



## THESIS / THÈSE

### MASTER EN SCIENCES PHYSIQUES À FINALITÉ APPROFONDIE

#### Propriétés optiques des nanoparticules d'oxyde d'indium dopé à l'étain en vue d'applications électrochromes

NGANKAM, Richard

*Award date:*  
2022

*Awarding institution:*  
Universite de Namur

[Link to publication](#)

#### **General rights**

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal ?

#### **Take down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.



**Faculté des Sciences**

**PROPRIETES OPTIQUES DES NANOPARTICULES D'OXYDE D'INDIUM  
DOPE A L'ETAIN EN VUE D'APPLICATIONS ELECTROCHROMES**

**Mémoire présenté pour l'obtention  
du grade académique de Master en Sciences Physiques-Finalité Approfondie**

Richard NGANKAM

Juin 2022

**UNIVERSITE DE NAMUR**  
FACULTE DES SCIENCES  
Enseignement du Département de Physique  
Rue de Bruxelles 61 - 5000 NAMUR  
Téléphone: + 32(0)81.72.44.90 - Téléfax: + 32(0)81.72.44.64  
E-mail: enseignement.physique@unamur.be - <http://www.unamur.be>

## **PROPRIETES OPTIQUES DES NANOPARTICULES D'OXYDE D'INDIUM DOPE A L'ETAIN EN VUE D'APPLICATIONS ELECTROCHROMES**

Richard NGANKAM

### **Abstract**

Indium tin oxide (ITO) is a transparent conducting oxide (TCO) whose conductivity comes mainly from tin doping. In the form of nanoparticles, the tin doping of this oxide places its plasmonic resonance frequency in the near infrared, which makes it an excellent candidate for the manufacturing of smart windows operating under the principle of electrochromism. In this work, we make a numerical study of the optical properties of ITO nanoparticles immersed in a liquid electrolyte solution and deposited on a fluorine tin oxide (FTO) glass substrate. The Maxwell-Garnett and Bruggeman effective media theories are used to evaluate the dielectric function of the composite medium consisting of the ITO nanoparticles and the liquid electrolyte. Our numerical studies are made considering only the case where the electrochromic device operates in open circuit voltage. The numerical methods of rigorous coupled wave analysis (RCWA) and transfer matrices (TMAT) allow us to obtain the transmission spectra of the light in the multilayer and we then compare the numerical results with the experimental results. In general, the numerical spectra obtained are in agreement with the experiment. However, when the thickness of the ITO layer increases, we observe the disagreement between the experiment and the numerical for high energies of the incident light. This disagreement is due to the fact that the dielectric function of the isolated ITO nanoparticles used in our numerical model does not take into account the absorption of light during the electronic transitions between the valence band and the and the conduction band. Moreover, the tin doping places the plasmonic resonance of ITO in the near infrared. the infrared. The maximum electron density is reached in ITO for a tin doping of 10%. In this case, the pic of the plasmonic resonance leads to a blue shift. The additional doping (15%) leads to the trapping of electrons around the tin atoms, which reduces the concentration of free charge carriers and a red shift of the plasma frequency take place.

Mémoire de Master en Sciences Physiques  
Finalité Approfondie

Juin 2022

**Promoteurs** : Luc HENRARD  
Michaël LOBET

## **Remerciement**

Ce travail est le fruit de plusieurs efforts.

Je remercie le Professeur Luc Henrard qui m'a accompagné tout au long de ce travail.

Je remercie grandement le Docteur Michaël Lobet pour sa disponibilité tout au long de la réalisation de ce travail ainsi que pour son temps accordé à la lecture et à la correction de ce document.

Je remercie le Docteur Anthony Maho pour sa collaboration avec mes encadrants durant ce travail et pour le fait de nous avoir fournir les données expérimentales et d'autres informations nécessaires à la compréhension de son article.

En fin, je remercie tous les enseignants du département de physique auxquels j'ai suivi leurs cours tout au long de mon parcours dans le second cycle.

# Table des matières

<b>1 Contexte du travail</b>	<b>2</b>
1.1 Les enjeux énergétiques dans le monde	2
1.2 Vers de nouvelles fenêtres capables de moduler la transmission du rayonnement externe et interne des bâtiments	3
1.3 Structure conventionnelle relative au fonctionnement des vitres électrochromes	5
1.4 Les matériaux électrochromes nanostructurés	8
1.5 Les nanostructures plasmoniques comme matériaux électrochromiques efficaces	9
1.5.1 Les plasmons de surface localisée	10
1.5.2 Electrochromisme plasmonique	11
<b>2 Propriétés optiques des matériaux</b>	<b>14</b>
2.1 Modèles de dispersion des matériaux	14
2.1.1 Les matériaux diélectriques : modèle de Lorentz de la permittivité d'un matériau diélectrique	14
2.1.2 Les métaux : le modèle de Drude de la constante diélectrique	16
2.2 Théorie des milieux effectifs dans les matériaux composites	19
2.2.1 Hypothèse du champ local de Lorentz	20
2.2.2 Relation de Clausius-Mossotti	21
2.2.3 Théorie de Maxwell-Garnett	22
2.2.4 Théorie de Bruggeman	25
<b>3 Application des théories des milieux effectifs dans la détermination des propriétés optiques de l'oxyde d'indium dopé à l'étain.</b>	<b>31</b>
3.1 Présentation des résultats de synthèse de Maho et <i>al.</i>	32
3.2 Modélisation de la multicouche	32
3.3 Application des théories des milieux effectifs pour la détermination des propriétés optiques des nanoparticules d'ITO.	33
3.4 Etude numérique des spectres de transmittance des nanoparticules d'ITO	36
<b>4 Conclusion et perspectives</b>	<b>42</b>

# Chapitre 1

## Contexte du travail

### 1.1 Les enjeux énergétiques dans le monde

Les croissances économique, industrielle et démographique ont favorisé de façon considérable la construction des bâtiments qui aujourd'hui, sont en partie responsables de l'augmentation de la consommation énergétique mondiale. Dans l'union européenne comme aux USA, les bâtiments représentent 40% de la consommation énergétique globale [1]. A l'heure où le monde entier se mobilise pour lutter contre le réchauffement climatique et la réduction des gaz à effet de serre, le secteur du bâtiment représente à lui seul près d'un tiers des émissions mondiales des gaz à effet de serre, tant dans les pays développés que dans les pays en développement [2]. Cette émission des gaz à effet de serre pourrait augmenter dans les prochaines années en raison de la croissance économique et de l'augmentation rapide du nombre de bâtiments dans le monde. La figure 1.1 montre qu'une grande partie de la consommation énergétique des bâtiments est due au chauffage interne des bâtiments. Cette dernière consommation est beaucoup plus accentuée en Europe et aux USA dans les édifices résidentiels que dans les édifices commerciaux. La Chine par contre présente une consommation énergétique due au chauffage plus importante dans les édifices commerciaux que dans ceux de résidence. Outre la consommation due au chauffage, la climatisation et l'éclairage sont également des facteurs importants de la consommation interne des bâtiments.

Afin de réduire la consommation énergétique des bâtiments en Europe, l'union européenne [3] a mis sur pied en 2010 un plan stratégique qui permettrait aux bâtiments nouvellement construits d'avoir des consommations énergétiques suffisamment faibles d'ici la fin d'année 2020. Ce plan modifié en 2018 prévoit une réduction supplémentaire de 9% d'ici 2030 par rapport aux objectifs de 2020 [4]. Pour atteindre ces objectifs, l'homme doit miser sur la rénovation des caractéristiques de l'enveloppe des bâtiments tout en proposant des nouvelles solutions technologiques capables de minimiser la consommation énergétique en maintenant le confort interne de ceux-ci. Pour ce faire, ces nouvelles solutions technologiques de l'enveloppe des bâtiments doivent s'adapter aux conditions environnementales et climatiques.

Il faut noter que certaines technologies permettant de réduire les dépenses énergétiques des bâtiments ont été mises sur pied, notamment la construction des bâtiments équipés des panneaux solaires et d'isolateurs thermiques [5]. Cependant, grâce au développement technologique, l'enveloppe de la plupart des édifices est constituée essentiellement des fenêtres vitrées. Cette fenestration affecte de façon considérable le niveau de confort interne des bâtiments ainsi que leur efficacité énergétique. Selon le département de l'énergie des Etats-Unis, l'inefficacité des fenêtres vitrées est à l'origine des pertes de 25 à 35% de l'énergie des bâtiments [6]. En Europe, plus de la moitié d'énergie primaire consommée par les bâtiments est due au chauffage des locaux (figure 1.1b) [7]. Selon la commission californienne de l'énergie, 40% de demande

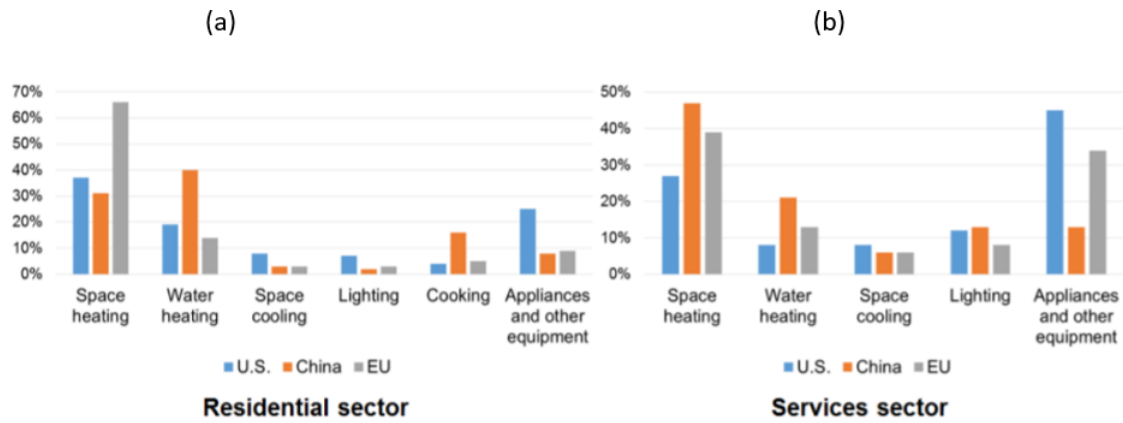


FIGURE 1.1 – Consommation énergétique des édifices par secteur en Europe (gris), aux Etats-Unis (bleu) et en Chine (orange) : (a) consommation dans le secteur résidentiel (b) consommation dans le secteur économique ou commercial [5].

énergétique pour le refroidissement interne des bâtiments est due à la transmission de la chaleur du soleil par les fenêtres [6].

## 1.2 Vers de nouvelles fenêtres capables de moduler la transmission du rayonnement externe et interne des bâtiments

Aujourd’hui, plusieurs technologies de vitrage permettent de réguler le spectre du rayonnement solaire responsable du transfert de chaleur dans les bâtiments. Parmi ces technologies, on trouve des vitres à isolation thermique et des vitres à faible émissivité [8]. En effet, ces vitrages permettent de réfléchir considérablement l’infrarouge solaire et le rayonnement ultra-violet néfaste tout en étant transparent à la lumière visible (figure 1.2a). Bien plus, pour une fenêtre à double vitrage, c’est à dire une fenêtre constituée de deux vitres parallèles (figure 1.2a), le revêtement de la vitre en contact avec la surface interne du bâtiment avec un matériau de faible émissivité permet de réduire au maximum le transfert de chaleur par rayonnement de l’intérieur du bâtiment vers l’extérieur [8]. Cette dernière caractéristique fait de ces vitres de bons candidats pour le réchauffement interne des bâtiments en période d’hiver. Cependant, ces types de vitres peuvent s’avérer inefficaces en période de fort ensoleillement (en été) où les bâtiments ont besoins d’évacuer leur chaleur vers l’extérieur afin de préserver leur confort interne.

Toujours dans l’objectif de diminuer les dépenses énergétiques des bâtiments, de nombreuses recherches ont été consacrées au développement de vitres capables de changer leurs propriétés optiques par application d’un stimuli externe. De telles vitrages sont appelés “vitres intelligentes” ou “smart windows”. Parmi ces vitres intelligentes, on trouve des vitres à contrôle passif, c’est à dire capables d’ajuster elles même leurs propriétés physiques lorsqu’elles sont soumises à la lumière du soleil. Dans cette catégorie de vitres, on trouve des vitres photochromes (figure 1.2b) et des vitres thermochromes (figure 1.2c) [10]. Par ailleurs, pour certaines vitres, leurs propriétés optiques peuvent être ajustées selon la convenance de l’utilisateur par application d’une différence de potentiel : ces vitres sont appelées vitres dynamiques à système actif ou vitres électrochromes [10].



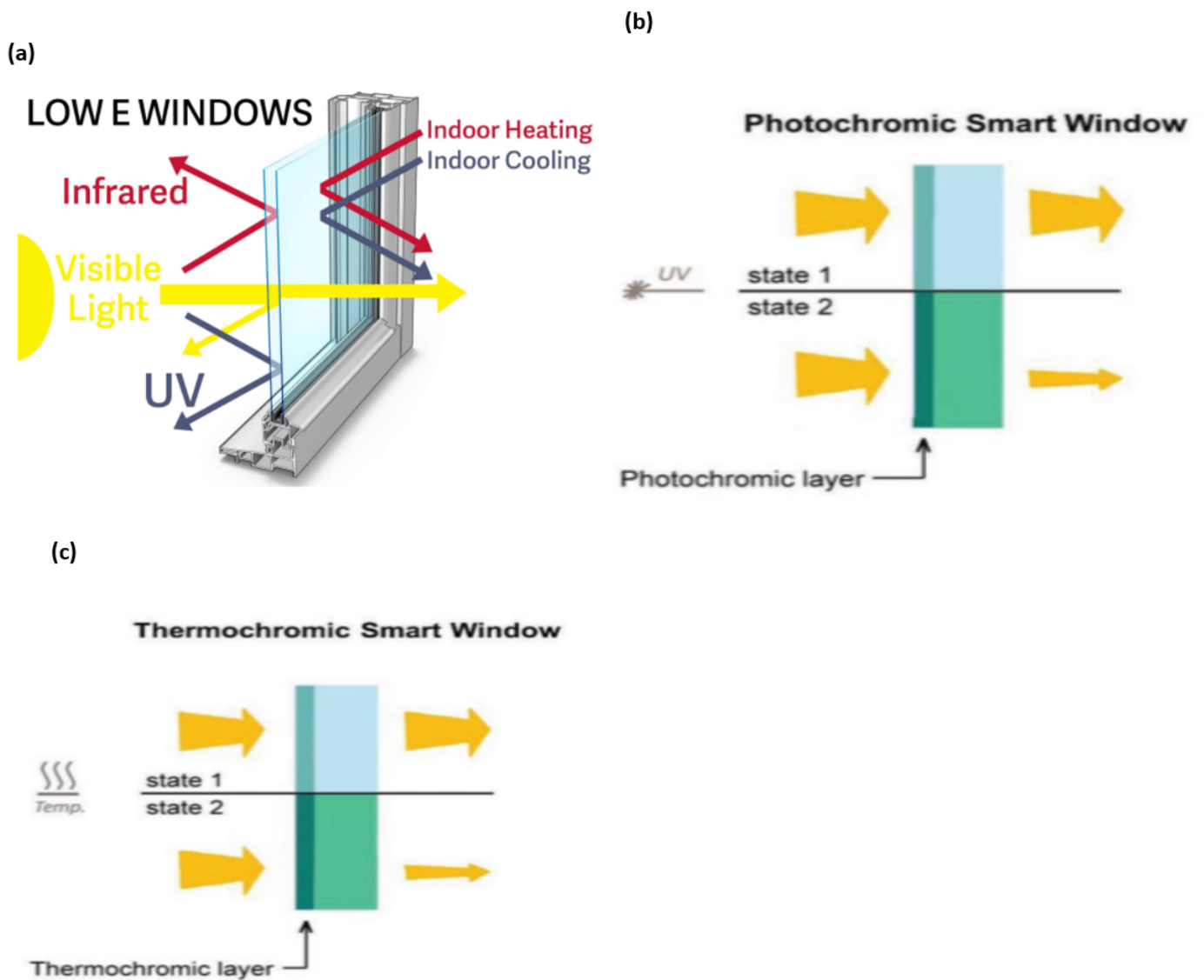


FIGURE 1.2 – (a) vitrage à faible émissivité [9], (b) et (c) sont respectivement les vitrages photochrome et thermochrome [10].

Les vitres photochromes (figure 1.2b) changent leurs propriétés optiques lorsqu'elles sont exposées à la lumière. Ainsi, la modulation de leurs propriétés optiques dépend fortement de l'intensité de la lumière incidente, ce qui limite leur contrôle par l'utilisateur selon ses besoins [11]. Les vitres thermochromes quant à elles changent leurs propriétés optiques lorsqu'elles sont soumises à la chaleur (figure 1.2c). Dans ce cas, elles s'assombrissent afin d'empêcher la chaleur d'entrer dans une pièce. Cependant, leur transmission de la lumière visible reste limitée [11].

Compte tenu des multiples changements climatiques ainsi que de variations météorologiques en cours de journée, il est nécessaire de développer des systèmes de vitrages dynamiques sur une large gamme spectrale permettant non seulement de s'adapter au climat extérieur des bâtiments mais aussi de réduire les pertes de chaleur interne. Ces vitres doivent être capables de moduler la transmission de la chaleur et de la lumière ainsi que l'isolation thermique dans les bâtiments en fonction des besoins de l'utilisateur. De telles vitres sont appelées des vitres électrochromes [10]. Contrairement aux vitres photochromes et thermochromes qui fonctionnent automatiquement sous l'action de la lumière et la chaleur du soleil, les vitres électrochromes quant à elles ont besoin d'une source d'électrons afin de changer de façon réversible leurs couleurs [11]. La

coloration réversible induite électriquement a été observée pour la première fois en 1960 dans les oxydes de métaux de transition [12]. Cette dernière découverte a été un élan dans la recherche de nouveaux matériaux capables de contrôler de manière dynamique le rayonnement solaire qui traverse les fenêtres des bâtiments. Il a été montré que la modulation dynamique, simultanée de la lumière et de la chaleur du soleil par des vitres intelligentes réduit jusqu'à 40% les dépenses énergétiques des édifices par rapport aux vitres statiques [11].

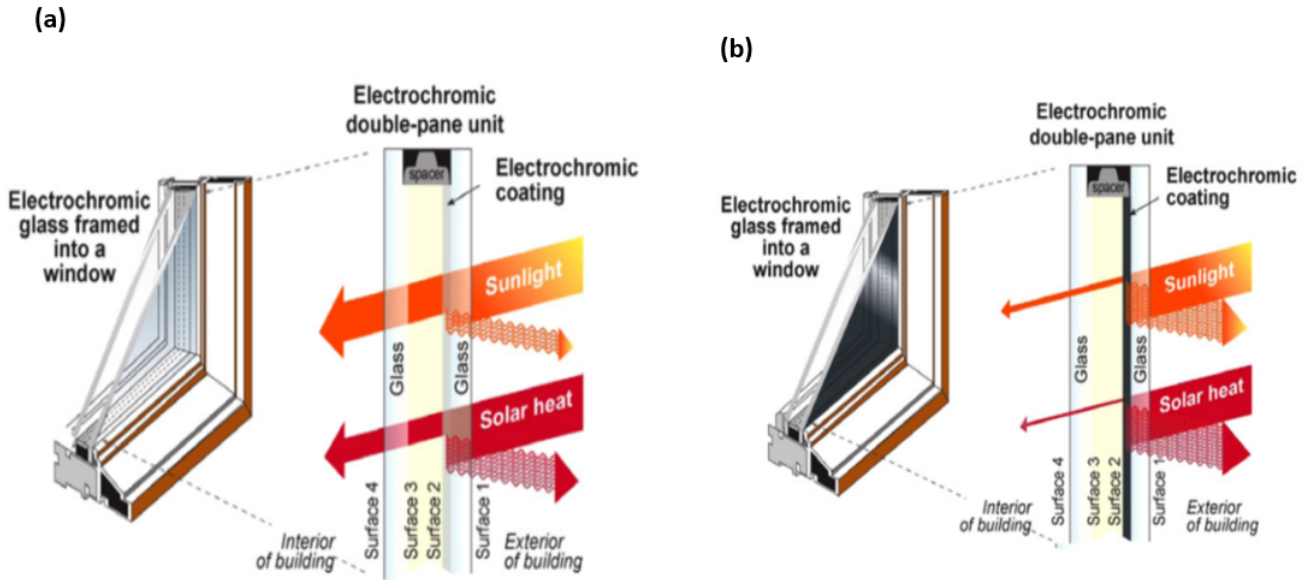


FIGURE 1.3 – Vitres électrochromes en circuit ouvert (a) et en circuit fermé (b) [13].

La figure 1.3 montre le comportement des vitres électrochromes vis-à-vis de la lumière et de la chaleur du soleil. Lorsque la vitre est en circuit ouvert (figure 1.3a), le revêtement électrochrome et la vitre sont transparents au rayonnement solaire et à la lumière visible, ce qui permet le réchauffement interne du bâtiment. Cela peut être utile en période d'hiver et réduire les dépenses énergétiques dues au chauffage interne. Si l'utilisateur applique une tension suffisamment choisie, la vitre peut passer en mode froid, c'est à dire que la vitre laisse passer la quasi-totalité de la lumière visible dans le bâtiment tout en réfléchissant l'infrarouge solaire [10]. Par contre, lorsqu'on applique une faible différence de potentiel, la vitre passe en mode sombre (figure 1.3b). Dans ce mode de fonctionnement, la vitre réduit considérablement la quantité d'énergie solaire admise dans le bâtiment. Ce dernier mode de fonctionnement permet de réduire les dépenses énergétiques dues au refroidissement interne des bâtiments en périodes de haut ensoleillement, comme en été.

### 1.3 Structure conventionnelle relative au fonctionnement des vitres électrochromes

Le contrôle de la transmission de la lumière visible et de la chaleur solaire par des fenêtres intelligentes nécessite une architecture particulière des dispositifs électrochromes. Les dispositifs électrochromes conventionnels sont constitués de cinq couches telles que représentées par la figure 1.4. Le système est constitué de deux conducteurs transparents (rose), d'une électrode contenant le matériau électrochrome (bleu), d'une contre-électrode (jaune) qui assure le stockage d'ions et qui est séparé du matériau électrochrome par un électrolyte (blanc) hautement

transparent à la gamme de longueur d'onde de fonctionnement de la structure. Chacune des extrémités des deux conducteurs transparents repose sur un substrat également transparent [14]. En circuit ouvert, les ions restent immobiles au niveau de la contre-électrode, dans ce cas, la structure électrochrome garde son état blanchâtre ou incolore [14]. Lorsqu'on applique une différence de potentiel, les électrons qui se déplacent dans le conducteur transparent sont injectés dans le matériau électrochrome. Au même moment, les ions initialement stockés dans la contre-électrode se déplacent vers la couche d'électrolyte. Ces ions sont ensuite insérés dans la couche électrochrome afin de compenser les lacunes électroniques, ce qui provoque une réaction d'oxydoréduction, changeant ainsi l'absorption optique du matériau qui se matérialise par sa coloration. Lorsqu'on inverse la tension, les ions sont extraits du film électrochrome à travers l'électrolyte, ce qui permet au matériau électrochrome de retrouver ses propriétés optiques initiales.

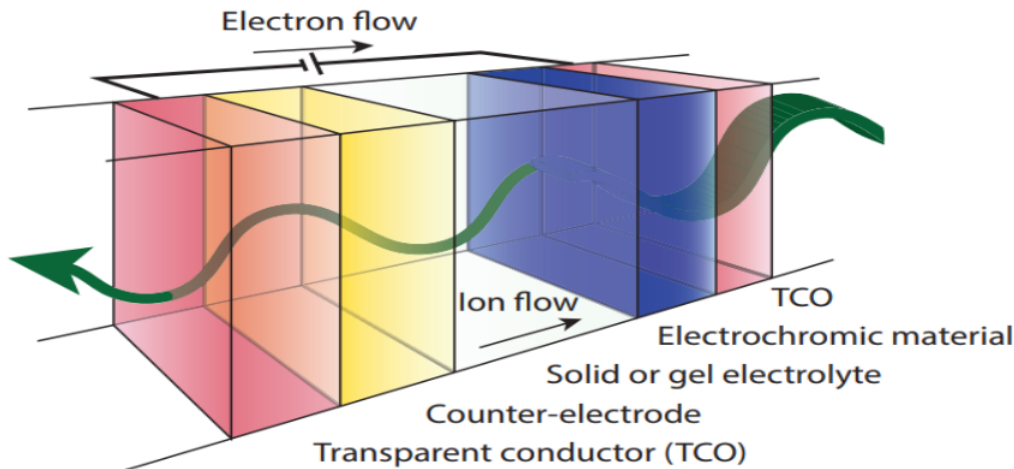


FIGURE 1.4 – Structure classique d'un dispositif contenant une couche électrochrome. Le film électrochrome s'assombri sous l'action d'un champ électrique, ce qui filtre le rayonnement incident. Schéma adapté de la référence [14].

Pour éviter les courts-circuits dans le dispositif, l'électrolyte doit être un très bon conducteur ionique et un mauvais conducteur pour des électrons [15]. Ces dispositifs doivent être conçus de telle sorte que la tension électrique qui leur est appliquée ne serve qu'à l'efficacité énergétique du vitrage. Ainsi, en circuit ouvert, c'est-à-dire en annulant la différence de potentiel appliquée, ces dispositifs doivent être capable de conserver leurs propriétés physiques initiales. L'efficacité de cet effet mémoire dépend bien évidemment de la conductivité électronique de la couche conductrice d'ions. Cette faible conductivité électronique peut être facilement obtenue avec des électrolytes liquides en polymère que dans les électrolytes liquides conducteur d'ions inorganiques [15]. La performance des dispositifs électrochromes dépend également de l'efficacité de coloration, du contraste optique, du temps de réponse ainsi que de la stabilité [15].

En effet, l'efficacité de coloration ( $EC$ ) définit la capacité du matériau électrochrome à changer de couleur suite à l'injection de charge. Il s'exprime en centimètre carré par Coulomb ( $cm^2/C$ ). Lorsqu'on applique une différence de potentiel au dispositif, une quantité de charge par unité de surface ( $Q$ ) est injectée dans le matériau induisant ainsi la variation de son absorbance ( $\Delta A$ ). Cela se traduit par l'équation 1.1 [14] :

$$EC(\lambda) = \frac{\Delta A(\lambda)}{Q} = \frac{\ln \left[ \frac{T_{incolore}(\lambda)}{T_{colore}(\lambda)} \right]}{Q} \quad (1.1)$$

où  $T_{incolore}$  est la transmittance en circuit ouvert et  $T_{colore}$  est l'intensité de la transmittance à l'état coloré.  $\Delta A$  est la contraste optique du matériau électrochrome.

Les temps de coloration et de décoloration sont des paramètres très importants dans la classification des performances des dispositifs électrochromes. Pour un matériau électrochrome ayant une meilleure efficacité de coloration, le changement de couleur suite à l'injection de charges est très rapide [14]. Ce temps de changement de couleur dépend de la conductivité ionique de l'électrolyte, de l'épaisseur et de la composition du matériau électrochromique [15]. Pour assurer une bonne efficacité énergétique des vitres électrochromes, ces vitres doivent être conçues de telle sorte qu'elles puissent fonctionner de manière continue ou répétitive selon les besoins de l'utilisateur. Comme nous l'avons évoqué précédemment, la coloration de ces vitres est due au changement de l'état d'oxydation des électrodes. Ainsi, un bon fonctionnement des matériaux électrochromes nécessite une bonne stabilité lors des réactions d'oxydo-réduction au niveau des électrodes lorsque le dispositif est soumis aux différents champs électriques [15].

Nous savons déjà que le contrôle de la transmission de la lumière visible et de la chaleur du soleil par des fenêtres intelligentes augmente l'efficacité énergétique des bâtiments tout en assurant le confort interne des occupants. La modulation de ces deux paramètres, c'est à dire le contrôle de la transmission de la lumière visible et de la chaleur du soleil constitue un défi majeur pour le développement des dispositifs électrochromes, puisque le rayonnement solaire couvre en effet tout le spectre du visible mais aussi presque la moitié de ce rayonnement se trouve dans l'infrarouge proche (figure 1.5).

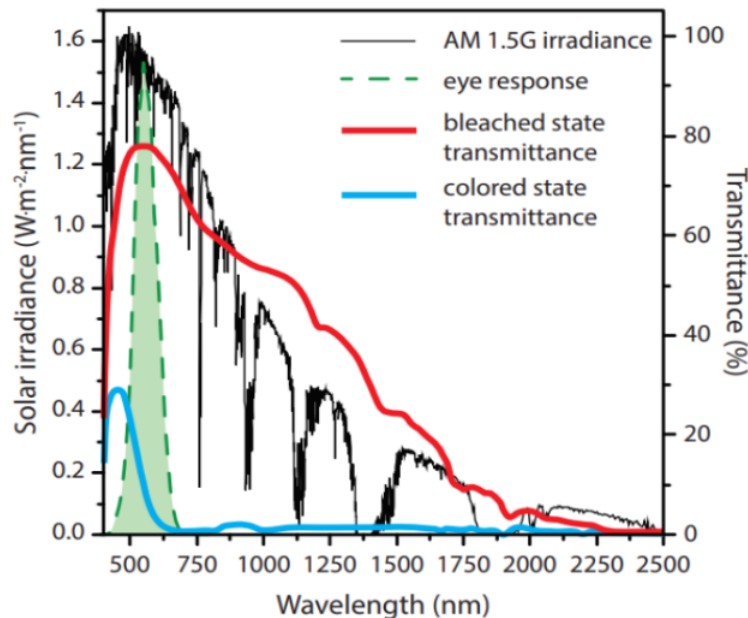


FIGURE 1.5 – Spectre du rayonnement solaire dans le visible et dans l'infrarouge proche (courbe noire) et transmittance de ce rayonnement par un matériau électrochrome conventionnel fait à base de l'oxyde de tungstène  $WO_3$ . Le domaine vert en pointillés présente la gamme de longueurs d'onde dans le visible, ce qui correspond à la réponse de l'œil humain. Les courbes en rouge et en bleu représentent les états de transmission du matériau électrochrome lorsque le dispositif est respectivement en circuit ouvert et en circuit fermé [14].

L'oxyde de tungstène initialement incolore et transparent (figure 1.5), subit une coloration

bleue foncée et translucide sous l'action d'un champ électrique. Ce changement de couleur est dû à la réduction des ions tungstènes dans le matériau. Cette coloration est physiquement expliquée par le fait que l'injection des électrons dans le matériau électrochrome donne lieu aux nouvelles transitions électroniques. Ces électrons injectés occupent des états délocalisés dans le  $WO_3$  cristallin tandis qu'ils sont localisés au niveau des sites métalliques dans le  $WO_3$  amorphe, ce qui conduit à une absorption polaronique [14]. L'électrochromisme a été également observé dans l'oxyde de nickel ( $NiO$ ), l'oxyde de vanadium ( $V_2O_5$ ), les molécules organiques et les polymères [11].

Les fenêtres fabriquées à l'aide des matériaux conventionnels présentent des coûts de fabrication élevés, leur durabilité et leur fonctionnement restent limités [14]. En effet, la sensibilité aux rayons ultraviolets des fenêtres intelligentes faites à base de molécules organiques limite considérablement leur durabilité et leur utilité [15]. A l'état coloré, ces matériaux électrochromes conventionnels empêchent l'entrée simultanée de la lumière visible et la lumière proche infrarouge dans la pièce tel qu'illustré par la figure 1.5. Ces inconvénients limitent l'utilisation à grande échelle des matériaux électrochromes conventionnels dans le vitrage intelligent. Il est donc indispensable de repenser à de nouveaux matériaux capables de surmonter ces difficultés.

## 1.4 Les matériaux électrochromes nanostructurés

Nous avons montré que certains matériaux conventionnels présentent les propriétés électrochromes lorsqu'ils sont soumis à une différence de potentiel. Comme nous l'avons décrit précédemment, la vitesse de coloration ou de décoloration de ces matériaux dépend considérablement de la vitesse de déplacement des électrons dans ces matériaux électrochromes ainsi qu'au transport des ions dans l'électrolyte. Ainsi, pour optimiser l'efficacité de coloration et la vitesse de réponse du dispositif électrochrome, il est indispensable de créer de nouveaux matériaux électrochromes capables de faciliter le transport de charges.

Les matériaux nanostructurés sont de bons candidats pour l'amélioration des propriétés électrochromes car la distance de transfert de charges de ces derniers est beaucoup plus courte et leur surface spécifique est suffisamment grande pour interagir avec l'électrolyte [16]. En effet, plusieurs matériaux conventionnels ont été utilisés sous forme nanostructurée pour améliorer les propriétés électrochromes des vitres intelligentes. Contrairement au à l'oxyde de tungstène conventionnel, les nanoparticules telles que les nanocristaux et les nanofils électrochromes d'oxyde de tungstène ont montré une augmentation de leur efficacité de coloration, de leur contraste optique (figure 1.6) et une diminution de leur temps de réponse [17]. Les auteurs ont montré que le temps de commutation du dispositif électrochrome pour passer de l'état blanchâtre à l'état coloré pour 50% de la transmission de la lumière est 10.8 secondes et celui nécessaire au passage de l'état coloré à l'état blanchâtre est de 3.1 secondes. Il a été montré que le temps de commutation du dispositif électrochrome diminue lorsqu'on diminue progressivement lorsqu'on diminue la taille des nanostructures [11]. De même, l'on a montré que la nanostructuration des oxydes tels que  $NiO$  et  $V_2O_5$  présente une amélioration de leurs propriétés électrochromes, notamment une augmentation de la capacité de charge et un faible temps de réponse [11].

Depuis l'avènement des matériaux électrochrome, la communauté scientifique a fait un progrès important dans la recherche de nouveaux matériaux présentant les propriétés électrochromes permettant d'améliorer davantage le confort visuel et interne des bâtiments [10, 11, 14]. La nanostructuration de certains matériaux électrochromes représente une avancée importante

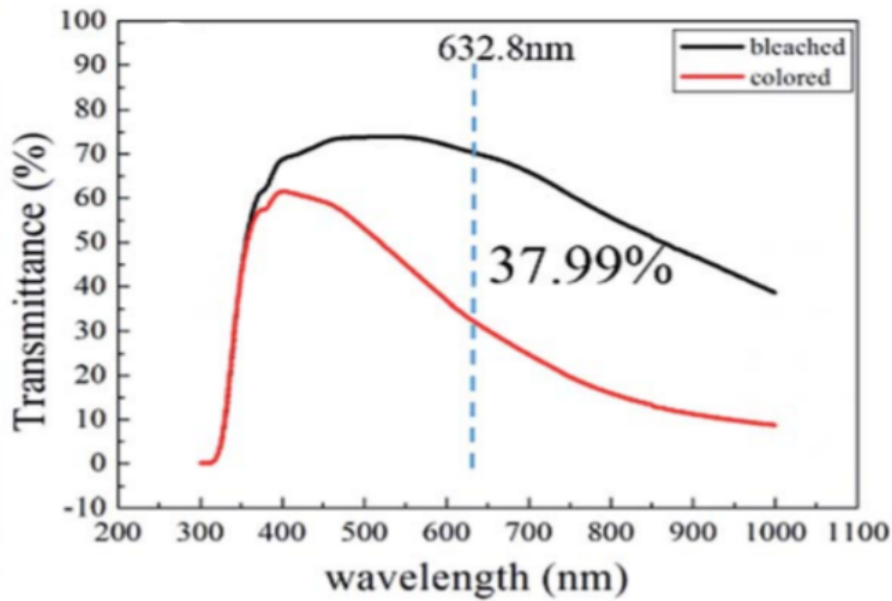


FIGURE 1.6 – Transmittance d’un réseau de nanofils d’oxyde de tungstène présentant un contraste optique de 37.99 % à 632.8 nm. La courbe noire est la transmittance en circuit ouvert et celle en rouge est la transmittance à l’état coloré. Cette figure est adaptée de la référence [17].

pour le développement des vitres intelligentes ayant non seulement un fonctionnement efficace, durable mais aussi une fabrication à moindre coût par rapport aux vitres électrochromes faites à base des matériaux conventionnels. Cependant, étant donné que les bâtiments et les vitres qui les constituent sont faites pour avoir une longue durée de vie, la recherche du contrôle indépendant de la lumière et de la chaleur solaire afin d’assurer au mieux le confort interne des bâtiments reste toujours un défi majeur. Nous avons montré que la coloration et la décoloration des vitres intelligentes est chimiquement expliquée par des réactions d’oxydoréduction aux niveaux des électrodes. Or, bien que les propriétés électrochromes des nanostructures métalliques soient nettement meilleures que celles des matériaux conventionnels, le fonctionnement de ces nanostructures est régulièrement affecté par une insertion d’ions, ce qui réduit leur durabilité [14]. Supposons à présent un occupant d’un bâtiment qui selon ses besoins aimerait faire entrer la totalité de la lumière visible dans sa pièce tout en réduisant la transmission du rayonnement infrarouge. Si les vitres de ce bâtiment sont faites à base des matériaux électrochromes nanostructures comme le montre la figure 1.6, alors la transmission de la lumière visible à l’état coloré sera considérablement affectée, ce qui limite le contrôle indépendant de la lumière visible et la lumière infrarouge. L’utilisation des vitres intelligentes à base de ces nanomatériaux reste donc un inconvénient pour un utilisateur dans un bâtiment qui aimerait faire entrer la totalité de la lumière visible du soleil tout en bloquant la lumière infrarouge.

## 1.5 Les nanostructures plasmoniques comme matériaux électrochromiques efficaces

Nous avons montré que la découverte des matériaux électrochromes nanostructurés a conduit au développement des vitres intelligentes ayant non seulement une bonne efficacité de fonctionnement mais aussi un faible coût de fabrication par rapport aux matériaux électrochromes conventionnels. Cependant, la diminution de la transmission de la lumière visible de ces ma-

tériaux nanostructurés lorsqu'on leur applique une différence de potentiel empêche le contrôle indépendant de la lumière visible et infrarouge. Les nanostructures plasmoniques qui présentent le comportement électrochrome pourront être de bons candidats pour la fabrication de nouvelles vitres intelligentes capables de s'adapter aux conditions climatiques en fonction de la localité du monde où elles sont implantées. Pour comprendre le comportement électrochrome des nanostructures plasmoniques, il est important de faire un rappel sur les plasmons de surface.

### 1.5.1 Les plasmons de surface localisée

Les propriétés optiques des nanostructures métalliques sont généralement comprises en étudiant leur comportement plasmonique. Les particules métalliques sont décrites comme un réseau constitué de noyaux ioniques [17]. Selon le modèle de Drude-Lorentz, les trous et les électrons des métaux sont considérés comme un gaz de porteur de charges libres [18, 19]. Dans ce modèle, les interactions électron-électron et électron-ion étant négligeables, les électrons de conduction sont donc faiblement liés au noyau, ce qui leur permet de se mouvoir librement à l'intérieur de la nanoparticule (figure 1.7a). Lorsqu'on excite une nanoparticule avec une onde électromagnétique incidente, le champ électrique de cette onde incidente interagit avec les électrons de la bande de conduction du métal, ce qui provoque un déplacement de ces électrons vers la surface de la nanoparticule. Il apparaît alors une accumulation des charges positives et négatives de part et d'autre du métal, ce qui donne naissance à un dipôle électrique. Il se produit alors à l'intérieur de cette nanoparticule un champ électrique local, généré par ce dipôle électrique de telle sorte qu'il soit opposé au champ électrique incident (figure 1.7b). Si la longueur d'onde de la lumière incidente est beaucoup plus grande que la taille de la nanoparticule, le problème traité est celui d'un problème électrostatique (approximation quasi-statique). Dans ce cas, on considère que la nanoparticule est soumise à un champ électrique uniforme [19].

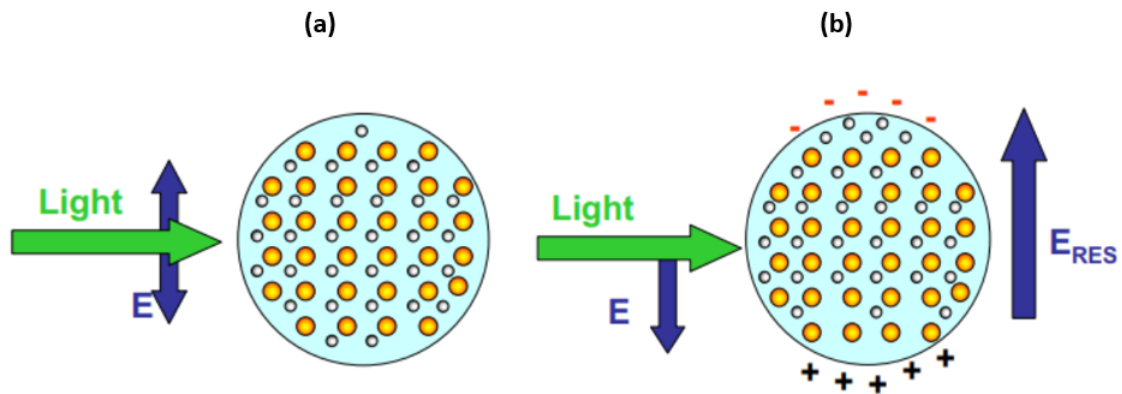


FIGURE 1.7 – Mouvement libre des électrons qui se déplacent à l'intérieur d'une particule métallique interagissant avec la lumière incidente (a). L'accumulation des charges à la surface de la particule forme un dipôle électrique, ce qui donne naissance à un champ électrique opposé au champ électrique incident (b) [20].

L'interaction entre l'énergie électromagnétique incidente et les nanoparticules va entraîner une oscillation collective des électrons de la bande de conduction à la surface des particules. Si la fréquence d'oscillations des électrons (fréquence plasma) est égale à celle de la lumière incidente, l'absorption de la lumière par les nanoparticules devient maximale, ce qui correspond à l'excitation des plasmons de surface. Lorsque la taille "a" de la nanoparticule est suffisamment

inférieure à la longueur d’onde du champ électromagnétique incident ( $a \ll \lambda$ ), l’onde absorbée à la résonance est spatialement confinée à la surface de la nanoparticule, conduisant à une onde stationnaire non propagative. Ce phénomène est appelé résonance de plasmon de surface localisée (figure 1.8), “Localize Surface Plasmon Resonance (LSPR)”.

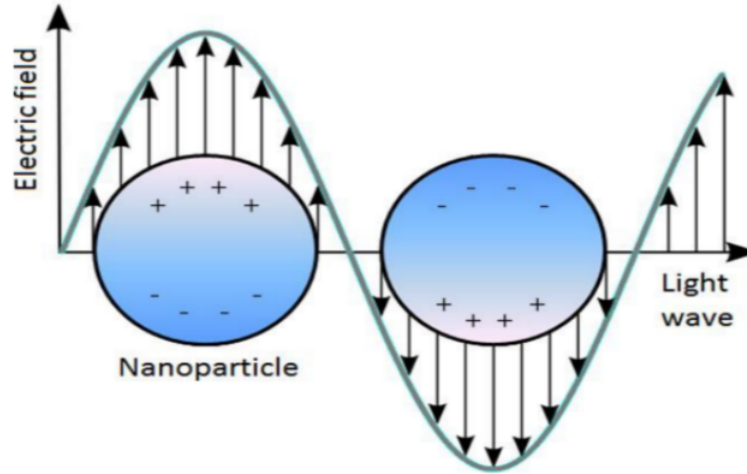


FIGURE 1.8 – Oscillation collective des électrons de la bande de conduction d’une nanoparticule métallique suite à l’interaction entre la lumière et la nanoparticule [21].

## 1.5.2 Electrochromisme plasmonique

Garcia et *al.* ont montré qu’en injectant une différence de potentiel dans les nanocristaux colloïdaux d’oxyde d’indium dopé à l’étain, la concentration des porteurs de charges et la transmission de la lumière sont dynamiquement modifiées aboutissant ainsi à un comportement électrochrome sur une large gamme spectrale [22]. L’utilisation de ces nanocristaux comme composants de vitres intelligentes a montré non seulement un contrôle indépendant de la lumière et de la chaleur solaire, mais également une efficacité de coloration et une durée de vie très élevée [11]. Ces nouvelles caractéristiques remarquables des vitres intelligentes ont été également observées grâce au comportement plasmonique des nanocristaux d’ITO. Ces nanocristaux d’ITO sont capables de moduler dynamiquement la transmission ou l’absorption du rayonnement solaire dans le domaine infrarouge par le biais de la résonance plasmonique de surface localisée. Le contrôle dynamique de la transmittance de ces nanostructures plasmoniques peut être effectué sur l’ensemble du spectre solaire selon le type de nanomatériau plasmonique utilisé, leur taille ainsi que la concentration du dopant [16].

Les oxydes métalliques, transparents et conducteurs tels que l’oxyde d’indium dopé à l’étain, l’oxyde de zinc dopé à l’aluminium sont de bons candidats pour la fabrication des nouvelles générations de fenêtres intelligentes. Cela est possible parce qu’ils possèdent une grande transmission dans le domaine visible, mais également parce qu’ils peuvent assurer un contrôle indépendant de la lumière visible du soleil et la lumière infrarouge [16]. Les oxydes transparents et conducteurs généralement utilisés dans les vitres intelligentes sont des semi-conducteurs de type  $n$ , c’est-à-dire des semi-conducteurs qui ont été dopés par des impuretés donneurs d’électrons. L’augmentation de la concentration de ces impuretés réduit la largeur de la bande interdite des oxydes métalliques, par conséquent augmente également la conductivité de ces oxydes. La longueur d’onde d’absorption du rayonnement incident par les oxydes métalliques transparents



dépend de la concentration de l'impureté. Les premières découvertes sur les propriétés électrochromes des nanoparticules plasmoniques d'ITO ont permis à la communauté scientifique de s'intéresser davantage à ce matériau qui pourra être le matériau électrochrome idéal pour les vitres intelligentes du futur. Comme l'ITO, les nanoparticules faites à base d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium ou "aluminium zinc oxide" (AZO) présentent une grande transparence et une bonne conductivité électrique ce qui leur permet également de moduler la transmission de la lumière dans l'infrarouge [11].

Plusieurs études expérimentales ont montré que lorsqu'on injecte les électrons (ou lorsqu'on les extrait) dans les dispositifs contenant les nanostructures plasmoniques d'ITO, la longueur d'onde LSPR de ces nanostructures peut être modifiée dynamiquement dans le proche infrarouge [10, 11, 14, 13], ce qui présente une sélectivité de la transmission du rayonnement solaire dans ce domaine spectral. Ce mécanisme relatif au déplacement de la fréquence LSPR des nanostructures électrochromes peut être compris par le fait que l'injection des électrons dans les nanoparticules (figure 1.9b) entraîne une migration des ions à la surface de ces nanostructures afin de compenser les charges injectées [14, 16]. Cependant, l'appauvrissement des nanoparticules en électrons leur permet de repousser les ions hors de leur surface (figure 1.9a). Ce processus de transfert de charges permet de décaler la fréquence de résonance de plasmons de surface vers le rouge ou vers le bleu selon la valeur de la concentration des porteurs de charges libres dans le matériau.

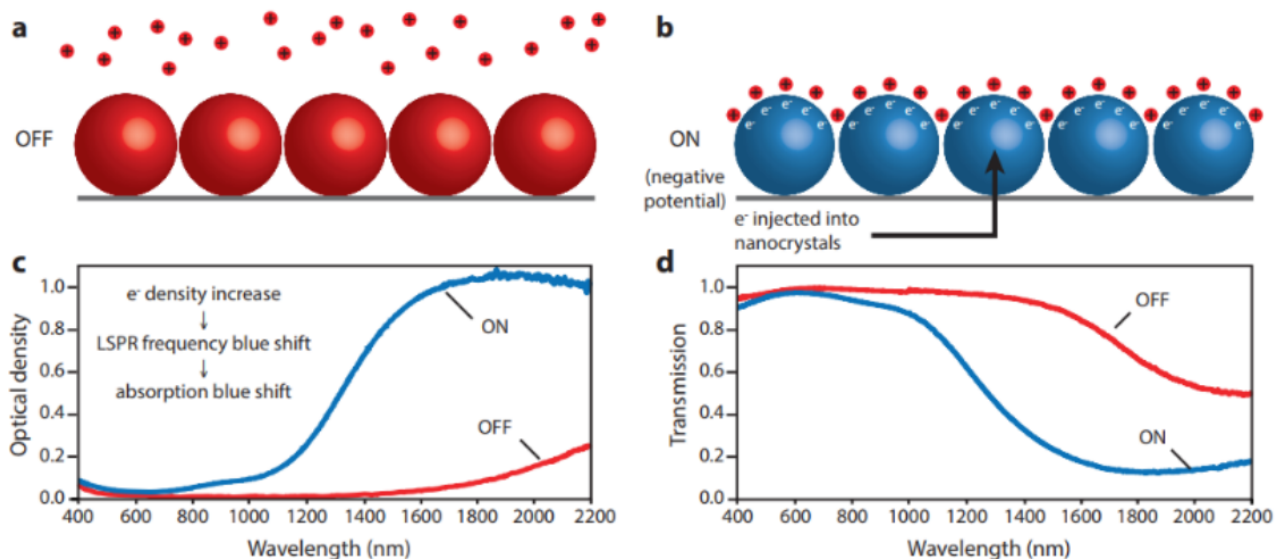


FIGURE 1.9 – Comportement électrochrome des matériaux plasmoniques d'ITO. (a) L'appauvrissement des nanoparticules en électrons permet à la structure d'être dans son état blanchâtre. (b) Les électrons sont injectés dans les nanoparticules, ce qui attire les ions à la surface de celles-ci et on observe une coloration des nanocristaux. (c) et (d) correspondent respectivement aux évolutions de la densité optique et de la transmittance en fonction de la longueur d'onde de la radiation incidente [14].

Maho et al. [23] ont réalisé une étude expérimentale sur les propriétés optiques des nanocristaux d'ITO synthétisés par voie solvothermale dans l'alcool benzylique. Pour étudier ces propriétés, les auteurs considèrent un ensemble de particules d'ITO plongées dans un électrolyte à base du lithium bis (trifluorométhylsulfonyle) et du tétraglyme, déposé sur une couche d'oxyde d'étain dopée au fluor (FTO), dont l'extrémité inférieure est posée sur un substrat

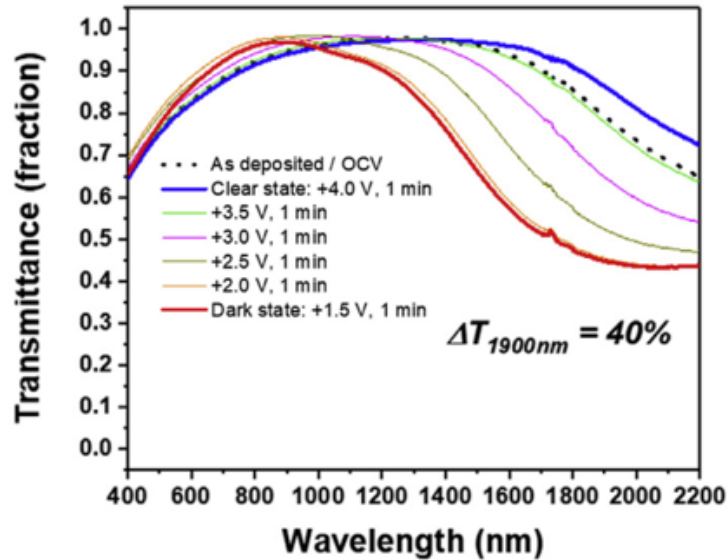


FIGURE 1.10 – Effet de la tension appliquée sur la transmission de la lumière par les nanoparticules d'ITO pour un dopage à l'étain de 15% [23].

de verre. Le système est irradié par un faisceau de laser. Les spectres de transmittance sont obtenus d'abord en circuit ouvert, c'est-à-dire lorsqu'aucune tension n'est appliquée, puis en appliquant plusieurs tensions différentes. Ils ont montré que lorsque la tension appliquée au système décroît, on observe un blue shift de la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption (figure 1.10). Ce blue shift est à l'origine de l'assombrissement du film transparent.

Dans ce travail, nous considérons le modèle de multicouche étudié dans la publication de Maho [23] puis nous faisons une étude numérique sur les propriétés optiques des nanoparticules plasmonique d'ITO afin de comparer nos résultats à l'expérience. Il est important de noter que notre comparaison sera uniquement axée sur les transmissions de la lumière lorsque le dispositif n'est pas soumis à un potentiel électrique externe. L'ensemble constitué des nanoparticules d'ITO et de l'électrolyte formant un milieu effectif, pour mener à bien nos objectifs, nous commencerons par décrire les différentes théories des milieux effectifs nécessaires à la détermination de la fonction diélectrique de ce milieu composite. De plus, différentes discussions seront faites pour justifier le choix de la théorie la mieux adaptée pour notre modèle. Ensuite, nous présenterons les résultats et les discussions. Nous terminerons par une conclusion générale et quelques perspectives.

# Chapitre 2

## Propriétés optiques des matériaux

La lumière est une onde électromagnétique constituée d'un champ électrique  $\vec{E}$  et d'un champ magnétique  $\vec{B}$ . L'interaction de la composante électrique du champ électromagnétique avec les atomes de la matière peut produire [24] :

- Une polarisation électronique de l'onde lumineuse : le noyau étant chargé positivement et le nuage électronique étant chargé négativement, sous l'influence de la composante électrique du champ électromagnétique, il y a une déformation du nuage électronique de l'atome, ce qui entraîne un effet dipolaire sur les atomes. Cet effet dipolaire peut se matérialiser par l'absorption de la lumière.
- Des transitions électroniques : qui se matérialisent par le passage de l'électron d'un niveau électronique à un autre. Ces transitions peuvent donner lieu à l'absorption ou à l'émission du rayonnement par l'atome.

### 2.1 Modèles de dispersion des matériaux

#### 2.1.1 Les matériaux diélectriques : modèle de Lorentz de la permittivité d'un matériau diélectrique

Les matériaux diélectriques ne contiennent pas de charges électriques susceptibles de se déplacer. Bien que ces matériaux soient incapables de conduire le courant électrique, les atomes les constituant peuvent présenter des dipôles électrostatiques qui sont capables d'interagir avec le champ électrique. La manifestation de cette interaction se traduit par la création d'une polarisation liée au champ électrique.

Le modèle de Lorentz repose sur la théorie classique de l'interaction entre le rayonnement électromagnétique et la matière [24]. Lorentz considère que les charges dipolaires sont liées par un ressort tel que montrer par la figure 2.1. L'atome étant constitué d'un noyau et des électrons, les électrons occupant les niveaux d'énergie atomiques les plus internes sont fortement liés au noyau par la force coulombienne. Cette force augmente au fur et à mesure que la distance électron-noyau diminue. Par conséquent, les électrons les plus externes subissent une force de Coulomb plus faible. Ces derniers électrons sont appelés électrons de valence. Le modèle de Lorentz s'intéresse uniquement aux électrons de valence car les électrons de cœur sont difficilement mis en mouvement par l'onde électromagnétique incidente. Le noyau étant beaucoup plus lourd que les électrons, son mouvement est négligeable. Ce problème étant traité comme un problème de mécanique classique, les forces exercées sur chaque électron sont :

- La force exercée par le noyau sur un électron de valence  $\vec{F}_{nucleus} = -kr \vec{u}_z$  ;
- La force électrostatique induite par la composante électrique de l'onde incidente :  $\vec{F}_e = -eE \vec{u}_z$  ;

— La force de friction qui réduit l'amplitude d'oscillation de l'électron  $\vec{F}_{friction} = -m_e\gamma\frac{dr}{dt}\vec{u}_z$ .

Cette friction peut être due aux collisions entre les atomes, au transfert d'énergie aux autres électrons ou aux vibrations du réseau cristallin.  $k$  est la constante de raideur,  $r$  le déplacement de l'électron par rapport à sa position de repos,  $e$  la charge électrique,  $\vec{u}_z$  est le vecteur unitaire suivant l'axe  $z$ ,  $m_e$  est la masse de l'électron au repos et  $\gamma$  le coefficient d'amortissement.

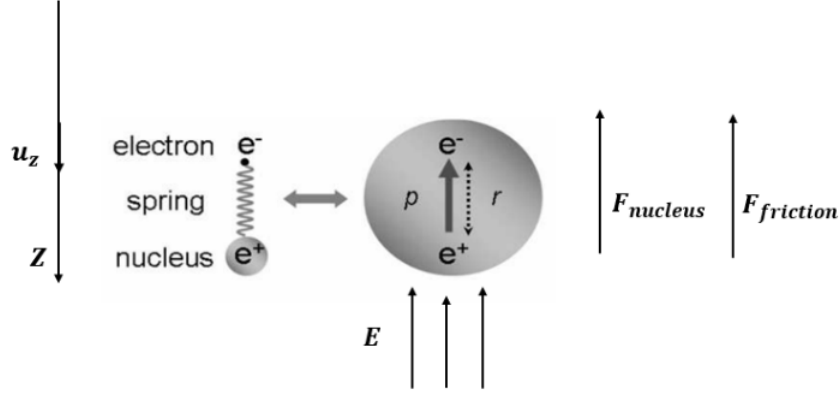


FIGURE 2.1 – Modèle diélectrique d'oscillateur de Lorentz adapté de la référence [24]

En supposant que le champ électrique incident est un champ sinusoïdal  $\vec{E} = \vec{E}_0 \exp(-i\omega t)$  et en appliquant la relation fondamentale de la dynamique, on a :

$$m_e \frac{d^2 r}{dt^2} + m_e \gamma \frac{dr}{dt} + m_e \omega_0^2 r = -e E_0 \exp(-i\omega t) \quad (2.1)$$

où  $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m_e}}$  est la fréquence propre de résonance des électrons de valence.

En cherchant la solution de l'équation 2.1 sous la forme du second membre, le déplacement de l'électron par rapport à sa position d'équilibre s'écrit :

$$r(t) = A \exp(-i\omega t) \quad (2.2)$$

où  $A = -\frac{e}{m_e} \frac{E_0}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma}$  correspond à l'amplitude du mouvement.

Etant donné qu'un dipôle est constituée de charges électriques de signes opposés séparées par une distance  $r$  (figure 2.1), le moment dipolaire est donné par :

$$\mu = qr = -er. \quad (2.3)$$

En tenant compte du déplacement de l'électron (équation 2.2), on obtient

$$\mu = \frac{e^2}{m_e} \frac{E}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}. \quad (2.4)$$

En considérant que  $N$  est la densité volumique de dipôles dans le matériau (nombre d'électrons

par unité de volume), la polarisation diélectrique est définie comme :

$$P = \mu N = \frac{e^2 N}{m_e} \frac{1}{\omega_o^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega} E. \quad (2.5)$$

On définit le diélectrique est défini par :

$$D = \varepsilon_o \varepsilon_r E = \varepsilon_o E + P \quad (2.6)$$

où  $\varepsilon_o$  est la permittivité du vide et  $\varepsilon_r$  la permittivité relative du matériau. En tenant compte de la polarisation (équation 2.5), la permittivité relative du modèle de Lorentz est donnée par :

$$\varepsilon_r(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_o^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega} \quad (2.7)$$

où  $\omega_p = \sqrt{\frac{e^2 N}{\varepsilon_o m_e}}$  est la fréquence plasma du matériau [25].

### 2.1.2 Les métaux : le modèle de Drude de la constante diélectrique

Nous avons considéré dans la section précédente un modèle dipolaire dont les charges sont liées par la force coulombienne. A présent, nous nous intéressons à la détermination de la fonction diélectrique d'un métal. Dans un métal, le mouvement des porteurs de charges libres (électrons) induit un courant électrique dans la bande de conduction. La description des propriétés optiques d'un métal est faite en utilisant le modèle classique de Drude [19]. Contrairement au modèle de Lorentz, le modèle de Drude de la fonction diélectrique repose sur le fait que les électrons de la bande de conduction sont considérés comme libre de se mouvoir [25]. Dans ce cas, il n'y a plus la présence de la force coulombienne. Le déplacement total des charges et la réponse optique du métal sont donc décrits par les électrons de conduction. En soumettant le métal à une onde électromagnétique externe, les électrons de conduction oscillent. Cette oscillation des électrons libres peut être perturbée par des collisions avec des impuretés du matériau ou avec des phonons. En considérant un électron libre de masse  $m_e$  et de charge  $q$ , le déplacement de cet électron est décrit par l'équation suivante :

$$m_e \frac{d^2 r}{dt^2} + m_e \gamma \frac{dr}{dt} = -e E_o \exp(-i\omega t) \quad (2.8)$$

où  $\gamma$  est la fréquence de collision des électrons,  $m_e \frac{d^2 r}{dt^2}$  est l'accélération de l'électron,  $m_e \gamma \frac{dr}{dt}$  est la force d'amortissement des électrons.

En cherchant la solution de l'équation 2.8 de la même manière que celle de l'équation 2.1, on obtient le déplacement de l'électron suivant :

$$r(t) = \frac{eE(t)}{m_e(\omega^2 + i\gamma\omega)}. \quad (2.9)$$

Dans le cas d'un gaz d'électrons libres, la polarisation et le déplacement diélectrique deviennent :

$$P = \mu N = -\frac{e^2 N}{m_e(\omega^2 + i\gamma\omega)} E. \quad (2.10)$$

$$D = \varepsilon_o \varepsilon_r E = \varepsilon_o E + P = \varepsilon_o E - \frac{Ne^2 E}{m_e(\omega^2 + i\gamma\omega)} \quad (2.11)$$

En combinant ces deux équations, on obtient la constante diélectrique du modèle de Drude :

$$\varepsilon_r(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (2.12)$$

où  $\omega_p$  est la fréquence plasma du matériau. Cette fréquence correspond à une oscillation collective du nuage électronique qui ne peut pas être directement excitée par les photons [26]. Si la fréquence de la lumière incidente est égale à la fréquence plasma, dans ce cas  $\omega \gg \gamma$ . La fonction diélectrique devient

$$\varepsilon_r(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}. \quad (2.13)$$

On constate qu'à cette fréquence, la partie imaginaire de la fonction diélectrique devient nulle. Par conséquent, le matériau passe d'un comportement métallique à un comportement diélectrique. Pour les fréquences inférieures à la fréquence plasma ( $\omega < \omega_p$ ), le matériau présente un comportement métallique. Ainsi, la fonction diélectrique donnée par l'équation 2.12 permet de décrire la réponse électromagnétique d'un métal dont la fréquence de l'onde incidente est en dessous de la fréquence plasma.

Intéressons-nous à présent au cas où la fréquence de lumière excitatrice est supérieure à la fréquence plasma ( $\omega > \omega_p$ ). Dans ce cas, les transitions interbandes des électrons dans le matériau deviennent significatives [19]. En effet, lorsqu'on excite un métal ou un semiconducteur avec une énergie qui est supérieure à l'énergie de la bande gap du matériau, un électron initialement dans la bande de valence peut transiter vers la bande de conduction du matériau. Ce processus appelé transition interbande s'accompagne d'une absorption de photon, ce qui contribue à une polarisation supplémentaire dans le matériau. En tenant compte de tout cela, il faut ajouter au déplacement diélectrique donnée par l'équation 2.11 la polarisation relative aux transitions interbande  $P_\infty = \varepsilon_0(\varepsilon_\infty - 1)E$  [19]. Où  $\varepsilon_\infty$  est la constante diélectrique associée à cette transition, c'est-à-dire la partie réelle de la constante diélectrique associée aux

hautes fréquences. Dans ce cas, la fonction diélectrique donnée par le modèle de Drude devient :

$$\varepsilon_r(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (2.14)$$

La figure 2.2 montre la comparaison entre les parties réelle et imaginaire de la permittivité d'un métal d'or donné par le modèle de Drude qui tient uniquement compte des transitions intrabandes (équation 2.12) et la permittivité de ce métal obtenue expérimentalement. On constate que pour des longueurs d'onde au-delà de 600 nm, le modèle de Drude des électrons libres prédit de façon correcte le modèle expérimental. Par contre, nous constatons qu'en dessous de 600 nm, la partie imaginaire de la permittivité donnée par le modèle de Drude se décale fortement de celle obtenue expérimentalement. Cette augmentation rapide de la partie imaginaire de la permittivité obtenue par mesure est due au fait que dans le modèle de Drude donné par l'équation 2.12, les transitions interbandes des électrons liés n'ont pas été considérées. Afin de présenter l'influence des transitions interbandes sur la réponse diélectrique d'un matériau, la figure 2.3 donne les parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique d'un métal d'argent. Les courbes continues découlent du modèle de Drude donné par l'équation 2.14 et celles en en rond donnent les mesures expérimentales. Il est clair que le modèle de Drude en présence des transitions interbandes des électrons liés rend parfaitement compte de l'expérience sur toute la gamme de longueurs d'onde allant du visible à l'infrarouge.

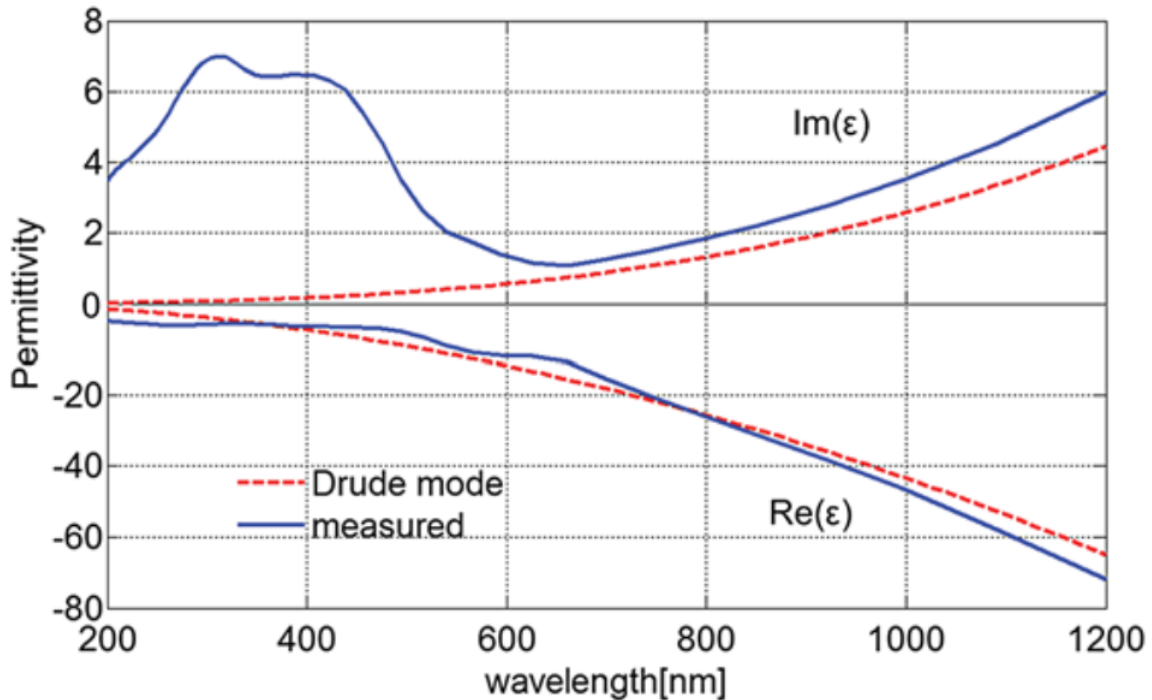


FIGURE 2.2 – Comparaison de la permittivité d'un métal d'or (rouge) donnée par le modèle de Drude (équation 2.12), (bleu) permittivité du même métal obtenue expérimentalement. Cette figure est adaptée à [27].

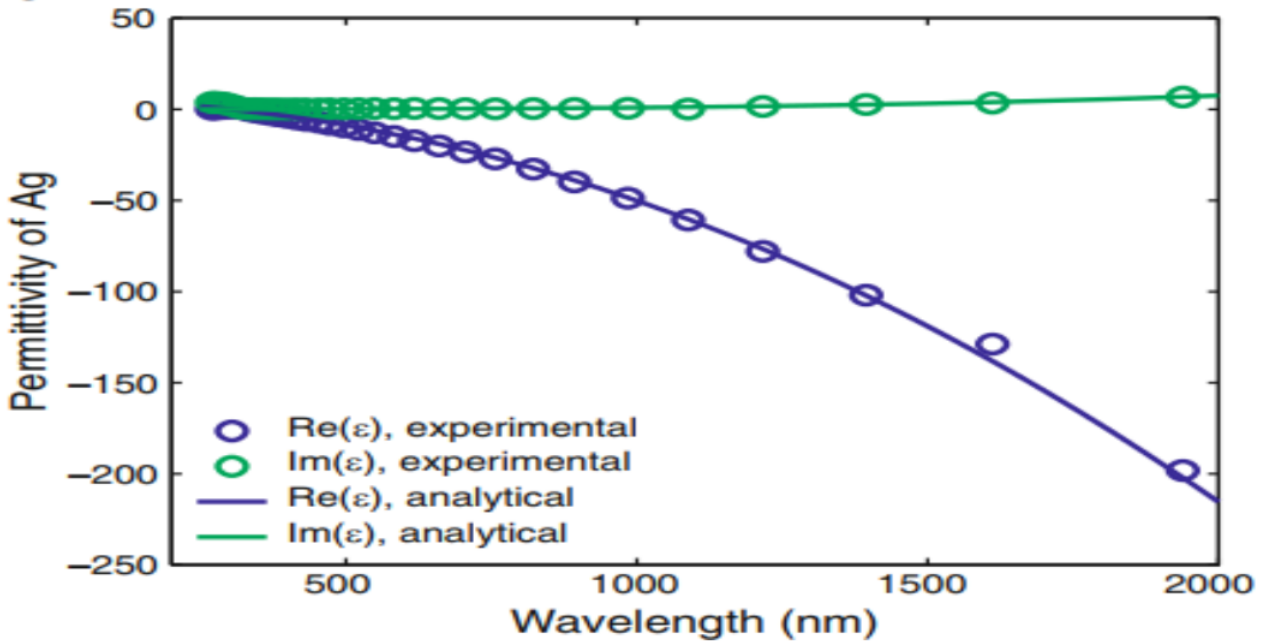


FIGURE 2.3 – Comparaison de la permittivité d’un métal d’argent : (ligne continue) modèle de Drude donné par l’équation 2.14 et (rond) modèle expérimental [28].

## 2.2 Théorie des milieux effectifs dans les matériaux composites

Les nanostructures composites sont généralement obtenues à l’aide d’un mélange de deux ou plusieurs matériaux différents. La plupart de ces nanostructures sont fabriquées à l’aide des nanoparticules métalliques plongées dans un milieu diélectrique [29]. Dans un mélange constitué d’inclusions et d’un milieu diélectrique, les inclusions peuvent être dispersées de façon ordonnée ou désordonnée dans la matrice hôte. Si la taille des nanostructures est suffisamment petite par rapport à la longueur d’onde de la lumière incidente (approximation quasi statique), la fonction diélectrique de l’ensemble constitué par les nanoparticules et le milieu diélectrique est décrite à l’aide des fonctions diélectriques de chaque constituant et de leur facteur de remplissage. Plusieurs approches analytiques ont été développées pour décrire la réponse électromagnétique globale des milieux composites : il s’agit des théories des milieux effectifs [28]. Ces théories des milieux effectifs permettent de décrire les propriétés optiques des milieux qui sont macroscopiquement hétérogènes ou microscopiquement homogènes à partir de la fonction diélectrique effective. Parmi les modèles des milieux effectifs, les plus utilisés sont les théories de Maxwell-Garnett et de Bruggeman [28, 29, 30]. La figure 2.4 présente les deux composites correspondant au modèle de Maxwell-Garnett (figure 2.4a) et au modèle de Bruggeman (figure 2.4b). Les surfaces hachurées correspondent aux inclusions métalliques et les surfaces blanches correspondent au milieu diélectrique. Dans la théorie de Maxwell-Garnett, le facteur de remplissage des inclusions est très petit par rapport à celui du milieu hôte, on peut alors distinguer clairement les inclusions du milieu diélectrique. Par contre, la géométrie de Bruggeman montre que lorsque le pourcentage des particules métalliques est proche de celui du milieu diélectrique, il est difficile de distinguer le milieu hôte aux inclusions, les deux matériaux jouent alors des rôles symétriques.



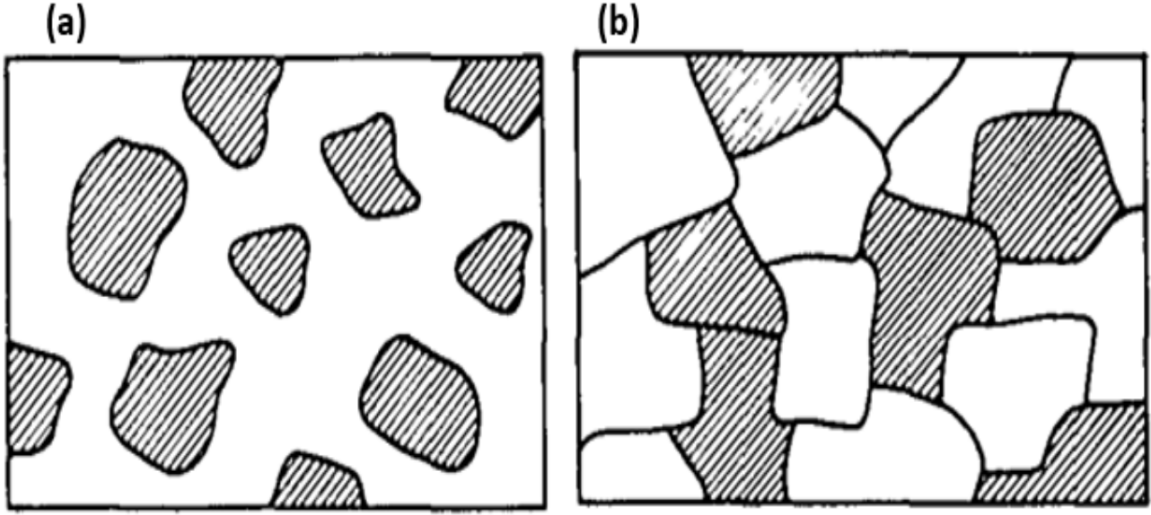


FIGURE 2.4 – Mélange de deux matériaux : (a) géométrie de Maxwell-Garnett et (b) géométrie de Bruggeman. Les surfaces hachurées et blanches représentent respectivement le métal et le milieu diélectrique [31].

### 2.2.1 Hypothèse du champ local de Lorentz

Soit un milieu diélectrique homogène et isotrope de permittivité  $\epsilon_m$  contenant les nanoparticules isolées, que nous supposons sphériques et isotropes. Considérons une cavité sphérique contenue dans le milieu diélectrique. Sous l'action d'un champ électrique uniforme externe  $\vec{E}_0$ , chaque nanoparticule ressentira autour d'elle un champ local  $\vec{E}_l$  généré par les dipôles situés à son voisinage. Dans l'hypothèse de Lorentz, ce champ local est évalué en considérant que la cavité sphérique est macroscopiquement petite de telle sorte que le champ qui règne à l'extérieur de cette cavité soit uniforme et microscopiquement grande afin de contenir un grand nombre de dipôles électriques [30]. L'application du champ externe  $\vec{E}_0$  va induire une redistribution des charges sur la surface de la cavité (figure 2.5). Le champ local qui règne à l'intérieur de la cavité sphérique est défini comme la somme des contribution individuelles du champ électrique externe  $\vec{E}$  induit par les charges au niveau des électrodes, du champ macroscopique de polarisation  $\vec{E}_d$  créé dans le milieu diélectrique par les charges liées à sa surface, du champ de dépolarisation  $\vec{E}_s$  créé dans la cavité sphérique par les charges liées à cette cavité et du champ électrique  $\vec{E}_t$  créé par tous les dipôles voisins dans la sphère [28, 30].

$$\vec{E}_l = \vec{E}_0 + \vec{E}_d + \vec{E}_s + \vec{E}_t \quad (2.15)$$

Lorsque les particules sont dispersées de manière aléatoire dans le milieu diélectrique, le champ électrique créé par tous les dipôles se trouvant dans la cavité sphérique de Lorentz devient nul ( $\vec{E}_t = \vec{0}$ ) en raison de la symétrie du réseau [28]. Dans la cavité de Lorentz, la densité de charge superficielle à la surface de la sphère induit un champ électrique  $d\vec{E}_s$  à l'intérieur de la sphère. Ce champ induit est lié à la polarisation  $\vec{P}$  du milieu par

$$\vec{E}_s = \int \frac{\vec{P} \cos^2 \theta dS}{4\pi\epsilon_m R^2} = \int_0^\pi \frac{\vec{P} \cos^2 \theta}{4\pi\epsilon_m R^2} 2\pi R^2 \sin \theta d\theta = \frac{\vec{P}}{3\epsilon_m} \quad (2.16)$$

où  $R$  est le rayon de la sphère de Lorentz,  $\theta$  est l'angle entre la polarisation  $\vec{P}$  et la normale à la surface  $S$ .

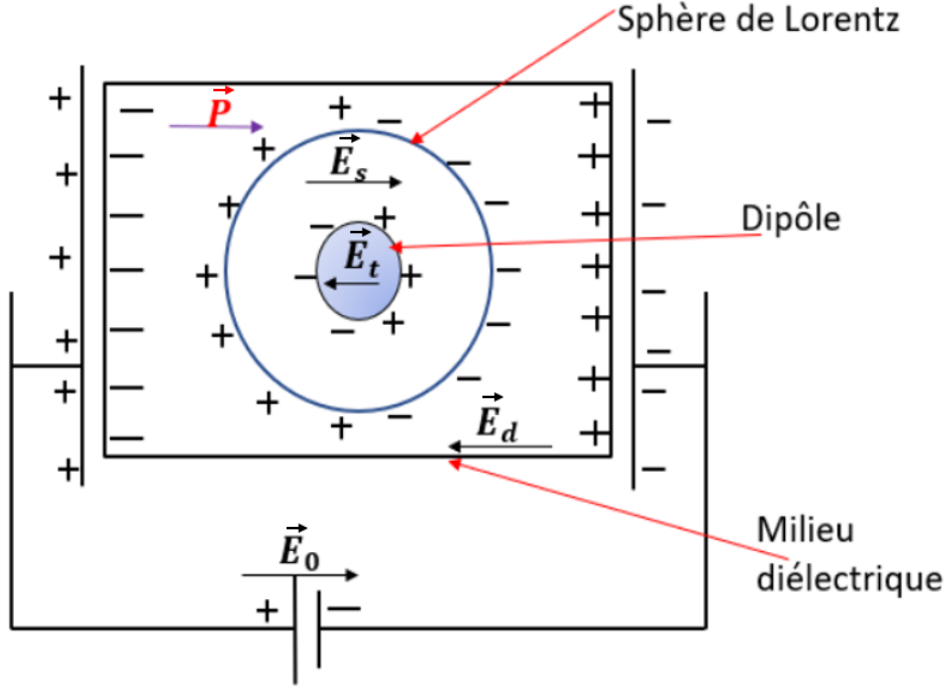


FIGURE 2.5 – Cavité sphérique de Lorentz pour le calcul du champ local interne.

Macroscopiquement, le champ total  $\vec{E}$  dans le milieu est dû à la fois au champ externe  $\vec{E}_0$  induit par les électrodes et au champ de dépolérisation  $\vec{E}_d$  créé dans le milieu diélectrique par les charges surfaciques

$$\vec{E} = \vec{E}_0 + \vec{E}_d. \quad (2.17)$$

Nous pouvons donc réécrire le champ local ressenti par chaque nanoparticule comme

$$\vec{E}_l = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_m} \quad (2.18)$$

## 2.2.2 Relation de Clausius-Mossotti

La polarisation totale est liée à la polarisabilité de chaque particule par :

$$\vec{P} = \alpha N \vec{E}_l = \frac{3\alpha N \epsilon_m \vec{E}}{3\epsilon_m - \alpha N} \quad (2.19)$$

où  $\alpha$  est la polarisabilité d'une particule et  $N$  la densité volumique des particules.

Dans un milieu diélectrique de permittivité  $\varepsilon_m$ , le déplacement diélectrique donné par l'équation [2.11](#) devient

$$\vec{D} = \varepsilon_m \varepsilon_r \vec{E} = \varepsilon_m \vec{E} + \vec{P}. \quad (2.20)$$

En introduisant l'équation [2.19](#) dans l'équation [2.20](#) et en réarrangeant les termes, nous obtenons la relation entre la polarisabilité et la constante diélectrique relative du milieu

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{\alpha N}{3\varepsilon_m} \quad (2.21)$$

Cette connexion entre la réponse électrique des nanoparticules individuelles et le caractère macroscopique du matériau décrit par la fonction diélectrique relative correspond à la relation de Clausius-Mossotti.

### 2.2.3 Théorie de Maxwell-Garnett

Considérons un milieu composite constitué de nanoparticules sphériques de permittivité  $\varepsilon$  et d'un milieu diélectrique de permittivité  $\varepsilon_m$  de telle sorte que la proportion de nanoparticules dans le diélectrique corresponde à la configuration du milieu composite montré à la figure [2.2a](#). Les particules sphériques sont alors vues comme des inclusions dans le milieu hôtes, qui est le milieu diélectrique. L'ensemble constitue un milieu effectif de permittivité  $\varepsilon_{eff}$ . On définit la permittivité relative comme le rapport de la permittivité globale du milieu sur la permittivité du diélectrique

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon_{MG}}{\varepsilon_m} \quad (2.22)$$

où  $\varepsilon_{MG}$  est la permittivité effective du modèle de Maxwell-Garnett (figure [2.6](#)).

En tenant compte de l'équation [2.22](#), la relation de Clausius-Mossotti redevient :

$$\frac{\varepsilon_{MG} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{MG} + 2\varepsilon_m} = \frac{\alpha N}{3\varepsilon_m} \quad (2.23)$$

En outre, dans le cas où la longueur d'onde du champ incident est très grande par rapport à la taille de la particule, la polarisabilité contenue dans l'équation [2.23](#) représente la réponse

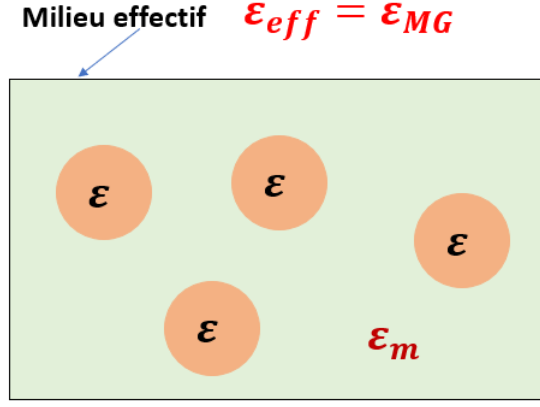


FIGURE 2.6 – Système utilisé pour construire la théorie des milieux effectifs de Maxwell-Garnett.

électrique d'une nanoparticule sphérique isolée. Elle est définie par la relation

$$\alpha = 3V\varepsilon_m \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m}. \quad (2.24)$$

où  $V$  et  $\varepsilon$  sont respectivement le volume et la permittivité de la nanoparticule.

En introduisant l'équation [2.24](#) dans l'équation [2.23](#) et en réarrangeant les termes, on obtient la permittivité effective donnée par le modèle de Maxwell-Garnett

$$\frac{\varepsilon_{MG} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{MG} + 2\varepsilon_m} = f \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m}. \quad (2.25)$$

En isolant la permittivité effective dans l'équation [2.25](#), on obtient

$$\varepsilon_{MG} = \varepsilon_m + \frac{3\varepsilon_m f (\varepsilon - \varepsilon_m)}{\varepsilon + 2\varepsilon_m - f (\varepsilon - \varepsilon_m)} \quad (2.26)$$

où  $f = NV$  est la fraction volumique des nanoparticules dans le milieu diélectrique.

Si nous considérons que les inclusions sphériques sont des nanoparticules métalliques, la permittivité de chaque nanoparticule  $\varepsilon$  est définie par celle du modèle de Drude en présence des transitions interbandes (équation [2.14](#)).

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (2.27)$$

La résonance de plasmon de surface localisée d'une nanoparticule isolée est atteinte lorsque  $\gamma \ll \omega$ . Dans ce cas, le dénominateur de la polarisabilité donnée par l'équation [2.24](#) devient

nul. On obtient ainsi la condition de Fröhlich [19, 30] suivante

$$Re[\varepsilon] = -2\varepsilon_m \quad (2.28)$$

où  $Re$  représente la partie réelle.

L'équation 2.28 montre que lorsqu'on excite une nanoparticule sphérique plongée dans un milieu diélectrique, la résonance plasmonique de la particule apparait lorsque la partie réelle de la permittivité de la particule est égale à l'opposé du double de la permittivité du diélectrique. Pour une nanoparticule sphérique dont la permittivité est donnée par l'équation 2.27, cette résonance plasmonique apparait lorsque

$$\omega_{LSPR} = \sqrt{\frac{\omega_p^2}{\varepsilon_\infty + 2\varepsilon_m}} \quad (2.29)$$

L'estimation de la permittivité diélectrique effective donnée par le modèle de Maxwell-Garnett est raisonnable lorsque le facteur de remplissage des inclusions est suffisamment petit par rapport à 1. Dès lors, Le développement en série de Taylor de la permittivité effective donnée par le modèle de Maxwell-Garnett donne

$$\varepsilon_{MG} = \varepsilon_m + \frac{3\varepsilon_m(\varepsilon - \varepsilon_m)}{\varepsilon + 2\varepsilon_m}f + \frac{3\varepsilon_m(\varepsilon - \varepsilon_m)^2}{(\varepsilon + 2\varepsilon_m)^2}f^2 + \dots \quad (2.30)$$

L'équation 2.26 reste valable dans les conditions limites du facteur de remplissage des nanoparticules. En effet, en absence d'inclusions sphériques ( $f \rightarrow 0$ ), la permittivité effective se rapproche de celle du milieu hôte ( $\varepsilon_{MG} \rightarrow \varepsilon_m$ ). Par contre, en absence du milieu hôte ( $f \rightarrow 1$ ), la permittivité effective se rapproche de la fonction diélectrique de chaque nanoparticule ( $\varepsilon_{MG} \rightarrow \varepsilon$ ). On peut donc remarquer que la théorie des milieux effectives de Maxwell-Garnett n'admet pas de valeur seuil sur la concentration des inclusions dans la matrice hôte. Cela montre que dans la théorie de Maxwell-Garnett, le mélange formé d'un matériau conducteur et d'un diélectrique garde son caractère conducteur jusqu'à ce que le matériau conducteur soit totalement remplacé par le matériau diélectrique et inversement. Ce qui est un inconvénient pour cette théorie car la plupart des systèmes composites constitués d'un matériau conducteur et d'un isolant admettent une valeur critique du facteur de remplissage des inclusions métalliques  $f_c$  pour laquelle le composite admet une transition de phase isolant-conducteur [30].

Dans la théorie de Maxwell-Garnett, si nous permutons le rôle des inclusions sphériques avec celui du milieu diélectrique, c'est à dire que si nous considérons que le milieu hôte est constitué des nanoparticules de permittivité  $\varepsilon$  et que l'inclusion est le matériau diélectrique de permittivité  $\varepsilon_m$ , alors la nouvelle permittivité effective du modèle de Maxwell-Garnett est obtenue mathématiquement en interchangeant les permittivités  $\varepsilon$  et  $\varepsilon_m$  dans l'équation 2.26 et en remplaçant la fraction volumique d'une nanoparticule sphérique par celle du milieu diélectrique.

$$\varepsilon'_{MG} = \varepsilon + \frac{3\varepsilon f_m(\varepsilon_m - \varepsilon)}{\varepsilon_m + 2\varepsilon - f_m(\varepsilon_m - \varepsilon)} \quad (2.31)$$

$f_m$  étant la fraction volumique du matériau diélectrique de telle sorte que  $f + f_m = 1$ .

Des équations [2.26](#) et [2.31](#), on constate que pour le même système physique,  $\varepsilon_{MG} \neq \varepsilon'_{MG}$ . Ce qui montre que les propriétés effectives totales du milieu changent selon que chacun des matériaux qui forment le milieu composite joue le rôle d'inclusion ou de milieu hôte. Par conséquent, dans la théorie de Maxwell-Garnett, les inclusions et le milieu hôte sont traités de façon asymétrique. Cette asymétrie est encore plus prononcée lorsque la différence entre les constantes diélectriques des deux matériaux qui forment le mélange est très grande, c'est à dire lorsque  $\frac{\varepsilon}{\varepsilon_m} \gg 1$ .

Dans un milieu composite constitué d'un milieu hôte de permittivité  $\varepsilon_m$  et des inclusions sphériques possédant  $N$  permittivités différentes, la généralisation de la théorie de Maxwell-Garnett permet de réécrire l'équation [2.25](#) sous la forme

$$\frac{\varepsilon_{MG} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{MG} + 2\varepsilon_m} = \sum_{i=1}^N f_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_m} \quad (2.32)$$

où  $\varepsilon_i$  et  $f_i$  sont respectivement la permittivité diélectrique et la fraction volumique de chaque type d'inclusion sphérique ( $i = 1, 2, 3 \dots, N$ ).

L'équation [2.32](#) montre que la généralisation de la théorie de Maxwell-Garnett à plusieurs inclusions de permittivités différentes permet de traiter ces inclusions de façon symétrique. C'est-à-dire qu'en permutant les indices  $i$  des paramètres ( $f_i, \varepsilon_i$ ), l'équation [2.32](#) reste invariante. Par contre, la permittivité du milieu hôte et sa fraction volumique n'entrent pas dans l'équation [2.32](#) de manière symétrique, c'est à dire que cette équation n'est pas invariante lorsqu'on permute  $\varepsilon_m$  et  $\varepsilon_i$ .

## 2.2.4 Théorie de Bruggeman

Nous avons montré que la théorie de Maxwell-Garnett rend compte de la permittivité d'un milieu composite constitué des inclusions et d'un milieu hôte. Par ailleurs, elle reste valable pour un mélange où la proportion volumique des inclusions est faible par rapport à celle de la matrice hôte. Rappelons que l'un des inconvénients de cette théorie est son caractère asymétrique. La théorie de Bruggeman permet de surmonter un grand nombre de problèmes que connaît celle de Maxwell-Garnett. Dans la théorie du milieu effectif de Bruggeman, il n'y a plus de distinction entre le milieu hôte et les inclusions, ce qui permet de surmonter le problème d'asymétrie rencontré par la théorie de Maxwell-Garnett.

Considérons à nouveau un milieu composite constitué d'un mélange de deux types de particules sphériques de permittivités  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$  et de fractions volumiques respectives  $f_1$  et  $f_2$ . L'ensemble forme un milieu homogène de permittivité effective  $\varepsilon_{BM}$  comme le montre la figure [2.7](#). Dans ce cas, l'équation [2.25](#) peut être modifiée sous la forme

$$\frac{\varepsilon_{BM} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{BM} + 2\varepsilon_m} = f_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m} + f_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_m}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_m}. \quad (2.33)$$

La théorie de Bruggeman traite le mélange des deux matériaux de manière symétrique. Cela impose que  $f_1 + f_2 = 1$ . Dans ce cas, le milieu de permittivité  $\varepsilon_m$  n'est plus considéré comme le milieu hôte mais est plutôt assimilé au milieu effectif de permittivité  $\varepsilon_{BM}$ . Cela suggère que,  $\varepsilon_m = \varepsilon_{BM}$ . En d'autres termes, cela voudrait dire que dans la théorie des milieux effectifs de Bruggeman, chaque matériau est supposé être immergé dans un milieu effectif. En tenant compte de toutes ces considérations, l'équation [2.31](#) devient

$$f_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{BM}}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_{BM}} + f_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_{BM}}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_{BM}} = 0. \quad (2.34)$$

On constate que lorsqu'on permute les fonctions diélectriques des deux milieux ainsi que leurs fractions volumiques, la permittivité effective du mélange reste invariante.

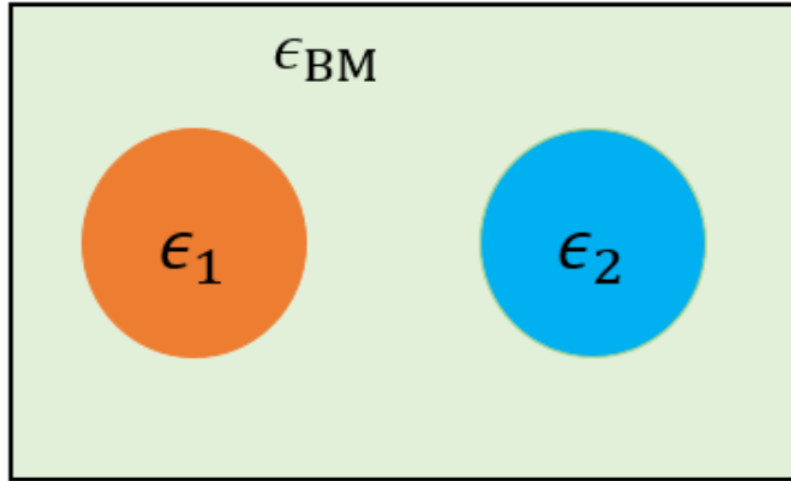


FIGURE 2.7 – Système utilisé pour construire la théorie des milieux effectifs de Bruggeman.

Pour un milieu effectif contenant un nombre  $N$  de matériaux de permittivités différentes, l'équation [2.32](#) peut être généralisée sous la forme

$$\sum_{i=1}^N f_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_{BM}}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_{BM}} = 0 \quad (2.35)$$

où  $\varepsilon_i$  et  $f_i$  sont respectivement la permittivité diélectrique et la fraction volumique de chaque matériau.

La résolution de l'équation [2.33](#) permet d'écrire la permittivité effective de Bruggeman sous la forme

$$\varepsilon_{BM} = \frac{1}{2} \left[ \beta \pm \sqrt{\beta^2 + 2\varepsilon_1\varepsilon_2} \right] \quad (2.36)$$

avec  $\beta = \frac{1}{2}[(3f_1 - 1)\varepsilon_1 + (3f_2 - 1)\varepsilon_2]$ .

Le signe de  $\varepsilon_{BM}$  est choisi de telle sorte que la partie imaginaire de cette permittivité effective soit positive. Physiquement, cette condition est nécessaire pour préserver le caractère absorbant du matériau.

Nous rappelons que dans la théorie des milieux effectifs de Bruggeman, il n'y a plus ni milieu hôte ni d'inclusions. Dans ce cas,  $f_1 = 1 - f_2$ . Le développement en série de Taylor de la fonction diélectrique de Bruggeman pour  $f_2$  proche de zéro permet de réécrire l'équation [2.33](#) comme

$$\varepsilon_{BM} = \varepsilon_1 + \frac{3\varepsilon_1(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1}f_2 + \frac{9\varepsilon_1(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)^2}{(\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1)^2}f_2^2 + \dots \quad (2.37)$$

Si nous supposons que le milieu effectif de Bruggeman est constitué d'un matériau diélectrique de paramètres  $\varepsilon_m = \varepsilon_1$ ,  $f_m = 1 - f$  et des particules métalliques, sphériques de paramètres  $\varepsilon = \varepsilon_2$ ,  $f = f_2$ , le développement en série de Taylor de l'équation [2.37](#) devient

$$\varepsilon_{BM} = \varepsilon_m + \frac{3\varepsilon_m(\varepsilon - \varepsilon_m)}{\varepsilon + 2\varepsilon_m}f + \frac{9\varepsilon_m(\varepsilon - \varepsilon_m)^2}{(\varepsilon + 2\varepsilon_m)^2}f^2 + \dots \quad (2.38)$$

En comparant les équations [2.30](#) et [2.38](#), on constate que les permittivités effectives données par les modèles de Maxwell-Garnett et de Bruggeman sont identiques au premier ordre du facteur de remplissage des particules sphériques. A partir du deuxième ordre, ces deux permittivités deviennent différents.

Contrairement à la théorie des milieux effectifs de Maxwell-Garnett, la théorie de Bruggeman prédit un seuil critique sur la fraction volumique des particules métalliques lorsque la fonction diélectrique du métal ( $\varepsilon = \varepsilon_2$ ) est largement supérieure à celle du matériau diélectrique ( $\varepsilon_m = \varepsilon_1$ ) [\[30\]](#). En tenant compte de cette considération ( $\varepsilon \gg \varepsilon_m$ ), l'équation [2.36](#) peut être approximée par

$$\frac{\varepsilon_{BM}}{\varepsilon} = 0 \text{ si } 0 < f \leq \frac{1}{3}; \quad (2.39)$$

$$\frac{\varepsilon_{BM}}{\varepsilon} = \frac{1}{2}(3f - 1) \text{ si } \frac{1}{3} < f \leq 1. \quad (2.40)$$

Les équations [2.39](#) et [2.40](#) montrent que le seuil critique sur le facteur de remplissage des particules métalliques est  $f_c = \frac{1}{3}$ . Ce seuil critique représente le seuil de percolation d'un milieu composite constitué des inclusions métalliques et d'un diélectrique. En effet, dans un tel composite, le seuil de percolation représente la plus petite valeur du facteur de remplissage des particules métalliques pour laquelle le composite devient conducteur. De l'équation [2.39](#), nous



constatons que lorsque le facteur de remplissage du métal est inférieur à un tiers, le milieu effectif se comporte comme un milieu diélectrique. Par contre, l'équation 2.40 montre que lorsque le facteur de remplissage des particules métalliques est supérieur au seuil de percolation, le milieu effectif agit comme un milieu métallique. Cela montre à suffisance que la théorie des milieux effectifs de Bruggeman permet de mettre en évidence les transitions de phase isolant-conducteur à partir du seul critique du facteur de remplissage des particules métalliques.

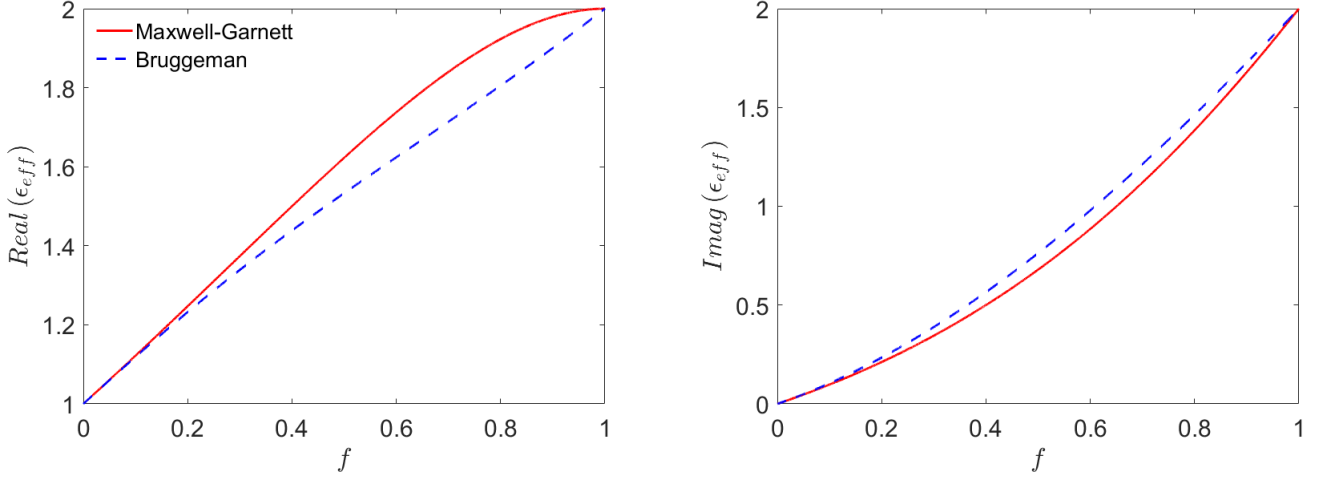


FIGURE 2.8 – Permittivité effective d'un composite constitué de particules sphériques de permittivité  $\varepsilon = 2 + 2i$  et d'un diélectrique de permittivité  $\varepsilon_m = 1$ .

La figure 2.8 donne une étude comparative des parties réelle et imaginaire de la permittivité effective d'un composite, donnée par les modèles de Maxwell-Garnett et de Bruggeman. Nous supposons que ce milieu composite est constitué d'un matériau diélectrique de permittivité  $\varepsilon_m = 1$  et des particules sphériques de permittivité  $\varepsilon = 2 + 2i$ . Soit  $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$ , où  $\varepsilon'$  et  $\varepsilon''$  sont respectivement les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique de la particule. Par convention, nous considérons que la partie imaginaire de la permittivité du métal est positive, cela permet de traiter ce métal comme un milieu absorbant. Nous constatons que lorsque la partie imaginaire de la permittivité de la particule sphérique est suffisamment petite, les théories des milieux effectifs de Maxwell-Garnett et de Bruggeman prédisent raisonnablement les mêmes fonctions diélectriques effectives du composite pour différentes valeurs du facteur de remplissage des particules sphériques. Cette similarité est beaucoup plus nette lorsque le facteur de remplissage des nanoparticules est petit. Il est clair de constater également que la partie réelle de la permittivité effective donnée par les deux modèles augmente à partir de 1 (valeur de la permittivité du matériau diélectrique) et atteint son maximum à 2 (valeur de la partie réelle de la permittivité de la sphère métallique). La partie imaginaire quant à elle augmente à partir de 0 (valeur de la partie imaginaire de la permittivité du matériau diélectrique) jusqu'à se plafonner à 2 (valeur de la partie imaginaire de la permittivité du métal). Lorsque la partie imaginaire de la permittivité de la nanoparticule devient plus importante (figure 2.9) et (figure 2.10), on constate que les modèles des milieux effectifs de Maxwell-Garnett et de Bruggeman ne prédisent plus les mêmes résultats. En d'autres termes, la différence entre les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique effective donnée par les deux modèles devient une évidence lorsque l'absorption de la lumière par les particules sphériques devient très grande. Contrairement au cas où  $\varepsilon = 2 + 2i$ , les figures 2.9 et 2.10 montrent que pour chacun des deux modèles des milieux effectifs, la partie réelle de la permittivité effective atteint un maximum à une valeur plus grande que celle de la partie réelle de la permittivité du métal. Ce maximum devient encore plus important dans le modèle de Maxwell-Garnett que dans le modèle de Bruggeman. Nous

pouvons donc dire que lorsque l'absorption de la lumière par les particules sphériques devient de plus en plus importante, la partie réelle de la fonction diélectrique effective donnée par le modèle de Maxwell-Garnett admet un maximum correspondant au facteur de remplissage des particules sphériques ( $0 < f_{max} < 1$ ). La figure 2.8 montre que lorsque  $\varepsilon = 2 + 2i$ , la partie réelle de la fonction effective évolue à partir de  $\varepsilon'_{eff} = \varepsilon_m$  et atteint son maximum lorsque  $\varepsilon'_{eff} = \varepsilon'$ . Par ailleurs, si l'absorption de la lumière devient plus importante, le maximum de la partie réelle de la fonction effective devient supérieure à la partie réelle de  $\varepsilon$ . Cette dernière condition reste valable lorsque la partie imaginaire de la permittivité des inclusions sphériques dépasse le seuil critique suivant [32] :

$$\varepsilon'_c = \sqrt{(\varepsilon' - 1)(\varepsilon' + 2)}. \quad (2.41)$$

Dans ce cas, la valeur du facteur de remplissage des inclusions correspondant au maximum de la partie réelle est

$$f_{max} = \frac{|\varepsilon - 1| |\varepsilon + 2|^2 - 3\varepsilon'' |\varepsilon - 2|}{|\varepsilon - 1| (|\varepsilon|^2 + \varepsilon' - 2)}. \quad (2.42)$$

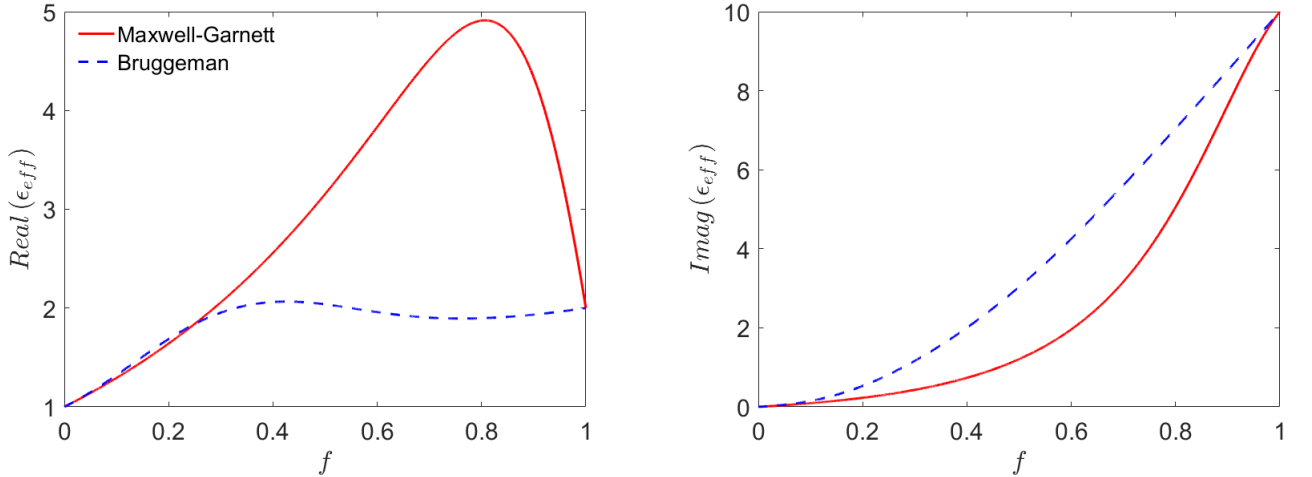


FIGURE 2.9 – Permittivité effective d'un composite constitué de particules sphériques de permittivité  $\varepsilon = 2 + 10i$  et d'un diélectrique de permittivité  $\varepsilon_m = 1$ .

En introduisant l'équation 2.42 dans la partie réelle de la permittivité effective donnée par le modèle de Maxwell-Garnett, nous obtenons le maximum de la partie réelle de la permittivité du modèle de Maxwell-Garnett correspondant à la résonance

$$\varepsilon'_{MG,max} = \frac{|\varepsilon - 1| |\varepsilon + 2| - \varepsilon''}{2\varepsilon''}. \quad (2.43)$$

Lorsque la partie imaginaire de la permittivité des inclusions sphériques devient supérieure au seuil critique, alors la partie réelle de la fonction diélectrique effective de Maxwell-Garnett atteint son maximum autour de  $\varepsilon''/2$ .

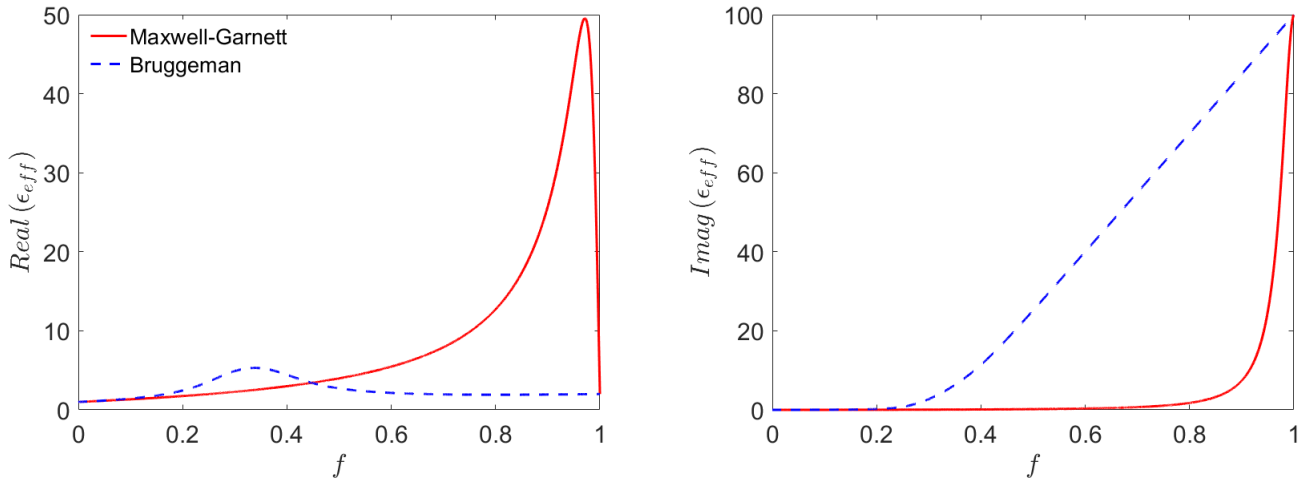


FIGURE 2.10 – Permittivité effective d’un composite constitué de particules sphériques de permittivité  $\epsilon = 2 + 100i$  et d’un diélectrique de permittivité  $\epsilon_m = 1$ .

On constate également que la valeur du facteur de remplissage des particules métalliques correspondant au maximum de la partie réelle de la permittivité effective est différente d’une théorie à une autre.

Dans ce chapitre, nous avons présenté les théories effectives couramment utilisées pour évaluer la réponse optique des milieux composites, à savoir, la théorie de Maxwell-Garnett et l’approximation des milieux effectifs de Bruggeman. Nous avons montré que la théorie de Maxwell-Garnett s’avère inefficace lorsque la proportion volumique des inclusions sphériques devient grande. Cette dernière théorie ne traite pas les inclusions et le milieu hôte de manière symétrique. La théorie des milieux effectifs de Bruggeman nous permet de surmonter cette difficulté. La comparaison des parties réelles et imaginaires des permittivités données par les deux modèles nous a permis de relever que pour un milieu composite, ces deux modèles fournissent les mêmes propriétés optiques lorsque le facteur de remplissage des particules sphériques et la partie imaginaire de la permittivité de ces particules sont suffisamment petits.

Pour comparer les deux modèles, nous avons jusqu’ici considéré que les parties réelles et imaginaires de la permittivité des inclusions sphériques sont constantes. Dans le chapitre suivant, nous allons appliquer ces théories dans un milieu composite dont la permittivité des nanoparticules dépend de la longueur d’onde du champ électromagnétique incident.

# Chapitre 3

## Application des théories des milieux effectifs dans la détermination des propriétés optiques de l'oxyde d'indium dopé à l'étain.

L'oxyde d'indium dopé à l'étain  $In_2O_3 : Sn$  ou indium tin oxyde (ITO) est un semiconducteur de type  $n$  dont l'énergie de la bande interdite varie entre  $3.5eV$  et  $4.5eV$  [33]. Cette plage de l'énergie de la bande interdite permet à ce matériau d'être transparent à la lumière visible. De plus, le dopage à l'étain de cet oxyde augmente la concentration des porteurs de charges, qui peut atteindre une valeur maximale de l'ordre de  $10^{21}cm^{-3}$  [34]. Sous forme de film mince, cet oxyde transmet environ 85% la lumière visible et admet une conductivité électrique autour de  $10^{-4}\Omega^{-1}cm^{-1}$  [35]. En raison de sa bonne conductivité électrique, de sa grande transmission de la lumière, de son excellente adhésion sur les substrats, de sa dureté et de son inertie chimique, cet oxyde est largement utilisé comme films minces dans les diodes électroluminescentes et comme jonctions dans les cellules photovoltaïques. On le retrouve également dans les dispositifs d'affichage à écran plat et les dispositifs de revêtement optoélectroniques [34, 35]. La préparation de l'ITO requière des techniques appropriées si l'on souhaite conserver à la fois ses propriétés conductrice et transparente. Etant donné que l'augmentation de sa conductivité réduit sa transmission à la lumière, il est important de trouver un compromis afin de garantir à la fois ses propriétés conductrices et de transmission de la lumière. La sensibilité de cet oxyde vis-à-vis de ces propriétés se trouve au niveau des conditions de préparation. Les films minces d'oxydes transparents et conducteurs d'ITO sont obtenus à partir de plusieurs techniques de synthèse différentes telles que la pulvérisation cathodique, la technique CVD (chemical vapor deposition), le dépôt par laser pulsé, le dépôt par sol-gel, la pyrolyse par pulvérisation [34, 35, 36]. Récemment, Maho et *al.* [23] ont utilisé la méthode solvothermique pour synthétiser les nanoparticules d'oxyde d'indium dopées à l'étain. Cette technique basée sur les réactions sol-gel non aqueuses [36] permet d'obtenir des nanocristaux d'ITO avec une bonne efficacité de contrôle sur leur taille, leur forme et leur cristallinité [23]. Les auteurs ont synthétisé trois échantillons de nanocristaux d'ITO dont la différence entre eux se trouve au niveau de la concentration de dopage à l'étain ( $Sn$ ). Ils obtiennent ainsi des nanocristaux d'ITO dopés à 5, 10 et 15% d'étain.

### 3.1 Présentation des résultats de synthèse de Maho et *al.*

Dans la suite, nous écrirons *ITO – 5%*, *ITO – 10%* et *ITO – 15%* pour faire référence aux différents pourcentages d'étain contenu dans l'ITO. La figure 3.1 présente les différentes images TEM (transmission electron microscopy) des nanocristaux d'ITO obtenues après le processus de synthèse. Ces images TEM montrent que les nanoparticules ont des formes presque sphériques et que leurs tailles augmentent au fur et à mesure que l'on augmente la concentration de dopage à l'étain. Le tableau 3.1 adapté de la référence [23] donne des différentes tailles moyennes de nanoparticules d'ITO obtenues en fonction du pourcentage d'étain.

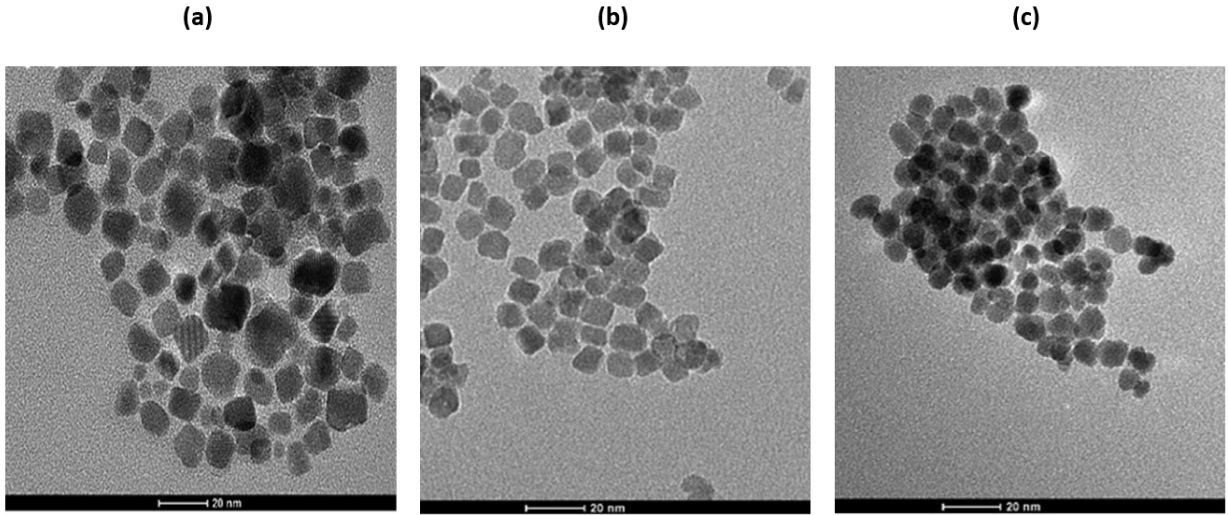


FIGURE 3.1 – Images TEM des nanoparticules d'ITO obtenue pour : (a) *ITO – 5%*, (b) *ITO – 10%* et (c) *ITO – 15%* [23].

$\%Sn$	5%	10%	15%
Diamètre ( <i>nm</i> )	$12 \pm 2$	$10 \pm 1$	$9 \pm 1$

TABLE 3.1 – Tailles des nanoparticules sphériques d'ITO pour chaque pourcentage d'étain [23].

### 3.2 Modélisation de la multicouche

La modélisation de la multicouche contenant la couche électrochrome (figure 3.3) est inspirée du modèle développé par Maho et *al.* relatif à la détermination des spectres de transmission des nanoparticules d'ITO. En effet, les nanoparticules synthétisées par les auteurs sont ensuite déposées par pulvérisation ultrasonique sur un substrat en verre, recouvert de FTO (Fluor Tin Oxide). Comme le montre la figure 3.2, à circuit ouvert, le verre-FTO transmet la totalité de la lumière visible et de lumière infrarouge proche. Cette considération nous permet de supposer de supposer dans nos calculs que l'indice de réfraction du FTO est constant. Il assure également la conduction des électrons. La couche d'ITO déposée par pulvérisation servira de couche électrochrome plasmonique. La couche d'ITO est ensuite plongée d'une solution d'électrolyte liquide à base du lithium bis(trifluorométhylsulfonyle)imide (LITFSI) et du tétraglyme (figure 3.3). Cet électrolyte est considéré comme hautement transparente dans la gamme de longueurs d'ondes nécessaire au fonctionnement de la structure électrochrome et permet d'assurer le transport des ions. Le tableau 3.2 donne la liste des indices de couches que nous utilisons.

Matériaux	Indices optiques
Electrolyte	1.432 [23]
FTO	1.68 [37]
Verre	1.5

TABLE 3.2 – Indices optiques des couches.

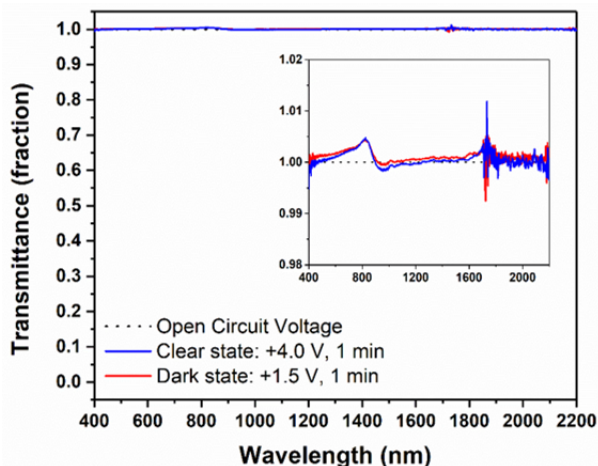


FIGURE 3.2 – Transmission du verre-FTO en circuit ouvert et lorsqu’il est soumis à une différence de potentiel [23].

### 3.3 Application des théories des milieux effectifs pour la détermination des propriétés optiques des nanoparticules d’ITO.

Il est important de rappeler que les nanoparticules dispersées dans la matrice d’électrolyte liquide sont supposées isolées, ce qui permet de négliger les effets d’interactions de particules entre elles. Des sphères d’ITO étant semi-conductrices, excitons désormais la multicouche définie par la figure 3.3 avec une lumière dont les fréquences sont suffisamment élevées de telle sorte que les transitions interbandes des électrons du semi-conducteur aient lieu. Cela permet de considérer que la permittivité des nanoparticules d’ITO est définie par celle du modèle de Drude donnée par l’équation 2.27.

Le tableau 3.3 représente les paramètres du modèle de Drude obtenus par Nicolas De Moor dans le cadre de son projet de Master 1 (année 2019-2020) en considérant les particules isolées d’ITO pour 5, 10 et 15% de dopage à l’étain. Tout au long de ce chapitre, nous utiliserons ces paramètres pour la détermination des propriétés optiques d’ITO.

$\%S_n$ dans l’ITO	$\hbar\omega_p(eV)$	$\hbar\gamma(eV)$	$\varepsilon_\infty(eV)$
5%	1.6454	0.4018	3.1374
10%	1.8092	0.2811	4.0901
15%	1.8046	0.2061	4.7845

TABLE 3.3 – Valeurs des paramètres du modèle de Drude pour différents dopages à l’étain.

La figure 3.4 donne les parties réelle et imaginaire de la permittivité d’une nanoparticule isolée en considérant les paramètres du tableau 3.3. On constate que la partie réelle décroît

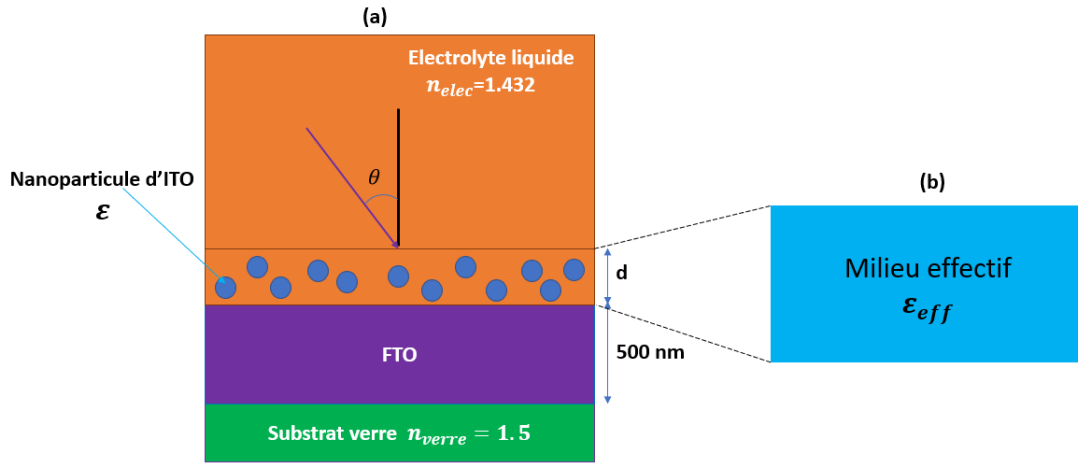


FIGURE 3.3 – (a) Modélisation de la multicouche et (b) milieu effectif constitué des nanoparticules d’ITO et de l’électrolyte liquide.

et passe par zéro. Une autre remarque intéressante est qu’au delà de 1800 nm, les parties réelles des permittivités correspondant à chaque pourcentage d’étain sont toutes négatives. Or la condition d’après la condition de résonance de Fröhlich  $Re(\epsilon) = -2\epsilon_m$ . On peut donc dire que la résonance plasmonique apparaît lorsque la partie réelle de la permittivité d’une nanoparticule isolée est négative. Par contre, la partie imaginaire de la permittivité d’une nanoparticule [3.4](#) reste négative sur toute la gamme de longueurs d’onde considérées. Ce qui prouve le caractère absorbant de nos nanoparticules.

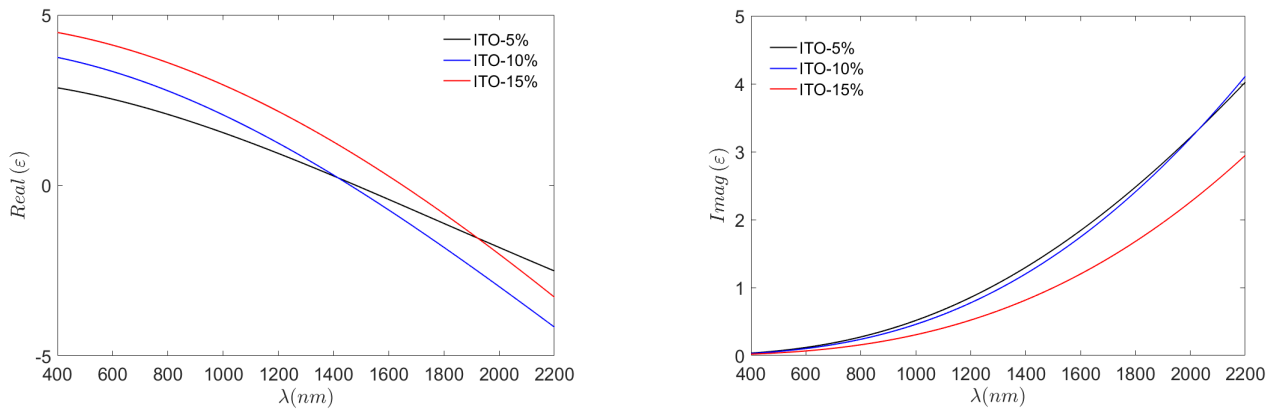


FIGURE 3.4 – Partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique donnée par le modèle de Drude pour chaque pourcentage d’étain dans l’ITO.

En supposant que la taille des nanoparticules d’ITO est suffisamment petite devant la longueur d’onde de la lumière incidente (tableau [3.1](#)), l’ensemble constitué des nanoparticules et de l’électrolyte liquide représente un milieu effectif (figure [3.3b](#)). Nous supposons que la permittivité de ce milieu effectif est définie par le modèle de Maxwell-Garnett, soit par la théorie des milieux effectifs de Bruggeman.

La figure [3.5](#) présente une étude comparative des parties réelles et imaginaires de la permittivité effective donnée par les modèles effectifs de Maxwell-Garnett et de Bruggeman. Ces courbes sont obtenues pour les facteurs de remplissage  $f = 1\%$  et  $f = 4\%$  et en considérant les paramètres du modèle de Drude pour un dopage à l’étain de 5% (tableau [3.3](#)). Nous constatons que les théories des milieux effectifs de Maxwell-Garnett et de Bruggeman prédisent les mêmes permittivités effectives lorsque le facteur de remplissage des nanoparticules est suffisamment

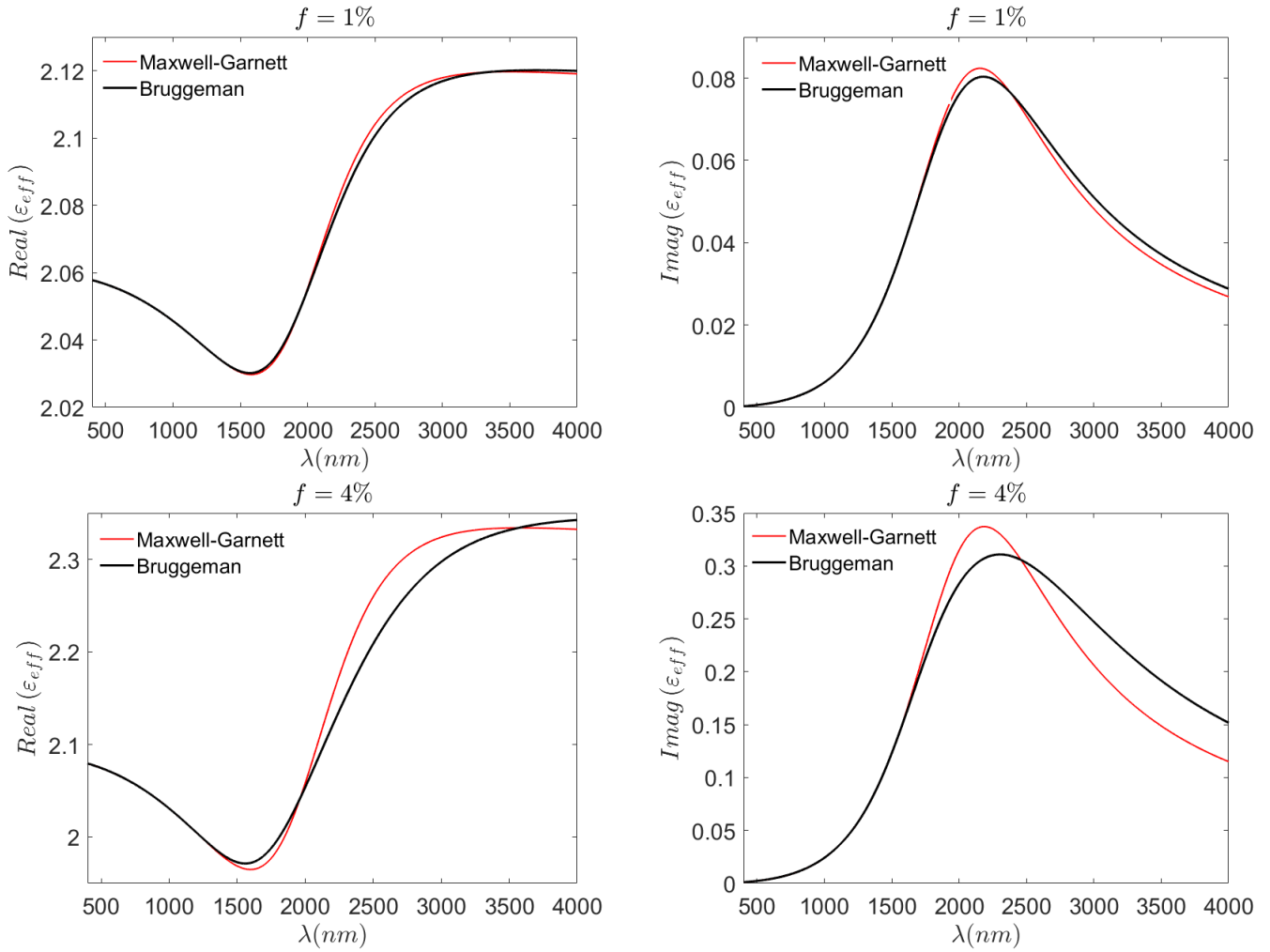


FIGURE 3.5 – Partie réelle et imaginaire de la permittivité effective donnée par les modèles de Maxwell-Garnett et de Bruggeman pour  $f = 1\%$  et  $f = 4\%$ . Les courbes sont obtenues en considérant les paramètres du modèle de Drude correspondant à  $ITO - 5\%$ .

petit (par exemple  $f = 1\%$ ). Ce résultat est en accord avec les prédictions obtenues lors du développement en série de Taylor des permittivités effectives de Maxwell-Garnett et de Bruggeman, qui montrent que ces deux théories sont équivalentes au premier ordre du facteur de remplissage (équations 2.30 et 2.38). Les parties réelles et imaginaires des permittivités données par les deux modèles commencent à diverger lorsqu'on augmente le facteur de remplissage de l'ITO. La figure 3.6 montre que lorsque la fraction volumique des nanoparticules d'ITO devient très important (par exemple  $f = 15\%$ ), on observe une grande discordance entre les parties réelle et imaginaire de la permittivité effective de Maxwell-Garnett et de Bruggeman. Pour  $f = 15\%$ , la partie imaginaire de la permittivité effective de Bruggeman présente un élargissement du pic de résonance par rapport à celui de Maxwell-Garnett. Lorsque le facteur de remplissage est supérieure au seuil de percolation, le modèle de Bruggeman ne rend plus compte de la résonance plasmonique dans la nanoparticule d'ITO puisque la partie imaginaire croît indéfiniment.

Nous nous limitons à présent au modèle de Maxwell-Garnett et nous étudions l'effet du facteur de remplissage sur les propriétés optiques du milieu effectif. La figure 3.7 présente les parties réelle et imaginaire de la permittivité effective de Maxwell-Garnett en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente pour différentes valeurs du facteur de remplissage. La partie imaginaire met en exergue la résonance plasmonique des nanoparticules d'ITO dans l'infrarouge proche. On constate que lorsque le filling factor augmente, on observe le décalage



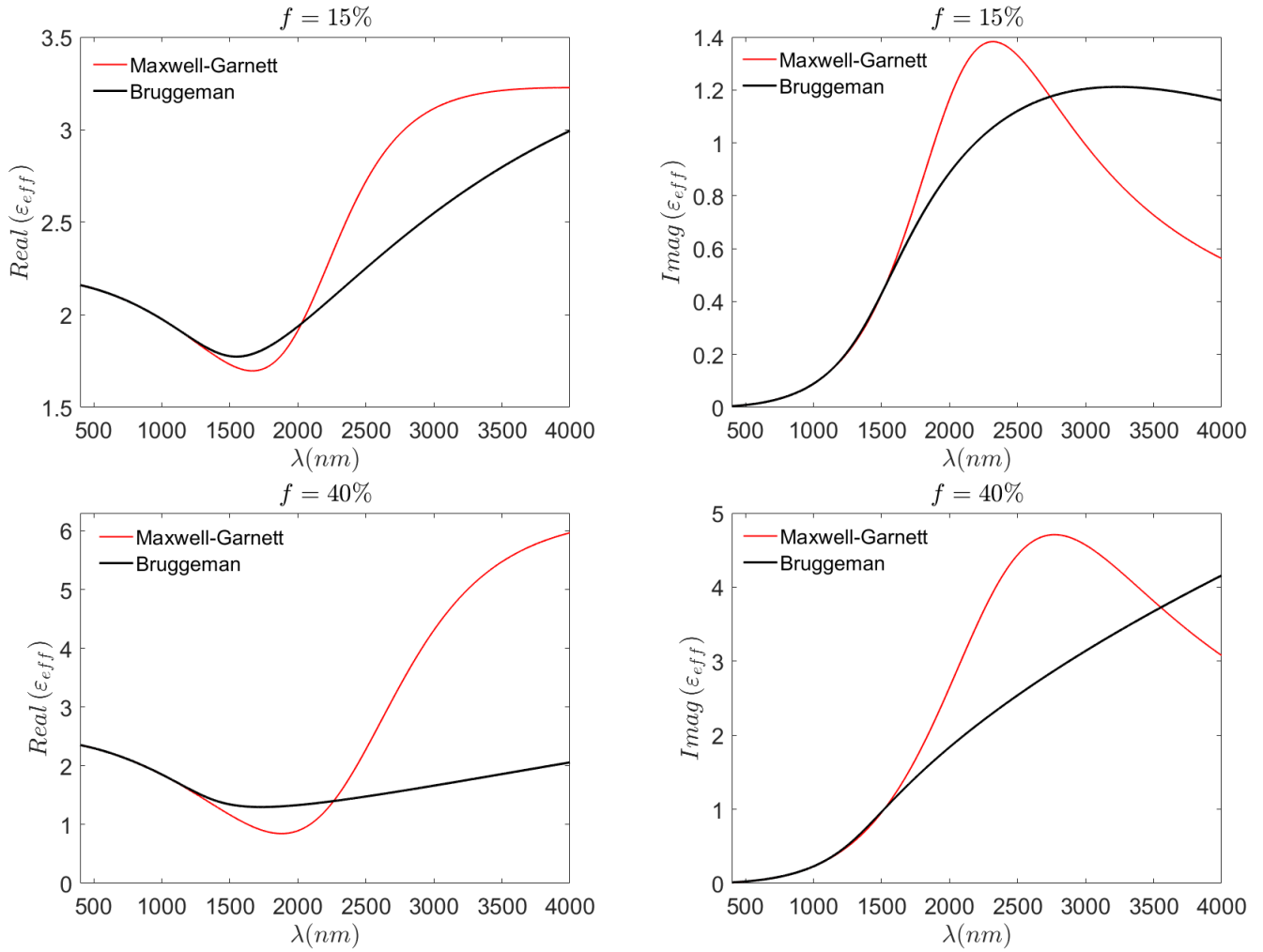


FIGURE 3.6 – Partie réelle et imaginaire de la permittivité effective donnée par les modèles de Maxwell-Garnett pour  $f = 15\%$  et  $f = 40\%$ . Les courbes sont obtenues en considérant les paramètres du modèle de Drude correspondant à l'ITO – 5%.

du pic de résonance vers les grandes longueurs d'onde.

### 3.4 Etude numérique des spectres de transmittance des nanoparticules d'ITO

Nous considérons la multicouche définie par la figure 3.3a. L'interaction entre la lumière incidente et la multicouche peut être traitée comme un problème de diffusion.

Les propriétés optiques des nanoparticules d'ITO sont calculées en utilisant le code numérique *RCWA* (Rigorous coupled waves analysis) [33]. Cette méthode résout les équations de Maxwell dans chaque couche de la figure 3.3a. Pour valider nos résultats numériques, nous utilisons également le programme de *matrices de transfert* développé dans le cadre du "projet d'étude de master 1". A l'aide des simulations numériques, regardons désormais l'influence du facteur de remplissage sur l'absorption de la lumière par les nanoparticules d'ITO. La figure 3.8 présente l'absorption des nanoparticules en considérant l'ITO obtenu avec 5% de dopage à l'étain. Les courbes sont obtenues pour  $f = 1\%$ ,  $f = 4\%$ ,  $f = 15\%$  et  $f = 40\%$  et en supposant que l'épaisseur de la couche d'ITO est de 280 nm. Pour toutes les courbes, on observe la résonance plasmonique des nanoparticules d'ITO dans le proche infrarouge. On constate

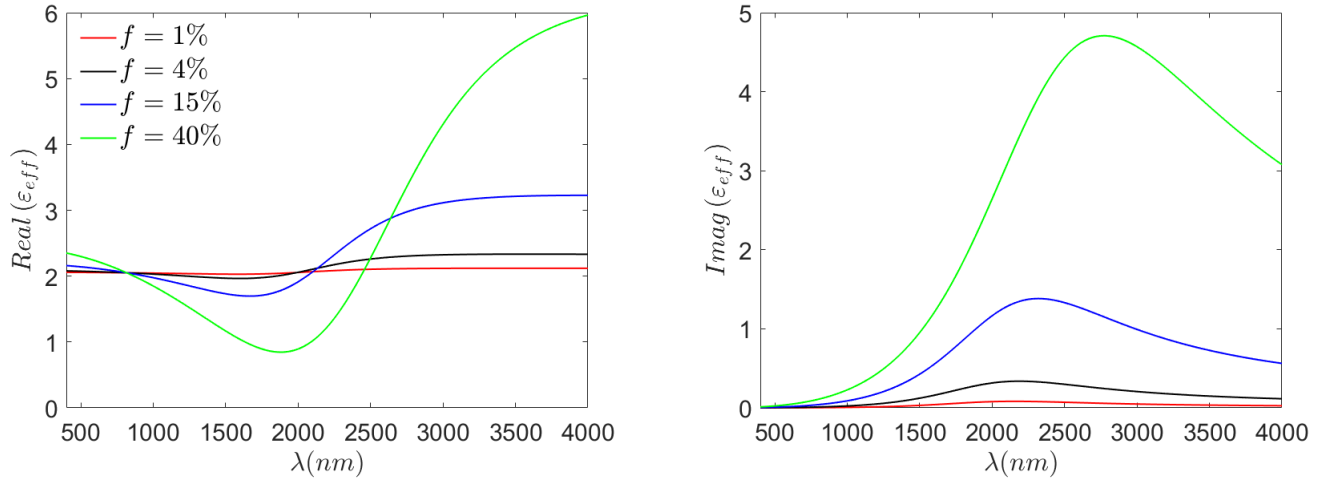


FIGURE 3.7 – Partie réelle et imaginaire de la permittivité effective donnée par les modèles de Maxwell-Garnett et de Bruggeman pour  $f = 1\%$ ,  $f = 4\%$ ,  $f = 15\%$  et  $f = 40\%$ . Les courbes sont obtenues en considérant les paramètres du modèle de Drude correspondant à l'ITO – 5%.

que lorsque le facteur de remplissage augmente, l'amplitude d'absorption à la résonance augmente également. Cette augmentation de l'amplitude d'absorption à la résonance est corrélée à l'augmentation de l'amplitude maximale de la partie imaginaire de la permittivité effective donnée par la figure 3.7. Le tableau 3.4 donne les différentes valeurs de la longueur d'onde LSPR correspondant à chaque valeur du facteur de remplissage des nanoparticules d'ITO. Ainsi, on observe un décalage vers les grandes longueurs d'ondes lorsque le facteur de remplissage des nanoparticules augmente.

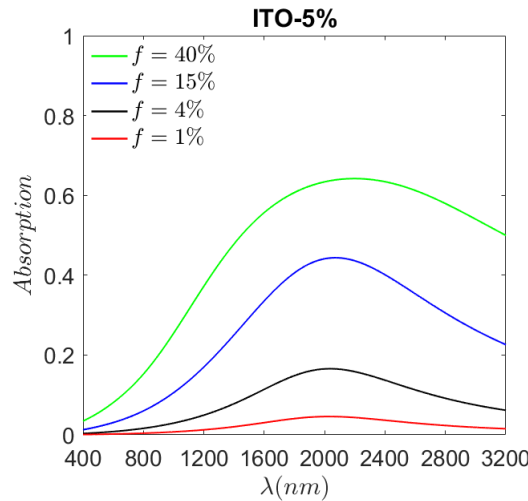


FIGURE 3.8 – Absorption optique des nanoparticules d'ITO-5% pour des valeurs du facteur de remplissage  $f = 1\%$ ,  $f = 4\%$ ,  $f = 15\%$  et  $f = 40\%$ . L'épaisseur de la couche d'ITO considérée est 280 nm.

$f(\%)$	1	4	15	40
$\lambda_{LSPR}(nm)$	2012	2027	2061	2187

TABLE 3.4 – Valeurs des longueurs d'onde de résonance correspondant à la figure 3.8.

Intéressons nous à présent à la transmission de la lumière par le dispositif contenant la couche électrochrome et comparons nos résultats numériques à ceux obtenus expérimentale-

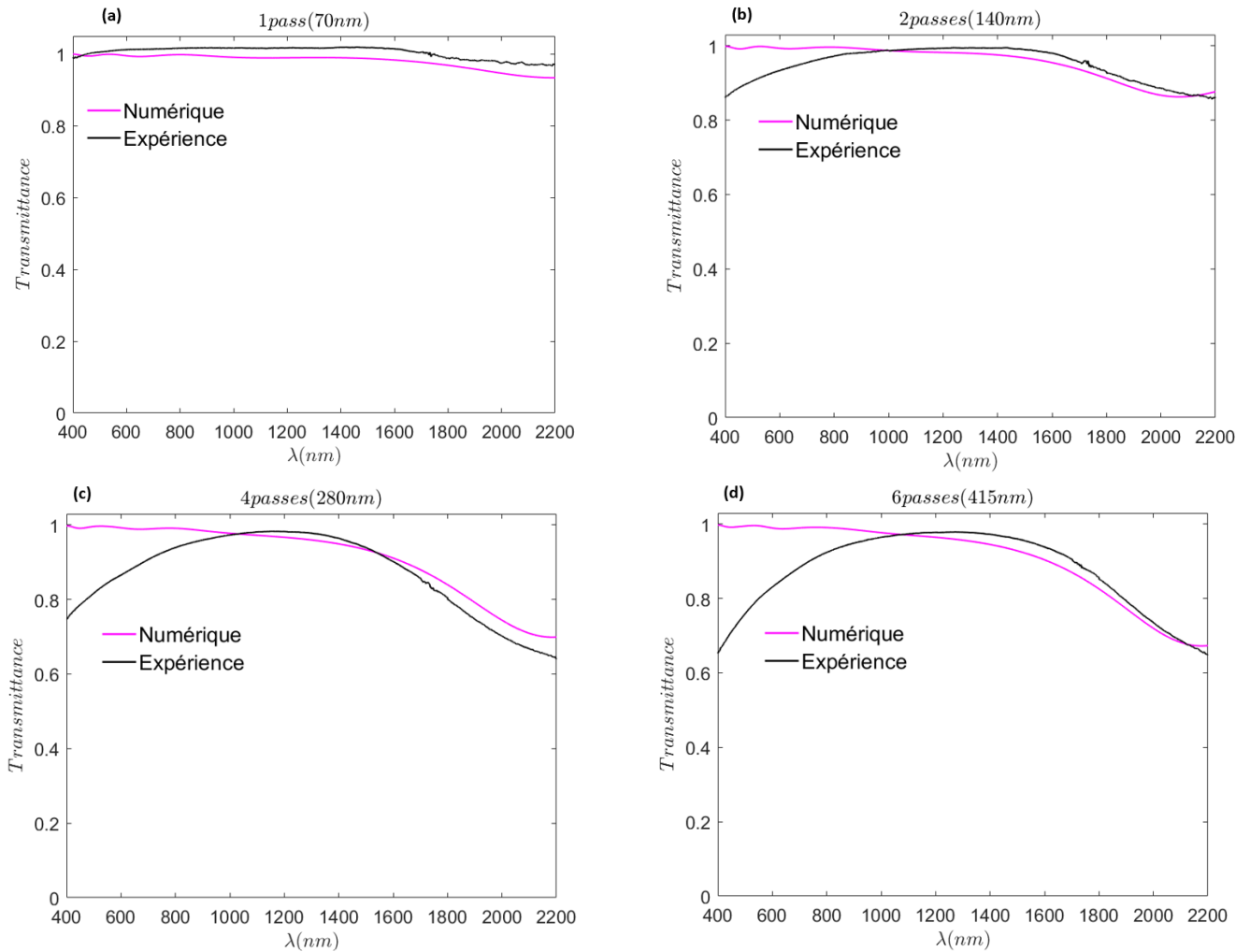


FIGURE 3.9 – Spectre de transmission à circuit ouvert du dispositif électrochrome pour différentes valeurs de l'épaisseur de la couche d'ITO-15%. (a) 70 nm, (b) 140 nm, (c) 280 nm et (d) 415 nm. Les courbes en noir sont obtenues expérimentalement et les courbes en violet proviennent de simulations numériques. Toutes les courbes numériques sont obtenues en considérant que le facteur de remplissage des nanoparticules d'ITO est  $f = 4\%$ .

Nombre de pulvérisation (passes)	1	2	4	6
Epaisseurs (nm)	70	140	280	415

TABLE 3.5 – Epaisseurs de la couche d'ITO en fonction du nombre de pulvérisation.

ment par Maho et *al.* [23] lorsque le dispositif est en circuit ouvert. En effet, les auteurs font une pulvérisation ultrasonique de la solution de nanoparticules d'ITO-15% sur le substrat de verre-FTO. L'air utilisé comme gaz porteur, assure le transport des nanoparticules du système de pompage à la surface du FTO. Le nombre d'application de la pulvérisation de l'ITO sur le verre-FTO est corrélé à l'épaisseur de l'ITO formé. On définit " $npasses$ " comme " $n$ " applications consécutives de la pulvérisation de la solution d'ITO sur le FTO. L'épaisseur de la couche d'ITO formée augmente avec le nombre de pulvérisations consécutives. Le tableau 3.5 présente les différentes épaisseurs d'ITO obtenues pour des applications consécutives de pulvérisation. Rappelons que le spectre du rayonnement solaire couvre non seulement la totalité du spectre du visible, mais s'étend également dans l'infrarouge proche jusque 2500 nm. A priori, le contrôle électrochrome de la lumière du visible et de la chaleur du soleil doit s'effectuer entre 400 et 2500 nm. Toutefois, les spectres de transmission optique des nanoparticules d'ITO sont obtenus dans

une plage de longueurs d'onde comprises entre 400 et 2200 nm. Ceci se justifie par le fait que lors des expériences, il y a une saturation du signal par l'électrolyte liquide pour des longueurs d'onde supérieures à 2200 nm [23].

La figure 3.9 présente une comparaison entre les spectres de transmission que nous avons obtenus numériquement (violet) et ceux obtenus expérimentalement (noir) en considérant l'échantillon d'ITO-15%. Ces spectres sont obtenus en considérant les épaisseurs des couches d'ITO données par le tableau 3.5. Pour tous les spectres, le facteur de remplissage des nanoparticules d'ITO considéré est  $f = 4\%$ . On observe de façon générale une bonne reproduction de l'expérience par notre modèle numérique. Cette reproduction de l'expérience par le modèle numérique devient de plus en plus correcte pour les longueurs d'onde de la lumière incidente supérieures à 1000 nm. Bien plus, nous remarquons que lorsque l'épaisseur de la couche de nanoparticules d'ITO formée sur le verre-FTO est suffisamment petite (par exemple 70 nm), nous observons une parfaite concordance entre le numérique et l'expérience. Par contre, au fur et à mesure que l'on augmente le nombre de pulvérisation (ou l'épaisseur), le désaccord entre le numérique et l'expérience devient plus important dans la plage spectrale de 400 à 1000 nm. Ce désaccord est dû au fait que la fonction diélectrique des nanoparticules isolées (équation 2.27) ne tient pas compte des transitions électroniques entre la bande de valence et la bande de conduction qui sont responsables de l'absorption à haute énergie.

La figure 3.10 montre l'effet du dopage à l'étain sur la transmission de la lumière par le dispositif électrochrome à circuit ouvert. Les courbes en violet sont obtenues numériquement et celles en noir sont des courbes expérimentales. Ces courbes sont obtenues en considérant que l'application successive de la pulvérisation des nanoparticules d'ITO sur le verre-FTO correspond à la formation d'une couche d'ITO d'épaisseur 500 nm. Pour toutes les courbes numériques, le facteur de remplissage des nanoparticules d'ITO considéré est  $f = 4\%$ . On constate que nos résultats numériques reproduisent l'expérience à partir des grandes longueurs d'onde.

Comme nous l'avons montré précédemment, la discordance entre le numérique et l'expérience est due au fait que les résultats expérimentaux tiennent compte de l'absorption de la lumière incidente à des grandes fréquences alors que le modèle numérique ne la considère pas. Par ailleurs, nous constatons que les minimas des spectres de transmission numériques correspondent bien à ceux des spectres expérimentaux. On constate que la transmission de la lumière dans le proche infrarouge des différents échantillons d'ITO est directement corrélée au pic de résonance plasmonique de chaque échantillon. Pour tous les pourcentages d'étain dans l'ITO, la résonance plasmonique apparaît dans le proche infrarouge. Pour mieux comprendre cette corrélation, nous considérons le modèle de multicouches de la figure 3.3a et nous déterminons l'absorption optique des nanoparticules d'ITO-5%, ITO-10% et ITO-15% en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente pour des épaisseurs d'ITO de 500 nm. De la figure 3.11, on peut clairement constater que les échantillons d'ITO présentent des pics d'absorption dans le proche infrarouge, ce qui prouve à suffisance que le dopage à l'étain permet d'augmenter la concentration d'électrons libres dans les nanoparticules d'ITO. Le tableau 3.6 donne les valeurs de longueurs d'onde de résonance plasmonique ainsi que les valeurs des maximums d'absorption correspondant à chaque pourcentage d'étain dans l'ITO. Rappelons que d'après le modèle de Drude, le carré de la fréquence plasma est proportionnelle à la densité des porteurs de charges ( $\omega_p^2 \propto N$ ). On constate que lorsque la concentration des porteurs de charges est 5%, la résonance plasmonique apparaît à 2038 nm. Lorsqu'on augmente la concentration des porteurs de charges entre 5 et 10%, on observe un décalage vers le bleu du pic plasmonique. Ce décalage vers le bleu se justifie par le fait que l'augmentation du pourcentage d'étain dans l'ITO augmente également la concentration des porteurs de charges libres. On remarque également

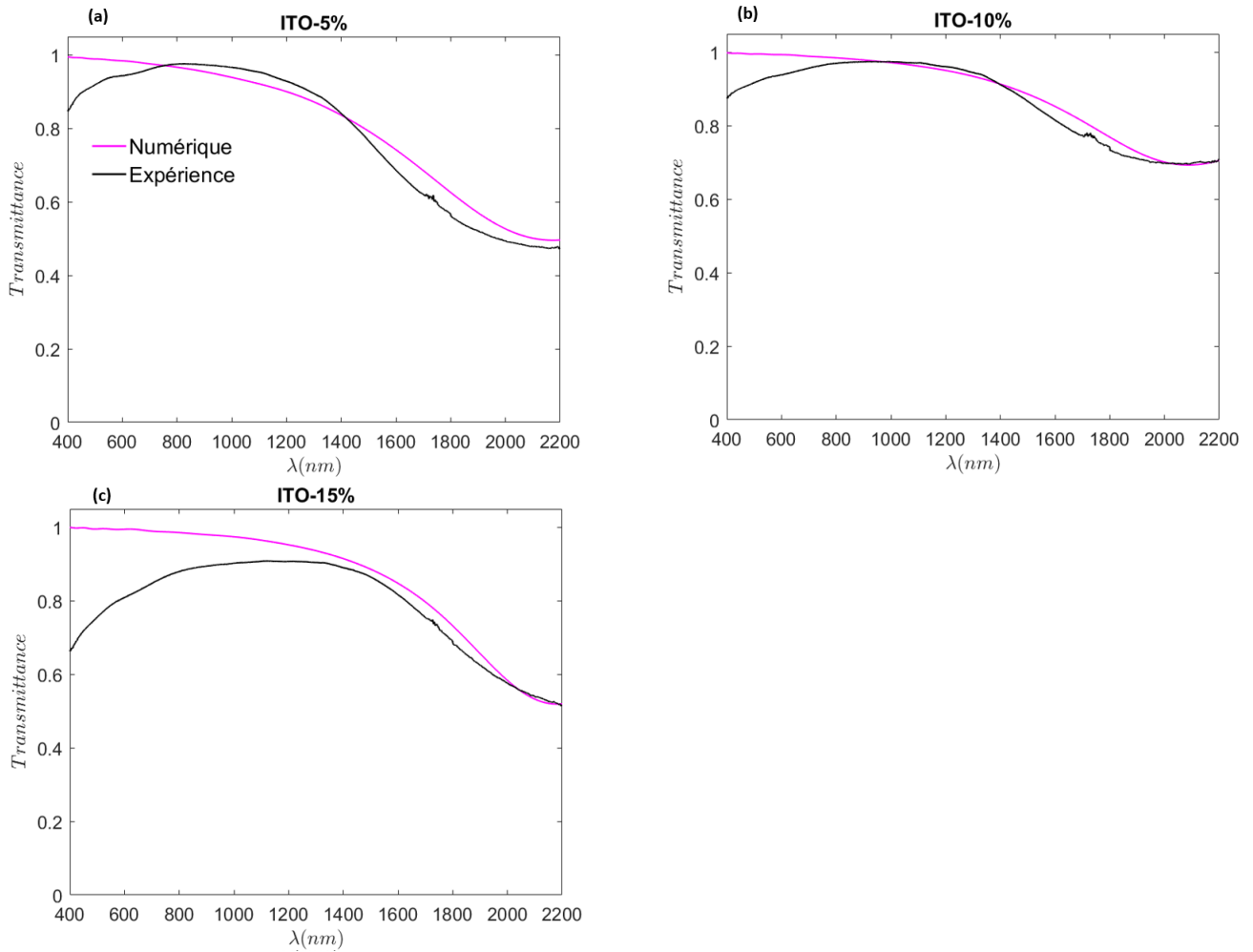


FIGURE 3.10 – Spectres de transmission à circuit ouvert du dispositif électrochrome correspondants aux différentes concentrations de dopage à l'étain : (a) ITO-5%, (b) ITO-10% et (c) ITO-15%. Toutes les courbes sont obtenues en considérant que l'épaisseur chaque couche d'ITO est 500 nm. Le facteur de remplissage des nanoparticules d'ITO considéré est  $f = 4\%$ .

que l'amplitude d'absorption LSPR de l'ITO-10% est plus grande que celle de l'ITO-5%. Cela peut se justifier par le fait que l'augmentation du nombre de porteurs de charges, augmente la conductivité du matériau et par conséquent, diminue sa transparence à la lumière. Dans la structure électronique d'un cristal d'ITO, un atome d'indium  $In$  est remplacé par un atome d'étain  $Sn$ . Le tableau 3.6 montre que la plus petite longueur d'onde LSPR correspond à l'ITO-10%. Cela signifie que les nanoparticules d'ITO avec 10% d'étain ont la plus grande densité d'électrons. Cependant, le dopage supplémentaire en étain (ITO-15%) conduit au décalage vers le rouge de la longueur d'onde LSPR. Ce décalage vers les grandes longueurs d'onde pour des concentrations d'étain supérieures à 10% s'explique par le piégeage des électrons libres autour des atomes d'étain, ce qui diminue la concentration des porteurs de charges [23].

	$\lambda_{LSPR}(nm)$	<i>Maximum</i>
<i>ITO – 5%</i>	2038	0.2942
<i>ITO – 10%</i>	2017	0.3568
<i>ITO – 15%</i>	2118	0.3969

TABLE 3.6 – Données issues de la figure 3.11.

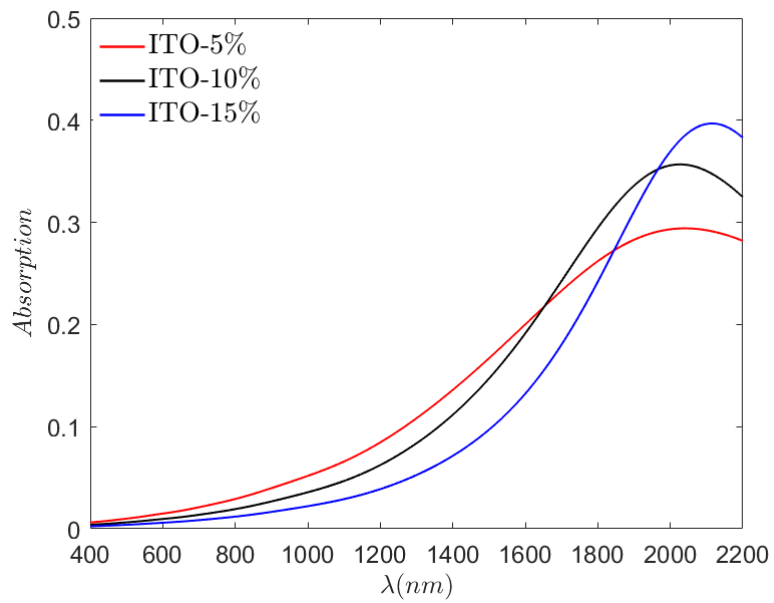


FIGURE 3.11 – Absorption optique des nanoparticules d’ITO correspondant aux concentrations de dopage à l’étain suivantes : 5% (rouge), 10% (noir) et 15% (bleu). L’épaisseur de la couche d’ITO considérée est 500 nm.

# Chapitre 4

## Conclusion et perspectives

La création des fenêtres intelligentes qui assurent le contrôle dynamique et indépendant de la transmission de la lumière visible et de la chaleur solaire permet de réduire les dépenses énergétiques dues aux bâtiments et d'assurer le confort interne des occupants. De telles fenêtres doivent être capables de moduler leurs propriétés optiques en fonction de la zone climatique où elles sont implantées. Les nanostructures plasmoniques d'oxyde d'indium dopé à l'étain ont montré leur efficacité dans la modulation de la lumière visible et de la chaleur solaire lorsqu'elles sont utilisées comme composants électrochromes dans les fenêtres des bâtiments [23, 39].

Tout au long de ce travail, nous avons fait une étude numérique sur les propriétés optiques des nanoparticules d'oxyde d'indium dopé à l'étain afin de les comparer aux résultats expérimentaux [23]. La modélisation adaptée à [23] consiste à plonger nos nanoparticules dans une solution transparente d'électrolyte liquide. La taille de nos particules étant beaucoup plus petite devant les longueurs d'onde de la lumière considérée, nous définissons la fonction diélectrique de l'ensemble constitué des nanoparticules d'ITO et de l'électrolyte par une fonction diélectrique effective donnée par les théories des milieux effectifs de Maxwell-Garnett et de Bruggeman. Nous avons fait une étude comparative des parties réelles et imaginaires des fonctions diélectriques effectives données par les deux modèles en supposant que les fonctions diélectriques des nanoparticules isolées sont définie par le modèle de Drude dont les paramètres sont ceux de l'ITO-5% (tableau 3.3). Cela nous a permis de constater que lorsque le facteur de remplissage des particules isolées d'ITO est suffisamment petit, les théories de Maxwell-Garnett et de Bruggeman prédisent les mêmes fonctions diélectriques effectives. Par contre, la discordance entre les permittivités effectives des deux modèles devient de plus en plus visible lorsque le facteur de remplissage des particules d'ITO augmente ou lorsque la partie imaginaire de la constante diélectrique d'une nanoparticule est élevée.

Une étude expérimentale de la transmission de la lumière par les nanoparticules d'ITO contenues dans un électrolyte liquide et déposées sur un substrat de verre FTO a été faite par Maho *et al.* L'idée de ce travail s'est reposée sur la reproduction des courbes de transmission expérimentales au moyen de la modélisation numérique de la multicouche présentée par la figure 3.3. En considérant des paramètres de Drude associés à l'ITO-15% (tableau 3.3), nous avons évalué les spectres de transmission à circuit ouvert pour différentes épaisseurs d'ITO (70 nm, 140 nm 280 nm et 500 nm). Cela nous a permis de reproduire les résultats expérimentaux pour un facteur de remplissage de nanoparticules isolées  $f = 4\%$ . De façon générale, nos résultats numériques sont en accord avec l'expérience. Par contre, le désaccord entre le numérique et l'expérience s'observe pour des longueurs d'ondes inférieures à 1000 nm lorsqu'on augmente l'épaisseur d'ITO-15%. Ce désaccord pourrait être dû au fait que notre modélisation de la fonction diélectrique des nanoparticules isolée (équation 2.27) ne tient pas compte des transitions

interbandes qui sont responsables de l'absorption à haute énergie.

Nous avons également montré que lorsque l'ITO est dopé à l'étain, cela augmente la concentration des porteurs de charges et la résonance plasmonique des nanoparticules d'ITO apparaît dans l'infrarouge proche. Les spectres d'absorption ont montré un décalage vers les petites longueurs d'onde lorsque le pourcentage d'étain dans l'ITO passe de 5 à 10%. Lorsque la concentration d'étain dans l'ITO est 15%, on observe un décalage vers les grandes longueurs d'onde, ce qui est dû au piégeage des électrons libres autour des atomes d'étain.

Nous envisageons plus tard remodeler la fonction diélectrique des nanoparticules isolées d'ITO en ajoutant au modèle de Drude (équation 2.27) une fonction de dispersion qui tient compte de l'absorption de la lumière à haute énergie afin de corriger le désaccord entre le numérique et l'expérience pour des longueurs d'ondes inférieures à 1000 nm. Nous développerons également un modèle théorique capable d'évaluer les propriétés électrochromes des nanoparticules d'ITO en fonction des différentes tensions appliquées au dispositif.



# Bibliographie

- [1] Peyman Karami. *Robust and Durable Vacuum Insulation Technology for Buildings*. PhD thesis, KTH Royal Institute of Technology, 2015.
- [2] Climate Initiative. Buildings and climate change, 2009.
- [3] EU Commission. *Directive/31/EU on the energy performance of buildings (recast)*. *Official journal of the European Union*, volume 153. 2009.
- [4] European Commission. Directive (eu) 2018/2002 of the european parliament and of the council of 11 december 2018 amending directive 2012/27/eu on energy efficiency. *Off. J. Eur. Union*, 328 :210–230, 2018.
- [5] Xiaodong Cao, Xilei Dai, and Junjie Liu. Building energy-consumption status worldwide and the state-of-the-art technologies for zero-energy buildings during the past decade. *Energy and buildings*, 128 :198–213, 2016.
- [6] Marco Casini. Smart windows for energy efficiency of buildings. In *Proceedings of Second International Conference on Advances in Civil, Structural and Environmental Engineering-ACSEE*, pages 273–281, 2014.
- [7] Matteo Caldera, Stefano Paolo Corgnati, and Marco Filippi. Energy demand for space heating through a statistical approach : application to residential buildings. *Energy and Buildings*, 40(10) :1972–1983, 2008.
- [8] B Mempoou, E Cooper, and SB Riffat. Novel window technologies and the code for sustainable homes in the uk. *International Journal of Low-Carbon Technologies*, 5(4) :167–174, 2010.
- [9] [harveywindows.com/inspiration/ideas-advice/3-main-benefits-of-low-e-window-sharvey-windows-doors](http://harveywindows.com/inspiration/ideas-advice/3-main-benefits-of-low-e-window-sharvey-windows-doors). consulté le 17 Janvier.
- [10] Yujie Ke, Jingwei Chen, Gaojian Lin, Shancheng Wang, Yang Zhou, Jie Yin, Pooi See Lee, and Yi Long. Smart windows : electro-, thermo-, mechano-, photochromics, and beyond. *Advanced Energy Materials*, 9(39) :1902066, 2019.
- [11] Yang Wang, Evan L Runnerstrom, and Delia J Milliron. Switchable materials for smart windows. 2016.
- [12] SK Deb. A novel electrophotographic system. *Applied Optics*, 8(101) :192–195, 1969.
- [13] Neil L Sbar, Lou Podbelski, Hong Mo Yang, and Brad Pease. Electrochromic dynamic windows for office buildings. *International Journal of sustainable built environment*, 1(1) :125–139, 2012.
- [14] Evan L Runnerstrom, Anna Llordés, Sebastien D Lounis, and Delia J Milliron. Nanostructured electrochromic smart windows : traditional materials and nir-selective plasmonic nanocrystals. *Chemical communications*, 50(73) :10555–10572, 2014.
- [15] Vijay Kumar Thakur, Guoqiang Ding, Jan Ma, Pooi See Lee, and Xuehong Lu. Hybrid materials and polymer electrolytes for electrochromic device applications. *Advanced materials*, 24(30) :4071–4096, 2012.

- [16] David R Rosseinsky, Paul MS Monk, and Roger J Mortimer. *Electrochromic materials and devices*. John Wiley & Sons, 2015.
- [17] Chih-Hao Lu, Min-Hsiung Hon, Chi-Yun Kuan, and Chi Leu. A complementary electrochromic device based on w 18 o 49 nanowire arrays and prussian blue thin films. *RSC advances*, 6(3) :1913–1918, 2016.
- [18] Ankit Agrawal, Shin Hum Cho, Omid Zandi, Sandeep Ghosh, Robert W Johns, and Delia J Milliron. Localized surface plasmon resonance in semiconductor nanocrystals. *Chemical reviews*, 118(6) :3121–3207, 2018.
- [19] Stefan A Maier et al. *Plasmonics : fundamentals and applications*, volume 1. Springer, 2007.
- [20] Miguel A García. Surface plasmons in metallic nanoparticles : fundamentals and applications. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 44(28) :283001, 2011.
- [21] Jules L Hammond, Nikhil Bhalla, Sarah D Rafiee, and Pedro Estrela. Localized surface plasmon resonance as a biosensing platform for developing countries. *Biosensors*, 4(2) :172–188, 2014.
- [22] Guillermo Garcia, Raffaella Buonsanti, Anna Llodes, Evan L Runnerstrom, Amy Berge-  
rud, and Delia J Milliron. Near-infrared spectrally selective plasmonic electrochromic thin  
films. *Advanced Optical Materials*, 1(3) :215–220, 2013.
- [23] Anthony Maho, Laura Comeron Lamela, Catherine Henrist, Luc Henrard, Luiz HG Tizei,  
Mathieu Kociak, Odile Stephan, Sungyeon Heo, Delia J Milliron, Bénédicte Vertruyen,  
et al. Solvothermally-synthesized tin-doped indium oxide plasmonic nanocrystals spray-  
deposited onto glass as near-infrared electrochromic films. *Solar Energy Materials and  
Solar Cells*, 200 :110014, 2019.
- [24] Heejeong Jeong. *Direct observation of optical precursors in a cold potassium gas*, volume 67.  
2006.
- [25] Frederick Wooten. *Optical properties of solids*. Academic press, 2013.
- [26] Richard A Ferrell. Predicted radiation of plasma oscillations in metal films. *Physical  
Review*, 111(5) :1214, 1958.
- [27] Chapter 1 optical properties of plasmonic materials. 2017.
- [28] Wenshan Cai and Vladimir M Shalaev. Optical metamaterials, vol. 10, no. 6011, 2010.
- [29] Afshin Moradi. Maxwell-garnett effective medium theory : quantum nonlocal effects. *Phy-  
sics of Plasmas*, 22(4) :042105, 2015.
- [30] Tuck C Choy. *Effective medium theory : principles and applications*, volume 165. Oxford  
University Press, 2015.
- [31] Goran A Niklasson, CG Granqvist, and O Hunderi. Effective medium models for the  
optical properties of inhomogeneous materials. *Applied Optics*, 20(1) :26–30, 1981.
- [32] Ari Sihvola. Homogenization principles and effect of mixing on dielectric behavior. *Pho-  
tonics and Nanostructures-Fundamentals and Applications*, 11(4) :364–373, 2013.
- [33] Lata Gupta, Abhai Mansingh, and PK Srivastava. Band gap narrowing and the band  
structure of tin-doped indium oxide films. *Thin solid films*, 176(1) :33–44, 1989.
- [34] L Motevalizadeh, M Khorshidifar, M Ebrahimizadeh Abrishami, and MM Bagheri Mo-  
hagheghi. Nanocrystalline ito-sn2s3 transparent thin films for photoconductive sensor  
applications. *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 24(10) :3694–3700,  
2013.
- [35] MJ Alam and DC Cameron. Optical and electrical properties of transparent conductive  
ito thin films deposited by sol–gel process. *Thin solid films*, 377 :455–459, 2000.

- [36] Jianhua Ba, Dina Fattakhova Rohlfing, Armin Feldhoff, Torsten Brezesinski, Igor Djerdj, Michael Wark, and Markus Niederberger. Nonaqueous synthesis of uniform indium tin oxide nanocrystals and their electrical conductivity in dependence of the tin oxide concentration. *Chemistry of Materials*, 18(12) :2848–2854, 2006.
- [37] S Abdullahi, AU Moreh, B Hamza, MA Wara, H Kamaludeen, MA Kebbe, and UF Monsuorat. Optical characterization of fluorine doped tin oxide deposited by spray pyrolysis technique and annealed in open air. 2015.
- [38] Michel Nevière and Evgeny Popov. *Light propagation in periodic media : differential theory and design*. CRC Press, 2018.
- [39] Xiaodong Li, Ning Ding, Yanru Lu, and Xi Jiang Yin. One-step microwave-assisted synthesis of indium tin oxide nanoparticles for nir-selective dynamic window applications. *ChemistrySelect*, 3(29) :8553–8559, 2018.