

Etat de l'art et contexte de l'étude

1. Les nanoparticules métalliques et le photochromisme

1.1 Propriétés optiques des nanoparticules métalliques

Cette partie préliminaire consacrée aux propriétés optiques des nanoparticules métalliques a pour objectif d'introduire des éléments théoriques qui seront utilisés par la suite pour simuler la réponse de nanoparticules d'argent dans une matrice d'oxyde de titane.

Avant de traiter le cas des ensembles de nanoparticules dans une matrice hôte, nous verrons comment, à partir de l'état massif, il est possible de déterminer les propriétés optiques d'une nanoparticule d'argent.

1.1.1 Propriétés optiques des métaux nobles

Dans cette étude, nous avons utilisé exclusivement des nanoparticules d'argent. L'argent fait partie de la famille des métaux nobles, à l'état atomique ses orbitales d sont totalement remplies et il ne possède qu'un seul électron sur une orbitale de type s ^[1]. A l'état solide, les électrons des orbitales d font partis de la bande de valence et les électrons des orbitales s font partis de la bande de conduction. Dans le cas de l'argent et plus généralement des métaux nobles, il existe aussi une bande hybride (située dans la bande de conduction) appelée bande sp qui résulte d'un chevauchement entre les orbitales s et p (Figure 1.1). Dans ces métaux, deux transitions électroniques sont alors possibles : les transitions interbandes et les transitions intrabandes (Figure 1.1). Les transitions interbandes correspondent à des transitions entre la bande de valence d vers des niveaux de la bande conduction situés au-dessus du niveau de Fermi (dans le cas de l'argent le niveau de Fermi

^[1] Structure électronique de l'argent (Z=47) : $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^{10}(4s)^2(4p)^6(4d)^{10}(5s)^1$ ou $[\text{Kr}](4d)^{10}(5s)^1$

est de 5.53 eV, ce qui correspond à une longueur d'onde d'environ 248 nm) et les transitions intrabandes correspondent à des transitions entre deux niveaux de la bande de conduction.

La fonction diélectrique ϵ des métaux nobles devra donc prendre en compte ces deux transitions et peut s'écrire de la manière suivante :

$$\epsilon = 1 + \chi^{\text{intra}} + \chi^{\text{inter}} \quad (1.1)$$

Avec χ^{intra} la susceptibilité électrique issue des transitions intrabandes et χ^{inter} la susceptibilité électrique issue des transitions interbandes (des rappels théoriques sur l'interaction d'une onde électromagnétique avec un métal sont reportés en Annexe 1). Comme nous le verrons par la suite, la contribution intrabande des métaux nobles peut être décrite par le modèle de Drude et la contribution interbande peut être estimée à partir des mesures de la fonction diélectrique des métaux massifs.

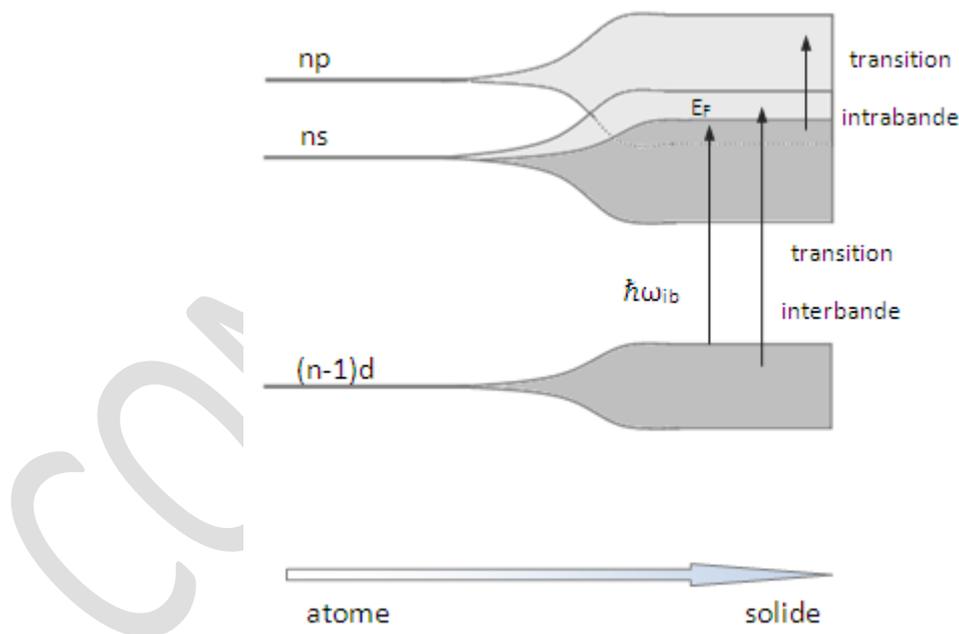


Figure 1.1 : Evolution de la structure électronique des métaux nobles en allant de l'atome vers l'état massif et représentation des transitions interbande et intrabande

1.1.1.1 Transitions intrabandes : le modèle de Drude

Ce modèle, introduit par P. Drude en 1900 [11], permet de décrire les transitions intrabande des métaux nobles et des alcalins en s'inspirant des concepts de la théorie cinétique des gaz. Les métaux sont assimilés à un gaz d'électrons libres, évoluant dans un réseau d'ions métalliques lourds et immobiles. En appliquant la théorie cinétique des gaz aux électrons et en les considérant comme libres et indépendants, le mouvement de tout le nuage électronique peut être calculé comme étant la moyenne des mouvements des électrons individuels. Le mouvement d'un électron est déterminé en appliquant le principe fondamental de la dynamique et en considérant que :

- Les collisions aléatoires électron-électron et électron-phonon peuvent être modélisées par une force de viscosité $\vec{f} = -m_{eff}\Gamma_0\vec{v}$ où m_{eff} représente la masse effective des électrons (masse effective qui a pour but de prendre en compte l'influence des charges positives présentes dans le milieu), \vec{v} la vitesse des électrons et Γ_0 un coefficient d'amortissement visqueux correspondant à une constante de relaxation des électrons (Γ_0 peut être reliée au libre parcours moyen des électrons l par $\Gamma_0 = \frac{v_f}{l}$ avec v_f la vitesse de Fermi).
- Lorsque l'électron est soumis à un champ électrique \vec{E}_l de pulsation ω (\vec{E}_l étant le champ local autour de l'électron), une force $\vec{f}_e = -e\vec{E}_l$ (avec e la charge de l'électron) est exercée sur celui-ci.

Après la résolution de l'équation du mouvement, le déplacement de l'électron au cours du temps (\vec{r}) du fait du champ \vec{E}_l est donné par :

$$\vec{r} = -\frac{e}{m_{eff}} \frac{\vec{E}_l}{\omega^2 + i\Gamma_0\omega} \quad (1.2)$$

La susceptibilité électrique des contributions intrabandes χ^{intra} peut alors être déterminée à partir du moment dipolaire \vec{p} . En considérant le champ local \vec{E}_l égal au champ incident \vec{E} , on obtient :

$$\chi^{intra} = \frac{N\vec{p}}{\varepsilon_0\vec{E}} = \frac{Ne\vec{r}}{\varepsilon_0\vec{E}} = -\frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma_0)} \quad (1.3)$$

Avec N le nombre d'électrons, ε_0 la permittivité du vide et $\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m_{eff}}}$ la fréquence plasma

Pour des fréquences dans le domaine du spectre visible $\omega \gg \Gamma_0$, la partie réelle et la partie imaginaire de la susceptibilité électrique peuvent être approximées par :

$$\chi_r^{intra} \approx -\frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (1.4)$$

$$\chi_i^{intra} \approx \frac{\omega_p^2 \Gamma_0}{\omega^3} \quad (1.5)$$

1.1.1.2 Transitions interbandes

La susceptibilité électrique des contributions interbandes (χ^{inter}) peut être évaluée à l'aide de calculs quantiques qui dépassent le cadre de cette section introductive. Dans ce travail, nous l'avons estimé à partir de mesures expérimentales de la fonction diélectrique ^[2] et des valeurs de la susceptibilité électrique des contributions intrabandes (issue du modèle de Drude), de la manière suivante [13], [14] :

- Si $\omega \leq \omega_{ib}$ l'absorption due aux transitions interbande dans ce domaine est négligeable et $\chi_i^{inter}(\omega) = 0$
- Si $\omega > \omega_{ib}$ l'équation (1.11) indique que la composante imaginaire des transitions interbandes peut être obtenue à partir de la fonction diélectrique expérimentale en faisant : $\chi_i^{inter}(\omega) = \varepsilon_i^{exp}(\omega) - \chi_i^{drude}(\omega)$

Avec ω_{ib} la pulsation seuil interbande (dans le cas de l'argent $\omega_{ib} = 3,9 \text{ eV}$ [13]), χ_i^{inter} la composante imaginaire de la susceptibilité électrique des transitions interbandes, χ_i^{drude} la composante imaginaire de susceptibilité électrique déterminée par le modèle de Drude et ε_i^{exp} la composante imaginaire de la fonction diélectrique expérimentale.

^[2] Dans cette étude les mesures expérimentales de la fonction diélectrique de l'argent, sont issues du recueil de Palik [12]

La partie réelle de la susceptibilité électrique liée aux composantes interbandes χ_r^{inter} peut ensuite être déduite de χ_i^{inter} à partir des relations de Kramers-Kronig (Annexe2).

1.1.2 Propriétés optiques d'une nanoparticule métallique isolée

1.1.2.1 Résonance plasmon de surface localisée dans les nanoparticules métalliques

Dans le cas des nanoparticules métalliques, les propriétés optiques ne peuvent plus être déduites de celles de l'état massif à cause de leur faible taille qui leur confère un confinement diélectrique. Les électrons libres ont alors la possibilité d'osciller lorsqu'ils sont excités par une onde électromagnétique incidente, ce phénomène physique est connu sous le nom de résonance plasmon de surface localisée (Figure 1.2).

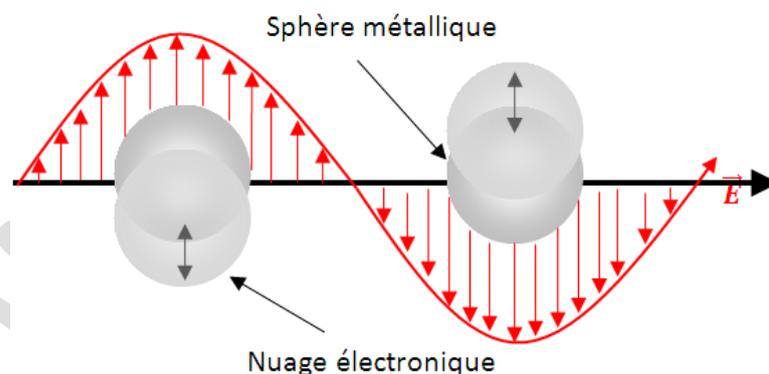


Figure 1.2 : Schéma illustrant l'oscillation collective des électrons de conduction d'une nanoparticule métallique excitée par un champ électrique oscillant

Cette résonance induit une bande d'absorption qui, dans le cas des métaux nobles, est située dans le domaine du visible. Ce phénomène particulier d'absorption lumineuse associé à l'excitation de nanoparticules métalliques est à l'origine d'une coloration du matériau utilisée depuis l'antiquité pour colorer des verres. La coupe de Lycurgus (Figure 1.3) datant du IV^{ème} siècle en est une illustration célèbre. Sa teinte rougeâtre en transmission est attribuée à la présence de nanograins d'or d'environ 70 nm de diamètre dans le verre.



Figure 1.3 : Coupe de Lycurgus éclairée en réflexion (à gauche) et en transmission (à droite)

La fonction diélectrique ϵ des nanoparticules métalliques ne peut donc plus être considérée comme étant celle de l'état massif. Une approche phénoménologique dans le cas de nanoparticules sphériques consiste à comparer le diamètre de la nanoparticule ($2R$) au libre parcours moyen l des électrons de conduction :

- Si $2R \gg l$ la fonction diélectrique peut être assimilée à celle du massif
- Si $2R \ll l$ la fonction diélectrique ne peut plus être assimilée à celle du massif car le libre parcours moyen des électrons sera limité par la surface de la nanoparticule.

Dans le cas où le libre parcours moyen des électrons est limité par la surface de la nanoparticule ($2R \ll l$), des collisions additionnelles vont se produire et le libre parcours moyen des électrons va diminuer. La constante de relaxation Γ_0 du modèle de Drude va donc être sous-estimée dans ce cas. Une contribution supplémentaire permettant de prendre en compte ces éléments, déterminée de manière empirique, doit être ajoutée [15] :

$$\Gamma(R) = \Gamma_0 + \frac{Av_f}{R} \quad (1.6)$$

Avec v_f la vitesse de Fermi et A une constante proche dans le cas de l'argent de 1. Cette constante A peut aussi être calculée avec différents modèles comme par exemple celui de Kawabata et Kubo [16].

Ainsi, la fonction diélectrique d'une nanoparticule métallique ϵ^{np} peut se déduire de l'équation (1.1) :

$$\epsilon^{np}(R) = 1 + \chi^{inter} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma(R))} \quad (1.7)$$

Cette fonction diélectrique donne des résultats convenables pour des particules d'argent d'au moins 200 atomes ; nanoparticules avec un rayon supérieur à 1 nm environ [15]. Il reste donc maintenant à calculer la réponse de ces nanoparticules métalliques lorsqu'elles sont soumises à une onde électromagnétique.

1.1.2.2 Réponse optique d'une sphère : la théorie de Mie

Dans le cas de l'interaction d'une onde plane avec une particule sphérique de taille quelconque évoluant dans un milieu non absorbant, une approche électromagnétique rigoureuse développée par G. Mie [2] peut être utilisée pour modéliser la réponse optique de la particule. Cette théorie repose sur la résolution de l'équation d'onde ^[3] en coordonnées sphériques et permet d'obtenir les sections efficaces d'extinction et d'absorption de la particule. Avant de donner ces solutions, revenons sur la notion de section efficace.

Lors de l'interaction d'une particule avec une onde électromagnétique une partie du champ est absorbée et une autre diffusée par la particule (Figure 1.4). Les sections efficaces respectives d'absorption et de diffusion, homogènes à une surface, sont définies de la manière suivante :

$$\sigma_{abs} = \frac{W_{abs}}{I_0} \quad (1.8)$$

$$\sigma_{diff} = \frac{W_{diff}}{I_0} \quad (1.9)$$

$$\sigma_{ext} = \sigma_{diff} + \sigma_{abs} \quad (1.10)$$

Avec W_{abs} et W_{diff} les puissances perdues par absorption et diffusion; I_0 l'intensité incidente.

^[3] $\Delta \vec{E} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}$ équation d'onde pour un milieu linéaire homogène et isotrope

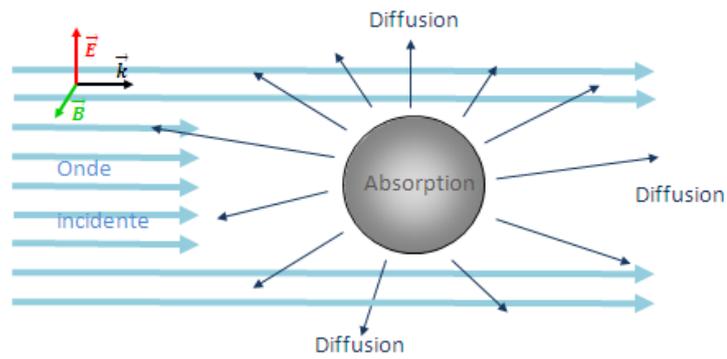


Figure 1.4 : Schéma illustrant l'interaction d'une particule métallique avec une onde électromagnétique

Tout se passe comme si on interposait sur la trajectoire du faisceau lumineux incident d'intensité I_0 une surface fictive qui matérialiserait la puissance prélevée par la nanoparticule (Figure 1.5). On peut noter qu'à la résonance, la section efficace augmente, entraînant ainsi une extinction plus importante (Figure 1.5).

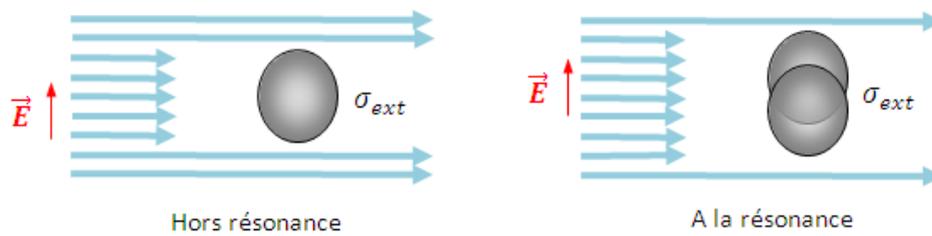


Figure 1.5 : Schéma illustrant la notion de section efficace

En développant les champs sous forme d'harmoniques sphériques, les sections efficaces sont définies de la manière suivante :

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) \text{Re}(a_L + b_L) \quad (1.11)$$

$$\sigma_{diff} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) (|a_L|^2 + |b_L|^2) \quad (1.12)$$

$$\sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{diff} \quad (1.13)$$

Avec $k = \frac{2\pi}{\lambda} n_m$ où λ est la longueur d'onde et n_m l'indice du milieu extérieur; a_L et b_L représentent respectivement l'amplitude de diffusion des champs électriques et magnétiques et sont définis par [2] :

$$a_L = \frac{m \psi_L(mx) \psi_L'(x) - \psi_L(x) \psi_L'(mx)}{m \psi_L(mx) \xi_L'(x) - \xi_L(x) \psi_L'(mx)} \quad (1.14)$$

$$b_L = \frac{\psi_L(mx) \psi_L'(x) - m \psi_L(x) \psi_L'(mx)}{\psi_L(mx) \xi_L'(x) - m \xi_L(x) \psi_L'(mx)} \quad (1.15)$$

où $\psi_L = x J_L(x)$ est la fonction de Riccati-Bessel d'ordre L, $\xi_L = x h_L^{(1)}(x)$ la fonction de Riccati-Hankel d'ordre L, x est un paramètre de taille ($x = kR$ avec R le rayon de la particule), $m = \frac{n_{np}}{n_m}$ le rapport des indices de réfraction de la particule n_{np} et du milieu extérieur n_m .

Les sections efficaces sont donc exprimées en une série infinie d'harmoniques dont l'ordre 1 correspond au mode dipolaire, l'ordre 2 au mode quadripolaire et les ordres supérieurs à des modes multipolaires [17–19]. Plus le diamètre de la particule est grand, plus le nombre de modes nécessaire pour décrire le champ est grand. Par exemple, pour une particule d'argent de 120 nm, il faut au moins 6 modes.

Dans le cadre de l'approche quasi statique [17], [19], qui consiste à supposer que les particules ont un rayon négligeable devant la longueur d'onde ($R \ll \lambda$), les expressions des sections efficaces peuvent être considérablement simplifiées. Dans ce cas-là, les modes multipolaires ont une amplitude négligeable et on peut se limiter à l'ordre 1. Les relations (1.11) et (1.12) deviennent alors :

$$\sigma_{ext} = 3V \varepsilon_m^{3/2} \frac{\omega}{c} \frac{3 \varepsilon_i^{np}}{(\varepsilon_r^{np} + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_i^{np 2}} \quad (1.16)$$

$$\sigma_{diff} = (3V)^2 \varepsilon_m^2 \left(\frac{\omega}{c}\right)^4 \frac{(\varepsilon_r^{np} - \varepsilon_m)^2 + \varepsilon_i^{np 2}}{(\varepsilon_r^{np} + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_i^{np 2}} \quad (1.17)$$

Avec $V = \frac{4}{3} \pi R^3$ le volume de la particule de rayon R, $\varepsilon^{np} = \varepsilon_r^{np} + i\varepsilon_i^{np}$ la fonction diélectrique de la particule et ε_m la fonction diélectrique du milieu environnant. Pour des particules avec $R \ll \lambda$, la section efficace de diffusion peut être négligée devant la section efficace d'absorption $\sigma_{ext} \approx \sigma_{abs}$. La section efficace d'extinction est alors maximale quand son dénominateur est minimal, c'est-à-dire quand :

$$(\varepsilon_r^{np} + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_i^{np 2} = \text{minimum} \quad (1.18)$$

Si la composante imaginaire $\varepsilon_i \ll 1$ ou si sa dispersion $\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial \omega}$ est négligeable, le dénominateur est minimum pour $\varepsilon_r^{np} = -2\varepsilon_m$. En écrivant la fonction diélectrique du métal dans le cas des métaux nobles (équation 1.1) et en utilisant la relation (1.4) pour déterminer la contribution des électrons libres par le modèle de Drude, on obtient :

$$\omega_{ps} = \frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon_r^{int} + 2\varepsilon_m}} \quad (1.19)$$

Où ω_{ps} est la pulsation de la résonance plasmon de surface. On constate que la pulsation de la résonance plasmon de surface ω_{ps} est inférieure à la pulsation de la résonance plasma ω_p . Cette pulsation ω_{ps} dépend des propriétés optiques de la nanoparticule mais aussi des propriétés optiques du milieu environnant.

Cette théorie multipolaire est valable pour des sphères de n'importe quel diamètre mais si la forme des particules n'est plus sphérique, elle ne peut plus être utilisée. Dans les matériaux utilisés pour cette étude, les particules qui auront un rapport d'aspect proche de celui d'une sphère seront considérées comme sphériques et leur réponse simulée, pour simuler les calculs, avec la théorie de Mie. Dans le cadre de particules suffisamment diluées pour ne pas avoir de couplage entre elles, la théorie de Mie sera aussi utilisée en considérant le milieu environnant comme un milieu isotrope, homogène et non absorbant. Cependant, il faut noter que dans le cadre de notre étude la théorie de Mie ne peut pas être appliquée à tout le domaine visible-proche UV. Le TiO_2 étant un milieu absorbant dans le domaine de l'ultra-violet, il faudra restreindre l'utilisation de cette théorie aux énergies inférieures au gap du TiO_2 soit environ 3.2 eV (correspondant à une longueur d'onde de 387 nm).

1.1.2.3 Paramètres influençant la position de la résonance plasmon de surface localisée

1.1.2.3.1 Influence de l'environnement

Comme nous l'avons vu précédemment, la résonance des plasmons de surface est influencée par la nature de la nanoparticule mais aussi par son environnement. La polarisabilité effective des électrons libres étant affectée par la polarisabilité du milieu environnant, la pulsation de la résonance plasmon le sera aussi. La Figure 1.6 simule par la théorie de Mie, l'évolution de la section efficace d'absorption d'une nanoparticule métallique d'argent^[4] de 4 nm de rayon, lorsque l'indice de réfraction du milieu environnant évolue. On constate que l'augmentation de l'indice de réfraction du milieu environnant décale la résonance plasmon vers le rouge et qu'un changement d'indice de 1 à 2.6 entraîne une variation de la longueur d'onde de la résonance plasmon d'environ 215 nm.

^[4] La fonction diélectrique de la nanoparticule métallique d'argent est calculée en se servant de l'équation (1.7), en prenant comme permittivité expérimentale de l'argent, les valeurs données par Palik [12], $\omega_p = 1,365681 \cdot 10^{16}$, $\Gamma_0 = 2,673077 \cdot 10^{13}$ et $\omega_{ib} = 3,9$ eV

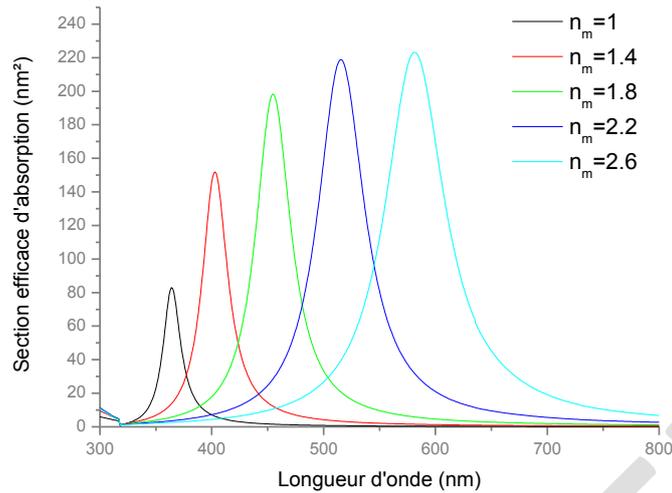


Figure 1.6 Simulation obtenue avec la théorie de Mie montrant l'influence de l'indice du milieu environnant sur la section efficace d'absorption d'une nanoparticule métallique d'argent de 4 nm de rayon

Dans les films utilisés pour cette étude, les nanoparticules métalliques d'argent ne sont pas toujours en contact direct avec la matrice d'oxyde de titane (TiO_2). Une couche intermédiaire (par exemple d'air ou d'oxyde) peut être présente entre la nanoparticule et la matrice. Dans ce cas-là, la position de la résonance plasmon dépend aussi de ce milieu intermédiaire. Pour modéliser ce type d'interaction la théorie de Mie ne suffit plus. Nous utilisons alors une théorie multicouche basée sur le même formalisme que celui développé par Mie [17], [19] (Annexe 3). Nous disposons au laboratoire d'un code développé par le Professeur A. Tishchenko basé sur cette approche.

1.1.2.3.2 Influence de la taille

La taille des particules influence aussi fortement la pulsation de la résonance plasmon. La Figure 1.7 présente la variation avec le diamètre, déterminée par la théorie de Mie^[5], de la section efficace d'absorption d'une nanoparticule métallique d'argent sphérique; nanoparticule située dans une matrice d'oxyde de titane.

^[5] La fonction diélectrique de la nanoparticule métallique d'argent est calculée en se servant de l'équation (1.7), en prenant comme permittivité expérimentale de l'argent, les valeurs données par Palik [12], $\omega_p = 1,365681 \cdot 10^{16}$, $\Gamma_0 = 2,673077 \cdot 10^{13}$ et $\omega_{ib} = 3,9$ eV. L'indice de réfraction du milieu ambiant est issue de mesures ellipsométriques (UVISEL Jobin Yvon Ellipsometer) réalisées sur un film mésoporeux de TiO_2 utilisé dans cette étude.

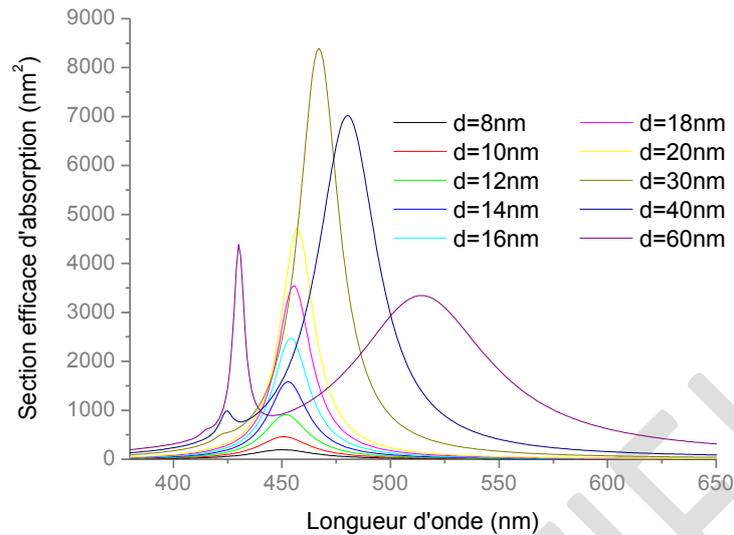


Figure 1.7 : Simulation obtenue à partir de la théorie de Mie montrant l'influence de la taille des particules sur la section efficace d'absorption (nanoparticule sphérique d'argent dans une matrice de TiO_2)

Lorsque la taille des particules augmente, la position de la résonance plasmon se décale vers le rouge. A partir de 40 nm des modes multipolaires apparaissent. Ces modes sont dus à l'apparition d'un déphasage, lié au fait que les électrons de conduction de la particule ne sont pas soumis, à un instant donné, au même champ électrique local. Ces modes d'ordres supérieurs, dont la contribution est prise en charge par la théorie de Mie absorbent mais ne réémettent pas de champ électrique.

Les résultats de la modélisation montrent qu'en dessous de certaine taille il n'y a plus de déplacement significatif de la résonance mais on assiste à un élargissement du pic de résonance. Le volume disponible pour les électrons devient très restreint entraînant une augmentation de la diffusion des électrons par collisions entre eux et contre les parois de la particule. Il faut cependant garder en mémoire que d'autres effets quantiques sont à prendre en compte dans le cas de particules de très petites tailles. Ces effets ne seront pas détaillés dans cette étude mais on peut cependant citer l'étalement des fonctions d'ondes des électrons de conduction, en dehors de la particule (« spillout effect ») qui conduit à un étalement de la résonance plasmon et à un décalage vers le rouge [20]. D'autres modèles plus complets sont donc nécessaires pour l'étude de particules de très petites tailles [21–23].

1.1.2.3.3 Influence de la forme

L'un des facteurs qui affecte de manière significative la résonance plasmon est la forme des particules. Une déviation morphologique même légère par rapport à la sphère a un impact considérable sur l'allure de la bande de résonance plasmon. Par exemple, lorsqu'une particule a une forme allongée, on constate la présence de deux pics de résonance dans la réponse de la particule métallique (spectre nommé « rod » dans la Figure 1.8) [24]. Les deux résonances sont associées aux modes électroniques oscillant selon les différents axes de la particule.

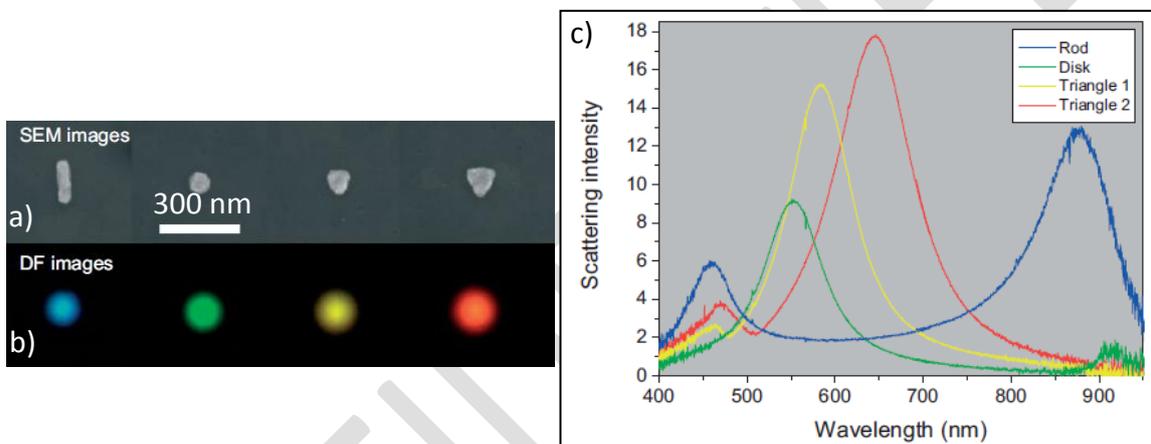


Figure 1.8 : Illustration de l'influence de la forme des nanoparticules sur l'allure de la bande de résonance plasmon [24]. Forme des nanoparticules (a), couleur en champ sombre (b) et spectres de diffusion en champ sombre (c)

La théorie de Gans [17], [19], [25] peut être utilisée pour modéliser l'interaction du champ électrique avec une nanoparticule sphéroïdale de petite taille et de faible rapport d'aspect (Annexe 4).

1.1.3 Propriétés optiques d'un ensemble de particules

1.1.3.1 Notion de milieu effectif : modèle de Maxwell-Garnett

La théorie de Maxwell-Garnett [1] est basée sur la polarisation induite par un champ électrique uniforme sur des nanoparticules sphériques dispersées aléatoirement dans un matériau hôte d'indice différent. Ce modèle repose sur l'approche quasi-statique et considère que l'ensemble des nanoparticules peut être équivalent à un dipôle unique, isolé dans la matrice, dont la polarisabilité est la somme des polarisabilités individuelles. La polarisation induite \vec{P} sur le dipôle unique est donnée par la relation suivante :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 (\varepsilon_{eff} - \varepsilon_m) \vec{E} \quad (1.20)$$

où ε_{eff} et ε_m représentent respectivement la fonction diélectrique effective et la fonction diélectrique de la matrice hôte. En combinant les relations 1.17, 1.18 et 1.20, on retrouve la formule de Maxwell-Garnett [1], qui relie la fonction diélectrique effective ε_{eff} du milieu hétérogène, aux fonctions diélectriques de la matrice hôte ε_m (supposée continue) et des particules métalliques sphériques ε^{np} :

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_m} = q \frac{\varepsilon^{np} - \varepsilon_m}{\varepsilon^{np} + 2\varepsilon_m} \quad (1.21)$$

Avec q la fraction volumique de métal dans le milieu hétérogène.

Ce modèle n'est valable que pour des fractions volumiques inférieures à 10% et pour des distances interparticules élevées (afin d'éviter le couplage interparticule) [19].

1.1.3.2 Couplage interparticules

Comme nous l'avons vu précédemment, dans le cadre de nanoparticules sphériques les sections efficaces de diffusion et d'extinction peuvent être déterminées convenablement

à l'aide de la théorie de Mie. Cependant, si les nanoparticules sont suffisamment proches les unes des autres (typiquement à une distance inférieure ou égale au rayon de la particule) cette théorie n'est plus valable car des couplages interparticules peuvent avoir lieu. Ces couplages proviennent d'un champ électrique additionnel au niveau d'une particule créé par la polarisation des sphères voisines.

Lorsque les oscillations sont transverses (Figure 1.9) les forces de Coulomb s'ajoutent, ce qui entraîne une augmentation du champ électrique et une augmentation de la fréquence de résonance (décalage vers le bleu). A contrario, quand les oscillations sont longitudinales, (Figure 1.10) les forces de Coulomb se soustraient, ce qui entraîne une diminution du champ électrique et une diminution de la fréquence de résonance (décalage vers le rouge).

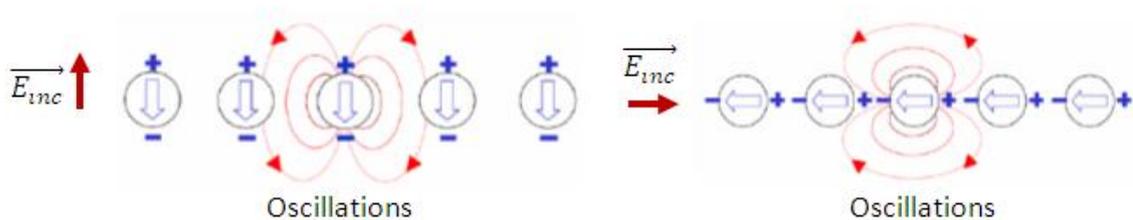


Figure 1.9 : Illustration du couplage interparticules dans les cas d'oscillations transverses (à gauche) et longitudinales (à droite)

Dans le cas d'un fort couplage interparticules, des modèles plus complexes non analytiques doivent être utilisés. Parmi ces modèles qui ne seront pas détaillés dans cette étude, on peut citer la théorie de Mie généralisée (GMT) [26], la méthode des éléments finis (MET) [27], les méthodes des différences finies dans le domaine temporel (FDTD) [28], l'approximation de dipôle discret (DDA) [29],... Au laboratoire, un code basé sur une approche multipolaire a été développé par le Professeur A. Tishchenko pour modéliser la réponse optique de ces ensembles [30].

Dans le cadre de notre étude, des nanoparticules d'argent sont introduites dans des matrices de TiO_2 pour générer un comportement photochrome du matériau. Dans ce cas, la bande d'absorption dans le domaine du visible causée par les résonances plasmon des nanoparticules peut être déformée et/ou supprimée sous excitation photonique. Nous proposons dans le paragraphe suivant un état de l'art sur les matériaux photochromes et plus particulièrement sur les matériaux photochromes inorganiques à base de nanoparticules métalliques pour en détailler le fonctionnement et les propriétés. Nous expliquerons à l'issue de ce paragraphe de quelle manière notre travail se positionne par rapport aux travaux de la littérature, son intérêt et son originalité.

1.2 Etat de l'art sur le photochromisme

Les matériaux photochromes font partie de la vaste famille des matériaux X-chromes, à savoir des matériaux qui changent de couleur sous l'effet d'une excitation extérieure (température, pression, lumière, ...). Plus spécifiquement, un matériau photochrome est une substance chimique, organique et/ou inorganique pouvant subir une transformation réversible par absorption d'une radiation électromagnétique (dans le domaine spectral de l'ultraviolet, visible et infrarouge) entre deux formes A et B ayant des spectres d'absorption différents (Figure 1.10) [31]. La réaction retour de l'espèce B vers l'espèce A peut être obtenue optiquement, thermiquement (on parle alors de photochromisme de type T) ou photochimiquement (on parle alors de photochromisme de type P). Quand $\lambda_{max}(A) < \lambda_{max}(B)$ le photochromisme est dit positif et quand $\lambda_{max}(A) > \lambda_{max}(B)$ on parle de photochromisme négatif ou inverse.

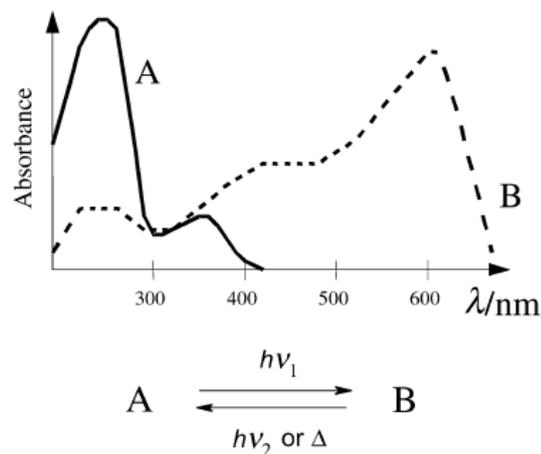


Figure 1.10 : Illustration du photochromisme positif [31]

Historiquement le premier composé photochrome organique à l'état solide a été observé en 1899 par Markwald qui utilisa le terme « phototropie » pour caractériser ce phénomène. Ce mot a été utilisé jusqu'en 1950 où Yehuda Hirshberg de l'institut des sciences de Weizmann en Israël suggéra le terme photochromisme (du grec phos : lumière et chroma : couleur) pour décrire ce phénomène. L'intérêt du photochromisme a été continu mais limité jusqu'aux années 1940-1960 où l'on vit l'apparition d'articles portant notamment sur le mécanisme et la synthèse des spiropyranes (photochromes organiques)[32], [33]. Les années 1970 et 1980 ont été marquées par l'apparition de verres photochromes permettant entre autre de limiter l'éblouissement provoqué par un ensoleillement intense [34], [35].

Durant ces trois dernières décennies, de nombreuses recherches ont été faites dans le but de créer des matériaux photochromes hybrides et composites présentant de nouvelles fonctionnalités non disponibles ou permettant d'améliorer au moins une fonctionnalité existante [36–38]. En 2003, une nouvelle fonctionnalité permettant d'obtenir du photochromisme multicolore a été découverte dans une matrice de TiO_2 dopée avec des nanoparticules d'argent [5]. Le but de ces nouvelles recherches est d'obtenir de nouveaux composants photochromes bistables (composants qui ne peuvent basculer d'un état à l'autre que sous une influence extérieure) possédant une bonne réversibilité afin de les utiliser dans des applications potentielles comme les supports d'informations réinscriptibles, les afficheurs de données, les fenêtres « intelligentes », la photographie auto-développante, les photo-marqueurs

Dans cette partie, nous présenterons succinctement le photochromisme dans les matériaux organiques, les matériaux hybrides organiques/inorganiques, les matériaux inorganiques puis nous détaillerons plus précisément le cas des couches d'oxyde de titane dopées à l'argent que nous avons utilisées au cours de ce travail.

1.2.1 Les matériaux organiques

Les matériaux photochromes organiques sont les composants qui ont été les plus étudiés jusqu'à présent. Il en existe un nombre impressionnant et ils peuvent être regroupés en plusieurs grandes familles qui peuvent elles-mêmes être classées en 6 catégories [31] (ces catégories dépendent de la nature de la réaction chimique impliquée lors du changement réversible entre les deux espèces). Cette partie ne détaillera pas chaque grande familles mais présentera succinctement les 6 catégories afin d'avoir un aperçu des mécanismes chimiques mis en jeu lors du photochromisme organique. Pour plus d'information à ce sujet, on peut se reporter à l'ouvrage de Bouas-Laurent [31]. Dans le cas des matériaux organiques, la transformation d'une molécule photochromique A en une nouvelle espèce B s'apparente à une réaction chimique réversible. Les réactions chimiques possibles peuvent être divisées de la façon suivante [31] :

- Les réactions péricycliques

Réactions dans lesquelles les liaisons chimiques sont réorganisées de façon à obtenir un ensemble cyclique d'atomes. Le passage d'une espèce à l'autre est réalisé par l'ouverture et la fermeture de ces cycles d'atomes (Figure 1.11). Parmi les familles de composés

organiques photochromes impliquant ce type de réaction, nous pouvons citer les spiropyranes, les spirooxazines, les chromènes, les fulgides....

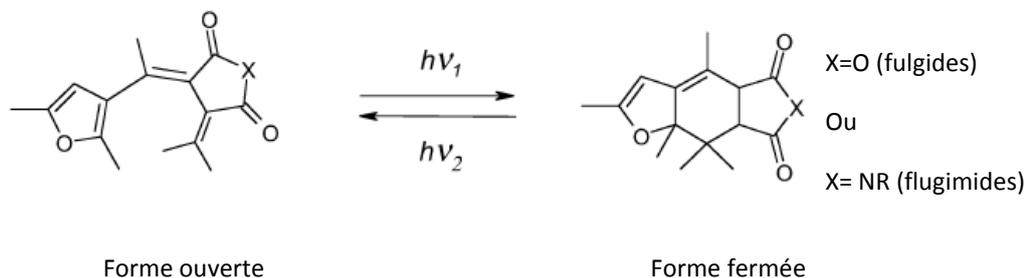


Figure 1.11 : Illustration d'une réaction péricyclique [31]

- Les réactions d'isomérisation cis-trans

Le photochromisme provient du changement de positionnement des groupes fonctionnels par rapport à une double liaison au sein d'une molécule (Figure 1.12). Dans le cas d'une isomérisation cis, les groupes fonctionnels sont du même côté de la double liaison et dans le cas trans, ils sont de part et d'autre. Parmi les familles de composés organiques photochromes impliquant ce type de réaction, nous pouvons citer les stilbènes, les composés azoïques, les azines

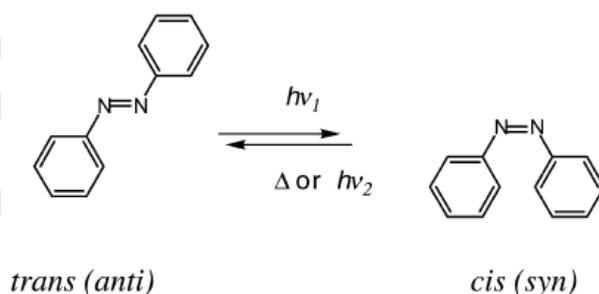


Figure 1.12 : Illustration d'une réaction cis-trans [31]

- Les réactions de transfert d'hydrogène intramoléculaire

Réactions dans lesquelles un transfert d'hydrogène intramoléculaire s'effectue (Figure 1.13). Cette réaction est trouvée dans les anils, les benzylpyridines

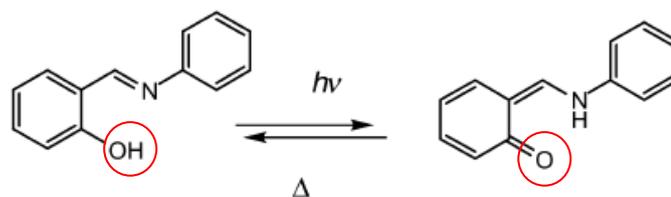


Figure 1.13 : Illustration d'une réaction par transfert d'hydrogène [31]

- Les réactions de transfert de groupe intramoléculaire

Cette réaction est similaire à la précédente, la seule différence réside dans le fait que cette fois-ci, c'est un groupe d'atomes qui est transféré (Figure 1.14). Cette réaction se produit dans les quinones polycycliques.

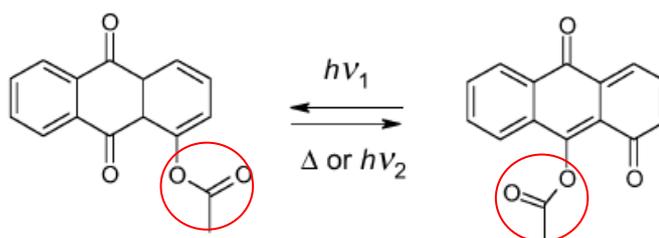


Figure 1.14 : Illustration d'une réaction par transfert de groupe intramoléculaire [31]

- Les réactions par processus de dissociation

Changement d'espèce par clivage hétérolytique d'une liaison (coupure d'une liaison covalente en deux parties dont l'une conserve la totalité du doublet d'électrons liant) (Figure 1.15). Cette réaction se produit dans le tetrachloronaphthalene, hydrazine....

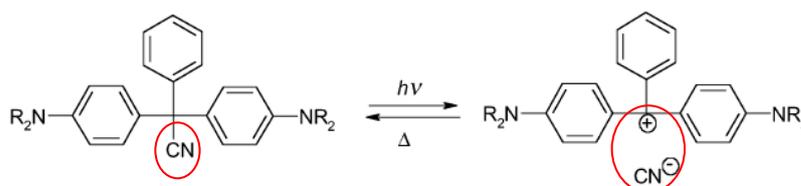


Figure 1.15 : Illustration d'une réaction par processus de dissociation [31]

- Les réactions de transfert d'électrons

Le photochromisme provient dans ce cas d'un transfert d'électrons (oxydo-réduction) photo-induit (Figure 1.16). Nous pouvons noter que ces composants peuvent aussi être électrochromiques c'est-à-dire que leur comportement photochromique peut résulter de réactions électro-chimiques.

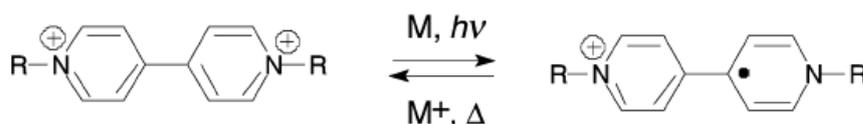


Figure 1.16 : illustration d'une réaction par transfert d'électrons [31]

Les inconvénients de la plupart des photochromes organiques sont leur mauvaise stabilité thermique (difficulté pour stabiliser l'espèce B), leur détérioration au cours des cycles et leur faible résistance chimique. Pour améliorer le photochromisme de ces photochromes, des matériaux hybrides organiques-inorganiques ont été réalisés.

1.2.2 Les matériaux hybrides organiques-inorganiques

Les molécules organiques photochromes peuvent aussi être combinées à des composants inorganiques afin d'obtenir de nouveaux matériaux hybrides combinant les avantages de la partie organique (flexibilité, grande variété de compositions...) et les avantages de la partie inorganique (stabilité thermique, résistance chimique...) [39]. Le photochromisme dans ce type de matériau réside dans le transfert de charges (électrons, trous, protons) entre la partie organique et la partie inorganique. Pour que le matériau soit photochromique, il faut que les charges puissent passer de manière réversible d'un composant à l'autre sous radiation électromagnétique. Cette condition est la principale difficulté de leur réalisation. Souvent, l'interaction entre la partie organique et inorganique empêche un transfert réversible de charges. Le composant photochrome ne peut alors plus basculer d'un état à l'autre sous radiation électromagnétique et se trouve stabilisé en un seul état. L'autre problème de ce type de matériau réside dans la difficulté d'obtenir un matériau homogène (difficulté pour répartir les molécules organiques dans la matrice inorganique ou inversement).