/\text{Ag}(8\text{nm})/\text{TiO}_2\text{RPC}(10\text{nm})$ déposés sur substrat PET. (c) et (d) Variations correspondantes de transmittance mesurées à 647 nm .

On note que la deuxième insolation visible du film nanocomposite RPE induit une transmittance plus élevée que la première tandis qu'elle présente une bonne réversibilité dans le cas du film nanocomposite RPC. On observe aussi une perte de réversibilité après chaque insolation UV pour les deux types de films. Un résultat similaire a été obtenu en 2004 par Ohko et ses collaborateurs [1] sur des films élaborés par voie sol-gel sur substrat de verre (voir § 1.5.2.2). L'insolation UV ne permet pas de reformer exactement la même bande d'absorption que celle du film nanocomposite RPE non insolé (ou du film nanocomposite RPC insolé UV) mais une nouvelle bande d'absorption d'amplitude moins forte, plus sélective et dont le maximum est décalée vers le bleu en position spectrale. Ces résultats suggèrent qu'après chaque nouvelle insolation UV, on forme de plus petites particules d'Ag, plus sphériques.

3.2.5 Influence de la longueur d'onde du laser

L'influence de la longueur d'onde du laser incident dans le domaine du visible a été étudiée en insolvant un film nanocomposite RPE pour lequel un traitement plasma (voir Chapitre 4) a été appliqué après la croissance des nanoparticules d'Ag (Figure 3.8 (a)) et le film nanocomposite RPC préalablement insolé UV (Figure 3.8 (b)). Les insolutions ont été réalisées dans les mêmes conditions ($I = 8,59 \text{ W.cm}^{-2}$, $t = 30 \text{ minutes}$) en faisant seulement varier la longueur d'onde du laser incident ($\lambda = 488, 514, 568, 647 \text{ nm}$). Il est intéressant de noter que, dans tous les cas, l'insolation visible induit un comportement similaire : disparition de la bande d'absorption principale et apparition d'une nouvelle bande autour de 480 nm.

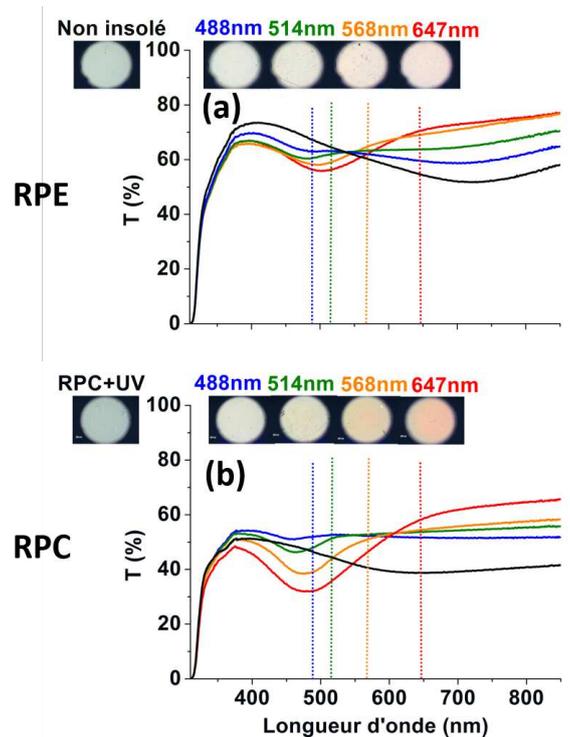


FIGURE 3.8 – Spectres et couleurs observées en microscopie optique après insolation visible ($I = 8,59 \text{ W.cm}^{-2}$, $t = 30 \text{ minutes}$) à différentes longueurs d'onde ($\lambda = 488, 514, 568, 647 \text{ nm}$) des films nanocomposites (a) $\text{TiO}_2\text{RPE}(10\text{nm})/\text{Ag}(4\text{nm})$ +traitement plasma 2000 s/ $\text{TiO}_2\text{RPE}(10\text{nm})$ et (b) $\text{TiO}_2\text{RPC}(20\text{nm})/\text{Ag}(8\text{nm})/\text{TiO}_2\text{RPC}(10\text{nm})$ préalablement insolé UV. Les films ont été déposés sur PET.

Cependant, une diminution de l'amplitude de cette bande, de sa largeur et un décalage vers le bleu de son maximum ont été observés quand on diminue la longueur d'onde d'insolation, c'est-à-dire lorsqu'elle est plus loin du maximum d'absorption initial. Ces variations spectrales ont déjà été observées dans la littérature et ont conduit à l'interprétation suivante : plus la longueur d'onde incidente se rapproche du maximum d'absorption, plus l'efficacité d'excitation des électrons à la surface des nanoparticules d'Ag est importante, ce qui a pour effet d'augmenter l'oxydation de l'Ag [51, 84].

Afin de préciser l'influence de la longueur d'onde, les cinétiques d'insolation visible à 488 nm et à 647 nm d'un film nanocomposite $\text{TiO}_2\text{RPE}(10\text{nm})/\text{Ag}(4\text{nm})/\text{TiO}_2\text{RPE}(20\text{nm})$ en utilisant le même éclairage ($I = 8,59 \text{ W.cm}^{-2}$) sont comparées sur la Figure 3.9. Une insolation à 488 nm (plus loin du maximum d'absorption initial) provoque une disparition progressive de l'ensemble de la bande d'absorption. L'échantillon devient transparent dans le visible et le proche infrarouge (65-72 %) au bout de 180 minutes d'exposition (Figure 3.9 (a)). En revanche une insolation à 647 nm induit la formation d'une bande d'absorption étroite autour de 480 nm responsable de la modification de la couleur initiale du film (du bleu à l'orange) (Figure 3.9 (b)).

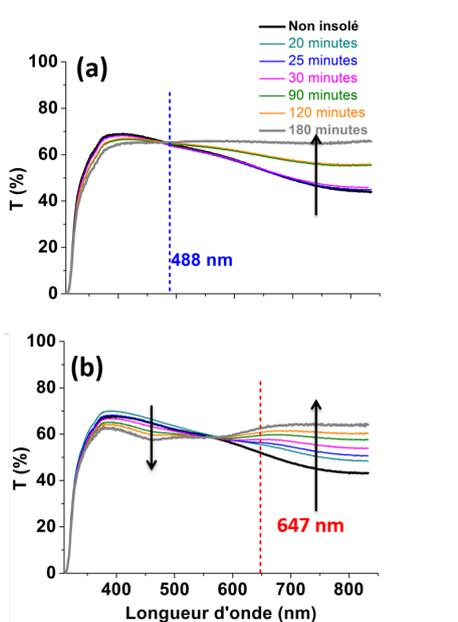


FIGURE 3.9 – Spectres de transmittance mesurés durant les insolutions visible à 488 nm (a) et à 647 nm (b) d'un film $\text{TiO}_2\text{RPE}(10\text{nm})/\text{Ag}(4\text{nm})/\text{TiO}_2\text{RPE}(20\text{nm})$ déposé sur PET.

Des cycles Visible (647 nm)/Visible (488 nm) ont également été réalisés en insolant successivement le film nanocomposite RPC insolé UV à 647 nm ($I = 8,59 \text{ W.cm}^{-2}$, $t = 60$ minutes) puis à 488 nm ($I = 8,59 \text{ W.cm}^{-2}$, $t = 15$ minutes). A 488 nm, la bande d'absorption autour de 480 nm disparaît comme attendu en raison de l'oxydation des petites particules formées après insolation à 647 nm tandis que l'absorption par les plus grosses nanoparticules d'Ag se manifeste par une baisse de la transmittance au-delà de 600 nm. Cependant il est important de noter que 15 minutes de temps d'exposition à 488 nm ne suffisent pas pour complètement décolorer le film comme le montre les spectres et les images optiques. On tend néanmoins vers une couleur achromatique. Les résultats montrent une réversibilité et une répétabilité convenable des cycles (Figure 3.10 (a) et (b)).

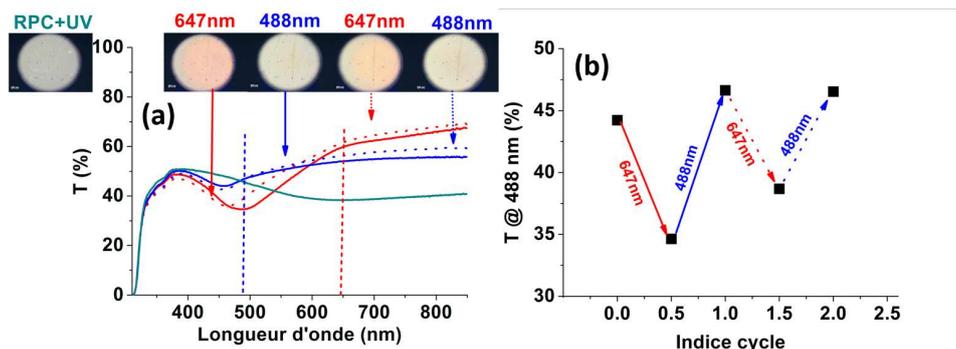


FIGURE 3.10 – (a) Spectres de transmittance et (b) variation de transmittance mesurées durant deux insolutions successives Visible ($\lambda = 647 \text{ nm}$, $I = 8,59 \text{ W.cm}^{-2}$, $t = 60 \text{ minutes}$)/Visible ($\lambda = 488 \text{ nm}$, $I = 8,59 \text{ W.cm}^{-2}$, $t = 15 \text{ minutes}$) du film $\text{TiO}_2\text{RPC}(20\text{nm})/\text{Ag}(8\text{nm})/\text{TiO}_2\text{RPC}(10\text{nm})$ préalablement insolé UV.

3.2.6 Stabilité des échantillons dans le temps

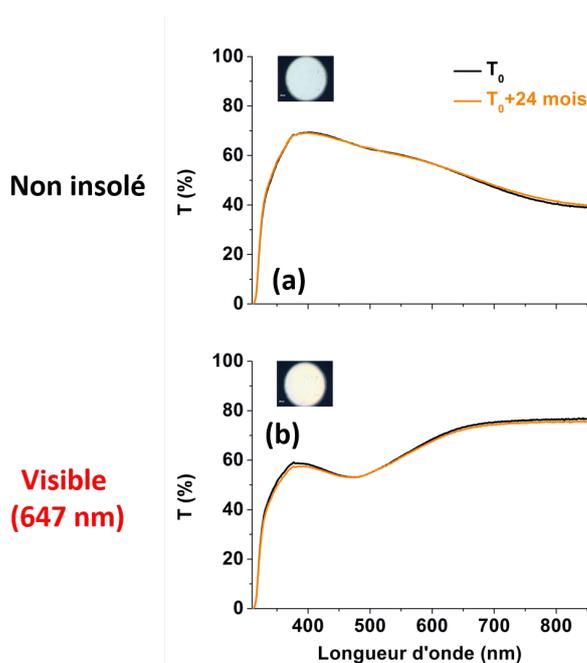


FIGURE 3.11 – Spectres de transmittance et couleurs (a) avant et (b) après insolation visible ($\lambda = 647 \text{ nm}$, $I = 8,59 \text{ W.cm}^{-2}$, $t = 120 \text{ minutes}$) du film $\text{TiO}_2\text{RPE}(10\text{nm})/\text{Ag}(4\text{nm})/\text{TiO}_2\text{RPE}(10\text{nm})$ déposé sur substrat de PET, mesurés à des instants différents. T_0 correspond à la date de la première mesure des spectres.

La stabilité dans le temps des couleurs avant et après insolation visible ($\lambda = 647 \text{ nm}$, $I = 8,59 \text{ W.cm}^{-2}$, $t = 120 \text{ minutes}$) du film nanocomposite RPE déposé sur PET a été étudiée en mesurant les spectres dans les mêmes zones à l'instant $t = 0$ (juste après dépôt ou après insolation visible) et à l'instant $t = 24 \text{ mois}$ (Figures 3.11). On observe une très faible modification spectrale après 24 mois bien que les échantillons soient restés en contact avec l'air ambiant pendant toute cette période.

En revanche, pour le même film déposé sur un substrat de NaCl puis transféré sur une grille de cuivre après dissolution de ce dernier, l'observation par STEM-HAADF à des instants différents montre que le film non insolé évolue dans le temps tandis que celui insolé visible reste relativement stable même après 350 jours (Figure 3.12). L'évolution du film non insolé pourrait provenir de l'interaction des nanoparticules d'Ag avec l'eau adsorbée pendant la dissolution du substrat de NaCl qui tendrait à favoriser l'oxydation de l'Ag. Par conséquent, la distribution de taille et de forme des nanoparticules tend vers une structure proche de celle obtenue après insolation visible. Cet effet n'est pas observé dans le cas de l'échantillon déjà insolé visible parce que les nanoparticules d'Ag sont déjà oxydées et sont donc moins réactives. Ces observations suggèrent qu'avec cette méthode de préparation des échantillons, il est important de les observer dans un délai très court (quelques jours au maximum) après le transfert des films sur les grilles de cuivre. Aussi, l'élaboration des films sur des grilles de cuivre recouvertes d'une membrane de carbone permet de pallier ce problème.

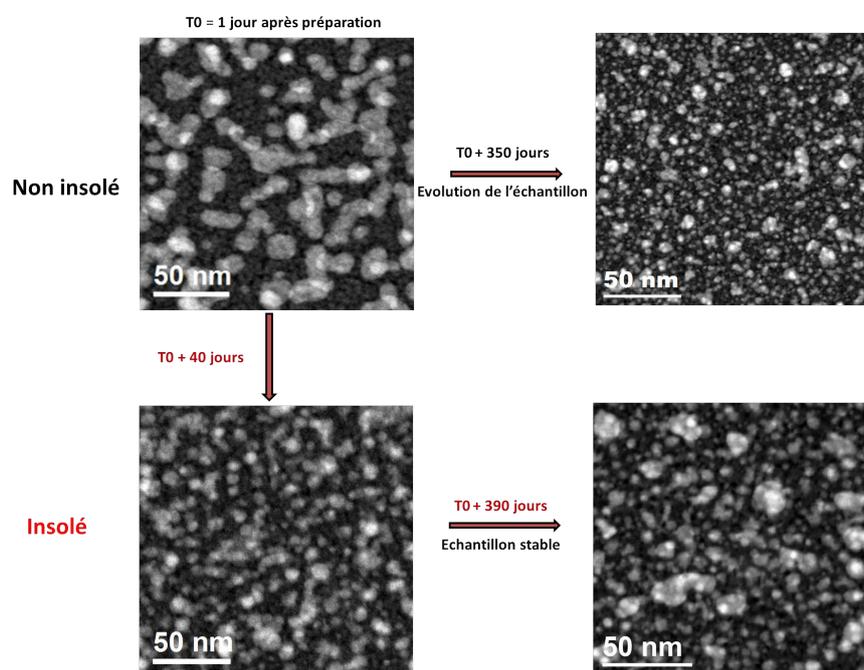


FIGURE 3.12 – Images STEM-HAADF avant et après insolation visible ($\lambda = 647$ nm, $I = 8,59$ W.cm⁻², $t = 120$ minutes) du film TiO₂RPE(10nm)/Ag(4nm)/TiO₂RPE(10nm) observé en différentes périodes. L'échantillon non insolé a été observé 1 jour après sa préparation (T₀) puis insolé 15 jours après. L'échantillon insolé a été observé 25 jours après insolation puis observé une nouvelle fois 350 jours après.

3.3 Comparaison des changements colorimétriques entre les films déposés sur substrats de papier et de PET

Dans cette partie, nous souhaitons comparer le comportement photochromes des échantillons déposés sur PET et sur papier. Pour cela, nous décrivons d'abord le protocole expérimental. Nous comparons ensuite, les modifications spectrales et colorimétriques induites sous insolation visible puis UV pour un film nanocomposite RPE sur PET et sur papier.

3.3.1 Protocole expérimental

3.3.1.1 Insolation laser en faisceau élargi

Nous avons expliqué dans le Chapitre 2 (§ 2.4.1.1) que le spectrophotomètre X-rite Color i7 à sphère d'intégration impose un diamètre d'analyse minimum de 6 mm pour réaliser des mesures de réflectance diffuse correcte sur les films déposés sur un substrat de papier. C'est la raison pour laquelle nous avons modifié le protocole d'insolation à faisceau direct en élargissant le faisceau laser grâce à une lentille convergente et en positionnant l'échantillon après le point focal (Figure 3.13). Un diaphragme de diamètre 7 mm a été utilisé afin de limiter l'insolation à la zone centrale du faisceau. Les conditions d'exposition ont été ajustées pour correspondre à celles utilisées pour les films déposés sur un substrat de PET en faisceau direct visible ($\lambda = 647 \text{ nm}$, $I = 8,59 \text{ W.cm}^{-2}$) ou UV ($\lambda = 244 \text{ nm}$, $I = 0,12 \text{ W.cm}^{-2}$).

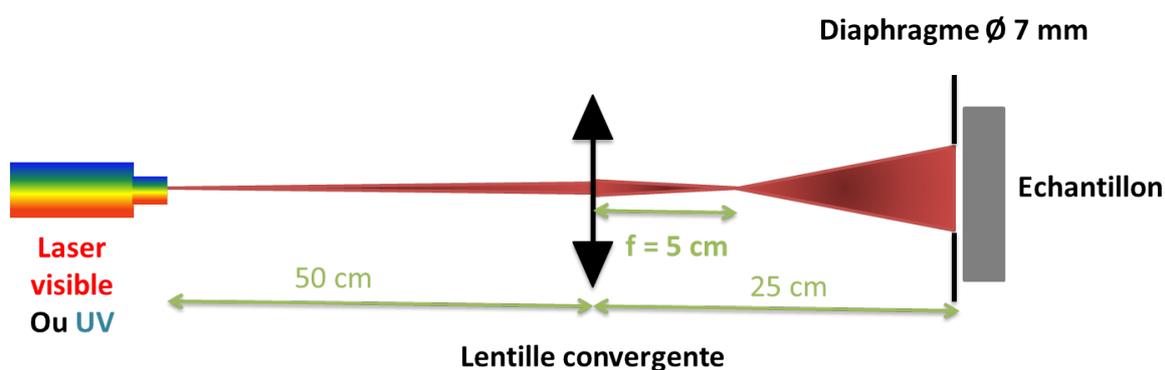


FIGURE 3.13 – Schéma du système d'insolation laser visible ou UV à faisceau élargi.

3.3.1.2 Calibration colorimétrique des photos obtenues en réflexion diffuse

Afin d'obtenir des photos calibrées colorimétriquement en réflexion diffuse, les échantillons déposés sur papier ont été placés à côté d'un tableau de couleurs constitué de 48 patches différents et positionnés à l'intérieur d'une cabine contenant une lampe permettant de simuler la lumière du jour (D65). Nous avons utilisé un appareil numérique de type mono-objectif, modèle Nikon D200, fixé à l'aide d'un trépied à 45° par rapport à la normale de la surface de l'échantillon. Pour chaque image capturée (7 mm de diamètre), l'étalonnage a été réalisé suivant le même protocole que celui décrit dans le § 3.2.1.2.

3.3.2 Modifications spectrales et colorimétriques photo-induites

Les modifications spectrales d'un film $\text{TiO}_2\text{RPE}(20\text{nm})/\text{Ag}(4\text{nm})/\text{TiO}_2\text{RPE}(20\text{nm})$ déposé sur papier et PET induites sous insolation laser visible puis UV sont montrées sur la Figure 3.14 après différents temps d'exposition avec les images optiques calibrées correspondantes. Les spectres avant insolation sont plus bas que ceux des substrats vierges dû à l'absorption plasmonique des nanoparticules d'Ag. Cependant, la bande d'absorption est moins prononcée, plus large et plus décalée vers le rouge pour les films déposés sur PET que pour ceux déposés sur papier. Ces résultats suggèrent que des nanoparticules d'Ag plus plates avec une plus large dispersion en tailles et en formes pourraient être formées sur le TiO_2 déposé sur PET que sur celui déposé sur papier. Après insolation visible, le comportement est similaire quelle que soit

la nature du substrat avec une modification de la couleur de la zone insolée engendrée par des modifications morphologiques des nanoparticules d'Ag. Cependant, les couleurs sont plus saturées et plus foncées en réflexion diffuse pour les films déposés sur papier qu'en transmission régulière pour ceux déposés sur PET. Ceci pourrait être dû à des effets de diffusion et de réflexions multiples entre le support diffusant sous la couche photochrome et l'interface avec l'air au-dessus de la couche, conduisant la lumière à traverser la couche plusieurs fois en moyenne, et donc à être plus atténuée. De tels mécanismes ont par exemple été décrits par Williams et Clapper dans le cas des tirages photographiques sur papier [85] ou par Simonot et al. dans le cas de multicouches sur papier [86, 87].

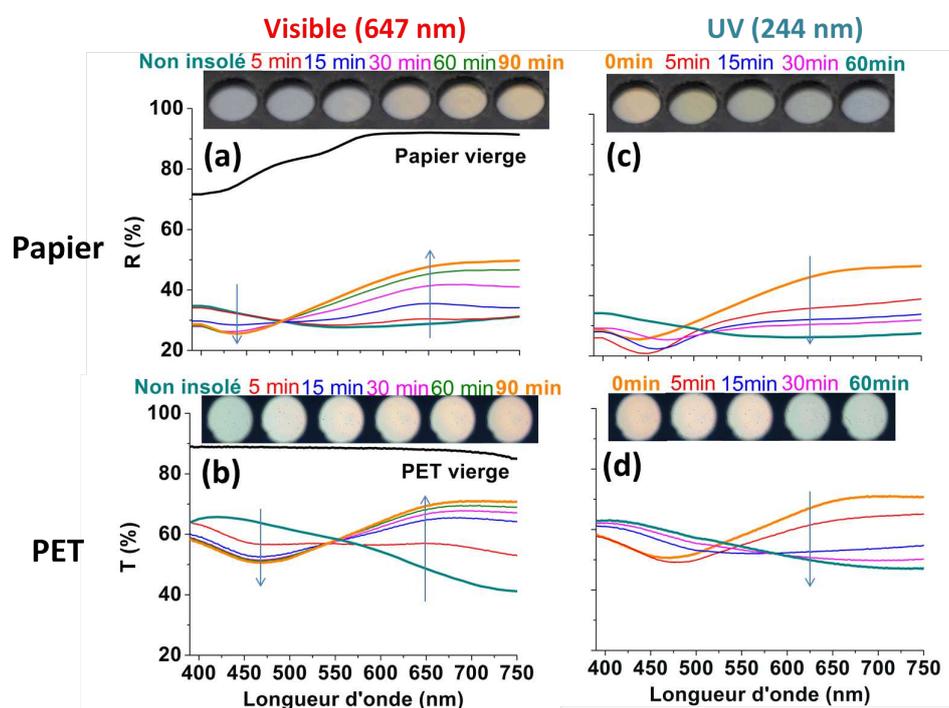


FIGURE 3.14 – Spectres et couleurs observées après expositions successives au laser visible ($\lambda = 647 \text{ nm}$, $I = 8,59 \text{ W.cm}^{-2}$) d'un film $\text{TiO}_2\text{RPE}(20\text{nm})/\text{Ag}(4\text{nm})/\text{TiO}_2\text{RPE}(20\text{nm})$ mesurés : (a) en réflexion diffuse sur substrat de papier, (b) en transmission régulière sur substrat de PET, puis après expositions successives au laser UV de la zone insolée visible pendant 90 minutes mesurés : (c) en réflexion diffuse sur substrat de papier, (d) en transmission régulière sur substrat de PET.

Après 90 minutes d'exposition au laser visible, les films ont été exposés au laser UV. Les Figures 3.14 (c) et 3.14 (d) présentent les modifications spectrales correspondantes après plusieurs temps d'exposition. On observe que les échantillons retrouvent une couleur proche de leur couleur initiale dans les deux cas ¹.

1. Il s'agit ici d'une évaluation des couleurs par observation directe à l'œil nu. Dans la suite, les similitudes ou écarts entre couleurs seront quantifiées par une métrique proposée par la CIE, le ΔE_{ab} , dont la pertinence reste toutefois sujette à caution avec ce type de surfaces.

3.3.3 Suivi de la couleur des échantillons durant les insulations lasers

Les modifications de couleur sous insolation laser ont été quantifiées dans l'espace colorimétrique CIE 1976 ($L^*a^*b^*$), souvent appelé CIELAB. La coordonnée L^* représente la clarté, où $L^* = 100$ correspond au blanc et $L^* = 0$ au noir, tandis que les coordonnées a^* (axe vert-rouge) et b^* (axe bleu-jaune) représentent la chromaticité du stimulus. Une représentation en coordonnées cylindriques peut être adoptée en utilisant L^* , C^* , le chroma correspondant à la distance entre la couleur et l'axe L^* , et l'angle de teinte h^* . Les projections a^*b^* et C^*L^* ont été sélectionnées dans cette section pour représenter les changements de couleur des films².

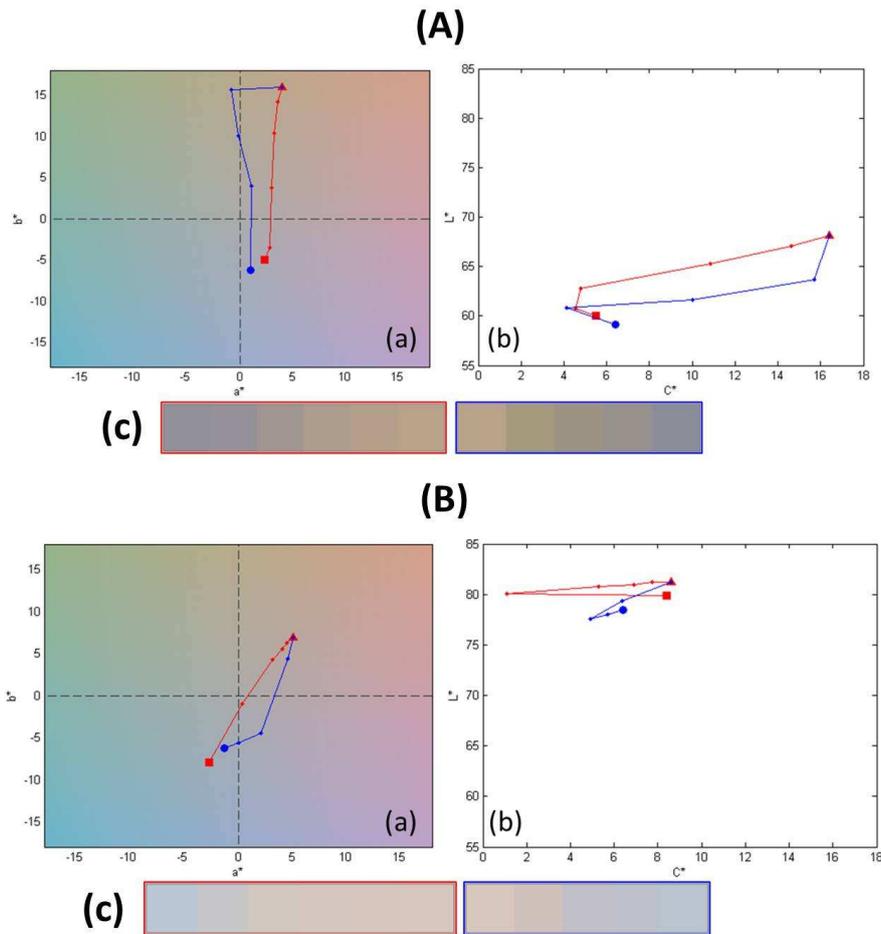


FIGURE 3.15 – (a) Variations de teinte et de chroma dans le plan a^*b^* , (b) Modifications de clarté et de chroma, (c) couleurs sRGB calculées à partir des mesures spectrales durant les insulations laser visible à 647 nm (lignes rouges) suivies d'insolation laser UV à 244 nm (lignes bleues) du film $\text{TiO}_2\text{RPE}(20\text{nm})/\text{Ag}(4\text{nm})/\text{TiO}_2\text{RPE}(20\text{nm})$ déposé sur substrat de : A. Papier/Réflexion diffuse, B. PET/Transmission régulière.

La Figure 3.15 illustre les variations de couleur des films nanocomposites RPE déposés sur substrats de papier (Figure 3.15 (A)) et de PET (Figure 3.15 (B)) durant leur exposition au la-

2. Les coordonnées L^* , a^* et b^* d'une couleur sont obtenues en convertissant les spectres mesurés en coordonnées (X,Y,Z) dans l'espace CIE 1931 XYZ à l'aide des fonctions d'égalisation établies par la CIE en choisissant l'illuminant D65, puis en coordonnées (L^*, a^*, b^*) en choisissant comme blanc de référence le réflecteur blanc parfaitement non-absorbant [88].

ser visible à 647 nm (lignes rouges) pendant 90 minutes suivie d'une exposition au laser UV (lignes bleues) pendant 60 minutes. Les différents points correspondent aux couleurs associées aux spectres montrés sur les Figures 3.14 (a)-(d). La partie (a) des Figures montre les variations de teinte h^* et de chroma C^* dans le plan a^*b^* . Les couleurs de l'arrière-plan de ces courbes servent de références visuelles et ont été calculées en convertissant les coordonnées $L^*a^*b^*$ dans l'espace de couleur d'affichage sRGB avec une clarté fixée à $L^* = 70$ (correspondant approximativement à la clarté moyenne des échantillons). La partie (b) montre les changements de clarté L^* et de chroma C^* . Finalement, les couleurs sRGB calculées à partir des mesures spectrales en utilisant la transformation standard [89] et en supposant un illuminant D65 sont rassemblées dans la partie (C) de chaque figure pour donner une vue d'ensemble de l'évolution de la couleur de l'échantillon. Les deux échantillons sont caractérisés par un changement chromatique important au cours de l'exposition au laser visible, qui semble être à peu près réversible après 60 minutes d'exposition au laser UV car le carré rouge initial et le point bleu final sont assez proches à la fois pour le substrat de papier et celui de PET.

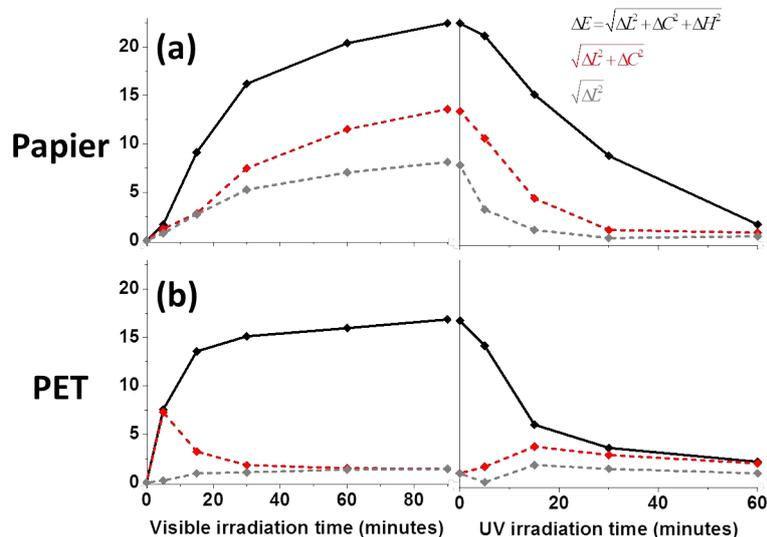


FIGURE 3.16 – Ecarts de couleurs en fonction du temps d'exposition laser du film $\text{TiO}_2\text{RPE}(20\text{nm})/\text{Ag}(4\text{nm})/\text{TiO}_2\text{RPE}(20\text{nm})$ mesurés en : a. Réflexion diffuse lorsque le film est déposé sur un substrat de papier, b. Transmission régulière lorsque le film est déposé sur un substrat de PET. Les couleurs des films non insolés ont été prises comme références.

De telles variations peuvent être quantitativement évaluées en utilisant une métrique proposée par la CIE, la plus simple : CIE 1976 a,b (CIELAB) colour difference, notée ΔE_{ab}^* = $\sqrt{\Delta L^2 + \Delta C^2 + \Delta H^2}$ (ou plus simplement ΔE dans la suite de ce manuscrit), toujours calculée par rapport à la même référence à savoir la couleur de l'échantillon non insolé. Il est généralement considéré qu'une valeur de $\Delta E < 2,2$ unités n'est pas perceptible par un observateur standard. Bien que la métrique n'ait de sens que pour des valeurs faibles (moins de 10 unités), nous l'étendrons par extrapolation à des valeurs pouvant aller jusqu'à 20 unités, faute de métrique permettant de mesurer objectivement des écarts de couleurs importants.

Pour mieux estimer le poids des changements de clarté (ΔL), de chroma (ΔC) et de teinte (ΔH) pour les deux types d'échantillons, on peut considérer les valeurs suivantes : $\sqrt{\Delta L^2 + \Delta C^2}$ et $\sqrt{\Delta L^2}$. Les variations de ces trois grandeurs en fonction du temps d'exposition sont mon-

trées sur la Figure 3.16. La cinétique des changements de couleur est à peu près similaire pour les échantillons sur papier (Figure 3.16 (a)) et sur PET (Figure 3.16 (b)) mais l'amplitude des variations de couleur est légèrement plus élevée pour les échantillons déposés sur papier. Les courbes montrent que les changements de couleur sont dus en grande partie aux variations de teinte qui peuvent être observées comme étant la différence entre les courbes rouge et noire. Cependant, cette différence est plus importante sur le film déposé sur PET que sur celui déposé sur papier après les cinq premières minutes d'exposition au laser visible et au cours des dix premières minutes d'exposition au laser UV. En outre, ΔE diminue et tend vers 0 après le cycle Visible/UV comme attendu, l'insolation UV permettant de retrouver les couleurs initiales du film ($\Delta E < 2,6$ après 60 minutes d'exposition au laser UV et probablement moins avec une exposition plus longue).

3.4 Micro-impressions

Le principe usuel de l'impression consistant à déposer une fine couche d'encre sur un support afin de produire une image en couleur est de nos jours remis en question avec l'apparition de systèmes d'impression sans encre. Ces systèmes sont principalement basés sur l'utilisation d'un support achromatique fonctionnalisé qui se colorie une fois insolé par un laser. Même si leur gamme de couleur est plus réduite que celle offerte par les systèmes d'impression classiques, ils présentent un intérêt pour l'industrie de l'impression sécurisée qui utilise leurs rendus de couleurs spécifiques pour empêcher la copie illicite de documents. Un exemple de système d'impression sans encre à base d'un mélange de colorants blanchissables incorporés dans le support, puis colorés sous insolation laser a été récemment étudié [90]. Dans notre cas, nous utilisons une autre technique applicable aux supports souples tels que le papier blanc diffusant et le PET transparent sur lesquels on dépose un film mince coloré $\text{TiO}_2\text{RPE}(20\text{nm})/\text{Ag}(4\text{nm})/\text{TiO}_2\text{RPE}(20\text{nm})$. Avant de présenter des exemples de motifs imprimés sur papier et PET, on décrit d'abord le protocole expérimental utilisé.

3.4.1 Principe

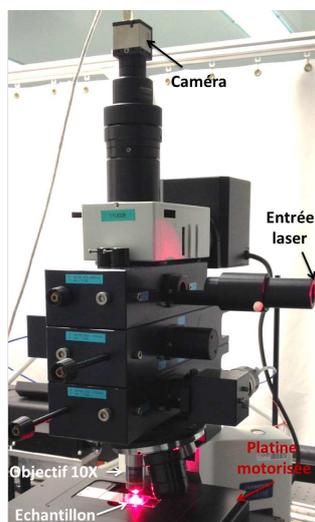


FIGURE 3.17 – Microscope pour photo-inscription à faisceau focalisé.

Contrairement aux protocoles expérimentaux décrits aux § 3.2.1.1 et 3.3.1.1, le faisceau laser Ar-Kr continu émettant à 647 nm est ici focalisé à 0,85 mm au-dessus de la surface de l'échantillon, en incidence normale. La focalisation est assurée à l'aide d'un objectif de microscope 10 X (Olympus Mplan N, N.A. 0.25). Le diamètre caractéristique du faisceau lumineux, considéré comme gaussien, est de 12 μm dans le plan focal.

Des motifs colorés peuvent être imprimés en déplaçant sous le faisceau laser l'échantillon placé sur une platine motorisée permettant ainsi une modification locale du film. Une photo du microscope pour photo-inscriptions est présentée sur la Figure 3.17. En raison du faible diamètre du faisceau sur les zones insolées, la dissipation de chaleur limite l'augmentation de température. Par conséquent, des éclairagements beaucoup plus élevés que ceux utilisés précédemment avec les systèmes à faisceau direct ou élargi peuvent être utilisées sans dégradation notable des propriétés optiques du substrat. Les éclairagements sont ici de l'ordre de plusieurs kW/cm^{-2} au lieu de quelques W/cm^{-2} précédemment). On peut cependant noter que ces valeurs d'éclairagements sont beaucoup plus faibles que celles utilisées sur des films déposés sur substrats de verre (la centaine de kW/cm^{-2}) pour réaliser le même type d'inscriptions [81, 91].

3.4.2 Motifs imprimés

Des exemples de micro-motifs imprimés sur des films nanocomposites $\text{TiO}_2\text{RPE}(20\text{nm})/\text{Ag}(4\text{nm})/\text{TiO}_2\text{RPE}(20\text{nm})$ déposés sur substrat de papier ou de PET sont présentés sur la Figure 3.18. Les motifs en (A) ont été imprimés sur substrat de papier à une vitesse d'écriture de $200 \mu\text{m}/\text{s}$ avec des éclairagements de $5,3 \text{ kW}/\text{cm}^{-2}$ (a, c) et $2,98 \text{ kW}/\text{cm}^{-2}$ (b, d) pendant 30 minutes.

Ces micro-motifs ont été observés soit en réflexion diffuse (a, b), soit en réflexion spéculaire (c, d). Les deux micro-motifs imprimés présentent des chromas différents en raison de la différence d'éclairagement. En effet, une plus grande saturation des couleurs est obtenue pour des éclairagements laser plus faibles liée à une évolution différente de la morphologie. Des motifs similaires, présentés en (B), ont été imprimés sur le film déposé sur PET avec un éclairagement de $2,98 \text{ kW}/\text{cm}^{-2}$ en utilisant une vitesse d'écriture de $30000 \mu\text{m}/\text{s}$ qui nécessite 12 s pour écrire le motif entier (a, c) et une vitesse de $200 \mu\text{m}/\text{s}$ conduisant à 30 minutes d'écriture (b, d). Ces micro-motifs ont été observés soit en transmission régulière (a, b), soit en réflexion spéculaire (c, d). Une plus faible vitesse d'écriture permet d'obtenir une plus forte saturation de la couleur. En effet, comme le faisceau laser présente un profil gaussien, les nanoparticules sont d'abord exposées à un éclairagement faible avant de se trouver au sommet du pic gaussien. Par conséquent, pour des vitesses d'écriture faibles, l'oxydation de l'Ag qui induit une réduction de taille des nanoparticules d'Ag est favorisée au détriment de leur croissance [92]. En revanche, pour des vitesses d'écriture plus grandes, la croissance des nanoparticules d'Ag est favorisée au détriment de l'oxydation de l'Ag car on se positionne rapidement au sommet du pic gaussien où l'éclairagement est plus important.

Sur papier et sur PET, la couleur affichée en réflexion spéculaire est quasi-complémentaire de celle affichée en réflexion diffuse ou en transmission régulière. Cela pourrait être dû à des effets d'interférences et d'absorption, donnant pour les films déposés sur papier des couleurs comparables à des effets de bronzage pour des supports encrés qui découlent de la dépendance de l'indice de réfraction de ces derniers à la longueur d'onde [93]. Dans le cas des films déposés sur substrats de PET, le comportement est comparable à celui de la coupe de Lycurgue

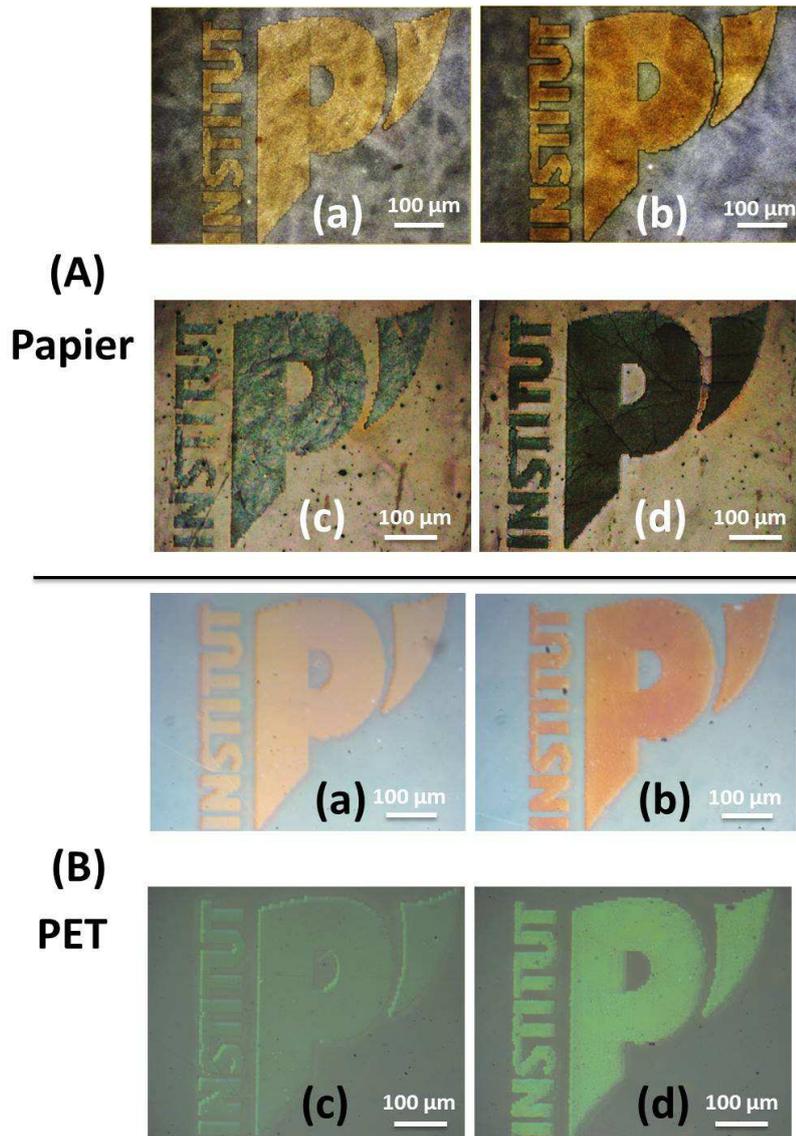


FIGURE 3.18 – Les motifs A ont été réalisés en 30 minutes sur papier avec une vitesse d'écriture de $200 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ et un éclairement de : (a et c) $5,3 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$, (b et d) $2,98 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Les observations ont été réalisées en réflexion diffuse (a et b) ou en réflexion spéculaire (c et d). Les motifs B ont été réalisés sur PET avec un éclairement de $2,98 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ et une vitesse d'écriture de $30000 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (a et c) ou de $200 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (b et d). Les observations ont été réalisées en transmission régulière (a et b) ou en réflexion spéculaire (c et d).

qui apparaît verte lorsqu'elle est vue en réflexion à la lumière du jour et rouge orangé lorsqu'elle est observée en transmission liée à la présence de colloïdes d'un alliage Au-Ag [24] (voir Figure 1.8).

3.5 Transfert à grande échelle

L'objectif de cette étude est de comparer les films nanocomposites élaborés sur de petites surfaces (une vingtaine de cm^2) à l'Institut Pprime, en utilisant un dispositif de dépôt par pulvérisation magnétron dédié à la recherche académique, avec ceux élaborés sur de grandes surfaces

(plusieurs centaines de cm^2) à l'IREIS, en utilisant un dispositif de dépôt par pulvérisation magnétron compatible avec des applications industrielles. Avec le dispositif utilisé à l'IREIS, il est difficile d'obtenir le RPE car l'oxygène est introduit près des cibles (Ti et Ag) lors de la synthèse des films de TiO_2 , de sorte que l'Ag est systématiquement oxydé après recouvrement par du TiO_2 : c'est pourquoi nous nous intéressons dans cette étude à des films nanocomposites élaborés en RPC. Nous comparons d'abord la géométrie des deux machines, ainsi que les conditions d'élaboration et les propriétés optiques des films obtenus. Enfin, nous comparons les modifications spectrales et colorimétriques photo-induites.

3.5.1 Caractéristiques des machines et conditions de dépôts des films nanocomposites

On présente dans le Tableau 3.1 quelques caractéristiques des dispositifs de dépôt utilisés à l'Institut Pprime et à l'IREIS ainsi que les conditions de dépôt utilisées pour fabriquer des films nanocomposites $\text{TiO}_2\text{RPC}(10\text{nm})/\text{Ag}(8\text{nm})/\text{TiO}_2\text{RPC}(20\text{nm})$ sur substrat de PET. La géométrie des deux machines est très différente notamment au niveau de l'injection des gaz, de la rotation du porte-substrat et de la distance cible-substrats (voir § 2.2.3). Cependant, les paramètres de dépôt ont été ajustés pour donner des résultats les plus semblables possibles. Les mêmes conditions de température (ambiante) et de pression (10^{-2} mbar) ont notamment été utilisées.

	Injection de gaz	Distance cible-substrat (cm)	Cible	Ar (sccm)	O ₂ (sccm)	Puissance DC (W)	Surface cible (cm^2)	Densité de puissance (W/cm^2)
Pprime	Près du substrat	18	Ti	70	15	300	45,6	15,3
			Ag	85		24	45,6	1,2
IREIS	Près des cibles	10	Ti	600	36	2700	675	4,0
			Ag	630		825	675	1,2

TABLE 3.1 – Comparaison de caractéristiques des dispositifs et des conditions de dépôts utilisés à l'Institut Pprime et à l'IREIS pour l'élaboration des films nanocomposites $\text{TiO}_2\text{RPC}(10\text{nm})/\text{Ag}(8\text{nm})/\text{TiO}_2\text{RPC}(20\text{nm})$ sur substrat de PET.

On présente sur la Figure 3.19 les spectres de transmittance et les images optiques des films élaborés à l'Institut Pprime et à l'IREIS. Après dépôt, les propriétés optiques des deux films sont assez proches : en comparaison avec le PET vierge, on note une baisse globale de la transmittance dont l'effet est plus prononcé pour les faibles longueurs d'onde. Les films semblent toutefois achromatiques (voir images correspondantes de microscopie optique). Néanmoins, on note la présence d'une petite bande d'absorption sur l'échantillon élaboré à l'Institut Pprime qu'on ne détecte pas sur celui élaboré à l'IREIS.

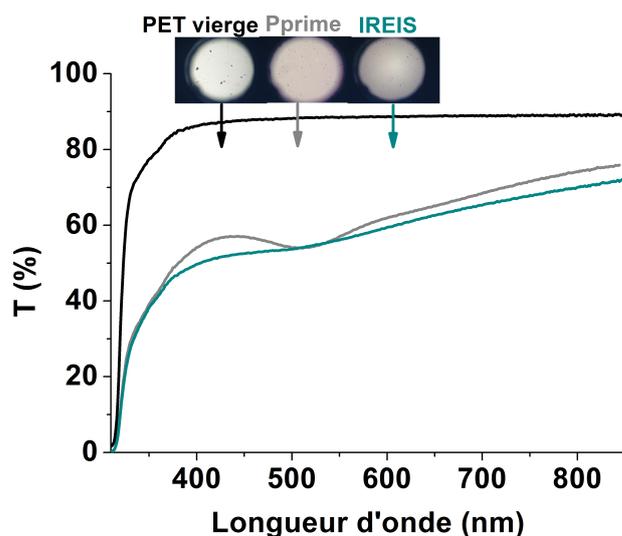


FIGURE 3.19 – Comparaison des spectres de transmittance et des couleurs en transmission des films $\text{TiO}_2\text{RPC}(10\text{nm})/\text{Ag}(8\text{nm})/\text{TiO}_2\text{RPC}(20\text{nm})$ élaborés à l’Institut Pprime et à l’IREIS.

3.5.2 Modifications spectrales et colorimétriques photo-induites

On compare sur la Figure 3.20 les cinétiques d’insolation UV ($\lambda = 244 \text{ nm}$, $I = 0,12 \text{ W.cm}^{-2}$) des films élaborés à l’Institut Pprime (Figure 3.20 (a)) et à l’IREIS (Figure 3.20 (b)), puis les cinétiques d’insolation visible ($\lambda = 647 \text{ nm}$, $I = 8,59 \text{ W.cm}^{-2}$) des mêmes échantillons insolés UV pendant 25 minutes (Figures 3.20 (c) et (d)). Sous insolation UV, les spectres des échantillons élaborés à l’Institut Pprime et à l’IREIS présentent des cinétiques d’évolution différentes, mais les comportements sont globalement proches. En effet, bien qu’un retard de réactivité soit observé pour l’échantillon élaboré à l’IREIS, on constate dans les deux cas l’apparition d’une bande d’absorption très large dont l’amplitude augmente progressivement et dont le maximum se décale vers le rouge liée à la formation de nanoparticules d’Ag métalliques avec une large dispersion en taille et en forme. Cependant, au bout de 25 minutes d’exposition UV, la transmittance présente un minimum vers 700 nm pour l’échantillon de l’IREIS, tandis que la transmittance diminue avec la longueur d’onde sans présenter de minimum avant 1200 nm pour l’échantillon de l’Institut Pprime. Ces différences pourraient être attribuées à une différence de structure du TiO_2 élaboré à l’Institut Pprime et à l’IREIS. Enfin, une insolation visible de la zone insolée UV induit un comportement très similaire pour les deux films. Ce résultat surprenant révèle qu’une fois que les nanoparticules d’Ag sont formées par insolation UV, elles répondent de la même manière à une insolation visible.

Afin de mieux visualiser les différences entre ces deux échantillons, nous comparons sur la Figure 3.21 les variations de transmittance à 700 nm au cours de l’insolation UV (Figure 3.21 (a)) puis visible (Figure 3.21 (b)). Ces variations confirment un retard de réactivité pour l’échantillon élaboré à l’IREIS dans les premières minutes d’insolation UV. Cependant, au bout de 25 minutes d’insolation UV, la transmittance a diminué plus de 50 % pour l’échantillon élaboré à l’IREIS tandis que la diminution est d’environ 38 % pour l’échantillon élaboré à l’Institut Pprime, révélant ainsi une meilleure efficacité du photochromisme. Par ailleurs, durant l’insolation visible de la zone insolée UV pendant 25 minutes, les cinétiques sont très similaires pour les deux échantillons.

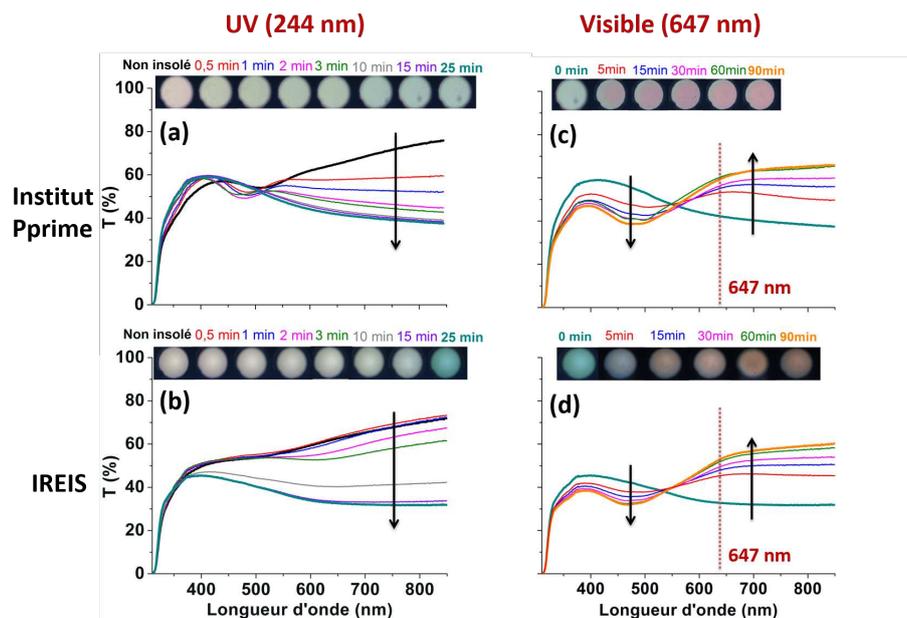


FIGURE 3.20 – Spectres de transmittance et images optiques des films $\text{TiO}_2\text{RPC}(10\text{nm})/\text{Ag}(8\text{nm})/\text{TiO}_2\text{RPC}(20\text{nm})$ mesurés après insolation laser UV ($\lambda = 244 \text{ nm}$, $I = 0,12 \text{ W.cm}^{-2}$) successives : (a) Institut Pprime, (b) IREIS, durant les insolation visible ($\lambda = 647 \text{ nm}$, $I = 8,59 \text{ W.cm}^{-2}$) successives de la zone insolée UV pendant 25 minutes : (c) Pprime, (d) IREIS.

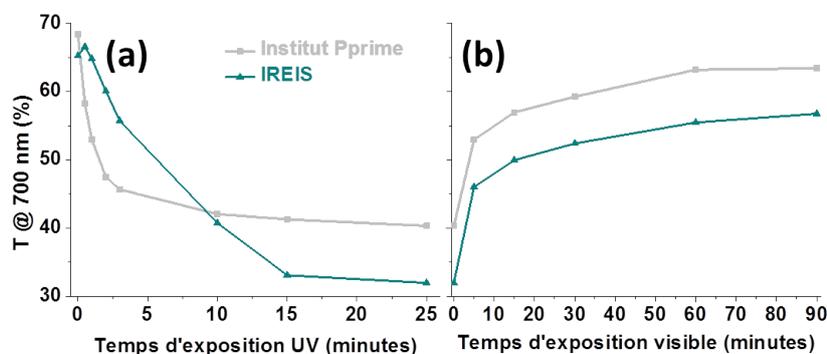


FIGURE 3.21 – Variations de transmittance à 700 nm durant les insolation laser successives des films $\text{TiO}_2(10\text{nm})/\text{Ag}(8\text{nm})/\text{TiO}_2(20\text{nm})$ élaborés à l'Institut Pprime et à l'IREIS sur substrat de PET : (a) UV, (b) visible dans la zone insolée UV pendant 25 minutes.

3.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons démontré la possibilité d'obtenir du photochromisme multicolore sur des supports souples tels que le PET et le papier. Ce type de photochromisme a été observé sur deux types de films nanocomposites $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$, soit initialement colorés dû à la présence de nanoparticules d'Ag métalliques (TiO_2 déposé en RPE), soit initialement incolores du fait de l'absence de nanoparticules d'Ag métalliques (TiO_2 déposé en RPC). Nous avons démontré d'une part que la couleur des films nanocomposites RPE peut être modifiée en les

exposant à un faisceau laser visible grâce au phénomène d'oxydation sélective de l'Ag induisant des changements morphologiques des nanoparticules métalliques. D'autre part, les films nanocomposites RPC peuvent être colorés en les exposant à un faisceau laser UV par réduction photocatalytique de l'Ag oxydé qui conduit à la formation de nanoparticules d'Ag métalliques. Pour les deux types d'échantillon, nous avons démontré que les processus induits sous insolation visible et UV sont réversibles répétables. Nous avons montré aussi que les films déposés sur PET présentent une bonne stabilité dans le temps avant et après insolation visible. Nous avons de plus prouvé que pour les mêmes films nanocomposites déposés sur papier et sur PET, les couleurs en réflexion diffuse pour les films déposés sur papier sont plus saturées que celles obtenues en transmission régulière pour les films déposés sur substrat de PET. Ensuite, nous avons démontré que ces processus de photochromisme permettent également d'imprimer des micro-motifs colorés sur papier et sur PET. Enfin, nous avons montré la possibilité de transférer sur de grandes surfaces la synthèse de films nanocomposites RPC. La comparaison des propriétés optiques avant et après insolation laser entre les films élaborés sur de petites surfaces en utilisant le dispositif PUMA dédié à la recherche académique et ceux élaborés sur de grandes surfaces en utilisant le dispositif de l'IREIS dédié à des applications industrielles a montré des comportements similaires malgré des conditions de dépôts très différentes.

Chapitre 4

Optimisation du procédé de dépôt

4.1 Introduction

Afin d'optimiser la performance du photochromisme des films nanocomposites RPE étudiés dans le Chapitre 3, nous avons cherché à modifier le procédé de dépôt. Les modifications de couleur induites par les insulations laser visible et UV ont été quantifiées à l'aide de la différence de couleur dans l'espace CIELAB. Nous pouvons ainsi décrire l'efficacité du photochromisme en termes d'écart de couleur atteint et en termes de rapidité de modification de couleur. Dans ce chapitre, nous justifions d'abord le choix porté sur la synthèse RPE pour ces études. Nous montrons ensuite comment contrôler la bande d'absorption afin de la faire correspondre davantage à la longueur d'onde du laser visible utilisé. Enfin, nous présentons l'influence de l'empilement des couches sur le photochromisme.

4.2 Choix de la synthèse RPE

Dans le Chapitre 3, nous avons montré que les films nanocomposites $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ synthétisés par pulvérisation magnétron en RPE et RPC présentent des propriétés photochromes sur PET et sur papier. Afin de réaliser les objectifs visés dans ce chapitre, notre choix s'est porté sur les films nanocomposites RPE pour plusieurs raisons. D'une part, l'obtention de films initialement colorés sans recourir à une réduction préalable de l'Ag (par une insolation UV par exemple) est une spécificité de la synthèse par pulvérisation magnétron. S'affranchir de cette étape de réduction de l'Ag peut être un atout dans le cadre d'une application industrielle car elle permet de réduire les coûts de production. D'autre part, les films nanocomposites RPE sont formés avec des temps dix fois plus faibles qu'en RPC, ce qui peut aussi constituer un atout décisif pour des applications industrielles.

4.3 Contrôle de la bande d'absorption

Dans le cas des films colorés, il a été montré dans la littérature que leur insolation avec un laser dont la longueur d'onde est proche du maximum d'absorption du film initial permet une rapidité du processus de photochromisme. En effet, seules les nanoparticules dont la résonance plasmon est proche de la longueur d'onde du laser se trouvent excitées [33, 51]. Les films nanocomposites RPE étudiés dans les Chapitres 2 et 3 présentent une bande d'absorption centrée autour de 800 nm. Dans ce contexte, le but de cette étude est d'élaborer des échantillons ayant leur maximum d'absorption plus proche de la longueur d'onde laser visible utilisée pour insoler

les échantillons (647 nm). Il existe plusieurs possibilités pour répondre à ce cahier des charges : la première est de diminuer la quantité d'Ag déposée afin de conduire à la formation de nanoparticules plus petites et donc plus sphériques. Cependant, comme nous l'avons montré dans le Chapitre 2, cela entraîne aussi une diminution de l'amplitude de la bande d'absorption, et par conséquent les films sont peu colorés. Une autre possibilité est de maintenir la même quantité d'Ag déposée (4 nm en épaisseur effective) puis de laisser une temporisation ou d'appliquer un traitement plasma après formation des nanoparticules d'Ag [31]. En effet, l'étape de temporisation laisse aux nanoparticules suffisamment de temps pour se stabiliser sur la sous-couche de TiO_2 . L'étape de traitement plasma quant à elle sert à pulvériser l'Ag et par conséquent à modifier la distribution de taille et de forme des nanoparticules d'Ag. Dans cette partie, nous décrivons d'abord le protocole expérimental utilisé pour élaborer les films nanocomposites, puis leurs propriétés optiques caractérisées in situ. Ensuite, nous comparons les propriétés structurales de la tricouche classique avec celles obtenues en appliquant une temporisation ou un traitement plasma avant de recouvrir les nanoparticules par une couche de TiO_2 . Enfin nous comparons les propriétés photochromes de ces différents échantillons.

4.3.1 Synthèse et traitement

Après un dépôt d'Ag d'épaisseur effective 4 nm sur une sous-couche de TiO_2 RPE épaisse de 10 nm, déposée sur un substrat de PET ou sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone (Figure 4.1, Etape 1), nous laissons une temporisation durant laquelle aucune action n'est menée, ou nous appliquons un traitement plasma (Figure 4.1, Etape 2). Le traitement plasma consiste à introduire un débit d'Ar de 12 sccm à l'aide d'un anneau de gaz situé près du substrat, puis d'appliquer une tension de 50 V entre le porte-substrat (qui agit comme cathode) et le cylindre autour (qui agit comme anode) à l'aide d'une source RF (Figure 4.2). Un plasma d'Ar localisé près du substrat est ainsi créé, et les nanoparticules d'Ag sont alors soumises à un bombardement par des ions Ar^+ d'environ 50 eV. Enfin, les nanoparticules d'Ag sont recouvertes par une dernière couche de TiO_2 RPE épaisse de 10 nm (Figure 4.1, Etape 3).

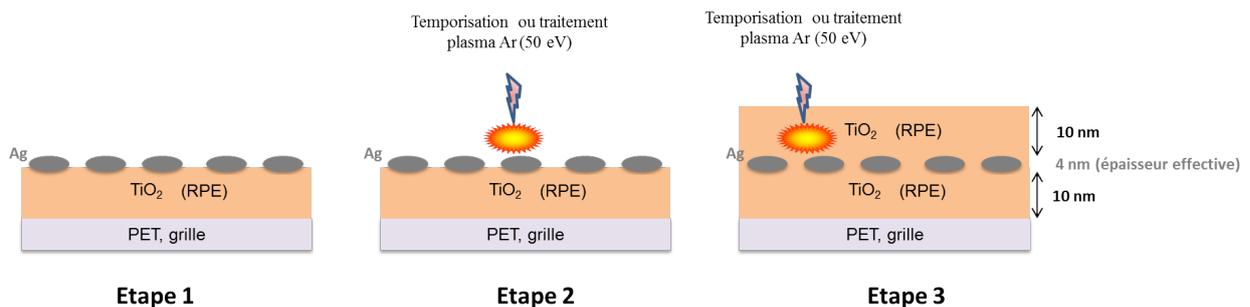


FIGURE 4.1 – Dépôts alternés des films nanocomposites $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ avec temporisation ou traitement plasma. Etape 1 : croissance des nanoparticules d'Ag, Etape 2 : temporisation ou traitement plasma, Etape 3 : recouvrement des nanoparticules par une couche de TiO_2 .

Les propriétés optiques de tels films ont été caractérisées en collectant les signaux SDRS pendant la croissance des nanoparticules d'Ag, puis au cours d'une temporisation de 3600 s ou d'un traitement plasma de 3000 s après une temporisation de 600 s. On présente sur la Figure 4.3, l'évolution temporelle de la longueur d'onde (λ_{max}) et de l'amplitude $(\Delta R/R_0)_{max}$ du maximum de réflectance différentielle.

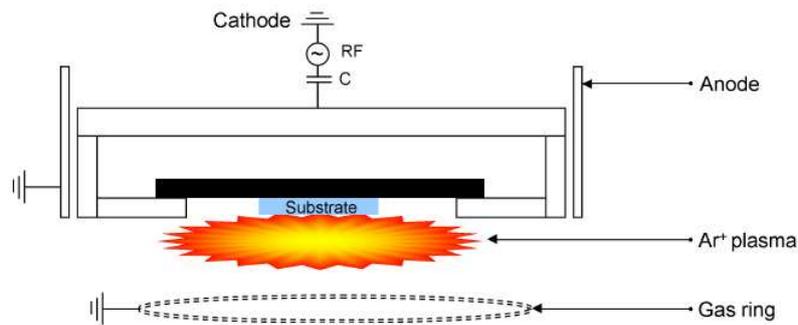
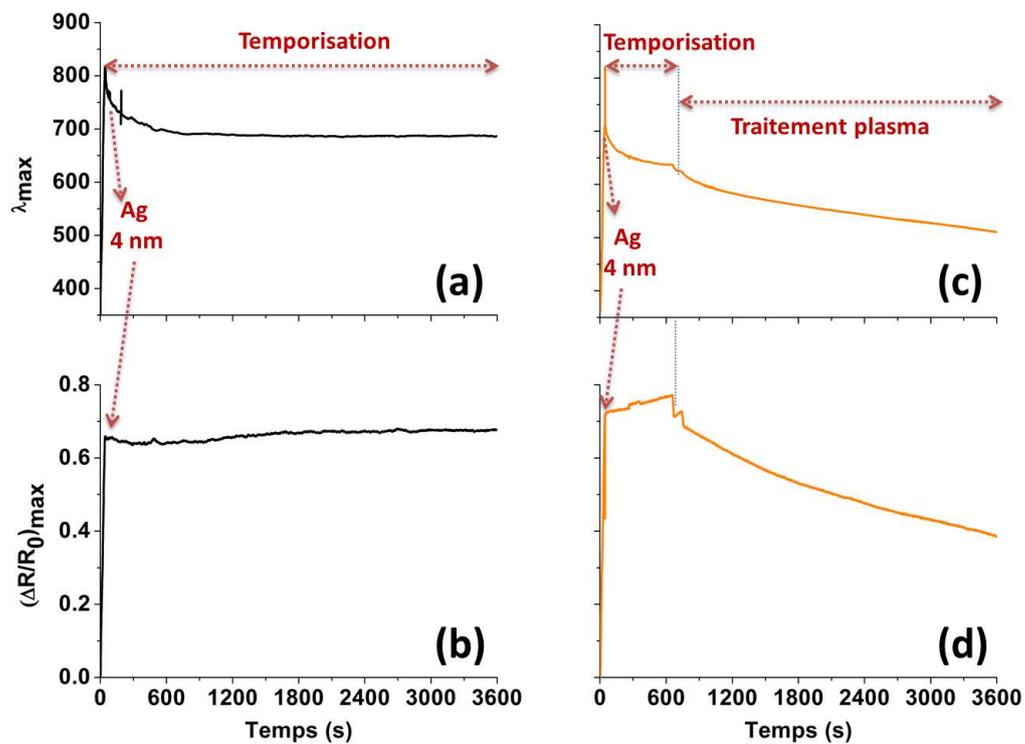


FIGURE 4.2 – Schéma de principe du traitement plasma [31].

FIGURE 4.3 – Evolution de la position (λ_{max}) et de l'amplitude $(\Delta R/R_0)_{max}$ du maximum de réflectance différentielle pendant la croissance des nanoparticules d'Ag, puis au cours d'une temporisation de 3600 s (a et b) ou d'un traitement plasma de 3000 s après une temporisation de 600 s (c et d).

Comme cela a déjà été décrit dans le § 2.4.2.2 du Chapitre 2, il est intéressant de noter qu'une temporisation permet entraîne un décalage du maximum de réflectance différentielle (λ_{max}) vers le bleu (Figure 4.3 (a)) et une légère augmentation de son amplitude (Figure 4.3 (b)). L'application d'un traitement plasma après une temporisation de 600 s entraîne également un décalage du maximum d'absorption vers le bleu (Figure 4.3 (c)). Cependant, une diminution de l'amplitude de la bande d'absorption est observée en fonction du temps de traitement plasma (Figure 4.3 (d)). A partir de ces observations, nous avons choisi une temporisation de 1800 s et deux temps de traitements plasma de 1000 s ou 2000 s après temporisation de 600 s pour élaborer les films nanocomposites $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$.

4.3.2 Propriétés nanostructurales

La Figure 4.4 compare les images STEM-HAADF en vues planes ainsi que les histogrammes de diamètre effectif et de circularité³ dans le plan des nanoparticules. Ces histogrammes sont obtenus après analyse quantitative des images correspondantes pour la tricouche classique (Figure 4.4 (a)), celle avec temporisation 1800 s (Figure 4.4 (b)), celle avec traitement plasma 1000 s (Figure 4.4 (c)) et celle avec traitement plasma 2000 s (Figure 4.4 (d)). Dans tous les cas, on note sur les images une assemblée de nanoparticules d'Ag (contraste clair) incluses dans une matrice de TiO₂ (contraste sombre). Une temporisation avant le recouvrement des nanoparticules mène à une légère modification des paramètres morphologiques (Tableau 4.1) : la distribution de taille est légèrement plus étroite et les nanoparticules sont un peu plus circulaires que dans le cas de la tricouche classique.

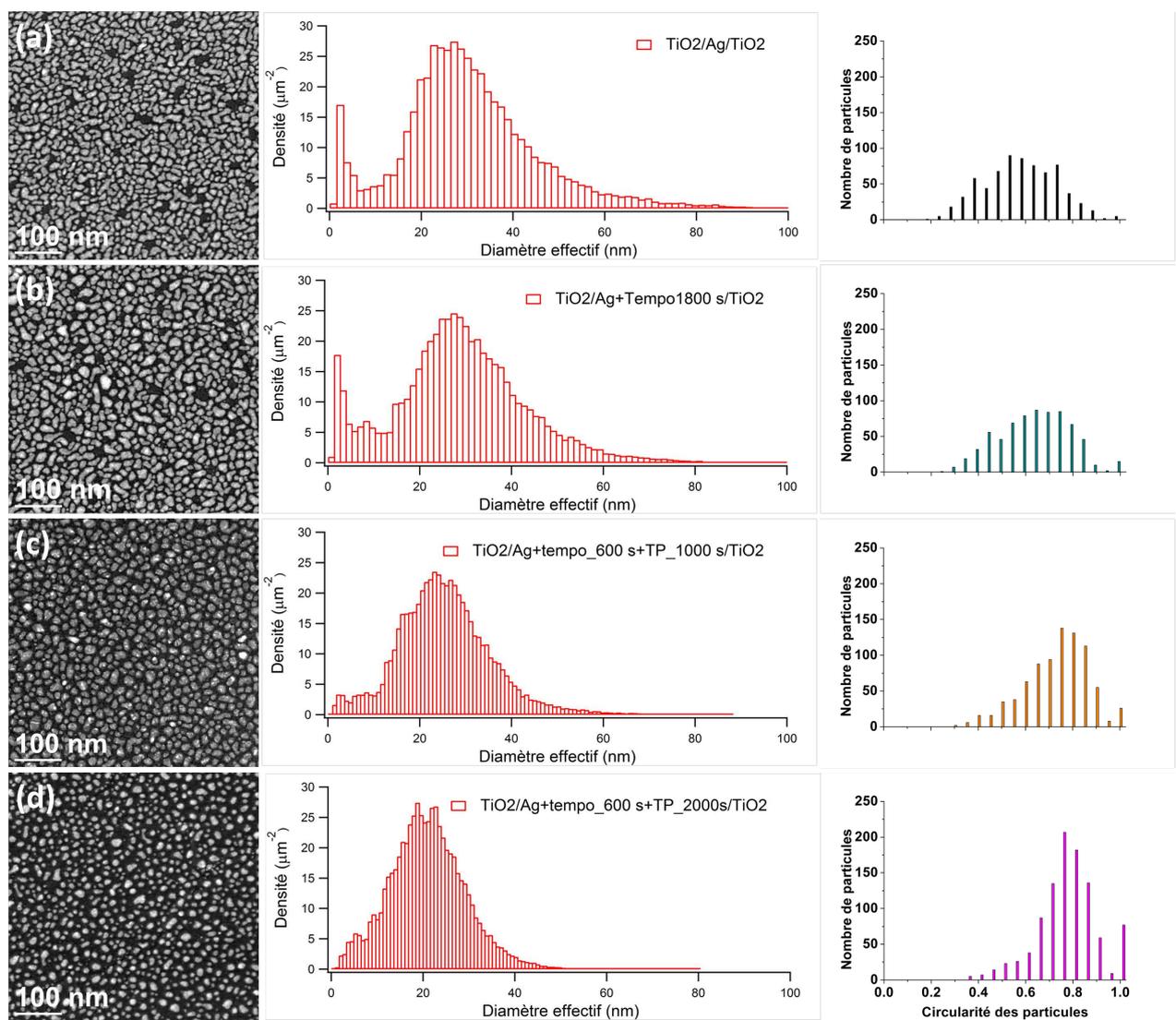


FIGURE 4.4 – Images STEM-HAADF, histogrammes des diamètres effectifs et de circularité des particules : (a) tricouche classique, (b) avec temporisation 1800 s, (c) avec traitement plasma 1000 s, (d) avec traitement plasma 2000 s.

3. La circularité est définie comme le rapport entre le carré du périmètre de chaque particule et $4\pi A$ où A est l'aire de la particule. Cette valeur vaut 1 pour un disque parfait.

Ceci s'accompagne probablement d'une augmentation du rapport d'aspect (hauteur/diamètre) des particules [31], qui pourrait expliquer les résultats de SDRS (Figure 4.3 (a et b)). L'application d'un traitement plasma avant le recouvrement des nanoparticules a des conséquences encore plus importantes sur leur morphologie. En effet, il mène à une augmentation de la densité des nanoparticules mais à une diminution de leur diamètre moyen dans le plan, de la largeur à mi-hauteur de la distribution de diamètre effectif et du taux de couverture (Tableau 4.1). De plus, les nanoparticules sont plus circulaires que dans le cas de la tricouche classique et celui avec temporisation, l'effet étant d'autant plus prononcé que la durée du traitement plasma est longue. Des résultats similaires ont été rapportés lors de traitements plasma appliqués sur des films nanocomposites Ag-Si₃N₄ [31]. L'augmentation de la densité surfacique avec la diminution de diamètre des nanoparticules pourrait être expliquée par la pulvérisation de l'Ag et par la création de défauts à la surface du TiO₂ lors de son interaction avec le plasma d'Ar de faible énergie. Ces défauts peuvent constituer des sites de nucléation privilégiés pour la redéposition de certains atomes d'Ag évaporés [94, 95]. Ces analyses sont en accord avec les résultats de SDRS (Figure 4.3 (c et d)).

Échantillon	d (μm^{-2})	D _{moyen} (nm)	FWHM (nm)	τ (%)
Tricouche	526	31,4	27,3	49,3
Tempo 1800 s	544	31,9	27,8	45,3
TP_1000 s	578	26,7	22,1	34,5
TP_2000 s	634	22,6	19,5	25,4

TABLE 4.1 – Paramètres morphologiques issus de l'analyse des clichés STEM-HAADF de la 4.4. $d \mapsto$ Densité surfacique de particules, $D_{\text{moyen}} \mapsto$ Diamètre moyen des particules dans le plan, $\text{FWHM} \mapsto$ Largeur à mi-hauteur de la distribution des diamètres effectifs, $\tau \mapsto$ Taux de couverture.

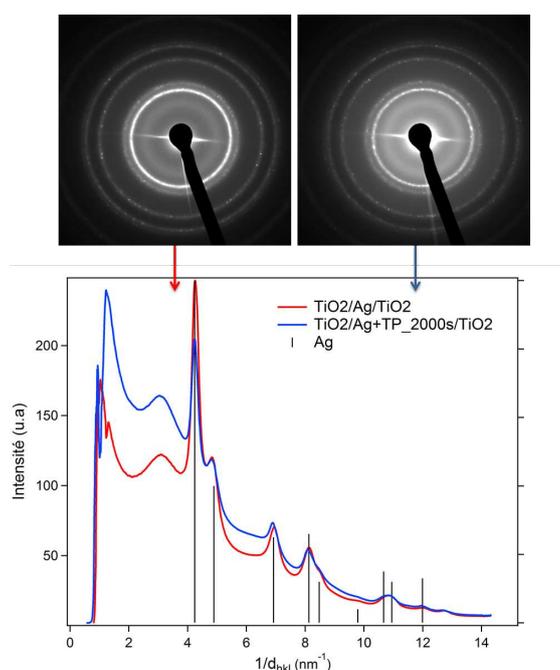


FIGURE 4.5 – Clichés de diffraction électronique et profils correspondants des tricouches synthétisés sans ou avec traitement plasma 2000 s.

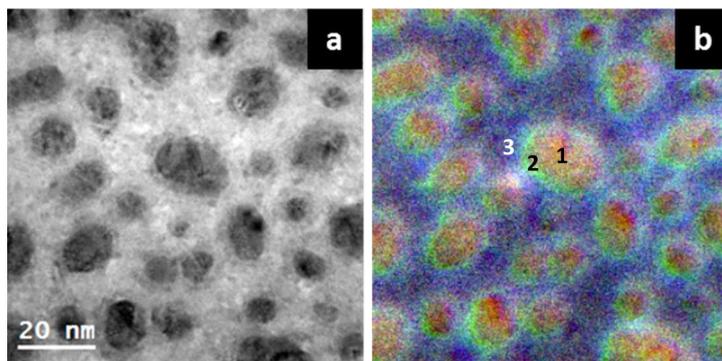


FIGURE 4.6 – (a) Micrographie BF-TEM du film $\text{TiO}_2(10 \text{ nm})/\text{Ag}(4 \text{ nm})/\text{TiO}_2(10 \text{ nm})$ synthétisé avec traitement plasma 2000 s. (b) Cartographie chimique de l'Ag (orange), du Ti (vert) et du TiO_2 (violet) réalisée en EF-TEM dans le domaine des pertes faibles.

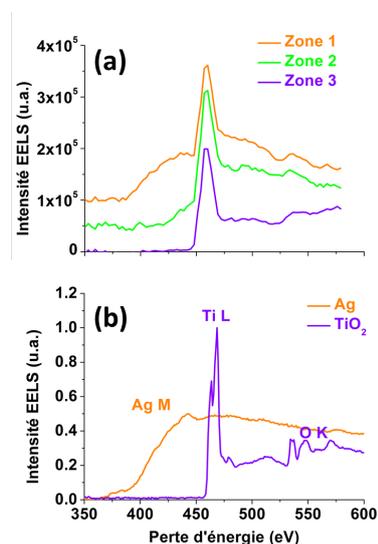


FIGURE 4.7 – (a) Spectres EELS dans le domaine de pertes de cœur correspondants aux trois zones indiquées sur la Figure 4.6 (b). Références EELS de l'Ag et du TiO_2 .

Les clichés de diffraction électronique et leurs profils correspondants (Figure 4.5) ne montrent aucune différence structurale entre la tricouche classique et celle avec traitement plasma 2000 s : présence de cristaux d'Ag avec une structure cubique à faces centrées. Cependant, l'image BF-TEM présentée sur la Figure 4.6 (a) suggère que les nanoparticules ont une structure cœur-coquille lorsqu'un traitement plasma de 2000 s est appliqué avant leur recouvrement. La coquille est relativement mince (environ 2 nm) par rapport au diamètre de la particule (autour de 20 nm).

Afin de mieux caractériser cette structure cœur-coquille, une cartographie chimique d'une région de l'échantillon synthétisé avec traitement plasma 2000 s a été réalisée en EF-TEM dans le domaine des pertes faibles (Figure 4.6 (b)). Les spectres EELS de trois zones caractéristiques de cette structure cœur-coquille sont aussi présentés sur la Figure 4.7 (a) et sont comparés aux références EELS des seuils de l'Ag- $M_{4,5}$ et du Ti- $L_{2,3}$ dans le domaine des pertes de cœur (Figure 4.7 (b)). Les résultats montrent que le cœur des nanoparticules est constitué d'Ag et que la coquille contient de l'Ag et du Ti. Il est important de noter que cette expérience a aussi été réalisée sur l'échantillon tricouche classique, celui avec temporisation 1800 s et celui traité

plasma 1000 s. Les résultats ont montré que la structure cœur-coquille est beaucoup moins flagrante sur les échantillons sans traitement plasma.

4.3.3 Propriétés optiques

On compare sur la Figure 4.8, les spectres de transmittance des quatre échantillons décrits précédemment. Comme attendu, le maximum d'absorption des échantillons traités correspondant au minimum du spectre de transmittance, est décalé vers le bleu car les nanoparticules formées sont plus circulaires comme en témoignent les images STEM-HAADF (Figure 4.4). De plus, une bande d'absorption plus sélective est obtenue sur les échantillons traités, car les nanoparticules sont moins dispersées en taille et en forme. Aussi, l'évolution de l'amplitude de la bande d'absorption est en accord avec les résultats de STEM-HAADF : elle est plus forte lorsque la taille des particules est plus importante.

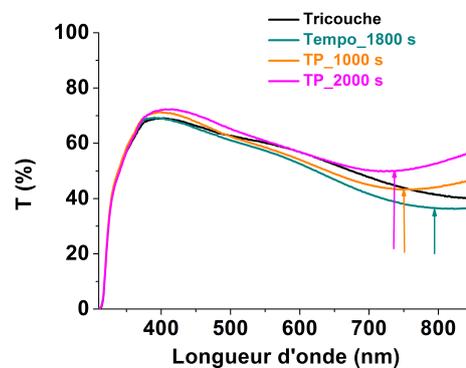


FIGURE 4.8 – Comparaison des spectres de transmittance des films $\text{TiO}_2(10 \text{ nm})/\text{Ag}(4 \text{ nm})/\text{TiO}_2(10 \text{ nm})$ synthétisés sans traitement, avec temporisation 1800 s et avec traitement plasma 1000 s ou 2000 s.

4.3.4 Propriétés photochromes

L'influence d'une temporisation ou d'un traitement plasma réalisé après formation des nanoparticules d'Ag sur les propriétés photochromes de tricouches $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ a été étudiée en comparant les spectres de transmittance avant et après différents temps d'insolation laser visible ($\lambda = 647 \text{ nm}$, $I = 8,59 \text{ W.cm}^{-2}$). Sur la Figure 4.9, il est intéressant de noter que malgré les différences observées précédemment en termes de propriétés optiques et structurales, l'insolation entraîne un comportement globalement similaire pour les quatre échantillons : disparition progressive de la bande d'absorption principale combinée à l'apparition d'une nouvelle bande plus étroite dans un domaine spectral autour de 480 nm.

La réversibilité des couleurs a été testée en insolvant avec un laser UV les zones insolvées précédemment à 647 nm. La Figure 4.10, qui représente les spectres de transmittance mesurés avant et après différents temps d'insolation laser UV ($\lambda = 244 \text{ nm}$, $I = 0,12 \text{ W.cm}^{-2}$) montre un comportement globalement similaire pour les quatre échantillons : réapparition progressive d'une bande d'absorption large, proche de celle du film avant insolation visible et disparition de celle formée après insolation visible. On note toutefois un comportement légèrement différent dans le cas de l'échantillon synthétisé avec traitement plasma 2000 s (Figure 4.10 (d)). En effet, la bande étroite formée après insolation visible reste présente même après 25 minutes

d'insolation UV. Un comportement similaire a déjà été observé dans la littérature et les auteurs l'ont attribué à la formation de nanoparticules d'Ag anisotropes [96, 97]. Cependant, un effet lié à la structure cœur-coquille observée par STEM-HAADF n'est pas à exclure (Figure 4.6).

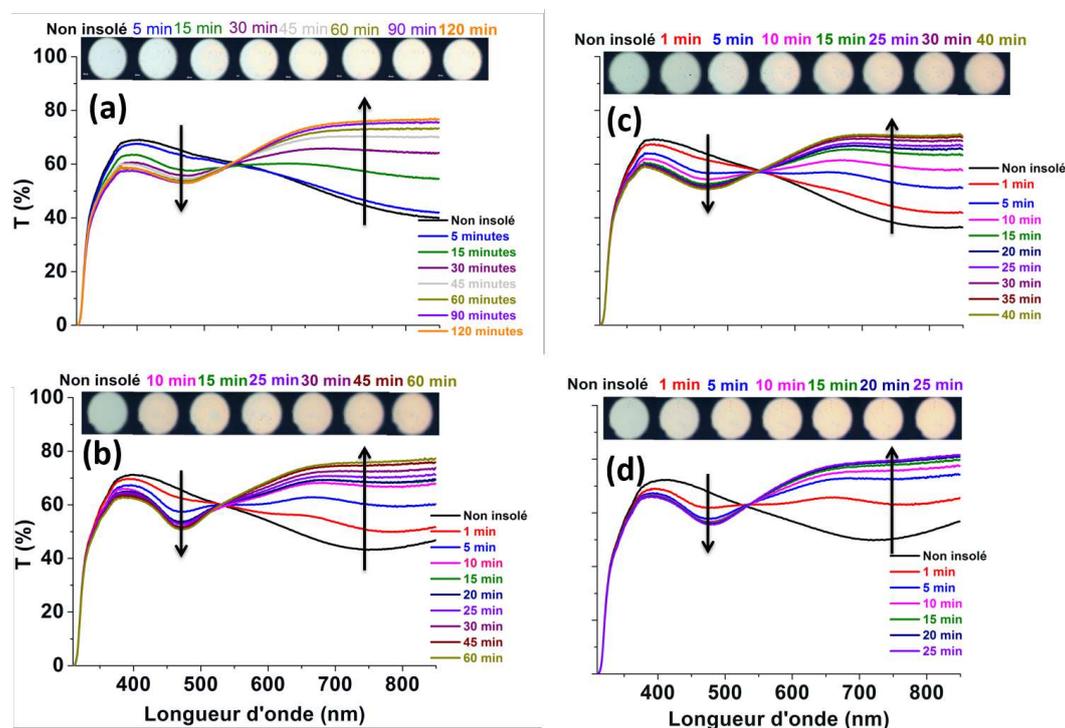


FIGURE 4.9 – Spectres de transmittance et couleurs observées après des insolutions visible successives ($\lambda = 647 \text{ nm}$, $I = 8,59 \text{ W.cm}^{-2}$) : (a) Tricouche classique, (b) Temporisation 1800 s, (c) Traitement plasma 1000 s, (d) Traitement plasma 2000 s.

Les variations de couleur ont été quantitativement évaluées en utilisant la différence de couleur ΔE (voir § 3.3.3). La Figure 4.11 montre que l'écart de couleur évolue de manière similaire pour les quatre échantillons. Toutefois, la valeur de ΔE à la fin de l'insolation visible diffère d'un échantillon à l'autre, de même que le temps d'exposition nécessaire pour obtenir la couleur finale (Figure 4.11 (a)). En effet, on constate que la tricouche avec traitement plasma 2000 s présente la cinétique la plus rapide mais l'écart de couleur final est sensiblement égal à celui obtenu pour la tricouche classique. Les deux autres échantillons présentent des cinétiques intermédiaires mais des écarts de couleur finaux plus importants, révélant ainsi une meilleure efficacité du photochromisme.

Une insolation UV de la zone insolée visible (Figure 4.11 (b)) entraîne une diminution de l'écart de couleur ΔE de manière assez identique pour les quatre échantillons, mais ne permet pas son retour à zéro. Ces résultats montrent que l'effet d'insolation laser n'est pas complètement réversible. Cependant, en comparaison avec la tricouche classique, il est intéressant de noter que l'écart de couleur à la fin de l'insolation UV est plus faible pour la tricouche avec temporisation 1800 s et pour la tricouche avec traitement plasma de 1000 s, alors qu'il est plus élevé pour la tricouche avec traitement plasma de 2000 s. En conclusion, comme espéré, le décalage de la bande d'absorption vers une longueur d'onde plus proche de celle du laser permet d'améliorer l'efficacité du photochromisme. Cela se manifeste essentiellement par une plus grande rapidité de l'effet de l'insolation visible.

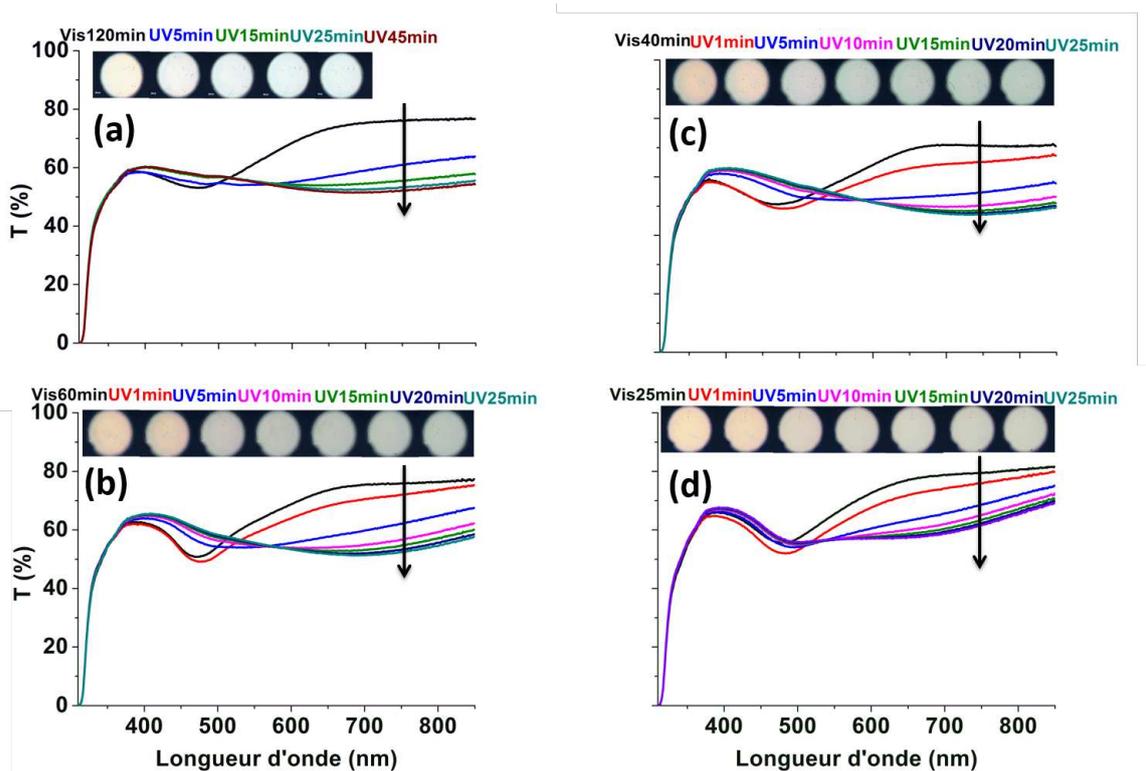


FIGURE 4.10 – Spectres de transmittance et couleurs observées après des insulations UV successives ($\lambda = 244 \text{ nm}$, $I = 0,12 \text{ W.cm}^{-2}$) dans la zone insolée visible de l'échantillon : (a) Tricouche classique, (b) Temporisatoin 30 minutes, (c) Traitement plasma 1000 s, (d) Traitement plasma 2000 s.

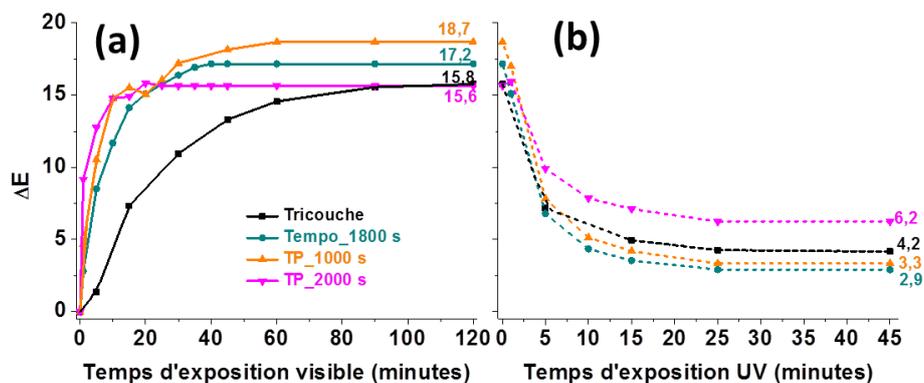


FIGURE 4.11 – Comparaison de l'écart de couleur ΔE en fonction du temps d'exposition visible puis UV pour des tricouches $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ synthétisées de différentes façons. Les couleurs des films non insolés ont été prises comme références. Les écarts de couleur à la fin des insulations sont indiqués sur chaque courbe.

L'échantillon traité plasma pendant 1000 s et celui avec temporisatoin 1800 s semblent être les meilleurs compromis. En effet, bien que l'échantillon traité plasma pendant 2000 s présente avant insolation une bande d'absorption centrée sur une longueur d'onde plus proche de celle du laser, il est possible que la présence d'une coquille riche en Ti autour des nanoparticules joue dans ce cas un rôle néfaste sur l'efficacité du photochromisme.

4.4 Contrôle de l'empilement des couches

Dans ce paragraphe, nous étudions l'influence de l'empilement des couches sur les propriétés photochromes des films nanocomposites Ag-TiO₂. Nous cherchons à obtenir des films présentant des propriétés photochromes plus efficaces. Nous étudions d'abord l'influence de l'épaisseur de recouvrement des nanoparticules, puis celle de la sous-couche de TiO₂ et enfin celle d'un empilement multicouche.

4.4.1 Influence de l'épaisseur de la couche de recouvrement

On compare sur la Figure 4.12 les spectres de transmittance mesurés à différents temps d'exposition visible ($\lambda = 647 \text{ nm}$, $I = 8,59 \text{ W.cm}^{-2}$) de films nanocomposites TiO₂(10nm)/Ag(4nm)/TiO₂(e_c) synthétisés de manière classique avec une épaisseur de recouvrement $e_c = 10 \text{ nm}$ (Figure 4.12 (a)), soit de $e_c = 20 \text{ nm}$ (Figure 4.12 (b)). Avant insolation, les spectres des deux films sont assez similaires : présence d'une large bande d'absorption centrée autour de 800 nm liée à la LSPR des nanoparticules d'Ag. Après insolation visible, on note une évolution globalement similaire des spectres dans les deux cas : disparition de la bande d'absorption principale combinée à la formation d'une nouvelle bande plus étroite dans un domaine spectral autour 480 nm. En revanche, les spectres arrivent plus rapidement à leur état final lorsque l'épaisseur de recouvrement est plus faible.

La réversibilité du processus a été testée pour les deux échantillons en insolant en UV ($\lambda = 244 \text{ nm}$, $I = 0,12 \text{ W.cm}^{-2}$) pendant 60 minutes la zone insolée visible. La Figure 4.12 présente les spectres mesurés avant et après insolation UV (les spectres intermédiaires n'ont pas été mesurés) lorsque l'épaisseur de recouvrement est de 10 nm (c) ou 20 nm (d). On remarque dans les deux cas que l'insolation UV n'a pas permis de reformer exactement la même bande d'absorption que celle de l'échantillon avant insolation visible mais une bande d'absorption de plus faible amplitude liée à la formation de nanoparticules d'Ag moins grosses. Par conséquent, la couleur de la zone insolée est moins saturée que celle de l'échantillon avant insolation visible.

On compare sur la Figure 4.13 l'écart de couleur ΔE en fonction du temps d'exposition au laser visible puis UV pour les deux échantillons. A la fin de l'insolation laser visible (Figure 4.13 (a)), on note un écart de couleur à peu près deux fois plus important lorsque l'épaisseur de recouvrement est plus faible ($\Delta E = 15,3$ contre 7,7) révélant une meilleure efficacité du photochromisme. De plus, le processus est plus rapide lorsque l'épaisseur de recouvrement est plus faible. Comme expliqué dans le Chapitre 1 (§ 1.5.2.1), le photochromisme n'est observé qu'en présence d'oxygène pour permettre l'oxydation de l'Ag grâce à la porosité du TiO₂. Ceci pourrait expliquer le ralentissement des effets du photochromisme lorsque l'épaisseur de recouvrement des nanoparticules est plus importante. Néanmoins, notons qu'une couche de recouvrement plus épaisse permet d'améliorer la stabilité dans le temps des échantillons. Un compromis doit donc être trouvé. A titre d'exemple, pour 4 nm d'épaisseur effectif d'Ag, les films sont stables avec un recouvrement de 10 nm de TiO₂. En revanche avec 5 nm de recouvrement, le film évolue même sous un éclairage ambiant. Enfin, une insolation UV de la zone insolée visible entraîne dans les deux cas une diminution de l'écart de couleur (Figure 4.13 (b)).

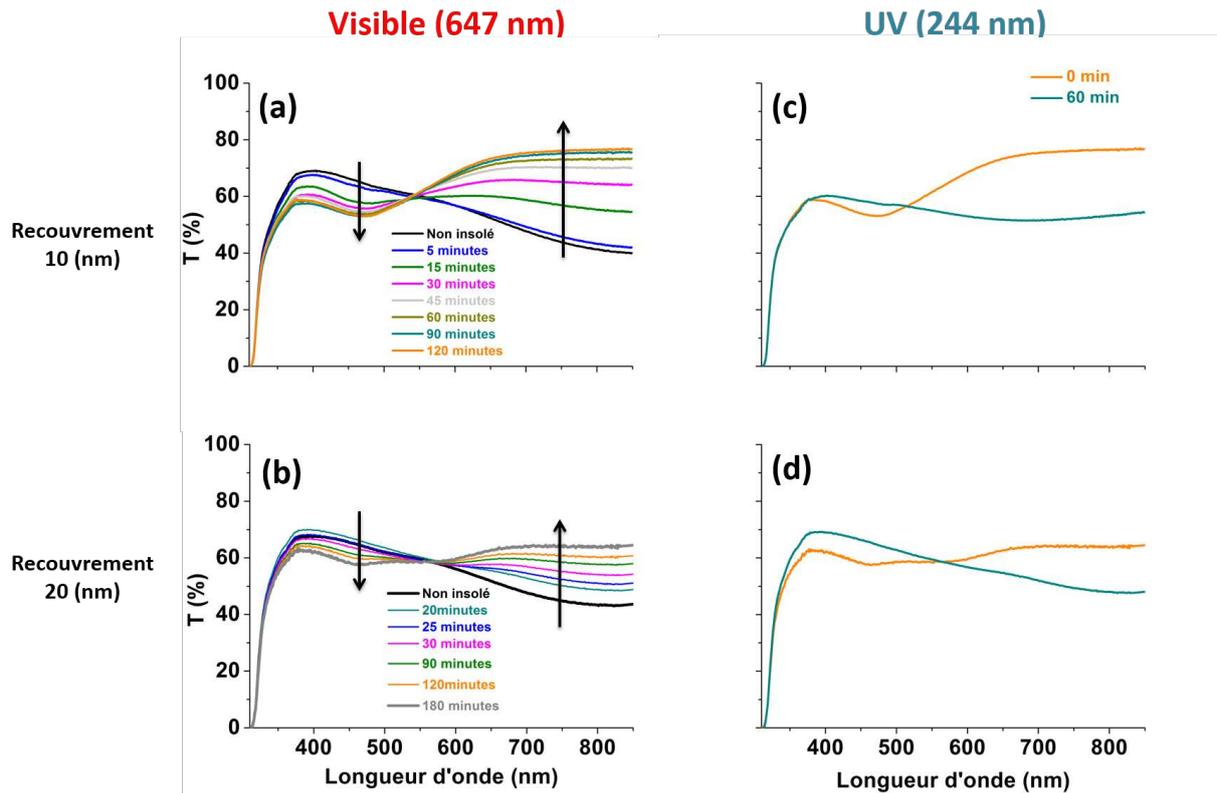


FIGURE 4.12 – Spectres de transmittance mesurés lors des insulations laser visible ($\lambda = 647 \text{ nm}$, $I = 8,59 \text{ W.cm}^{-2}$) puis UV ($\lambda = 244 \text{ nm}$, $I = 0,12 \text{ W.cm}^{-2}$) des films (a, c) $\text{TiO}_2(10\text{nm})/\text{Ag}(4\text{nm})/\text{TiO}_2(10\text{nm})$ et (b, d) $\text{TiO}_2(10\text{nm})/\text{Ag}(4\text{nm})/\text{TiO}_2(20\text{nm})$.

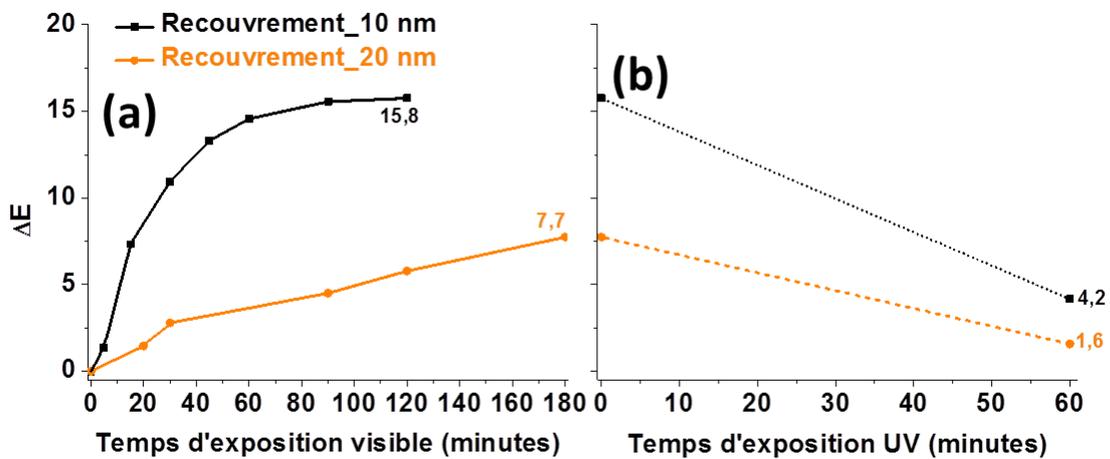


FIGURE 4.13 – Comparaison de l'écart de couleur ΔE en fonction du temps d'exposition visible puis UV entre les films $\text{TiO}_2(10\text{nm})/\text{Ag}(4\text{nm})/\text{TiO}_2(10\text{nm})$ et $\text{TiO}_2(10\text{nm})/\text{Ag}(4\text{nm})/\text{TiO}_2(20\text{nm})$. Les couleurs des films non insolés ont été prises comme références. Les écarts de couleur à la fin des insulations sont indiqués sur chaque courbe.

4.4.2 Influence de l'épaisseur de la sous-couche de TiO_2

Dans le Chapitre 3, nous avons noté que l'insolation laser visible des films nanocomposites RPE avec une sous-couche de TiO_2 épaisse de 10 nm entraîne la migration de nanopar-

ticules d'Ag vers le substrat de PET. Dans cette étude, nous étudions l'influence de l'épaisseur de la sous-couche de TiO_2 sur les changements structuraux induits sous insolation laser et les propriétés photochromes correspondantes. Pour ce faire, deux films nanocomposites $\text{TiO}_2(e_b)/\text{Ag}(4\text{nm})+\text{tempo } 1800 \text{ s}/\text{TiO}_2(20 \text{ nm})$ ont été synthétisés avec $e_b = 20 \text{ nm}$ ou $e_b = 100 \text{ nm}$.

4.4.2.1 Propriétés nanostructurales

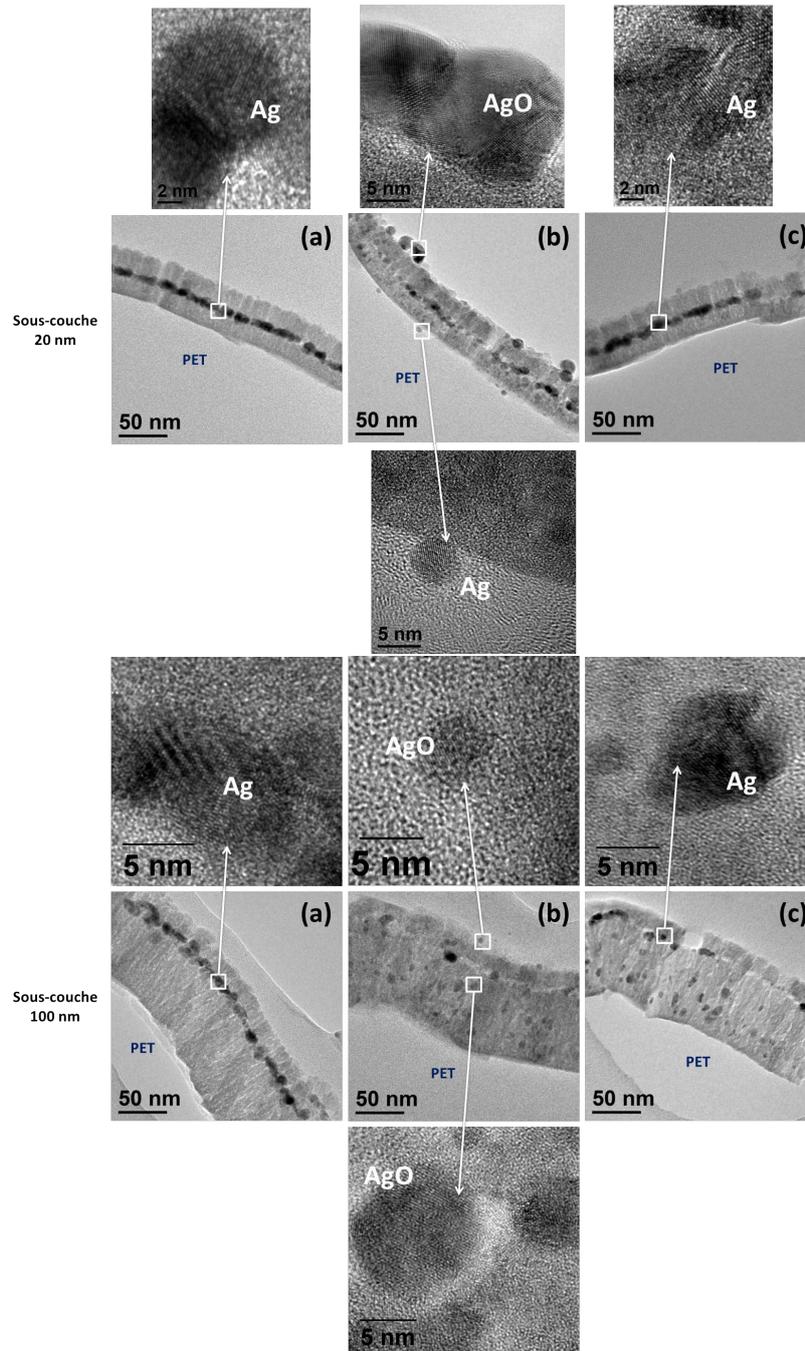


FIGURE 4.14 – Comparaison des vues transverses en BF-TEM et HR-TEM des films $\text{TiO}_2(20\text{nm})/\text{Ag}(4\text{nm})/\text{TiO}_2(20\text{nm})$ et $\text{TiO}_2(100\text{nm})/\text{Ag}(4\text{nm})/\text{TiO}_2(20\text{nm})$: (a) avant insolation, (b) après insolation visible ($\lambda = 647 \text{ nm}$, $I = 8,59 \text{ W.cm}^{-2}$, $t = 90 \text{ minutes}$), (c) après insolation UV de la zone insolée visible ($\lambda = 244 \text{ nm}$, $I = 0,12 \text{ W.cm}^{-2}$, $t = 60 \text{ minutes}$).

La Figure 4.14 montre les images BF-TEM en vues transverses avant et après insolation visible de ces deux échantillons. Dans les deux cas, on observe une couche d'environ 9 nm en épaisseur (contraste gris sombre), composée de nanoparticules d'Ag cristallisées (voir images haute résolution (HR-TEM)), et située entre deux couches nanoporeuses de TiO_2 en contraste gris clair (Figure 4.14 (a)). La différence fondamentale entre les deux films nanocomposites s'observe après insolation visible ($\lambda = 647 \text{ nm}$, $I = 8,59 \text{ W.cm}^{-2}$, $t = 90 \text{ minutes}$). En effet, lorsque l'épaisseur de la sous-couche de TiO_2 n'est que de 20 nm, on observe la formation de nanoparticules d'oxyde d'Ag (AgO) à l'interface air/PET, tandis que la couche de TiO_2 contient principalement des nanoparticules d'Ag dont certaines ont migré à l'interface PET/ TiO_2 . En revanche, lorsque la sous-couche de TiO_2 est épaisse de 100 nm, peu de nanoparticules ont migré vers les interfaces et celles présentes au sein de la couche de TiO_2 sont des nanoparticules d'AgO. Il semblerait donc que l'augmentation de l'épaisseur de la sous-couche favorise l'oxydation totale de l'Ag sous insolation laser visible.

Après insolation UV ($\lambda = 244 \text{ nm}$, $I = 0,12 \text{ W.cm}^{-2}$, $t = 60 \text{ minutes}$) de la zone insolée visible (Figure 4.14 (c)), des nanoparticules d'Ag se reforment dans la couche intermédiaire quelle que soit l'épaisseur de la sous-couche. Lorsque la sous-couche de TiO_2 est de 20 nm, il est intéressant de noter que bien que des nanoparticules d'Ag se soient préalablement formées à l'interface TiO_2 /PET, la nanostructure est très similaire à celle du film avant insolation visible. En revanche, lorsque la sous-couche de TiO_2 est de 100 nm, les lacunes dans la couche intermédiaire ne sont pas complètement comblées et il reste toujours des particules dans la sous-couche de TiO_2 .

4.4.2.2 Propriétés photochromes

Après insolation visible, le film nanocomposite avec la sous-couche de TiO_2 épaisse de 20 nm montre une disparition progressive de la bande d'absorption principale combinée à la diminution de la transmittance pour des longueurs inférieures à un point isobestique vers 500 nm, responsable d'un changement de couleur de la zone insolée (Figure 4.15 (a)). Cette nouvelle bande d'absorption est liée à la présence de nanoparticules d'Ag comme attesté sur la Figure 4.14 (b). En revanche, dans le cas du film nanocomposite avec la sous-couche de TiO_2 épaisse de 100 nm, on note la disparition de la bande d'absorption principale mais sans formation d'une nouvelle bande, entraînant ainsi un blanchiment de la zone insolée (Figure 4.15 (b)). L'absence de bande d'absorption est compatible avec l'absence de nanoparticules d'Ag métalliques comme attesté sur la Figure 4.14 (b) ou avec la formation de très petites particules d'Ag (typiquement de taille inférieure à 1 nm) dont l'absorption est difficilement détectable.

Des résultats similaires ont été obtenus dans la littérature sur des films élaborés par voie sol-gel sur substrat de verre [1] et plus récemment sur substrat de PET [67]. Les auteurs ont attribué ce comportement à l'oxydation totale de l'Ag.

Une insolation UV ($\lambda = 244 \text{ nm}$, $I = 0,12 \text{ W.cm}^{-2}$) pendant 60 minutes de la zone insolée visible (les spectres intermédiaires n'ont pas été mesurés) montre un bon accord entre la nanostructure (Figure 4.14 (c)) et l'optique (Figures 4.15 (c) et (d)). En effet, une bande d'absorption assez proche de celle du film avant insolation visible réapparaît lorsque la sous-couche de TiO_2 est épaisse de 20 nm et la couleur est très similaire à celle observée avant insolation visible. En revanche, une bande d'absorption moins absorbante a été obtenue lorsque la sous-couche de TiO_2 est épaisse de 100 nm, témoignant d'une faible réversibilité des processus.

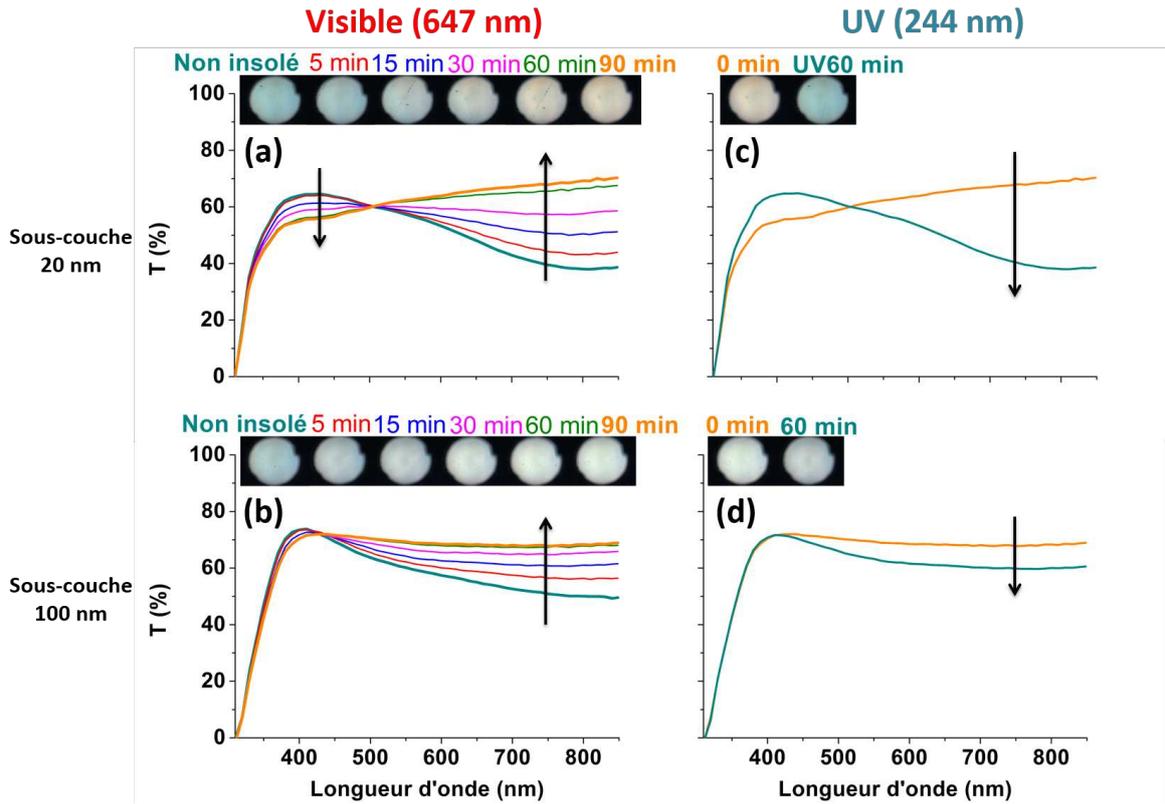


FIGURE 4.15 – Modifications spectrales et couleurs observées durant les insolutions laser visibles et UV successives de l'échantillon : (a, c) $\text{TiO}_2(20\text{nm})/\text{Ag}(4\text{nm})/\text{TiO}_2(20\text{nm})$ et (b, d) $\text{TiO}_2(100\text{nm})/\text{Ag}(4\text{nm})/\text{TiO}_2(20\text{nm})$.

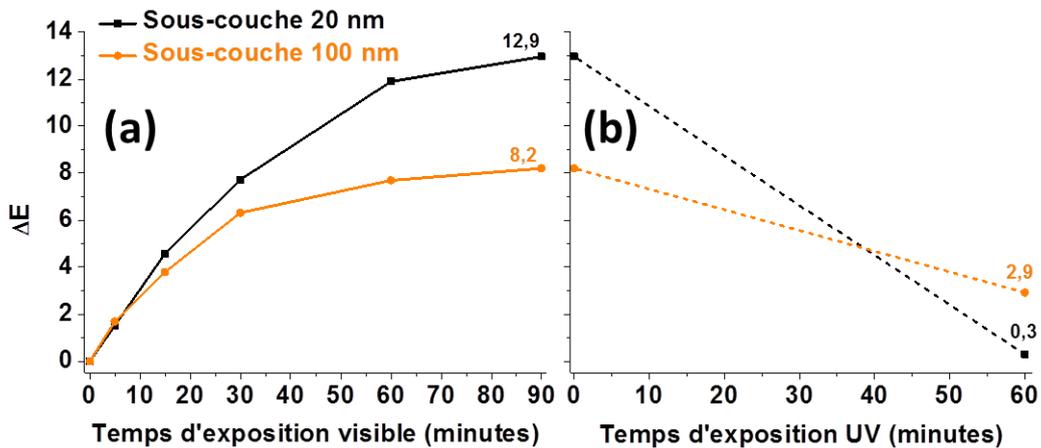


FIGURE 4.16 – Comparaison de l'écart de couleur ΔE en fonction du temps d'exposition visible puis UV entre les films $\text{TiO}_2(20\text{nm})/\text{Ag}(4\text{nm})/\text{TiO}_2(20\text{nm})$ et $\text{TiO}_2(100\text{nm})/\text{Ag}(4\text{nm})/\text{TiO}_2(20\text{nm})$. Les couleurs des films non insolés ont été prises comme références.

On compare sur la Figure 4.16 l'évolution de l'écart de couleur en fonction du temps d'exposition visible puis UV pour les deux échantillons. On note une évolution similaire de ΔE au

cours des insulations laser (visible ou UV). En revanche, l'écart de couleur à la fin de l'insolation visible est plus important lorsque l'épaisseur de la sous-couche est plus faible ($\Delta E = 12,9$ contre 8,2) révélant une meilleure efficacité du photochromisme. Une insolation UV pendant 60 minutes de la zone insolée visible montre une très bonne réversibilité de la couleur lorsque l'épaisseur de la sous-couche de TiO_2 est plus faible (car ΔE est très proche de zéro). En revanche, une faible réversibilité a été observée lorsque l'épaisseur de la sous-couche de TiO_2 est plus importante. Ces résultats permettent de conclure que l'épaisseur de la sous-couche de TiO_2 joue un rôle important non seulement sur la nature du photochromisme (modification de coloration ou décoloration du film), mais aussi sur l'efficacité et la réversibilité du photochromisme.

4.4.3 Empilement multicouche

Le but de cette étude est d'obtenir un échantillon très absorbant tout en gardant une bande d'absorption relativement sélective et proche de la longueur d'onde laser (647 nm). L'idée est donc d'augmenter la quantité d'Ag mais sans que cela n'entraîne un décalage de la bande d'absorption vers le rouge. Pour ce faire, une multicouche a été préparée par dépôts alternés de cinq couches $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$. L'épaisseur des trois couches de TiO_2 a été fixée à 10 nm et celle des deux couches d'Ag à 4 nm effectif. De plus, un traitement plasma de 2000 s a été appliqué à la suite des deux dépôts d'Ag, comme le montre la Figure 4.17.

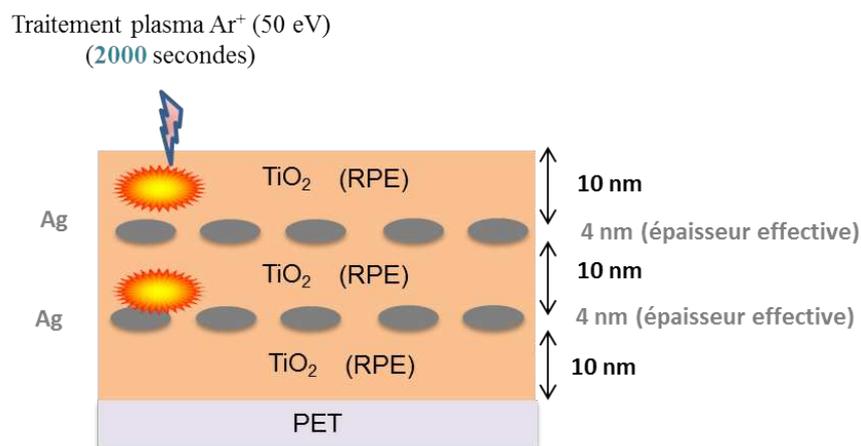


FIGURE 4.17 – Dépôts alternés des multicouches $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ avec traitement plasma.

La Figure 4.18 compare les spectres de transmittance de la tricouche avec traitement plasma 2000 s (§ 4.3) et de cette multicouche. Bien que la quantité d'Ag déposée pour la multicouche soit deux fois plus importante que dans le cas de la tricouche, la position et la largeur de leur bande d'absorption sont très proches. De plus, comme attendu, la multicouche est beaucoup plus absorbante que la tricouche, ce qui la rend intéressante pour obtenir des couleurs saturées.

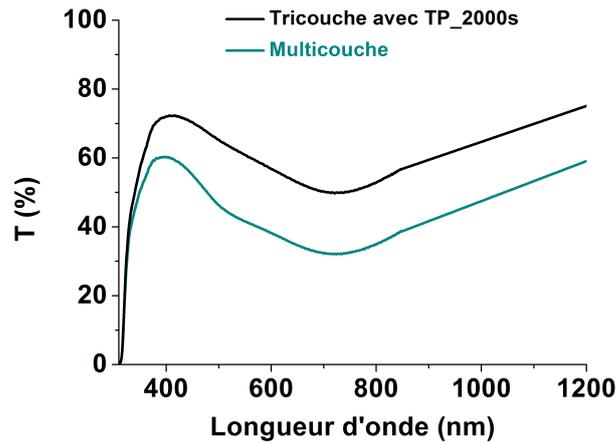


FIGURE 4.18 – Comparaison entre le spectre de transmittance de la tricouche avec traitement plasma 2000 s et la multicouche.

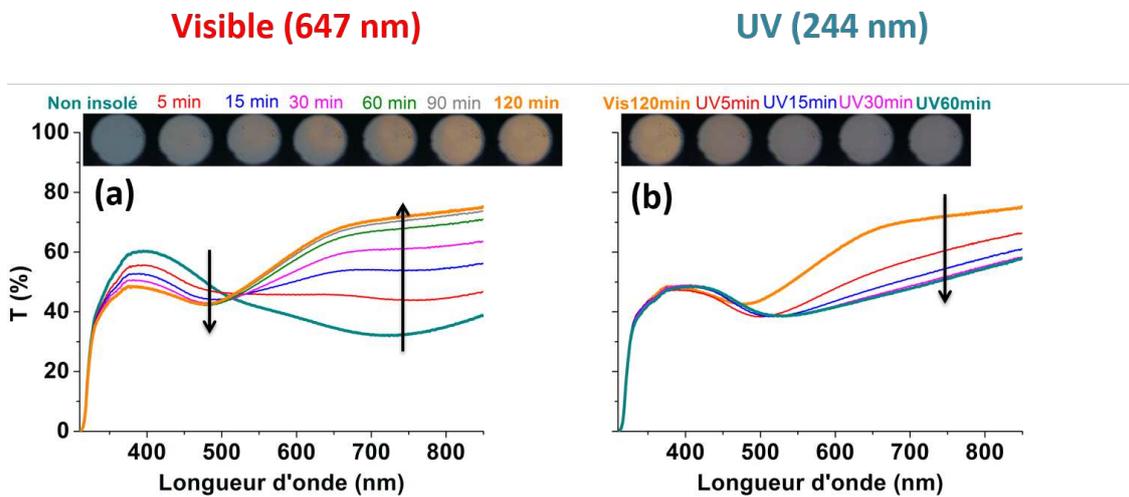


FIGURE 4.19 – Spectres de transmittance et couleurs observées après des insulations visible ($\lambda = 647 \text{ nm}$, $I = 8,59 \text{ W.cm}^{-2}$) (a) puis UV ($\lambda = 244 \text{ nm}$, $I = 0,12 \text{ W.cm}^{-2}$) (b) de la multicouche.

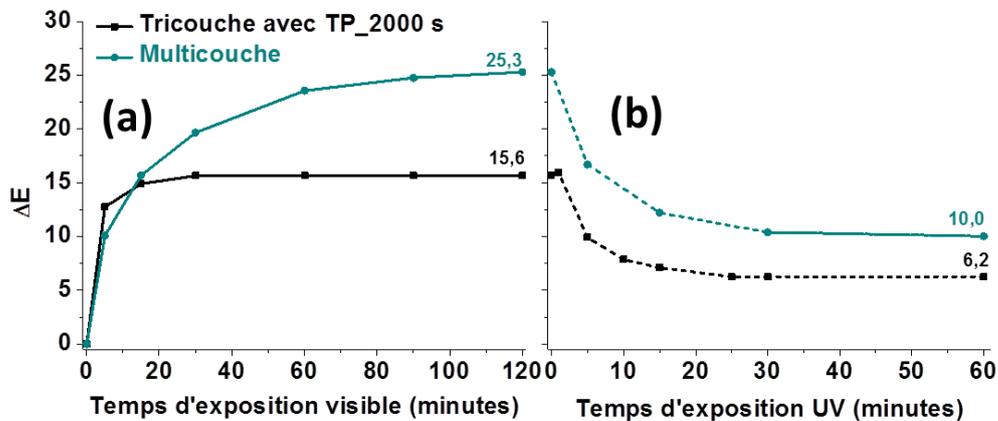


FIGURE 4.20 – Comparaison de l'écart de couleur ΔE en fonction du temps d'exposition visible puis UV entre la tricouche avec traitement plasma 2000 s et la multicouche. Les couleurs des films non insolés ont été prises comme références.

La Figure 4.19 présente les spectres de transmittance mesurés après différents temps d'exposition au laser visible ($\lambda = 647 \text{ nm}$, $I = 8,59 \text{ W.cm}^{-2}$) puis au laser UV ($\lambda = 244 \text{ nm}$, $I = 0,12 \text{ W.cm}^{-2}$) de la multicouche. Durant l'insolation laser visible (Figure 4.19 (a)), l'évolution globale des spectres est similaire au comportement observé sur la tricouche avec traitement plasma 2000 s (Figure 4.9 (d)). Cependant, le temps d'exposition nécessaire pour obtenir la couleur finale est 4 fois plus long pour la multicouche (60 minutes contre 15 minutes pour la tricouche). Une insolation UV de la zone insolée visible entraîne un élargissement de la bande d'absorption, une augmentation de son amplitude et un décalage vers le rouge de son maximum (Figure 4.19 (b)). Il est intéressant de noter que la position, la forme et l'amplitude de cette bande d'absorption sont très différentes de celles du film avant insolation visible. Ces résultats révèlent que l'insolation UV n'a pas permis de reformer la même distribution de taille et de forme des nanoparticules que dans le cas de l'échantillon avant insolation visible.

Comme le montre la Figure 4.20 (a), l'écart de couleur à la fin de l'insolation visible est plus important pour l'échantillon multicouche ($\Delta E = 25,3$) que pour l'échantillon tricouche avec traitement plasma de 2000 s ($\Delta E = 15,6$). De plus, la Figure 4.20 (b) confirme qu'une insolation UV de la zone insolée visible ne permet pas de retrouver la couleur du film avant insolation visible. En conclusion, la synthèse des échantillons sous forme de multicouche permet d'améliorer l'efficacité du photochromisme mais les mécanismes sont moins rapides et moins réversibles. Ceci pourrait s'expliquer en considérant les résultats décrits précédemment (§ 4.4.1 et § 4.4.2). En effet, dans le cas de la multicouche, la couche supérieure de nanoparticules d'Ag réagit comme dans le cas d'une tricouche avec une sous-couche épaisse, tandis que la couche inférieure réagit comme dans le cas d'une tricouche avec une couche de recouvrement épaisse.

4.5 Conclusion

L'objectif de ce chapitre était d'étudier l'influence du procédé de dépôt sur les propriétés photochromes des films nanocomposites RPE. La première idée était d'élaborer des films présentant des bandes d'absorption dont le maximum est décalé vers la longueur d'onde du laser incident (647 nm). Nous avons démontré qu'une temporisation avant le recouvrement des nanoparticules par une couche de TiO_2 permet d'obtenir un film légèrement plus absorbant et présentant une bande d'absorption décalée vers le bleu par rapport à celle obtenue sur une tricouche sans temporisation. Cet effet est lié à la formation de nanoparticules d'Ag plus grosses et plus circulaires avec une distribution de taille et de forme moins large par rapport à la tricouche sans temporisation. Cette temporisation contribue à améliorer l'efficacité du photochromisme et à diminuer d'un facteur 3 le temps d'exposition nécessaire pour obtenir la couleur finale après insolation visible. L'application d'un traitement plasma d'Ar avant le recouvrement des nanoparticules d'Ag par une couche de TiO_2 entraîne une bande d'absorption sensiblement plus faible mais plus sélective et encore plus décalée vers le bleu. L'insolation visible d'un tel échantillon entraîne des effets plus rapides et plus efficaces que dans le cas de la tricouche sans traitement et de la tricouche avec temporisation. Cependant, lorsque le temps de traitement plasma est trop long, on observe la formation de nanoparticules avec une structure cœur-coquille composée d'un cœur riche en Ag et d'une coquille riche en Ti et l'efficacité de l'effet d'insolation visible diminue. La seconde idée consistait à jouer sur l'empilement des couches. Nous avons montré que l'épaisseur de recouvrement des nanoparticules d'Ag joue un rôle important non seulement sur la vitesse des effets de l'insolation mais aussi sur l'efficacité du photochromisme. En effet, lorsque cette épaisseur est plus faible, l'effet d'insolation visible est plus rapide et on note une nette amélioration de l'efficacité du photochromisme. Cependant, un compromis

doit être trouvé car pour une épaisseur trop faible de recouvrement, la couleur de l'échantillon peut évoluer dans le temps. Nous avons aussi montré que les couleurs induites par insolation visible dépendent fortement de l'épaisseur de la sous-couche de TiO_2 . En effet, lorsqu'elle est faible (10 ou 20 nm), l'insolation visible entraîne une modification de coloration du film due à une modification de la distribution de taille des nanoparticules d'Ag, tandis que lorsqu'elle est assez épaisse (100 nm), une insolation visible entraîne une décoloration complète du film liée à une oxydation totale de l'Ag. Nous avons aussi montré qu'une structure multicouche permet une forte amélioration de l'efficacité du photochromisme mais les processus sont moins rapides et moins réversibles.

Chapitre 5

Auto-organisation et dichroïsme

5.1 Introduction

Dans les chapitres précédents, nous nous sommes intéressés à l'étude du photochromisme induit sous faisceau laser direct ou élargi sur des échantillons nanocomposites, déposés sur des substrats souples (PET et papier), ne présentant pas d'organisation particulière des nanoparticules d'Ag. Dans ce nouveau chapitre, nous nous intéressons à l'auto-organisation des particules d'Ag induite sous faisceau laser focalisé conduisant par là même à des couleurs dichroïques. Dans le cadre de l'ANR Photoflex, l'auto-organisation photo-induite des nanoparticules d'Ag dans des couches de TiO_2 a été observée sur des films élaborés sur verre par voie sol-gel [92] qui présentent une structure très différente des films élaborés dans le cadre de cette thèse par pulvérisation magnétron. En effet, ces derniers présentent une structure en tricouche tandis que dans les films obtenus par voie sol-gel, les nanoparticules sont réparties dans tout le volume du film sur des épaisseurs souvent plus importantes. Dans cette étude, nous cherchons à démontrer que malgré ces différences, la méthode d'auto-organisation photo-induite fonctionne avec succès sur des films pour lesquelles la taille initiale des nanoparticules d'Ag est plus importante et de manière plus précise que par voie sol-gel. Nous présentons d'abord un état de l'art sur l'auto-organisation des nanoparticules d'Ag induite sous insolation laser focalisée, puis le protocole expérimental utilisé lors de l'élaboration des films et lors des marquages lasers. Enfin, nous présentons les résultats obtenus. Notons que cette auto-organisation n'a pas pu être obtenue sur des substrats souples et que cette étude a donc été réalisée uniquement sur des films déposés sur verre.

5.2 État de l'art

5.2.1 Croissance des nanoparticules d'Ag sous insolation laser visible

Jusqu'à présent, lors de l'étude des phénomènes photochromes sur les couches Ag- TiO_2 , la lumière visible n'était utilisée que pour engendrer des mécanismes photochimiques conduisant à une réduction de taille des nanoparticules d'Ag. Ces transitions photochromes étaient produites à faible éclairement laser, dans des conditions ne conduisant pas à un échauffement significatif des nanoparticules. Cependant, en augmentant l'éclairement laser au-dessus d'un certain seuil, l'absorption du rayonnement incident par les nanoparticules d'Ag peut engendrer une forte hausse de température au voisinage immédiat de ces dernières pouvant conduire à une cristallisation et une densification du film de TiO_2 [81, 98]. Cette augmentation de température peut induire aussi d'autres mécanismes débouchant sur une croissance des nanoparticules

impliquant la réduction de l'argent oxydé en argent métallique, le processus de mûrissement d'Ostwald qui tend à favoriser la croissance de grosses nanoparticules aux dépens des petites, et le phénomène de coalescence. Ces mécanismes entrent en concurrence avec le mécanisme de photo-oxydation conduisant à la réduction de taille des nanoparticules et qui est proportionnel au nombre de photons absorbés. L'ensemble de ces mécanismes et leur compétition est décrit dans les articles de Liu et al. [92, 99] dont les simulations permettent de déterminer les conditions dans lesquelles la croissance des nanoparticules peut devenir le mécanisme prépondérant lors du balayage d'un faisceau laser visible sur la surface. Ces simulations permettent également d'estimer l'évolution de taille des nanoparticules en fonction des conditions d'exposition. La Figure 5.1 décrit les différents processus en considérant un système dans lequel l'Ag est présent sous formes d'ions (Ag^+) ou d'atomes ou de nanoparticules. La photo-oxydation transforme une partie de l'Ag des nanoparticules en ions et induit le rétrécissement des nanoparticules. Ce processus est contrôlé par l'éclairement du laser incident. La réduction des ions Ag^+ en atomes d'Ag permet ensuite leur croissance sous formes de nanoparticules, qui est produit par un double effet de mûrissement d'Ostwald et de coalescence des nanoparticules. Cette croissance des nanoparticules est contrôlée par la température locale du système.

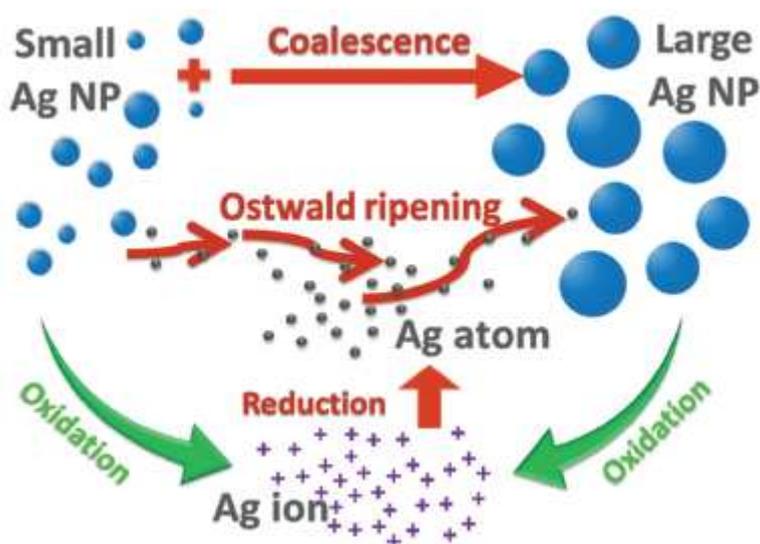


FIGURE 5.1 – Schéma représentant les flux de matière entre différentes espèces d'Ag dans le système étudié. Ces flux sont entraînés par des processus physico-chimiques qui mènent à la croissance (flèches rouges) ou au rétrécissement (flèches vertes) des nanoparticules (NP) d'Ag [99].

5.2.2 Auto-organisation des nanoparticules d'Ag lors de leur croissance

Le phénomène physique induisant le dichroïsme a été expliqué dans la littérature en se basant sur des films élaborés par voie sol-gel sur substrat de verre puis insolés avec un laser visible continu polarisé linéairement [81]. Les particules d'Ag présentes dans les films agissent comme des nanosources de chaleur sous illumination laser visible lorsque la longueur d'onde de ce dernier se trouve dans la bande de résonance plasmon des nanoparticules. Comme expliqué au paragraphe précédent, l'élévation de la température dans le film promeut les mécanismes de croissance de nanoparticules, qui en plus d'absorber le rayonnement laser incident le diffuse. Durant la croissance des nanoparticules induite par l'insolation laser, leur section efficace de diffusion augmente. Les dipôles électriques oscillants induits au sein des nanoparticules ont la

même orientation que le champ électrique incident et rayonnent principalement dans le plan perpendiculaire à la direction de polarisation. Une partie du champ diffusé par ces dipôles peut être piégée dans le guide d'onde constitué par le film mince de TiO_2 déposé (Figure 5.2). En raison du confinement, l'amplitude des modes guidés domine celle des autres ondes diffusées. Le champ total dans le guide d'onde est alors la superposition du premier ordre des modes guidés avec le champ électrique incident et ses réflexions sur les interfaces planes impliquant un diagramme d'interférence périodique dans le film dont la période est donnée par :

$$P = \frac{\lambda}{n_{eff}}, \quad (5.1)$$

avec λ la longueur d'onde du laser utilisé et n_{eff} l'indice effectif du mode guidé excité. En considérant que le plus petit indice effectif possible est égal à l'indice du substrat, nous déterminons une période $P = 310$ nm dans le cas du substrat de verre utilisé dans cette étude ($n_{eff} = 1,57$ avec $\lambda = 488$ nm). Les interférences entre les modes guidés avec le champ électrique incident et ses réflexions sur les interfaces planes favorisent la migration des atomes d'Ag et la croissance des nanoparticules d'Ag sous la forme de chaînes périodiques. Le mécanisme proposé pour expliquer la croissance auto-organisée des nanoparticules suppose donc qu'un mode guidé soit excité dans le film. En supposant que le champ électrique incident est polarisé perpendiculairement au plan d'incidence, la condition d'excitation d'un mode guidé dans un film homogène à faces planes et parallèles est donnée par :

$$W = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{n_g^2 - n_s^2}} \left(m\pi + \text{atan} \left(\sqrt{\frac{n_s^2 - n_c^2}{n_g^2 - n_s^2}} \right) \right), \quad (5.2)$$

où W et n_g correspondent à l'épaisseur et à l'indice de la couche de guide d'onde, n_c l'indice de l'air, n_s l'indice du substrat, m un nombre entier. Le mode guidé existe si et seulement si $n_g > n_{eff} > n_s$. En posant $m = 0$ et en considérant une couche de TiO_2 RPE ($n_g = 2,1$) déposée sur un substrat de verre ($n_s = 1,57$), on s'attend donc à ce qu'un mode guidé puisse être excité avec un laser émettant à 488 nm dès lors que $W = 40$ nm.

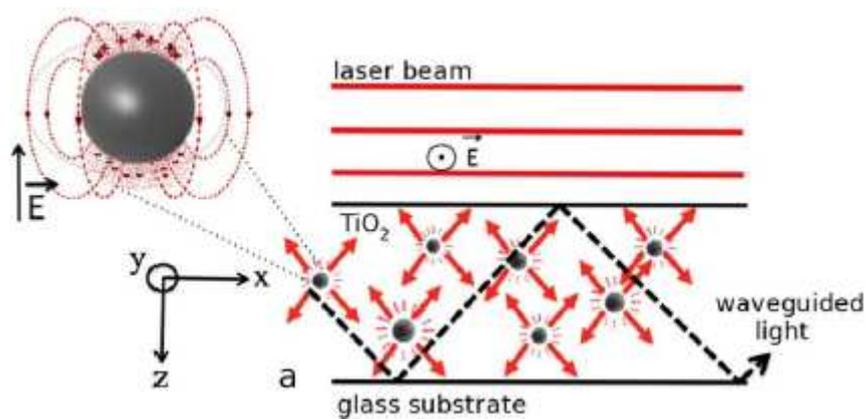


FIGURE 5.2 – Schéma de principe du mécanisme d'auto-organisation photo-induite : une couche de TiO_2 contient des petites nanoparticules d'Ag qui rayonnent comme des dipôles (gros plan sur la gauche, avec une rotation du champ électrique à 90° pour une meilleure visualisation) principalement dans le plan perpendiculaire au champ incident. Une partie des ondes diffusées (flèches plus longues) reste confinée à l'intérieur du film sous la forme d'un mode guidé (ligne en pointillés) [100].

5.3 Protocole expérimental

5.3.1 Caractéristiques des films

Les films nanocomposites $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ étudiés dans ce chapitre ont été obtenus par dépôt alterné (Figure 5.3). Tout d'abord, un film de TiO_2 d'épaisseur environ 20 nm a été déposé sur un substrat de verre ou sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone en RPE, puis nous avons fait croître une épaisseur effective d'Ag d'environ 4 nm. Enfin, après une temporisation de 30 minutes, les nanoparticules d'Ag ainsi formées ont été recouvertes par une dernière couche de TiO_2 RPE de 20 nm en épaisseur effective. Dans ces conditions de dépôt, le TiO_2 peut se comporter comme guide d'onde d'après le calcul donné par l'équation 5.2.

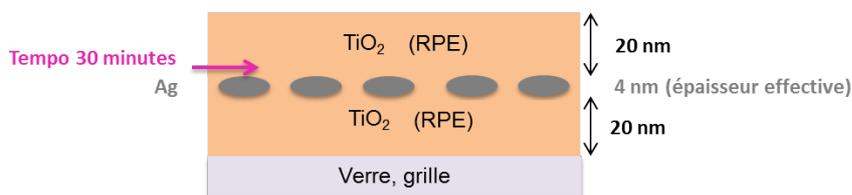


FIGURE 5.3 – Représentation schématique de la structure des films $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ déposés sur substrat de verre ou sur grilles de cuivre recouvertes d'une membrane de carbone.

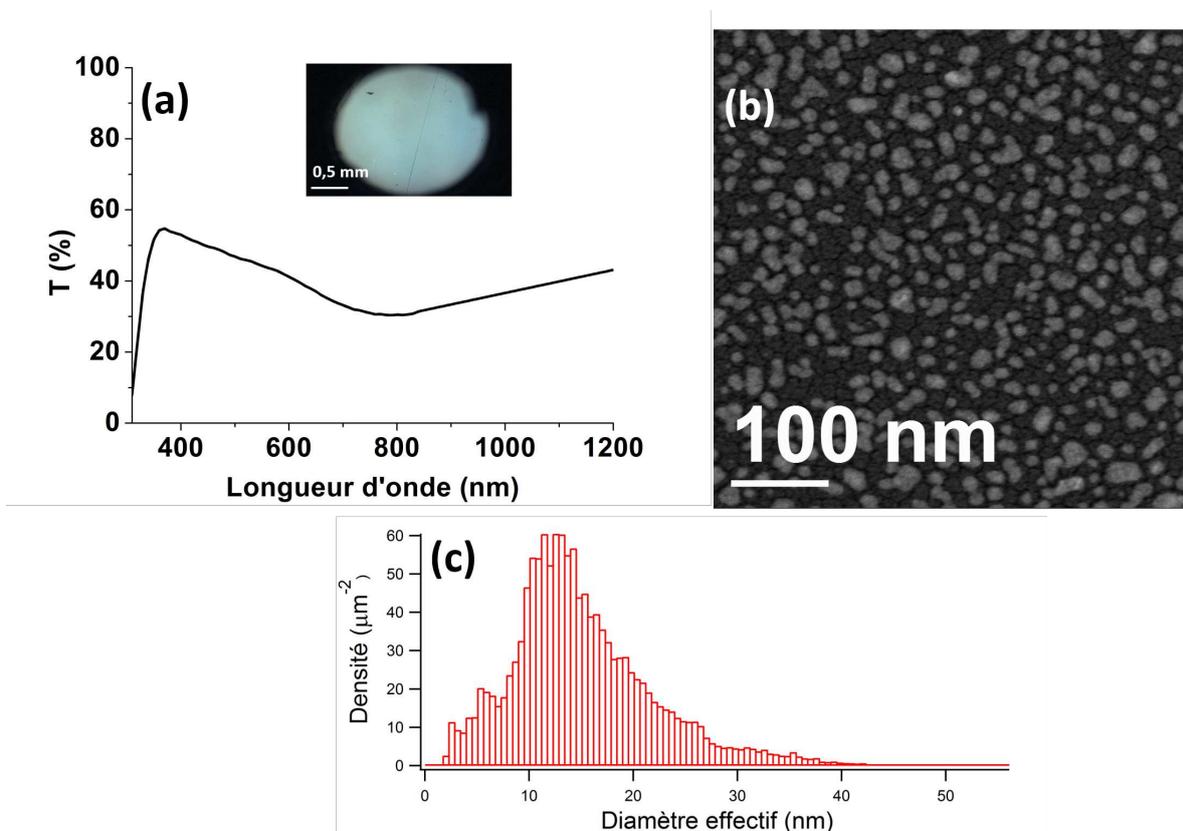


FIGURE 5.4 – (a) Spectre de transmittance et image de microscopie optique calibrée correspondante, (b) Image STEM-HAADF en vue plane, (c) Histogramme des diamètres effectifs dans le plan des nanoparticules d'Ag de l'échantillon $\text{TiO}_2\text{RPE}(20\text{nm})/\text{Ag}(4\text{nm})/\text{TiO}_2\text{RPE}(20\text{nm})$ avant insolation laser.

On présente sur la Figure 5.4 les caractéristiques optiques (Figure 5.4 (a)) et microstructurales (Figures 5.4 (b) et (c)) d'un tel échantillon avant insolation laser. On note la présence d'une large bande d'absorption centrée autour de 800 nm (Figure 5.4 (a)) liée à la présence de nanoparticules d'Ag (contraste clair), de diamètre effectif moyen autour de 15 nm, réparties de manière aléatoire entre les deux couches de TiO₂ (contraste sombre) (Figures 5.4 (b) et (c)). Par conséquent, l'échantillon est coloré en bleu.

5.3.2 Marquage laser

Les expériences ont été réalisées en utilisant un laser Ar-Kr polarisé linéairement émettant à 488 nm, 514 nm, 568 nm ou 647 nm dont la puissance est réglable. Le faisceau laser est focalisé à l'aide d'un objectif de microscope 10X en incidence normale (Figure 3.17). L'échantillon est déplacé par rapport au plan focal pour élargir le diamètre du faisceau sur l'échantillon et diminuer l'éclairement du laser. Par la suite, nous indiquons par Foc 0 que le laser est focalisé sur l'échantillon et par Foc $-x$ que l'échantillon a été déplacé de x mm par rapport à cette position. L'échantillon est déplacé dans son plan au cours de l'insolation à une vitesse constante variant de 20 à 30000 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ selon une direction perpendiculaire à la polarisation du laser incident. A titre d'illustration, une série de lignes inscrites avec une longueur d'onde de 488 nm et une puissance incidente de 150 mW en utilisant différentes vitesses de balayage et différentes focalisations du laser est présentée sur la Figure 5.5. La période entre les lignes est de 30 μm et leur largeur varie entre 12,8 μm (Foc 0) et 16,7 μm (Foc -3) selon la focalisation du laser. Le caractère dichroïque est mis en évidence sur la Figure 5.5 par l'observation de l'échantillon en réflexion spéculaire en utilisant une lumière blanche non polarisée ou polarisée linéairement (parallèlement ou perpendiculairement à la direction de balayage du laser).

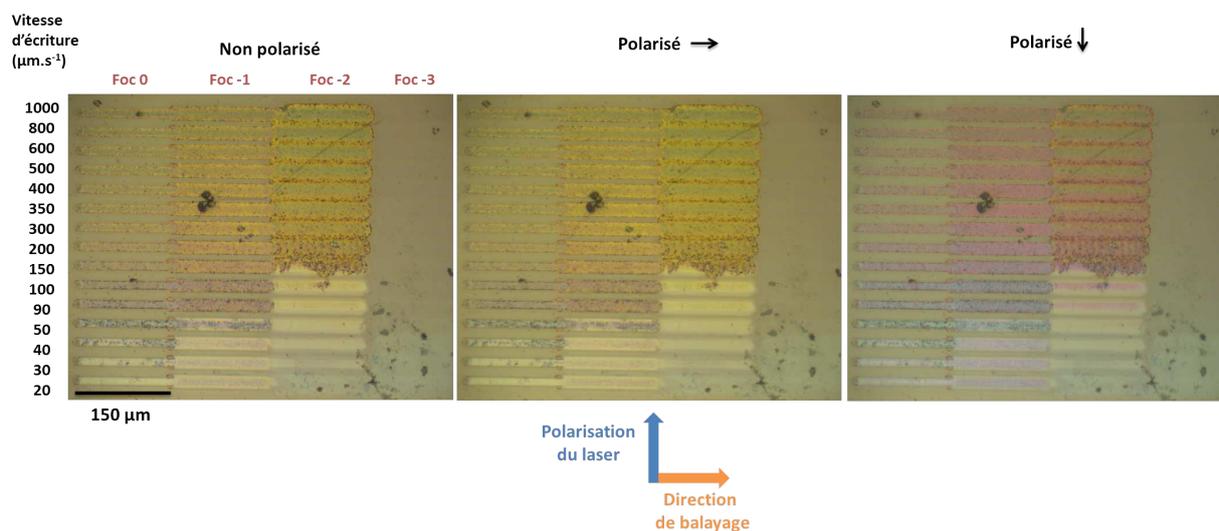


FIGURE 5.5 – Images optiques en réflexion spéculaire de lignes inscrites sur le film TiO₂RPE(20nm)/Ag(4nm)/TiO₂RPE(20nm) déposé sur un substrat en verre en utilisant différentes vitesses de balayage et différentes positions par rapport au plan focal de l'objectif. La longueur d'onde du laser est de 488 nm et la puissance incidente est de 150 mW. L'échantillon a été éclairé avec une lumière non polarisée ou polarisée linéairement selon la flèche indiquée afin de mettre en évidence le caractère dichroïque des échantillons colorés.

On note sur l'image « non polarisée » de la Figure 5.5 que les couleurs photo-induites varient en fonction de la vitesse d'écriture ou de la largeur du faisceau incident (défocalisation) à vitesse constante. Il est intéressant de noter que dans une gamme de paramètres d'écriture (vitesse $V = 50 \mu\text{m.s}^{-1}$ (Foc 0) à $1000 \mu\text{m.s}^{-1}$ (Foc 0 et Foc -1)), la couleur des zones photo-colorées présente une sensibilité à la direction polarisation de la lumière. Ce caractère dichroïque est lié au fait que le film présente une biréfringence chromatique découlant de l'auto-organisation des nanoparticules d'Ag. Pour les faibles vitesses ($V = 20, 30, 40 \mu\text{m.s}^{-1}$) et les fortes défocalisations (Foc -2 et Foc -3), les zones photo-colorées correspondent à un blanchiment du film. Ces résultats sont en accord avec ceux décrits par Liu et ses collaborateurs [92]. En effet, pour un éclairage donné les faibles vitesses de balayage entraînent une oxydation de l'Ag et une réduction de taille des nanoparticules d'Ag, tandis que les grandes vitesses de balayage favorisent une rapide élévation de température et une importante croissance des nanoparticules d'Ag. Ces deux régimes sont séparés par un seuil de vitesse qui dépend de la puissance du laser, du diamètre de faisceau et de la taille initiale des nanoparticules.

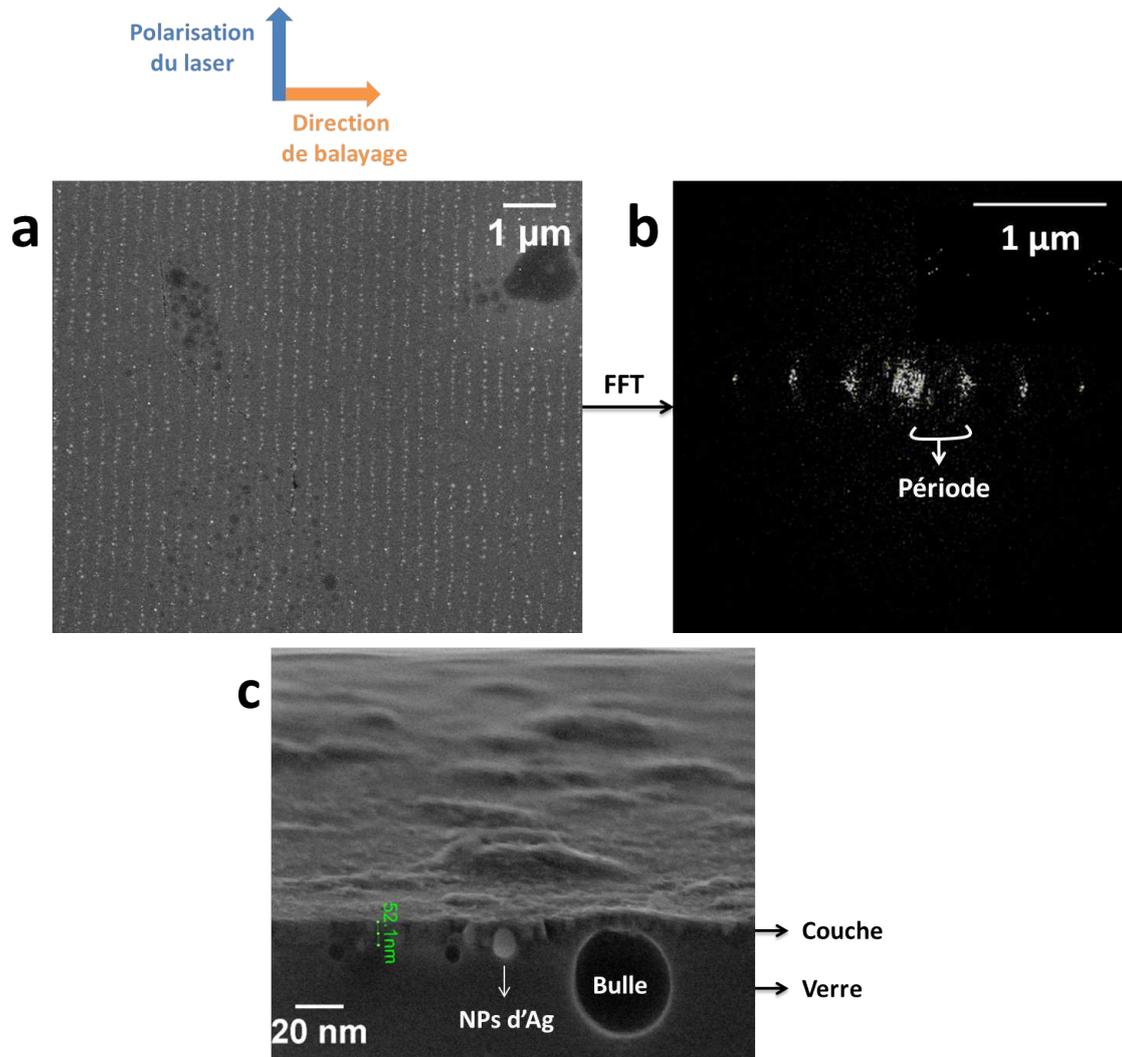


FIGURE 5.6 – (a) Image MEB de l'échantillon $\text{TiO}_2\text{RPE}(20\text{nm})/\text{Ag}(4\text{nm})/\text{TiO}_2\text{RPE}(20\text{nm})$ après illumination à 488 nm avec une vitesse d'écriture de $100 \mu\text{m.s}^{-1}$, un éclairage de $93,3 \text{ kW.cm}^{-2}$, (b) la transformée de Fourier associée, (c) vue transverse correspondante.

Quelques lignes inscrites ont été caractérisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) FEI NovananoSEM opérant avec une tension de 10 à 20 kV sous vide partiel. La Figure 5.6 (a), présente une image MEB d'une ligne de la Figure 5.5 correspondant à une inscription réalisée à 488 nm (Foc 0, vitesse $V = 100 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, éclaircissement $I = 93,3 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$). Celle-ci indique la formation de chaînes de nanoparticules d'Ag (contraste clair), périodiquement espacées dans une matrice de TiO_2 (contraste sombre), et orientées parallèlement à la polarisation du laser (perpendiculairement à la direction de balayage). La présence de ce réseau de nanoparticules est la cause de la biréfringence chromatique de l'échantillon, c'est-à-dire de la variation de couleur en fonction de la polarisation de la lumière (Figure 5.5) [101].

En réalisant une transformée de Fourier de l'image de la Figure 5.6 (a), il est possible d'estimer la période du réseau comme indiqué sur la Figure 5.6 (b) : on trouve une période de $300 \pm 10 \text{ nm}$. Cette valeur est proche de celle estimée à partir de l'équation 5.1. Une section transverse de la ligne a été réalisée en clivant la zone insolée à l'aide d'un couteau diamant. L'observation de cette section par MEB (Figure 5.6 (c)) indique que les nanoparticules d'Ag migrent dans le verre au cours de l'insolation, comme cela a déjà été observé sur des échantillons obtenus par voie sol-gel [100]. On note aussi la présence de bulles dans le verre qui correspondent aux tâches noires observées sur la Figure 5.6 (a).

Une analyse par spectroscopie Raman d'une zone non insolée témoigne de l'absence de mode vibrationnel caractéristique du TiO_2 cristallisé (Figure 5.7), signifiant que le TiO_2 est principalement amorphe après dépôt. Après insolation, on note clairement l'apparition de différents modes vibrationnels correspondant à ceux du TiO_2 anatase [102]. Comme expliqué dans le paragraphe 5.2.1, cette cristallisation de la matrice de TiO_2 est induite par un échauffement local de cette dernière dû à la forte absorption du rayonnement incident par les nanoparticules d'Ag [98].

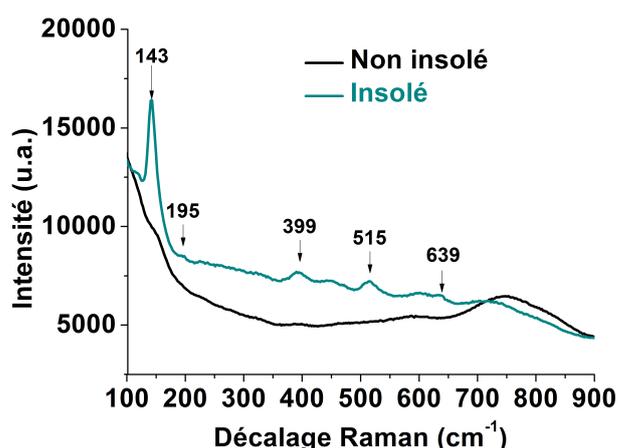


FIGURE 5.7 – Spectres Raman avant et après insolation à 488 nm de l'échantillon $\text{TiO}_2\text{RPE}(20\text{nm})/\text{Ag}(4\text{nm})/\text{TiO}_2\text{RPE}(20\text{nm})$ avec une vitesse d'écriture de $100 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, un éclaircissement de $93,3 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Afin de mieux comprendre les différences de couleur en fonction des paramètres d'insolation, nous étudions ci-dessous leur influence sur la couleur photo-induite et sur l'auto-organisation des nanoparticules d'Ag.

5.4 Influence des conditions d'insolation

5.4.1 Influence de l'éclairement

L'éclairement peut être contrôlé de deux manières : soit en ajustant la largeur du faisceau laser, soit en ajustant la puissance incidente.

5.4.1.1 Influence de la largeur du faisceau incident

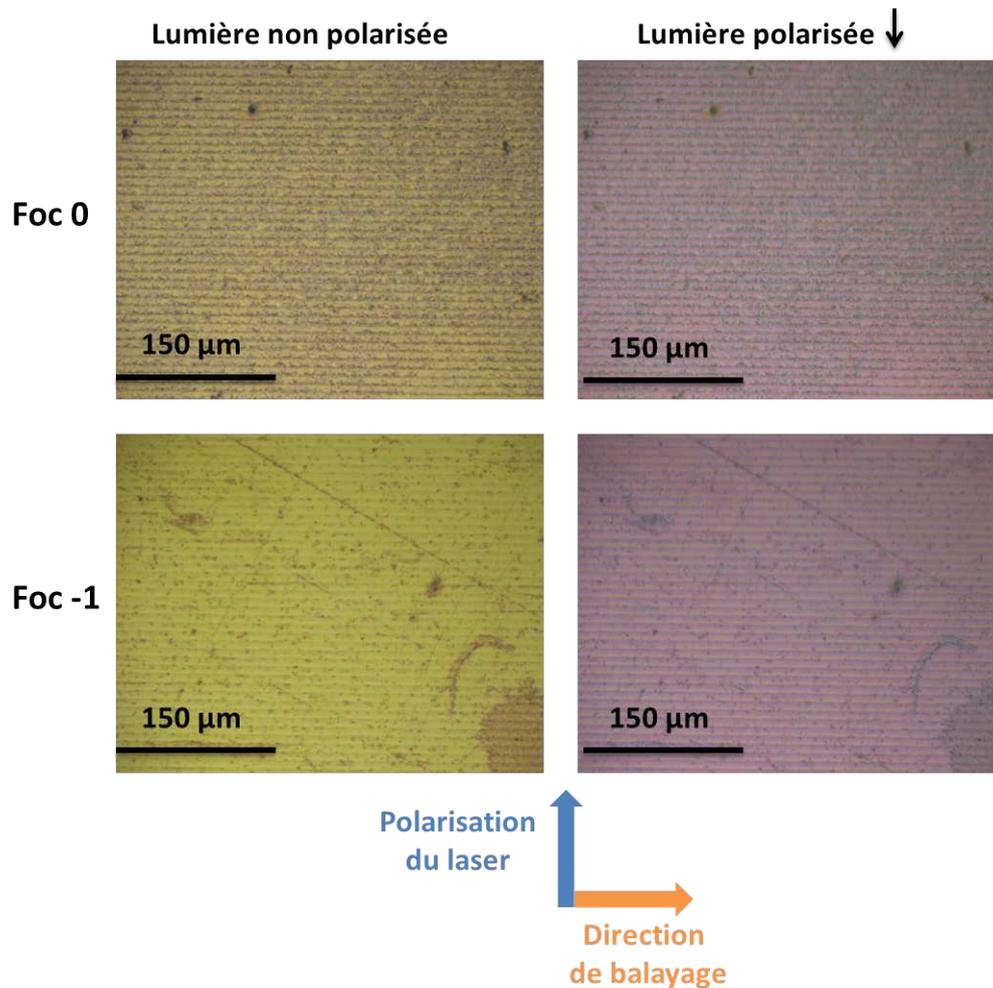


FIGURE 5.8 – Images de microscopie optique (en réflexion spéculaire) de micro-motifs imprimés à 488 nm avec une vitesse de $100 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ et une puissance de 120 mW pour deux défocalisations différentes (Foc 0 et Foc -1) sur le film $\text{TiO}_2\text{RPE}(20\text{nm})/\text{Ag}(4\text{nm})/\text{TiO}_2\text{RPE}(20\text{nm})$. L'échantillon a été éclairé avec une lumière non polarisée ou polarisée linéairement selon la flèche indiquée.

L'influence de la largeur du faisceau incident sur la coloration photo-induite a été testée en comparant deux motifs de $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ imprimés dans les mêmes conditions en changeant uniquement la position de l'échantillon par rapport au plan focal : Foc 0 (largeur de $12,8 \mu\text{m}$) et Foc -1 (largeur de $13,5 \mu\text{m}$) avec une longueur d'onde de 488 nm, une puissance incidente de 120 mW ($I = 93,3 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour Foc 0 et $83,8 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour Foc -1) et une vitesse de balayage de $100 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Chaque motif est constitué d'une succession de lignes se recouvrant

partiellement. Pour une même polarisation de la lumière incidente, les couleurs sont proches quelle que soit la position de l'échantillon par rapport au plan focal du faisceau laser sans doute à cause de la faible différence d'éclairement. Dans les deux cas, un fort dichroïsme est observé.

Des images de BF-TEM et de MEB des zones insolées (Figure 5.9) indiquent la présence de chaînes de nanoparticules dont la période reste constante à 300 ± 10 nm quelle que soit la largeur du faisceau incident. A partir des images de BF-TEM, on mesure des diamètres effectifs moyens des nanoparticules de 80 nm à Foc 0 et de 60 nm à Foc -1. La diminution de la taille des particules pour un faisceau incident plus large peut être expliquée par une diminution de l'éclairement qui tend à limiter l'augmentation de chaleur liée à l'absorption du rayonnement incident. Par conséquent, cela tendrait à limiter la croissance induite thermiquement comme démontré dans la littérature [92]. De plus, nous pouvons noter que les nanoparticules sont relativement éloignées les unes des autres le long des chaînes, et par conséquent elles sont peu couplées optiquement.

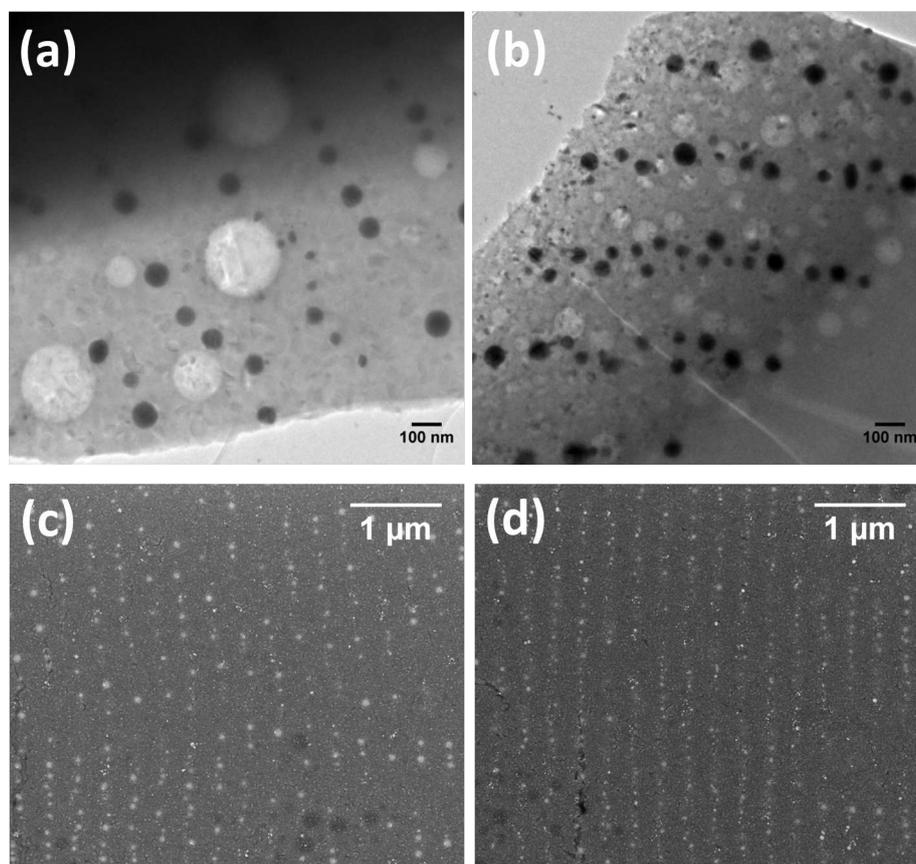


FIGURE 5.9 – Images BF-TEM du film $\text{TiO}_2\text{RPE}(20\text{nm})/\text{Ag}(4\text{nm})/\text{TiO}_2\text{RPE}(20\text{nm})$ après illumination à 488 nm avec une vitesse d'écriture de $100 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, une puissance incidente de 120 mW et avec une largeur de faisceau de (a) dans le plan focal $12,8 \mu\text{m}$ (Foc 0, $I = 93,3 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$) et (b) $13,5 \mu\text{m}$ (Foc -1, $I = 83,8 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$), (c) et (d) représentent les images MEB correspondantes.

5.4.1.2 Influence de la puissance incidente

L'influence de la puissance incidente sur la coloration photo-induite a aussi été testée en comparant trois motifs imprimés dans les mêmes conditions ($\lambda = 488 \text{ nm}$, $V = 100 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$,

Foc 0) en changeant uniquement la puissance incidente : $P = 120 \text{ mW}$ ($I = 93,3 \text{ kW.cm}^{-2}$), $P = 150 \text{ mW}$ ($I = 116,6 \text{ kW.cm}^{-2}$), $P = 180 \text{ mW}$ ($I = 139,9 \text{ kW.cm}^{-2}$). Sur la Figure 5.10, on observe des différences de couleur selon la puissance incidente tandis que l'effet dichroïque est toujours présent. Cependant, il est intéressant de noter que l'effet dichroïque diminue lorsque la puissance incidente augmente. Des études colorimétriques devront être réalisées pour quantifier ces effets sur la performance du dichroïsme photo-induit.

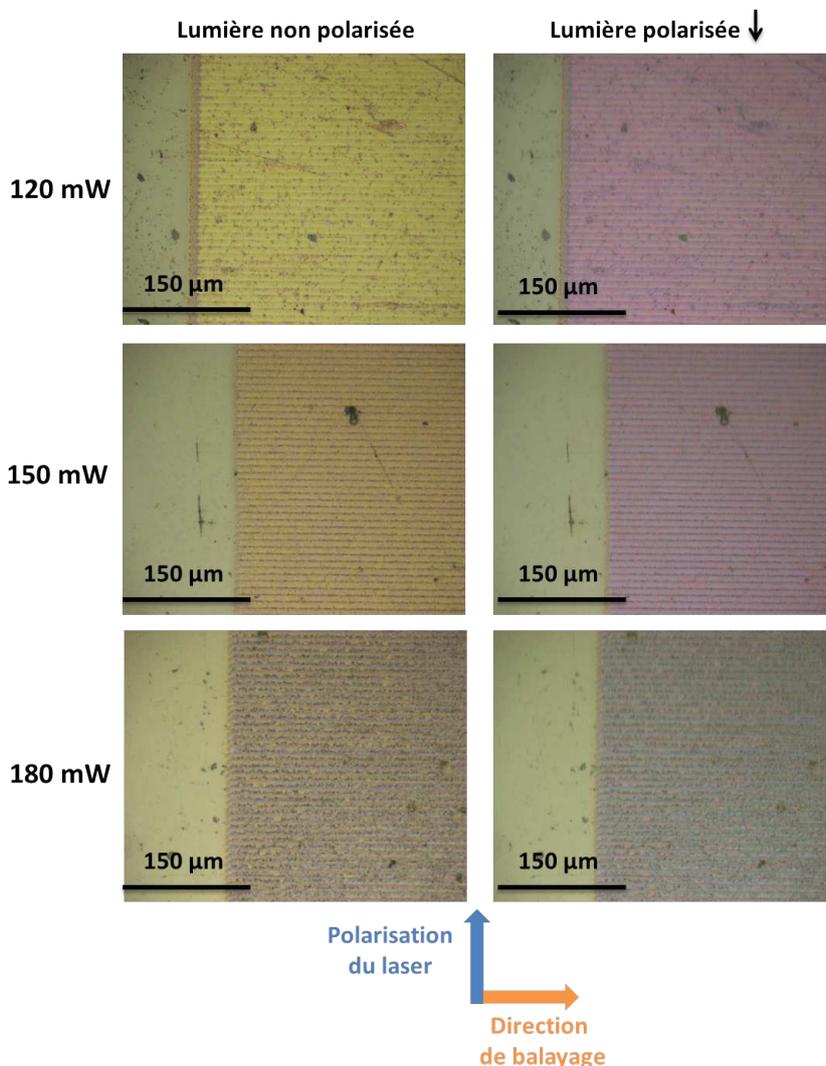


FIGURE 5.10 – Images de microscopie optique (en réflexion spéculaire) de micro-motifs imprimés à 488 nm avec une vitesse de $100 \mu\text{m.s}^{-1}$, une largeur de faisceau de $12,8 \mu\text{m}$ pour trois puissances incidentes (120, 150, 180 mW) sur le film $\text{TiO}_2\text{RPE}(20\text{nm})/\text{Ag}(4\text{nm})/\text{TiO}_2\text{RPE}(20\text{nm})$ déposé sur un substrat de verre. L'échantillon a été éclairé avec une lumière non polarisée ou polarisée linéairement selon la flèche indiquée. Les images ont été prises à la frontière entre la zone non insolée (à gauche) et le carré imprimé (à droite).

Les images MEB des zones insolées (Figure 5.11) montrent la présence de chaînes de nanoparticules dont la période est peu sensible à la puissance incidente ($300 \pm 10 \text{ nm}$ pour 120 mW, $290 \pm 10 \text{ nm}$ pour 150 mW et de $280 \pm 10 \text{ nm}$ pour 180 mW). Cependant, il est intéressant de noter que les chaînes de nanoparticules sont de moins en moins bien alignées quand la puis-

sance incidente augmente. Ces résultats sont en accord avec le dichroïsme plus faible lorsque la puissance incidente augmente (Figure 5.10). Ils suggèrent que lorsque l'éclairement devient trop important, la forte croissance thermique des nanoparticules induit une distribution aléatoire des nanoparticules.

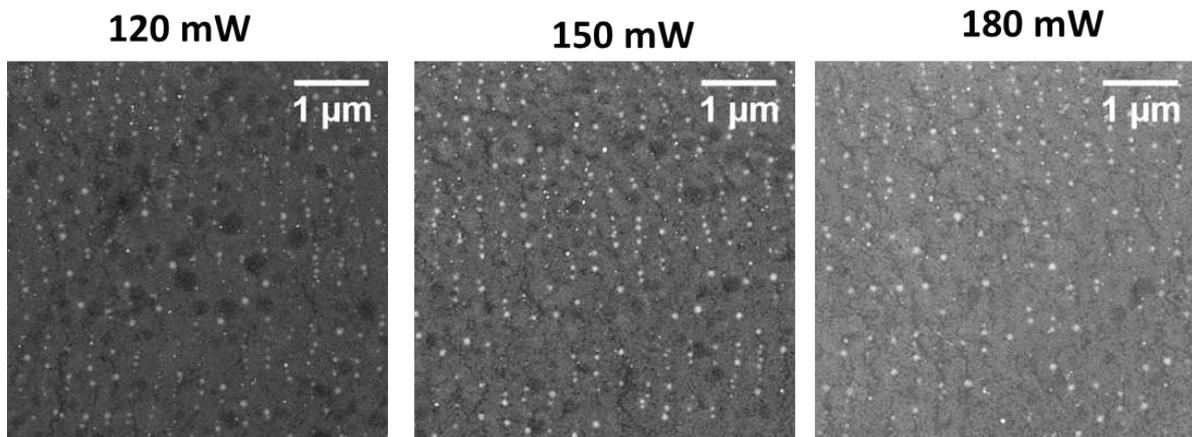


FIGURE 5.11 – Images MEB du film $\text{TiO}_2\text{RPE}(20\text{nm})/\text{Ag}(4\text{nm})/\text{TiO}_2\text{RPE}(20\text{nm})$ insolé à 488 nm avec un diamètre de faisceau de 12,8 μm pour trois puissances incidentes différentes (120, 150, 180 mW) correspondant à des éclairements respectifs de $I = 93,3 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$, $I = 116,6 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ et $I = 139,9 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

5.4.2 Influence de la vitesse d'écriture

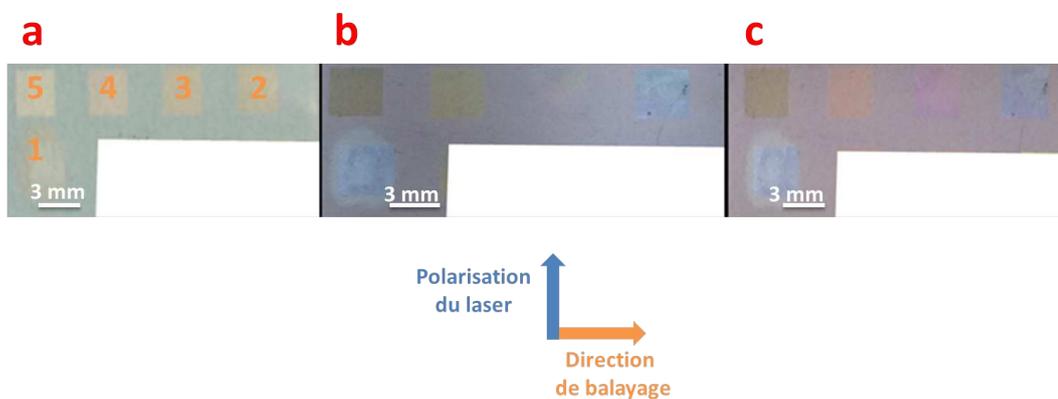


FIGURE 5.12 – Motifs imprimés à 488 nm sur le film nanocomposite $\text{TiO}_2\text{RPE}(20\text{nm})/\text{Ag}(4\text{nm})/\text{TiO}_2\text{RPE}(20\text{nm})$ avec un éclairement de $93,3 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ et des vitesses respectives de $20 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (1), $50 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (2), $100 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (3), $800 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (4) et $30000 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (5). Les photos sont prises dans trois conditions différentes : (a) en réflexion diffuse en lumière non polarisée, (b) en réflexion spéculaire en lumière polarisée parallèlement ou (c) perpendiculairement à la direction de balayage.

Afin de caractériser l'influence de la vitesse d'écriture sur les couleurs photo-induites, cinq motifs de 9 mm^2 ont été imprimés à 488 nm ($I = 93,3 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$) en utilisant différentes vitesses d'écriture ($30000, 800, 100, 50, 20 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$). Les photos de la Figure 5.12 montrent que les couleurs observées en réflexion diffuse en lumière non polarisée sont visuellement assez

proches pour les vitesses 30000 et $800 \mu\text{m.s}^{-1}$ et pour les vitesses 100 et $50 \mu\text{m.s}^{-1}$. En revanche, les photos en réflexion spéculaire en lumière polarisée montrent que les couleurs sont assez différentes en fonction de la vitesse d'écriture (Figure 5.12). De plus, tandis que les motifs obtenus avec $V = 20 \mu\text{m.s}^{-1}$ et $V = 30000 \mu\text{m.s}^{-1}$ ne sont pas sensibles à la polarisation de la lumière incidente, ceux obtenus à des vitesses intermédiaires sont dichroïques. Des études complémentaires (notamment colorimétriques) devront être réalisées pour quantifier ces différences.

Les images de MEB de ces motifs indiquent la présence systématique de chaînes de nanoparticules sur tous les motifs avec une période identique de $300 \pm 10 \text{ nm}$, à l'exception du motif imprimé à $30000 \mu\text{m.s}^{-1}$ pour lequel on distingue majoritairement des agglomérats de bâtonnets non organisés (Figure 5.13) qui correspondent à des cristaux de TiO_2 rutile [103].

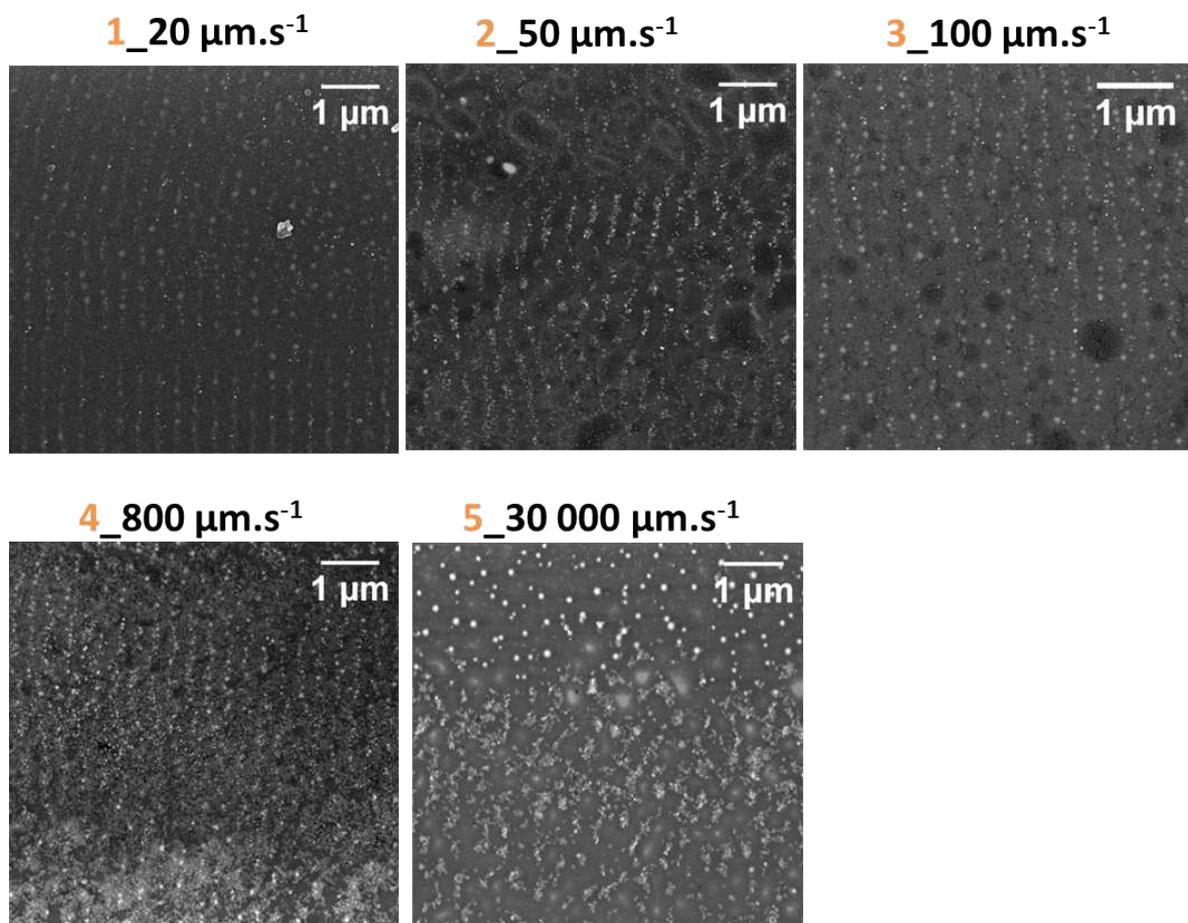


FIGURE 5.13 – Images MEB des zones insolées (carrés 1, 2, 3, 4 et 5 de la Figure 5.12).

Des spectres de transmittance ont été mesurés en incidence normale pour les différents motifs en utilisant une lumière polarisée soit parallèlement (0°), soit perpendiculairement (90°) à la direction de balayage laser (Figure 5.14). Avant insolation, le film présente une large bande d'absorption qui s'étend du visible à l'IR avec un minimum de transmittance autour de 800 nm (voir § 5.3.1). Après insolation, les spectres sont sensibles à la polarisation de la lumière et présentent les caractéristiques suivantes :

- Avec une lumière polarisée parallèlement à la direction de balayage du laser (perpendiculairement aux chaînes de nanoparticules d'Ag), comparé au film non insolé, on note que le minimum de transmittance s'est décalé vers les courtes longueurs d'onde. Cette bande d'absorption dont l'amplitude et la position varient d'un spectre à l'autre, résulte de la moyenne des modes plasmon des nanoparticules d'Ag présentant différentes tailles.

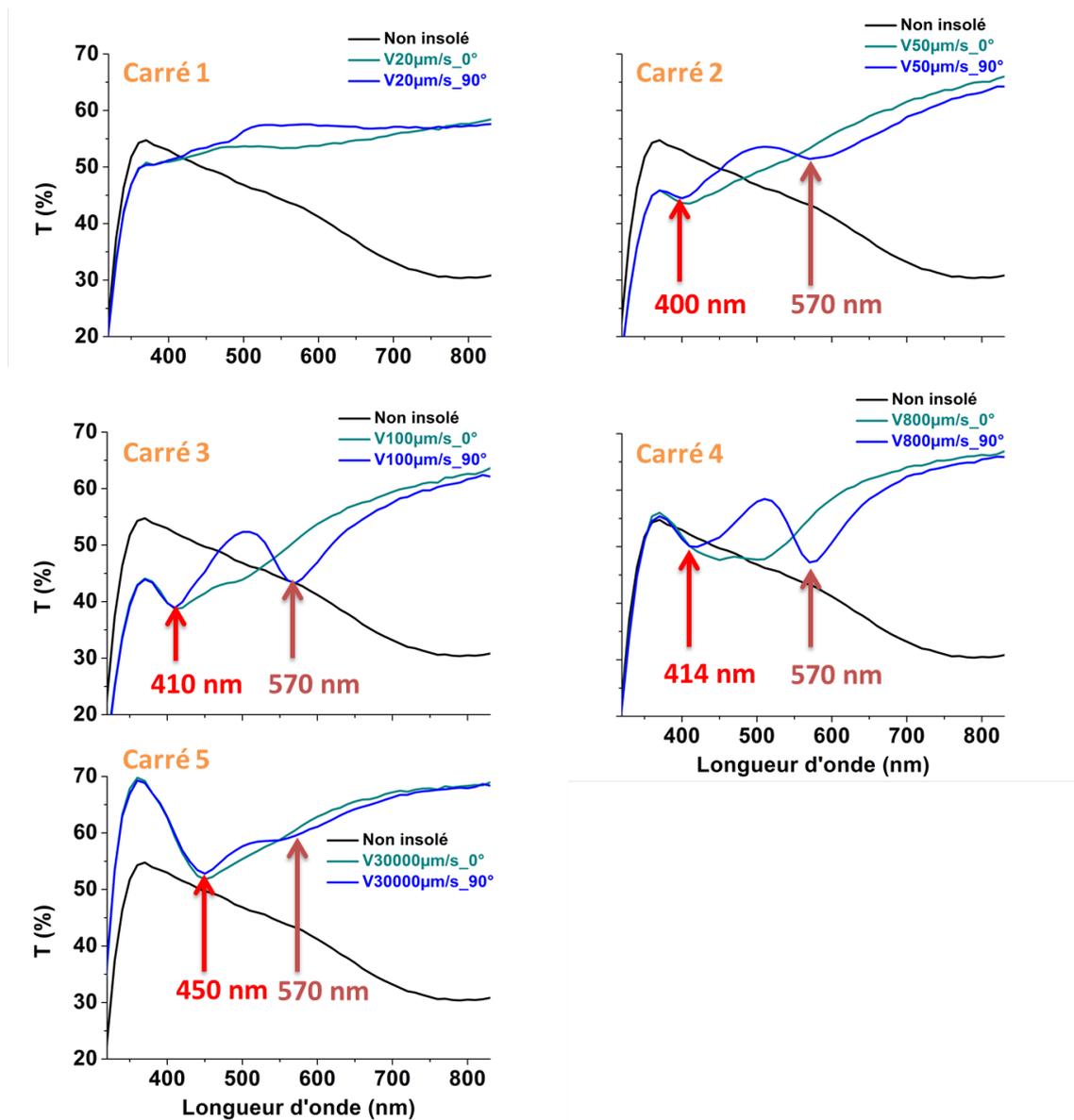


FIGURE 5.14 – Spectres de transmittance des zones insolées (carrés 1, 2, 3, 4, 5 de la Figure 5.12). 0° et 90° correspondent respectivement à une polarisation perpendiculaire et parallèle aux chaînes de nanoparticules.

- Avec une lumière polarisée perpendiculairement à la direction de balayage du laser (parallèlement aux chaînes de nanoparticules d'Ag) hormis pour $20 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, deux bandes étroites : l'une vers 400-450 nm, l'autre vers 570 nm, sont observées. Le minimum de transmittance vers 570 nm correspond à la signature d'une résonance guide d'onde provenant de l'excitation d'un mode quasi-guidé de la couche de TiO_2 [104]. Ce phénomène déjà décrit dans la référence [82] est lié à des interférences entre le faisceau transmis et le

mode quasi-guidé diffracté dans la direction du faisceau transmis. L'absence de résonance lorsque la vitesse de balayage du laser est trop faible ($20 \mu\text{m.s}^{-1}$) pourrait s'expliquer par une forte oxydation de l'Ag qui tend à diminuer la taille des nanoparticules. En conséquence, elles ne sont pas assez grosses pour exciter suffisamment le mode guidé. Ceci explique pourquoi, cet échantillon ne présente pas de dichroïsme (Figure 5.12). Pour une vitesse de balayage de $30000 \mu\text{m.s}^{-1}$, le minimum de transmittance vers 570 nm est moins visible : l'échantillon présente un faible dichroïsme en raison de l'absence d'organisation des nanoparticules d'Ag dans ce cas (carré n°5)

5.4.3 Influence de la longueur d'onde du laser incident

L'influence de la longueur d'onde du laser a été étudiée en fixant la puissance incidente à 120 mW, la largeur du faisceau incident à $12,8 \mu\text{m}$ (Foc 0, $I = 93,3 \text{ kW.cm}^{-2}$), et la vitesse de balayage à $800 \mu\text{m.s}^{-1}$. Quatre longueurs d'onde différentes ont été testées (488 nm, 514 nm, 568 nm et 647 nm) pour imprimer des carrés de 9 mm^2 (Figure 5.15). Les photos prises en réflexion diffuse en lumière non polarisée (a) montrent que la couleur du motif imprimé à 514 nm est très proche de celle obtenue à 488 nm. Cependant, les photos prises en réflexion spéculaire en lumière polarisée parallèlement (b) ou perpendiculairement (c) à la direction de balayage présentent des couleurs différentes selon la longueur d'onde du laser. De plus, les motifs imprimés à 488 nm et à 514 nm présentent une forte sensibilité à la direction de polarisation de la lumière incidente tandis que cette sensibilité est plus faible pour 568 nm et 647 nm.

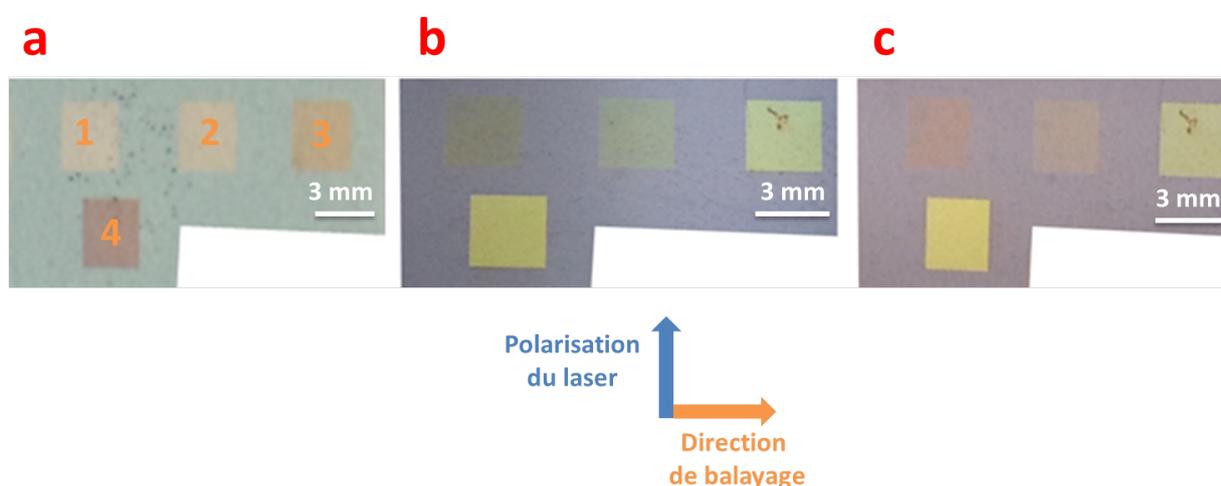


FIGURE 5.15 – Motifs imprimés sur le film $\text{TiO}_2\text{RPE}(20\text{nm})/\text{Ag}(4\text{nm})/\text{TiO}_2\text{RPE}(20\text{nm})$ avec une vitesse de $800 \mu\text{m.s}^{-1}$ et des longueurs d'onde respectives de 488 nm (1), 514 nm (2), 568 nm (3) et 647 nm (4) pour un éclairage de $93,3 \text{ kW.cm}^{-2}$. Les photos ont été prises : (a) en réflexion diffuse en lumière non polarisée, (b) en réflexion spéculaire en lumière polarisée parallèlement ou (c) perpendiculairement à la direction de balayage.

Afin de mieux comprendre ces observations, des images de MEB des différents motifs ont été réalisées. Les résultats (Figure 5.16) montrent la présence de chaînes de nanoparticules pour $\lambda = 488 \text{ nm}$ et $\lambda = 514 \text{ nm}$ avec une variation de la période des réseaux ($300 \pm 10 \text{ nm}$ à 488 nm contre $360 \pm 10 \text{ nm}$ à 514 nm).

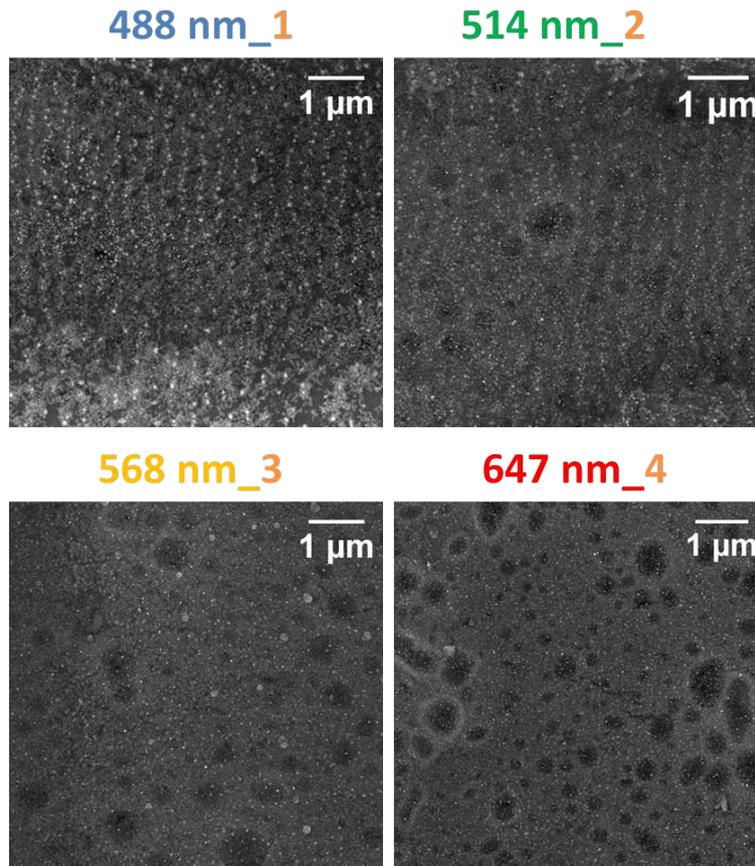


FIGURE 5.16 – Images MEB des zones insolées (carrés 1, 2, 3, 4 de la Figure 5.15).

L'augmentation de la période des réseaux quand la longueur d'onde augmente est en accord avec l'équation 5.1 et a aussi été observée sur des films élaborés par voie sol-gel puis insolés en utilisant le même dispositif expérimental que dans le cadre de cette étude [100]. En revanche, de telles chaînes ne sont pas observées pour $\lambda = 568$ nm et $\lambda = 647$ nm, ce qui explique l'absence de dichroïsme pour ces longueurs d'onde. Dans ce cas, la longueur d'onde du faisceau laser étant plus proche du maximum d'absorption de l'échantillon non insolé, elle est fortement absorbée par les nanoparticules d'Ag induisant leur croissance thermique, mais de manière aléatoire. On peut remarquer que les effets d'échauffement local dû à la forte absorption du rayonnement incident par les nanoparticules d'Ag se traduisent par la présence de nombreuses bulles dans le verre. Aussi, l'endommagement de l'échantillon pourrait expliquer la perte de cohérence de l'interférogramme, et par conséquent l'absence d'auto-organisation.

Les spectres de transmittance des différents motifs ont été mesurés en incidence normale en utilisant une lumière polarisée soit parallèlement (0°), soit perpendiculairement (90°) à la direction de balayage laser (Figure 5.17). Pour les longueurs d'onde les plus proches du maximum d'absorption de l'échantillon non insolé (568 nm et 647 nm), les spectres sont peu sensibles à la polarisation de la lumière car les nanoparticules ne sont pas organisées. On note cependant dans ce cas que l'absorption des films augmente fortement à cause de l'augmentation de la taille des nanoparticules générées. En revanche, l'effet dichroïque à 488 nm et 514 nm est important lorsque les nanoparticules d'Ag sont organisées comme en témoigne les images MEB des zones correspondantes. Contrairement à ce qui a été observé concernant l'influence de la vitesse de balayage, la résonance guide d'onde se décale vers le rouge à une valeur proche de la longueur

d'onde du laser lorsque cette dernière augmente. Néanmoins la position en longueur d'onde de la résonance guide d'onde est très difficile à estimer avec précision car il faudrait pouvoir décrire exactement le système formé après balayage laser.

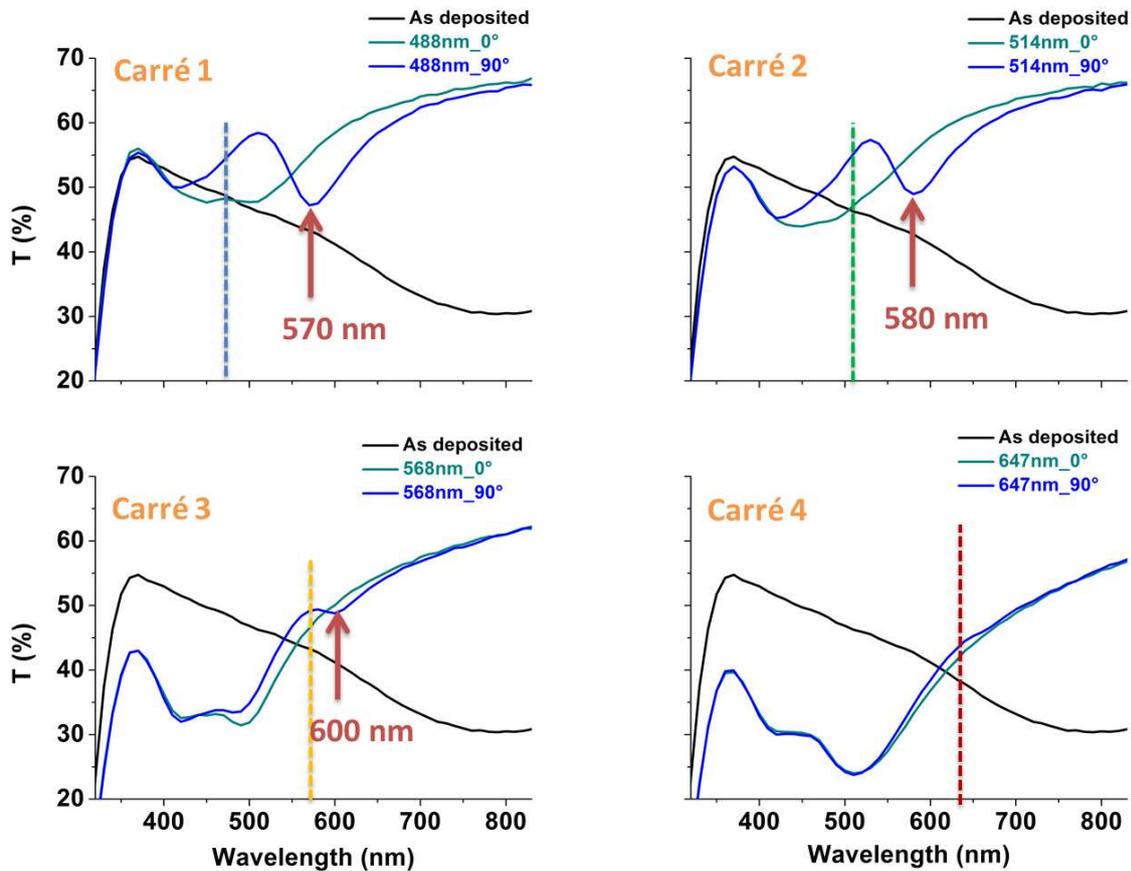


FIGURE 5.17 – Spectres des zones insolées (carrés 1, 2, 3, 4 de la Figure 5.15). 0° et 90° correspondent respectivement à une polarisation perpendiculaire et parallèle aux chaînes de nanoparticules.

5.5 Photo-impressions

Dans ce paragraphe, nous avons utilisé les propriétés de croissance et d'auto-organisation des nanoparticules d'Ag pour imprimer des motifs macroscopiques (perceptibles à l'œil nu) et microscopiques dichroïques.

5.5.1 Motifs perceptibles

Les deux logos « Institut Pprime » de la Figure 5.18 (a, b, c) ont été imprimés avec une vitesse de $800 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, un éclairement $I = 83,8 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ et une longueur d'onde $\lambda = 488 \text{ nm}$ pour le logo de gauche ou $\lambda = 647 \text{ nm}$ pour celui de droite. La Marianne de la Figure 5.18 (d,e,f) a été imprimée dans les mêmes conditions que le logo "Institut Pprime" de gauche. Comme attendu, on note un changement remarquable de couleur selon que la lumière est polarisée parallèlement (Figure 5.18 (c/f)) ou perpendiculairement (Figure 5.18 (b/e)) aux chaînes de nanoparticules d'Ag dû à des effets dichroïques.

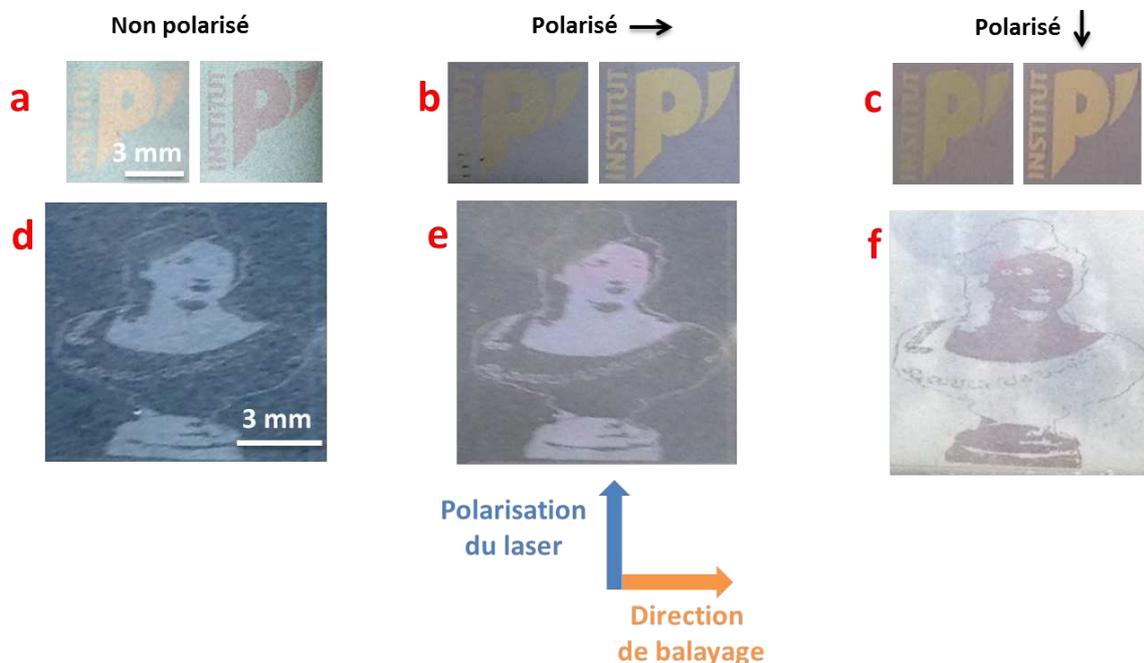


FIGURE 5.18 – Macro-motifs imprimés à 488 nm (pour le logo « Institut Pprime » de gauche et la Marianne) et à 647 nm (pour le logo « Institut Pprime » de droite) avec une vitesse de $800 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ et un éclairement de $83,8 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ sur le film $\text{TiO}_2\text{RPE}(20\text{nm})/\text{Ag}(4\text{nm})/\text{TiO}_2\text{RPE}(20\text{nm})$. Les photos ont été prises : (a/d) en réflexion diffuse en lumière non polarisée, (b/e) en réflexion spéculaire en lumière polarisée perpendiculairement ou (c/f) parallèlement aux chaînes de nanoparticules d'Ag.

5.5.2 Micro-impressions

Des micro-impressions ont aussi été réalisées tout en conservant une bonne résolution. La Figure 5.19 présente les images optiques (en réflexion spéculaire) de micro-motifs imprimés à 488 nm sur le film $\text{TiO}_2\text{RPE}(20\text{nm})/\text{Ag}(4\text{nm})/\text{TiO}_2\text{RPE}(20\text{nm})$ déposé sur un substrat de verre. Ces motifs sont observés au microscope optique à travers un filtre polariseur orienté suivant la direction parallèle ou perpendiculaire au balayage laser (c'est-à-dire respectivement perpendiculaire ou parallèle aux chaînes de nanoparticules d'Ag). Les images obtenues en lumière non polarisée montrent clairement des différences de couleur entre les différents motifs, liées à une différence de croissance et d'auto-organisation des nanoparticules d'Ag : les chaînes de nanoparticules sont moins bien définies lorsque la vitesse d'écriture est plus grande (§ 5.4.2). Néanmoins, il est intéressant de noter que contrairement à ce qui a été observé dans le § 5.4.2, une diminution de l'éclairement à $69,9 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ a permis ici d'obtenir du dichroïsme même pour une vitesse de balayage de $30000 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

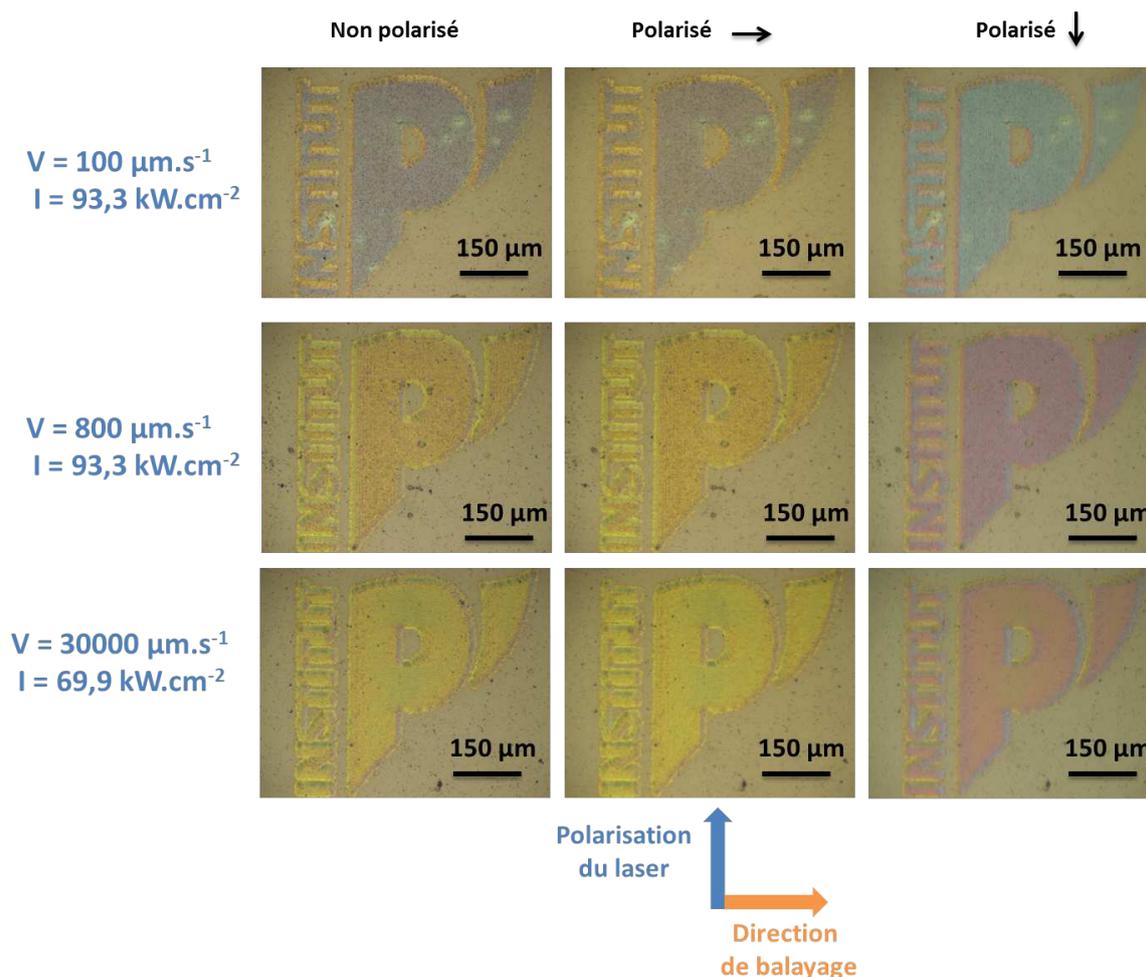


FIGURE 5.19 – Images de microscopie optique (en réflexion spéculaire) de micro-motifs imprimés à 488 nm avec différentes vitesses d’écriture et différents éclaircissements sur le film $\text{TiO}_2\text{RPE}(20\text{nm})/\text{Ag}(4\text{nm})/\text{TiO}_2\text{RPE}(20\text{nm})$. Un filtre polarisé devant la caméra met en évidence le caractère dichroïque des échantillons colorés.

5.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons démontré que les nanoparticules d’Ag peuvent croître sous l’effet de l’échauffement induit par l’absorption plasmonique et s’auto-organiser selon un réseau périodique sous insolation avec de forts éclaircissements laser dans le domaine du visible. Nous avons montré que la puissance incidente, la largeur du faisceau et la vitesse de balayage modifient la croissance des nanoparticules, et plus précisément leur taille, leur densité. La longueur d’onde du laser quant à elle modifie proportionnellement la période des chaînes de nanoparticules qui augmente en fonction de cette dernière. Cependant, quand la longueur d’onde du laser incident est plus proche du maximum d’absorption du film initial, nous avons noté l’absence d’organisation des nanoparticules d’Ag liée ou associée à un endommagement important de l’échantillon. Les spectres de transmittance ont montré que lorsque la polarisation de la lumière incidente est parallèle aux chaînes de nanoparticules, une résonance guide d’onde provenant de l’excitation d’un mode quasi-guidé de la couche de TiO_2 apparaît. Ce phénomène est lié à des interférences entre le faisceau transmis et le mode quasi-guidé diffracté par le réseau de nanoparticule d’Ag dans la direction du faisceau transmis. Cette résonance guide d’onde est

responsable de la coloration dichroïque des zones insolées. Nous avons ainsi pu graver des motifs permanents et dichroïques. Cette technique d'impression pourrait ouvrir des perspectives intéressantes pour le développement de nouveaux éléments de sécurité concernant la lutte anti-contrefaçon de produits manufacturés. Cependant, cette technologie ne peut pas être transférée sur des substrats flexibles car les éclaircissements nécessaires pour obtenir ces propriétés ne sont pas compatibles avec ce type de supports.

Conclusions & Perspectives

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit a consisté à élaborer par pulvérisation magnétron et à caractériser des couches minces photochromes sur substrats flexibles et rigides. La possibilité de déposer à température ambiante de telles couches minces sur des plastiques transparents ou sur des papiers diffusants (qui présentent peu de résistance à la température) constitue un résultat remarquable de ce travail.

Nous avons ainsi rapporté la synthèse de deux types de films de TiO_2 , soit en régime de pulvérisation élémentaire (RPE) où la cible de Ti reste métallique, soit en régime de pulvérisation composite (RPC) où la cible de Ti est complètement oxydée. Les dépôts ont été réalisés à haute pression d'Ar (10^{-2} mbar) afin d'obtenir des films de TiO_2 poreux. Les caractérisations optiques de ces films ont montré qu'ils sont transparents dans le visible, absorbants dans l'UV et présentent une bande interdite autour de 380 nm correspondant à celle du TiO_2 décrit dans la littérature. Nous avons ensuite élaboré par dépôts alternés des tricouches $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ consistant à faire croître des nanoparticules d'Ag entre deux couches de TiO_2 élaborées en RPE ou en RPC. Du point de vue macroscopique, nous avons constaté que lorsque le TiO_2 est obtenu en RPE, les films nanocomposites sont colorés tandis que ces derniers sont incolores lorsque le TiO_2 est obtenu en RPC. Afin de comprendre la différence de coloration entre ces deux types de films, nous avons réalisé un suivi in situ de la réponse optique pendant le dépôt d'Ag et son recouvrement par une couche de TiO_2 . Il a été noté que les comportements sont qualitativement similaires quelle que soit la nature du substrat (verre, papier ou PET). Les résultats ont aussi montré que des nanoparticules d'Ag se forment sur les deux types de TiO_2 , conduisant à l'apparition d'une bande d'absorption (résultant de la résonance de plasmons de surface localisés des nanoparticules) plus ou moins large. Cependant, tandis que la LSPR évolue mais est conservée lorsque la couche de recouvrement est déposée en RPE, celle-ci disparaît lorsque la couche de recouvrement est déposée en RPC. Ceci pourrait être compatible avec une oxydation ou une dispersion de l'Ag au sein du TiO_2 . Ces résultats ont été confirmés par des observations post mortem en microscopie électronique en transmission. En outre, les films présentent une bonne adhésion quel que soit le support ainsi qu'une bonne résistance mécanique.

L'étude des propriétés photochromes des films nanocomposites ainsi synthétisés a permis de montrer d'une part que la couleur des films élaborés en RPE peut être modifiée en les exposant à un faisceau laser visible grâce au phénomène d'oxydation sélective de l'Ag induisant des changements morphologiques des nanoparticules métalliques. D'autre part, les films nanocomposites élaborés en RPC peuvent être colorés en les exposant à un faisceau laser UV par réduction de l'Ag oxydé qui conduit à la formation de nanoparticules d'Ag métalliques. Pour les deux types de films, nous avons démontré que les processus induits par insolation laser visible et UV sont répétables mais perdent en réversibilité après chaque nouvelle exposition au laser UV à cause de la formation de nouvelles populations de nanoparticules d'Ag. Nous avons prouvé que les propriétés photochromes sont comparables que les films soient déposés sur PET

ou sur papier. Toutefois, les couleurs en réflexion diffuse pour les films déposés sur papier sont plus saturées que celles obtenues en transmission régulière pour les films déposés sur substrat de PET. Ensuite, nous avons démontré que ces processus de photochromisme permettent également d'imprimer des micro-motifs colorés sur papier et sur PET. Enfin, nous avons montré la possibilité de transférer sur de grandes surfaces la synthèse de films nanocomposites élaborés en RPC. Les propriétés optiques avant et après insolation laser UV puis visible entre les films élaborés sur de petites surfaces en utilisant un dispositif dédié à la recherche académique et ceux élaborés sur de grandes surfaces en utilisant un dispositif dédié à des applications industrielles présentent des comportements similaires malgré des conditions de dépôts très différentes.

L'influence de divers paramètres de dépôt sur l'efficacité et sur la vitesse de l'effet d'insolation visible a été étudiée en considérant des films nanocomposites élaborés en RPE. D'une part, nous avons montré que le décalage spectral de la bande d'absorption vers une longueur d'onde plus proche de celle du laser permet d'améliorer l'efficacité et la rapidité du photochromisme. Deux méthodes ont été utilisées pour décaler la bande d'absorption : la première repose sur une temporisation après la formation des nanoparticules d'Ag et la seconde consiste à appliquer un traitement plasma, conduisant dans les deux cas à l'obtention de nanoparticules plus sphériques. Cependant, il convient de noter qu'un traitement plasma trop long peut jouer un rôle néfaste dans l'efficacité du photochromisme. D'autre part, nous avons montré que l'empilement des couches joue aussi un rôle important. En effet, plus l'épaisseur de la couche de recouvrement des nanoparticules d'Ag est faible, et plus l'effet d'insolation visible est rapide et efficace. Aussi, les couleurs induites par insolation visible dépendent fortement de l'épaisseur de la sous-couche de TiO_2 , une décoloration complète des films liée à une oxydation totale de l'Ag étant observée lorsque cette dernière est épaisse. Nous avons enfin montré qu'une structure multicouche permet une forte amélioration de l'efficacité du photochromisme mais les processus sont moins rapides et moins réversibles.

L'auto-organisation de nanoparticules induite par insolation laser continu n'avait été observée jusqu'à présent que sur des films Ag-TiO_2 élaborés par voie sol-gel. Nous avons démontré qu'une telle méthode d'auto-organisation photo-induite peut également être appliquée avec succès à des films Ag-TiO_2 déposés sur verre par pulvérisation magnétron. La taille initiale des nanoparticules est alors plus importante et l'épaisseur des films peut être contrôlée de manière plus précise que par voie sol-gel. Nous avons montré que la longueur d'onde du laser, la puissance incidente, la largeur du faisceau et la vitesse de balayage modifient les cinétiques de croissance (ou d'oxydation) des nanoparticules, et jouent un rôle important sur les mécanismes d'auto-organisation. Les mesures de transmittance ont montré que lorsque la polarisation de la lumière incidente est parallèle aux chaînes de nanoparticules, une résonance guide d'onde provenant de l'excitation d'un mode quasi-guidé de la couche de TiO_2 apparaît. Celle-ci est responsable de la coloration dichroïque des zones insolées. Enfin, nous avons utilisé les propriétés d'auto-organisation des nanoparticules d'Ag pour graver des motifs permanents et dichroïques qui pourraient ouvrir des perspectives intéressantes pour le développement de nouveaux éléments de sécurité concernant la lutte anti-contrefaçon de produits manufacturés. Cependant, cette technologie ne peut pas être transférée à des films déposés sur des substrats flexibles car les éclaircissements nécessaires pour obtenir ces propriétés ne sont pas compatibles avec ce type de supports.

Dans ce contexte, une première perspective à ce travail pourrait viser à un transfert de cette technologie sur des substrats flexibles, en utilisant par exemple un laser pulsé. En effet, il serait

alors possible d'utiliser des éclairagements beaucoup plus importants que dans le cas d'un laser continu sans dégrader les supports. D'autre part, nous avons montré que l'efficacité et la rapidité des processus de photochromisme, de même que leur répétabilité et leur réversibilité, dépendent de nombreux paramètres et résultent de mécanismes complexes. Aussi, des efforts doivent être poursuivis pour trouver les meilleurs compromis afin d'optimiser la performance de ces films en fonction des applications visées, mais également pour mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors des insulations laser visible ou UV. C'est dans ce cadre que nous avons récemment réalisé des expériences pionnières à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) de Grenoble (projet ESRF HC-2207). Celles-ci consistent à associer des caractérisations en temps réel par diffusion centrale des rayons X en incidence rasante (GISAXS) à des mesures optiques de transmittance, permettant ainsi d'étudier la cinétique des réactions photochromes en cours d'irradiation par laser UV ou visible. L'analyse qualitative des données obtenues sur des films nanocomposites $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ déposés sur substrats de PET et de verre montre une excellente corrélation entre les cinétiques GISAXS (sensible à la taille, à la forme et à l'organisation des nanoparticules) et optiques. Des analyses quantitatives sont en cours, elles devraient permettre à terme d'obtenir des informations uniques pour comprendre les modifications structurales et optiques photo-induites de ces matériaux photochromes.

Bibliographie

- [1] Ohko Y, Tatsuma T, Fujii T, Naoi K, Niwa C, Kubota Y, et al. Multicolour photochromism of TiO₂ films loaded with silver nanoparticles. *Nat Mater.* 2003 ;2 :29–31.
- [2] Fritzsche J. *Comptes Rendu Acad Sci, Paris.* 1867 ;69 :1035.
- [3] Meer ET. Ueber Dinitroverbindungen der Fettreihe. *Justus Liebigs Annalen der Chemie.* 1876 ;181 :1–22.
- [4] Markwald W. Photochromism : Molecules and Systems. *Z Phys Chem.* 1899 ;30 :140.
- [5] Hirshberg Y. Organic Photochromic and Thermochromic Compounds : Main Photochromic Families. *Compt Rend Acad Sci, Paris.* 1950 ;231 :903.
- [6] Brown GH. Photochromism. Wiley-Intersciences, New York. 1971 ;Chap. 3 :243.
- [7] Pimienta V, Levy G, Lavabre D, Samat A, Guglielmetti R, Micheau JC. Computer analysis of thermoreversible photochromism of spiropyran compounds : evaluation of absorption spectrum and quantum yield. *Mol Cryst Liq Cryst.* 1994 ;246 :283–286.
- [8] Pardo R, Zayat M, Levy D. Photochromic organic-inorganic hybrid materials. *Chem Soc Rev.* 2011 ;40 :672–687.
- [9] El-Sayed MA. A New Class of Photochromic Substances : Metal Carbonyls¹. *J Phys Chem.* 1964 ;68 :433–434.
- [10] He T, Yao J. Photochromism in composite and hybrid materials based on transition-metal oxides and polyoxometalates. *Prog Mater Sci.* 2006 ;51 :810–879.
- [11] Sanchez C, Julian B, Belleville P, Popall M. Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites. *J Mater Chem.* 2005 ;15 :3559–3592.
- [12] Wang L, Xu J, Zhou H, Yi C, Xu W. Cis-trans isomerization mechanism of 4-aminoazobenzene in the S₀ and S₁ states : A CASSCF and DFT study. *J Photochem Photobiol A.* 2009 ;205 :104–108.
- [13] Yokoyama Y. Fulgides for Memories and Switches. *Chem Rev.* 2000 ;100 :1717–1740.
- [14] Kawata H, Niizuma S. Studies of photoinduced tautomerism of 2-hydroxyphenazine using flash photolysis. *J Photochem Photobiol A.* 1990 ;54 :293–298.
- [15] Marquardt CL, Giuliani JF, Gliemerth G. A study of copper ions in silver halide photochromic glasses. *J Appl Phys.* 1977 ;48 :3669–3679.

- [16] Borrelli NF, Wedding B. Optical properties of chemically reduced photochromic glasses. *J Appl Phys.* 1988 ;63 :2756–2759.
- [17] Morimoto S, Mishima M. Effect of composition on darkening and fading characteristics of silver halide photochromic glass. *J Non-Cryst Solids.* 1980 ;42 :231–238.
- [18] Yin B. The size of silver halide crystallites precipitated in photochromic glasses. *J Non-Cryst Solids.* 1982 ;52 :567–572.
- [19] Mennig M, Schmitt M, Fink-Straube C, Schmidt H. In : Aegerter MA, Mennig M, editors. *Colored Coatings on Glass Based on Noble Metal Colloids.* Springer US ; 2004. p. 161–168.
- [20] Wang M, Xu G, Zhang Z, Guo G. Inorganic-organic hybrid photochromic materials. *Chem Commun.* 2010 ;46 :361–376.
- [21] Bourrieres F, Kaiser C. Method for identification and authenticating without specific reader an identifier. *Google Patents.* 2008 ;US Patent 7,438,237.
- [22] Tatsuma T. Plasmonic Photoelectrochemistry : Functional Materials Based on Photoinduced Reversible Redox Reactions of Metal Nanoparticles. *Bull Chem Soc Jpn.* 2013 ;86 :1–9.
- [23] Heilitag FJ, Niederberger M. The fascinating world of nanoparticle research. *Mater Today.* 2013 ;16 :262–271.
- [24] Freestone I, Meeks N, Sax M, Higgitt C. The Lycurgus cup a roman nanotechnology. *Gold Bull.* 2007 ;40 :270–277.
- [25] Barber DJ, Freestone IC. An investigation of the origin of the colour of the Lycurguscup by analytical transmission electron microscopy. *Archaeometry.* 1990 ;32 :33–45.
- [26] Bozhevolnyi S, Volkov VS, Devaux E, Laluet JY, Ebbesen TW. Channel plasmon subwavelength waveguide components including interferometers and ring resonators. *Nature.* 2006 ;440 :508–511.
- [27] Fritzsche W, Taton T. Metal nanoparticles as labels for heterogeneous, chip-based DNA detection. *Nanotechnology.* 2003 ;14 :R63.
- [28] Tiwari E. *Developments in Bio-Nanocomposites for Biomedical Applications.* Novascience ; 2010.
- [29] Engheta N, Salandrino A, Alù A. Circuit Elements at Optical Frequencies : Nanoinductors, Nanocapacitors, and Nanoresistors. *Phys Rev Lett.* 2005 Aug ;95 :095504.
- [30] Bell AT. The impact of nanoscience on heterogeneous catalysis. *Science.* 2003 ;5613 :1688–1691.
- [31] Antad V. *Contrôle de la Croissance Et de la Réactivité de Nanoparticules Métalliques Par Spectroscopie Optique in Situ.* thèse de doctorat, Université de Poitiers ; 2011.
- [32] Battie Y. *Mécanismes de croissance in situ et propriétés optiques de nanoparticules d'Ag spatialement organisées dans des films diélectriques mesostructurés.* Université Jean Monnet ; 2009.

- [33] Kawahara K, Suzuki K, Ohko Y, Tatsuma T. Electron transport in silver-semiconductor nanocomposite films exhibiting multicolor photochromism. *Phys Chem Chem Phys*. 2005 ;7 :3851–5.
- [34] Tang X, Qiang J, Wang Z, Wang H, Feng Q, Liu G. Comparison of low crystallinity TiO₂ film with nanocrystalline anatase film for dye-sensitized solar cells. *J Colloid Interface Sci*. 2009 ;330 :386–391.
- [35] Gyorgy E, Socol G, Axente E, Mihailescu IN, Ducu C, Ciuca S. Anatase phase TiO₂ thin films obtained by pulsed laser deposition for gas sensing applications. *Appl Surf Sci*. 2005 ;247 :429–433.
- [36] Euvananont C, Junin C, Inpor K, Limthongkul P, Thanachayanont C. TiO₂ optical coating layers for self-cleaning applications. *Ceram Int*. 2008 ;34 :1067–1071.
- [37] Wang Z, Hu X. Fabrication and electrochromic properties of spin-coated TiO₂ thin films from peroxo-polytitanic acid. *Thin Solid Films*. 1999 ;352 :62–65.
- [38] Mechiakh R, Meriche F, Kremer R, Bensaha R, Boudine B, Boudrioua A. TiO₂ thin films prepared by sol-gel method for waveguiding applications : Correlation between the structural and optical properties. *Opt Mater*. 2007 ;30 :645–651.
- [39] Natsuhara H, Matsumoto K, Yoshida N, Itoh T, Nonomura S, Fukawa M, et al. TiO₂ thin films as protective material for transparent-conducting oxides used in Si thin film solar cells. *Sol Energ Mater Sol Cells*. 2006 ;90 :2867–2880.
- [40] Krishna DSR, Sun Y. Thermally oxidised rutile-TiO₂ coating on stainless steel for tribological properties and corrosion resistance enhancement. *Appl Surf Sci*. 2005 ;252 :1107–1116.
- [41] Perron H. Simulation par la théorie de la fonctionnelle de la densité de l'interaction de l'ion uranyle avec des surfaces de TiO₂ et de NiFe₂O₄. Thèse de doctorat, Paris 11 Orsay. 2007 ;.
- [42] Pighini C. Synthèses de nanocristaux de TiO₂ anatase à distribution de taille contrôlée. Influence de la taille des cristallites sur le spectre Raman et étude des propriétés de surface. Bourgogne ; 2006.
- [43] Jiang W, Wang Y, Gu L. Influence of TiO₂ film on photo-catalytic property of enamels. *J Non-Cryst Solids*. 2007 ;353 :4191–4194.
- [44] Ohtani B, Okugawa Y, Nishimoto S, Kagiya T. Photocatalytic activity of titania powders suspended in aqueous silver nitrate solution : correlation with pH-dependent surface structures. *J Phys Chem*. 1987 ;91 :3550–3555.
- [45] Sahyun MRV, Serpone N. Primary Events in the Photocatalytic Deposition of Silver on Nanoparticulate TiO₂. *Langmuir*. 1997 ;13 :5082–5088.
- [46] Stathatos E, Lianos P, Falaras P, Siokou A. Photocatalytically Deposited Silver Nanoparticles on Mesoporous TiO₂ Films. *Langmuir*. 2000 ;16 :2398–2400.
- [47] He J, Ichinose I, Fujikawa S, Kunitake T, Nakao A. Reversible conversion of nanoparticles of metallic silver and silver oxide in ultrathin TiO₂ films : a chemical transformation in nano-space. *Chem Commun*. 2002 ;17 :1910–1911.

- [48] Herrmann JM, Tahiri H, Ait-Ichou Y, Lassaletta G, González-Elipe AR, Fernández A. Characterization and photocatalytic activity in aqueous medium of TiO₂ and Ag-TiO₂ coatings on quartz. *Appl Catal, B*. 1997 ;13 :219–228.
- [49] Mock JJ, Barbic M, Smith DR, Schultz DA, Schultz S. Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles. *J Chem Phys*. 2002 ;116 :6755–6759.
- [50] Diop DK, Simonot L, Destouches N, Abadias G, Pailloux F, Guérin P, et al. Magnetron Sputtering Deposition of Ag/TiO₂ Nanocomposite Thin Films for Repeatable and Multicolor Photochromic Applications on Flexible Substrates. *Adv Mater Interfaces*. 2015 ;2 :1500134.
- [51] Naoi K, Ohko Y, Tatsuma T. TiO₂ Films Loaded with Silver Nanoparticles : Control of Multicolor Photochromic Behavior. *J Am Chem Soc*. 2004 ;126 :3664–3668.
- [52] Matsubara K, Tatsuma T. Morphological Changes and Multicolor Photochromism of Ag Nanoparticles Deposited on Single-crystalline TiO₂ Surfaces. *Adv Mater*. 2007 ;19 :2802–2806.
- [53] Matsubara K, Kelly KL, Sakai N, Tatsuma T. Plasmon resonance-based photoelectrochemical tailoring of spectrum, morphology and orientation of Ag nanoparticles on TiO₂ single crystals. *J Mater Chem*. 2009 ;19 :5526.
- [54] Preclikova J, Trojanek F, Nmec P, Maly P. Multicolour photochromic behaviour of silver nanoparticles in titanium dioxide matrix. *Phys status solidi (c)*. 2008 ;5 :3496–3498.
- [55] Preclikova J, Gala P, Zidek K, Trojanek F, Maly P. Multicolour Photochromic Response of Ag-TiO₂ Nanocomposite-Role of Light Illumination. *J Nanosci Nanotechnol*. 2010 ;10 :2630–2634.
- [56] Miao L, Ina Y, Tanemura S, Jiang T, Tanemura M, Kaneko K, et al. Fabrication and photochromic study of titanate nanotubes loaded with silver nanoparticles. *Surf Sci*. 2007 ;601 :2792–2799.
- [57] Paul NC, Patowary M, Pegu B, Mohanta D. Physical Properties of Nanoscale TiO₂ Related to Ag-Doping and Photochromic Behavior. *Nanosci Nanotechnol Lett*. 2013 ;5 :452–456.
- [58] Naoi K, Ohko Y, Tatsuma T. Switchable rewritability of Ag-TiO₂ nanocomposite films with multicolor photochromism. *Chem Commun (Camb)*. 2005 ;p. 1288–90.
- [59] Crespo-Monteiro N, Destouches N, Bois L, Chassagneux F, Reynaud S, Fournel T. Reversible and irreversible laser microinscription on silver-containing mesoporous titania films. *Adv Mater*. 2010 ;22 :3166–70.
- [60] Tian Y, Tatsuma T. Plasmon-induced photoelectrochemistry at metal nanoparticles supported on nanoporous TiO₂. *Chem Commun (Camb)*. 2004 ;p. 1810–1.
- [61] Bois L, Chassagneux F, Battie Y, Bessueille F, Mollet L, Parola S, et al. Chemical Growth and Photochromism of Silver Nanoparticles into a Mesoporous Titania Template. *Langmuir*. 2010 ;26 :1199–1206.

- [62] Nadar L, Sayah R, Vocanson F, Crespo-Monteiro N, Boukenter A, Sao Joao S, et al. Influence of reduction processes on the colour and photochromism of amorphous mesoporous TiO₂ thin films loaded with a silver salt. *Photochem Photobiol Sci.* 2011 ;10 :1810–6.
- [63] Jiang T, Miao L, Tanemura S, Tanemura M, Xu G, Wang RP. Tunable Ag surface-plasmon-resonance wavelength and its application on the photochromic behavior of TiO₂-Ag films. *Superlattices and Microstructures.* 2009 ;46 :159–165. NanoSEA2008.
- [64] Dahmen C, Sprafke AN, Dieker H, Wuttig M, von Plessen G. Optical and structural changes of silver nanoparticles during photochromic transformation. *Appl Phys Lett.* 2006 ;88 :011923.
- [65] Okumu J, Dahmen C, Sprafke AN, Luysberg M, von Plessen G, Wuttig M. Photochromic silver nanoparticles fabricated by sputter deposition. *J Appl Phys.* 2005 ;97 :094305.
- [66] Zuo J, Keil P, Grundmeier G. Synthesis and characterization of photochromic Ag-embedded TiO₂ nanocomposite thin films by non-reactive RF-magnetron sputter deposition. *Appl Surf Sci.* 2012 ;258 :7231–7237.
- [67] Tricot F, Vocanson F, Chaussy D, Beneventi D, Reynaud S, Lefkir Y, et al. Photochromic Ag :TiO₂ thin films on PET substrate. *RSC Advances.* 2014 ;4 :61305–61312.
- [68] Diop DK, Simonot L, Martínez-García J, Hébert M, Lefkir Y, Abadias G, et al. Spectral and color changes of Ag/TiO₂ photochromic films deposited on diffusing paper and transparent flexible plastic substrates. *Appl Spectrosc.* 2016 ;p. (à paraître).
- [69] Rossnagel S. Opportunities for Innovation : Advanced Surface Engineering. In : Sproul WD LK, editor. Switzerland : Technomic Publishing Co ; 1995.
- [70] Dhar A, Alford TL. High quality transparent TiO₂/Ag/TiO₂ composite electrode films deposited on flexible substrate at room temperature by sputtering. *APL Mater.* 2013 ;1 :012102.
- [71] Zuo J, Rao J, Eggeler G. Interface reactions of Ag@TiO₂ nanocomposite films. *Mater Chem Phys.* 2014 ;145 :90–98.
- [72] Chakravadhanula V, Hrkac T, Zaporozhtchenko V, Podschun R, Kotnur V, Kulkarni A, et al. Nanostructural and Functional Properties of Ag-TiO₂ Coatings Prepared by Co-Sputtering Deposition Technique. *J Nanosci Nanotechnol.* 2011 ;11 :4893–4899.
- [73] Venables J, Spiller GDT, Hanbucken M. Nucleation and growth of thin films. *Rep Prog Phys.* 1984 ;47 :399.
- [74] Campbell CT. Ultrathin metal films and particles on oxide surfaces : structural, electronic and chemisorptive properties. *Surf Sci Rep.* 1997 ;27 :1–111.
- [75] Lazzari R, Roux S, Simonsen I, Jupille J, Bedeaux D, Vlioger J. Multipolar plasmon resonances in supported silver particles : The case of Ag/Al₂O₃(0001). *Phys Rev B.* 2002 ;65 :235424.
- [76] Mardare D, Tascu M, Delibas M, Rusu GI. On the structural properties and optical transmittance of TiO₂ rf sputtered thin films. *Appl Surf Sci.* 2000 ;156 :200.

- [77] DeVore JR. Refractive Indices of Rutile and Sphalerite. *J Opt Soc Am.* 1951 ;41 :416–419.
- [78] Jellison GE, Boatner LA, Budai JD, Jeong BS, Norton DP. Spectroscopic ellipsometry of thin film and bulk anatase (TiO₂). *J Appl Phys.* 2003 ;93 :9537–9541.
- [79] Lantiat-Baillargue D. Morphologie et auto-organisation de nanoparticules d'Ag dispersées dans des matrices diélectriques : influence sur les propriétés optiques. Université de Poitiers ; 2008.
- [80] Antad V, Simonot L, Babonneau D, Camelio S, Pailloux F, Guérin F. Monitoring the reactivity of Ag nanoparticles in oxygen atmosphere by using in situ and real-time optical spectroscopy. *Journal of Nanophotonics.* 2012 ;6 :061502–1–061502–13.
- [81] Destouches N, Martínez-García J, Hébert M, Crespo-Monteiro N, Vitrant G, Liu Z, et al. Dichroic colored luster of laser-induced silver nanoparticle gratings buried in dense inorganic films. *J Opt Soc Am B.* 2014 ;31 :C1.
- [82] Destouches N, Pommier JC, Parriaux O, Clausnitzer T, Lyndin N, Tonchev S. Narrow band resonant grating of 100 % reflection under normal incidence. *Opt Express.* 2006 ;14 :12613–12622.
- [83] Glasner K, Otto F, Rump T, Slepoev D. Ostwald ripening of droplets : The role of migration. *Eur J Appl Math.* 2009 ;20 :1–67.
- [84] Nadar L, Destouches N, Crespo-Monteiro N, Sayah R, Vocanson F, Reynaud S, et al. Multicolor photochromism of silver-containing mesoporous films of amorphous or anatase TiO₂. *Journal of Nanoparticle Research.* 2013 ;15(11) :1–10.
- [85] Williams FC, Clapper FR. Multiple Internal Reflections in Photographic Color Prints. *J Opt Soc Am.* 1953 ;43 :595–597.
- [86] Simonot L, Hébert M, Hersch RD. Extension of the Williams-Clapper model to stacked nondiffusing colored coatings with different refractive indices. *J Opt Soc Am A.* 2006 ;23 :1432–1441.
- [87] Hébert M, Hersch RD, Simonot L. Spectral prediction model for piles of nonscattering sheets. *J Opt Soc Am A.* 2008 ;25 :2066–2077.
- [88] Commission Internationale de l'Eclairage, Colorimetry, CIE Technical Report, 3rd ed. ; (CIE, 1998).
- [89] Multimedia systems and equipment - Color measurement and management - Part 2-1 : Color management - Default RGB color space - sRGB. CIE ; 1999.
- [90] Nébouy D, Hébert M, Fournel T, Larina N, Lesure J. Prediction of the spectral reflectance of laser-generated color prints by combination of an optical model and learning methods. *J Opt Soc Am A.* 2015 ;32 :1661–1671.
- [91] Crespo-Monteiro N, Destouches N, Fournel T. Updatable Random Texturing of Ag/TiO₂ Films for Goods Authentication. *Appl Phys Express.* 2012 ;5 :075803.

- [92] Liu Z, Destouches N, Vitrant G, Lefkir Y, Epicier T, Vacanson F, et al. Understanding the Growth Mechanisms of Ag Nanoparticles Controlled by Plasmon-Induced Charge Transfers in Ag-TiO₂ Films. *J Phys Chem C*. 2015 ;119 :9496–9505.
- [93] Hébert M, Mallet M, Deboos A, Chavel P, Kuang D, Hugonin J, et al. Exploring the bronzing effect at the surface of ink layers. *Proc SPIE*. 2015 ;9398 :93980U–93980U–15.
- [94] Esch S, Bott M, Michelly T, Comsa G. Nucleation of homoepitaxial films grown with ion assistance on Pt (111). *Appl Phys Lett*. 1995 ;67 :3209.
- [95] Chef SJ, Cahill DG. Surface defects created by low energy ($20 < E < 240$ eV) ion bombardement of Ge (001). *Surf Sci*. 1997 ;380 :377–384.
- [96] Fu S, Zhang X, Han R, Sun S, Wang L, Liu Y. Photoinduced anisotropy and polarization holographic gratings formed in Ag/TiO₂ nanocomposite films. *Appl Opt*. 2012 Jun ;51(16) :3357–3363.
- [97] Evanoff DD, Chumanov G. Synthesis and Optical Properties of Silver Nanoparticles and Arrays. *ChemPhysChem*. 2005 ;6 :1221–1231.
- [98] Crespo-Monteiro N, Destouches N, Saviot L, Reynaud S, Epicier T, Gamet E, et al. One-Step Microstructuring of TiO₂ and Ag-TiO₂ Films by Continuous Wave Laser Processing in the UV and Visible Ranges. *J Phys Chem C*. 2012 ;116 :26857–26864.
- [99] Liu Z, Vitrant G, Lefkir Y, Bakhti S, Destouches N. Laser induced mechanisms controlling the size distribution of metallic nanoparticles. *Phys Chem Chem Phys*. 2016 ;18 :24600–24609.
- [100] Destouches N, Crespo-Monteiro N, Vitrant G, Lefkir Y, Reynaud S, Epicier T, et al. Self-organized growth of metallic nanoparticles in a thin film under homogeneous and continuous-wave light excitation. *J Mater Chem C*. 2014 ;2 :6256–6263.
- [101] Destouches N, Pommier JC, Parriaux O, Clausnitzer T, Lyndin N, Tonchev S. Narrow band resonant grating of 100 % reflection under normal incidence. *Opt Express*. 2006 Dec ;14(26) :12613–12622.
- [102] Cromer DT, Herrington K. The structures of anatase and rutile. *J Chem Soc*. 1995 ;77 :4708–4709.
- [103] Crespo-Monteiro N. Photochromisme de films mésoporeux d'oxyde de titane dopés argent appliqué au stockage de données. Université Jean Monnet de Saint-Etienne ; 2012.
- [104] Tikhodeev SG, Yablonskii AL, Muljarov EA, Gippius NA, Ishihara T. Quasiguidded modes and optical properties of photonic crystal slabs. *Phys Rev B*. 2002 ;66 :045102–1 :17.

Ces travaux de thèse rentrent dans le cadre de l'ANR Photoflex (2013-2016) qui vise à mettre au point une technologie d'impression laser sans contact, pour créer des motifs actualisables ou permanents à caractère unique sur tout type de support, en particuliers des supports souples. Nous rapportons la synthèse par technique de pulvérisation magnétron en mode réactif et à température ambiante de films minces nanocomposites photochromes constitués de nanoparticules d'Ag entre deux couches nanoporeuses de TiO₂. Ces films sont déposés sur des substrats souples tels qu'un plastique transparent (PET) et un papier diffusant. Nous montrons que lorsque le TiO₂ est élaboré en régime de pulvérisation élémentaire, le film nanocomposite est coloré en raison de la présence de nanoparticules d'Ag métalliques induisant une résonance de plasmons de surface localisés dans le visible. En revanche, en régime de pulvérisation composite, le film nanocomposite est incolore car l'Ag s'oxyde lors de son recouvrement par le TiO₂. Nous avons démontré que les échantillons incolores peuvent se colorer sous insolation laser UV (244 nm) dû à la réduction de l'Ag oxydé puis à la croissance de nanoparticules d'Ag métalliques par coalescence ou par mûrissement d'Ostwald. De plus, l'insolation laser visible (647 nm) à de faibles éclaircissements (quelques W.cm⁻²) de ce type de film ou des films initialement colorés donne lieu à des changements morphologiques des nanoparticules d'Ag qui modifient l'absorbance du film et entraînent une modification de la coloration de l'échantillon. Nous avons étudié l'influence des conditions de dépôt (épaisseur de la couche de recouvrement des nanoparticules, épaisseur de la sous-couche de TiO₂, quantité d'Ag, temporisation après dépôt d'Ag, traitement plasma des nanoparticules d'Ag, multicouches) afin d'optimiser les effets de photochromisme en amplitude et en vitesse. Tous les mécanismes de photochromisme sont répétables durant des processus cycliques d'insolation UV/Visible. Pour de forts éclaircissements en laser visible (plusieurs dizaines de kW.cm⁻²), nous avons observé sur des films nanocomposites déposés sur verre, des changements de couleurs dépendants de la direction de polarisation du faisceau sonde, liés à la croissance thermique et à l'auto-organisation de l'Ag selon un réseau périodique de chaînes de nanoparticules. Contrairement aux faibles éclaircissements, les couleurs photo-induites sont permanentes et présentent un caractère dichroïque. Cette étude ouvre des perspectives intéressantes en termes d'applications, notamment pour l'authentification et la traçabilité de produits manufacturés, le stockage de données, les nouvelles générations de datamatrix, etc.

Mots clés : Pulvérisation magnétron réactive, couche mince, nanoparticules d'argent, photochromisme, impression par laser, PET, papier, verre.

These thesis works are within the framework of the ANR Photoflex (2013-2016), which aims to develop a contactless laser printing technology, in order to create updatable or permanent patterns of unique character on any types of supports, especially flexible supports. We report on a reactive magnetron sputtering-based deposition method to synthesize, at room temperature, photochromic nanocomposite thin films consisting of Ag nanoparticles sandwiched between nanoporous TiO₂ layers. These films are deposited on flexible substrates such as a transparent plastic (PET) and a diffusing paper. We show that when the TiO₂ is elaborated in the metallic sputtering mode, the nanocomposite film is colored due to the formation of metal Ag nanoparticles inducing a localized surface plasmon resonance in the visible range. In contrast, in the compound sputtering mode, the nanocomposite film is colorless because the Ag nanoparticles are oxidized during their capping by the TiO₂. We have demonstrated that the colorless samples can be colored under UV laser irradiation (244 nm) due to the reduction of oxidized silver, followed by the growth of metallic Ag nanoparticles by coalescence or Ostwald ripening. Moreover, visible laser irradiation at low irradiances (few W.cm⁻²) of the colored films gives rise to changes in the particle morphology that modifies the absorbance of the films and results in sample color changes. We have investigated the influence of the deposition conditions (capping layer thickness of nanoparticles, TiO₂ buffer layer thickness, Ag amount, holding time after Ag deposition, plasma annealing of Ag nanoparticles, multilayer) in order to optimize the photochromic effects in amplitude and in speed. All the mechanisms are repeatable during UV/Visible irradiation cyclic processes. For strong visible laser irradiances (several tens of kW.cm⁻²), we observed on nanocomposite films deposited on glass, color changes dependent on the polarization direction of the probe beam, related to the thermal growth and to the self-organization of Ag according to a periodic grating of nanoparticle chains. Contrary to low irradiances, the photo-induced colors are permanent and have a dichroic character. This study opens up interesting possibilities in terms of applications, including authentication and traceability of manufactured products, data storage, the new generation of datamatrix, etc.

Keywords : Reactive magnetron sputtering, thin film, silver nanoparticles, photochromism, laser printing, PET, paper, glass.