



**HAL**  
open science

# Synthèse et caractérisation multi-échelle de nanoparticules pour des revêtements du secteur automobile

Mona Ben Achour

► **To cite this version:**

Mona Ben Achour. Synthèse et caractérisation multi-échelle de nanoparticules pour des revêtements du secteur automobile. Matériaux. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2015. Français. NNT : 2015ENMP0078 . tel-01321208

**HAL Id: tel-01321208**

**<https://pastel.hal.science/tel-01321208>**

Submitted on 25 May 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

École doctorale n° 432 : Sciences des Métiers de l'ingénieur

## Doctorat ParisTech

# THÈSE

pour obtenir le grade de docteur délivré par

**l'École nationale supérieure des mines de Paris**

**Spécialité " Matériaux "**

*présentée et soutenue publiquement par*

**Mona BEN ACHOUR**

le 09 décembre 2015

## **Synthèse et caractérisation multi-échelle de nanoparticules pour des revêtements du secteur automobile**

Directeur de thèse : **Alain THOREL**

Co-encadrement de la thèse : **Anthony CHESNAUD**

### **Jury**

**M. Didier STUERGA**, Professeur, LICB, Université de Bourgogne-Franche-Comté  
**Mme Sophie CASSIGNON**, Maître de conférences, LCMCP, Université Paris 6  
**M. José-Marie LOPEZ-CUESTA**, Professeur, Centre des matériaux des Mines d'Alès  
**M. Alexis PALJIC**, Enseignant-Chercheur, CAOR, Mines ParisTech  
**M. Alain THOREL**, Directeur de Recherche, Centre des matériaux, Mines ParisTech  
**M. Anthony CHESNAUD**, Chargé de recherche, Centre des matériaux, Mines ParisTech  
**M. Christian PERROT-MINNOT**, Ingénieur, PSA Peugeot Citroën  
**M. Philippe PORRAL**, Ingénieur, PSA Peugeot Citroën

Rapporteur  
Rapporteur  
Président  
Examineur  
Examineur  
Examineur  
Invité  
Invité

**T  
H  
È  
S  
E**



Introduction générale.....	7
Chapitre I : Contexte et problématique .....	10
1. Les peintures dans l'automobile.....	10
1.1. Présentation du revêtement de la carrosserie automobile .....	10
1.2. Caractérisation multi-échelle de la base colorée .....	14
1.2.1. Observations « macroscopique » et « microscopique ».....	14
1.2.2. Cartographies chimiques de la base colorée.....	18
1.2.3. Caractérisation de la base colorée Bleu Belle-Ile au MET .....	20
1.3. Interaction du revêtement avec la lumière .....	23
1.3.1. Diffusion de la lumière par une particule.....	24
1.3.2. Diffusion de la lumière par un ensemble de particules .....	25
2. Le projet LIMA .....	28
2.1. Généralités et idées directrices .....	28
2.2. Données d'entrée et de sortie .....	31
2.3. Equations du rendu.....	33
2.4. Rôle du Centre des Matériaux .....	34
Chapitre II : De la synthèse de nanoparticules à la réalisation de peintures « modèles ».....	36
1. Variété $\alpha$ de l'oxyde ferrique, pure et dopée.....	36
1.1. Les oxydes de fer nanostructurés : état de l'art.....	36
1.1.1. Variété $\alpha$ - de l'oxyde ferrique : l'hématite.....	37
1.1.2. Principales méthodes de synthèse .....	38
1.1.3. Mécanisme général de formation d'un colloïde .....	41
1.1.4. Les étapes de la formation d'une particule.....	42
1.1.5. Mécanisme de contrôle de la taille et de la morphologie.....	44
1.1.6. Influence des conditions expérimentales.....	45
1.2. La synthèse hydrothermale.....	46
1.2.1. Mode opératoire .....	46

1.2.2. Le surfactant .....	48
1.2.3. Processus de formation des particules de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	48
1.3. Caractérisation des particules de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	50
1.3.1. Caractérisation par microscopie électronique .....	51
1.3.2. Diffraction des rayons X sur poudre .....	55
1.3.3. Propriétés optiques .....	57
1.4. Composés $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> substitués .....	60
1.4.1. Synthèse de particules d'hématite substituées.....	60
1.4.2. Caractérisation structurale.....	61
2. Hydroxyde et oxyde de nickel (II) .....	63
2.1. L'hydroxyde de nickel .....	63
2.1.1. Structure de l'hydroxyde de nickel (II) .....	63
2.1.2. Synthèse hydrothermale .....	64
2.1.3. Mécanisme de formation .....	67
2.1.4. Caractérisation par microscopies électroniques .....	67
2.2. L'oxyde de nickel (II) .....	69
2.2.1. Structure de l'oxyde de nickel (II) .....	69
2.2.2. Mécanisme de formation de NiO .....	69
2.2.3. Caractérisation des particules .....	70
3. Elaboration de revêtements « modèles ».....	71
3.1. Choix des constituants.....	71
3.1.1. L'éthylcellulose .....	72
3.1.2. Les résines époxydes .....	73
3.2. Elaboration du film.....	73
3.2.1. Préparation de l'encre.....	74
3.2.2. Dépôt par filmographie .....	74
3.3. Microstructure des revêtements .....	75

3.4. Caractérisation des dépôts au MET.....	76
3.5. Moulage des échantillons « modèles ».....	77
3.5.1. Préparation des échantillons.....	77
3.5.2. Caractérisation microscopique des échantillons .....	78
Chapitre III : Propriétés diélectriques, de la théorie à l'expérimentation .....	80
1. Les grandeurs fondamentales .....	80
1.1. La polarisation.....	80
1.2. La fonction diélectrique.....	83
2. Mesure de l'indice de réfraction.....	84
2.1. Mesure par ellipsométrie .....	84
2.1.1. Principe.....	84
2.1.2. Conditions expérimentales .....	89
2.2. La spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS).....	89
2.2.1. Principe.....	89
2.2.1.1. Le spectre EEL .....	89
2.2.1.2. Avantages et limites de la technique .....	91
2.2.2. Du spectre EEL à la fonction diélectrique .....	93
2.2.2.1. Description théorique des pertes faibles.....	93
2.2.2.2. Les plasmons .....	94
2.2.3. Conditions expérimentales .....	97
2.2.4. Traitement du spectre EEL.....	98
2.2.4.1. Déconvolution du pic sans perte (ZLP).....	99
2.2.4.2. Déconvolution des pertes multiples .....	100
2.2.5. Transformation de Kramers-Kronig.....	102
Chapitre IV : Résultats et discussions .....	105
1. Propriétés diélectriques locales des nanoparticules .....	105
1.1. Les particules d'hématite .....	105

1.1.1. Réponse diélectrique de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .....	105
1.1.2. Influence de la taille et de la morphologie des particules .....	107
1.1.3. Effet de la substitution.....	113
1.2. Réponse diélectrique de l'akaganéite .....	115
1.3. Les composés NiO et Ni(OH) <sub>2</sub> .....	118
1.3.1. L'oxyde de nickel (II) .....	118
1.3.2. L'hydroxyde de nickel (II) .....	120
2. Propriétés diélectriques et optiques de couches minces.....	121
2.1. Réponse diélectrique d'un composite {résine + hématite} .....	122
2.2. Changement d'échelle .....	125
2.3. Mesures ellipsométriques .....	128
2.3.1. Comparaison des mesures EELS et ellipsométriques .....	128
2.3.2. Influence de la forme des inclusions d'hématite sur la couleur .....	130
3. Modélisation de la fonction diélectrique des revêtements .....	131
3.1. Théorie des milieux effectifs : estimation des propriétés.....	132
3.1.1. Le milieu homogène équivalent .....	132
3.1.2. Les « lois de mélanges » .....	132
3.1.2.1. Bornes de Wiener .....	133
3.1.2.2. Bornes de Hashin et Shtrikman (HS) .....	133
3.1.2.3. Modèle de Maxwell-Garnett (MG) .....	134
3.1.2.4. Calcul analytique de la fonction diélectrique effective .....	134
3.2. Méthode numérique.....	139
4. Discussion .....	144
4.1. Expérience versus modélisation .....	144
4.2. Modélisation du rendu.....	145
4.3. Problème inverse .....	146
Conclusion générale .....	147

Références .....	150
Annexe 1 : calcul de la fréquence plasmon de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	158
Annexe 2 : calcul de la fréquence plasmon de $\beta$ -FeOOH .....	159



## Introduction générale

Dans de nombreux secteurs artistiques et/ou industriels (décoration, mode et luxe, cosmétique, transport, ...), l'aspect visuel des matériaux tient une place particulière puisque celui-ci est devenu un critère d'évaluation et d'appréciation dans la prise de décision d'achat de biens de consommation et de services. En effet, lors de l'achat d'un véhicule, le consommateur procèdera dans une première approche à une sélection d'aspects visuels (couleur, brillance, reflet, ...), en regard des caractéristiques techniques et ergonomiques, qui conditionneront le choix du produit répondant à ses attentes, si bien que les constructeurs automobiles accordent de plus en plus une importance considérable au développement de teintes originales et aux nouvelles tendances en termes de couleur pour les carrosseries automobiles.

Cependant, à l'heure actuelle, l'aspect des matériaux n'est pas suffisamment maîtrisé et l'optimisation du rendu d'une nouvelle formulation de peinture requiert la mise en place d'une approche « essais-erreurs », chronophage et coûteuse aux constructeurs automobiles. En fait, lors du développement d'une nouvelle teinte, la réalisation d'échantillons physiques partiels de compositions chimiques différentes est indispensable pour aboutir au produit final recherché qui répondra aux exigences du consommateur. De plus, la visualisation de cette teinte est rarement réalisée dans des conditions représentatives de l'usage final. Par ailleurs, lors de l'achat d'un véhicule, le consommateur choisit la teinte à partir d'images de synthèse ou d'une palette de couleurs, et le rendu représenté est très éloigné du rendu final sur la voiture réelle. Par conséquent, les constructeurs automobiles souhaiteraient développer des modèles de rendu de matériaux manufacturables, dont l'aspect peut être maîtrisé, puis les intégrer dans un outil de conception où les conditions de visualisation, plus réalistes, seraient fixées par l'utilisateur selon ses attentes.

Pour les industriels, le défi est économique mais également environnemental. Les législations environnementales deviennent de plus en plus strictes et les industriels se doivent de prendre en compte les contraintes imposées par le gouvernement sur ces aspects ; le développement durable est donc devenu un puissant moteur d'évolution pour les entreprises. Un des éléments de réponse à cette problématique de protection de l'environnement est l'éco-conception. C'est dans ce contexte que se situe le projet « Lumière, Interaction, Matériaux, Apparence »

(LIMA) qui a remporté un appel d'offre auprès de l'Agence Nationale de la Recherche. L'objectif du projet est la maîtrise de l'aspect et la couleur de revêtements de peinture automobile à différentes échelles d'observation et l'optimisation de la restitution visuelle de cet aspect. Il s'agira donc de fournir aux concepteurs un outil permettant d'exprimer une teinte en fixant la formulation et, réciproquement, de prévoir une composition chimique à partir d'un aspect visuel recherché. Cette idée repose sur le développement d'un outil restituant l'aspect visuel d'une peinture à partir d'images numériques. Ainsi, à partir d'une composition chimique, les designers seraient en mesure de visualiser directement, de façon réaliste, la teinte obtenue. Cette restitution visuelle passe par la création d'un ensemble de modèles physico-mathématiques de changement d'échelle intégrant des données morphologiques (extraites d'images 2D), représentatives de la microstructure des matériaux, ainsi que les propriétés diélectriques mesurées à différentes échelles.

Ce projet ANR est un projet pluridisciplinaire qui fédère plusieurs partenaires. La thèse intervient à différents stades du projet. La première partie du travail consiste en la synthèse par voie chimique et la caractérisation physico-chimique de nanoparticules de composition, de taille et de morphologie diverses et variées. Par la suite, les fonctions diélectriques ont été mesurées, dans un premier temps à l'échelle de la particule, par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS). Ces propriétés locales ont été corrélées à la composition chimique et à la morphologie de ces particules. La deuxième partie concerne l'élaboration de revêtements « modèles » en utilisant différentes techniques de dépôt faciles à mettre en œuvre et bon marché. Les fonctions diélectriques de ces revêtements ont alors été mesurées, à l'échelle macroscopique, par ellipsométrie. Ces résultats ont été comparés aux propriétés effectives macroscopiques des revêtements calculées à partir de modèles basés sur la « loi des mélanges », puis par Transformées de Fourier Rapides (plus communément appelées FFT) à partir de données d'entrée telles que des images 2D représentatives de leur nano(micro)structure, collectées à différentes échelles d'observation, et des permittivités locales mesurées sur les particules par EELS.

Le chapitre 1 décrira de façon détaillée la composition type d'une peinture de carrosserie automobile conçue dans l'industrie en prenant comme exemple celle fournie par la société PSA, partenaire « end-user » du projet. L'ensemble du projet LIMA y sera également présenté. Le chapitre 2 s'intéressera à la synthèse et la caractérisation physico-chimique de nanoparticules d'oxyde de fer (III), et d'oxyde et d'hydroxyde de nickel (II). Dans une

deuxième partie sera présentée la méthodologie mise en place pour élaborer des revêtements « modèles » à partir de ces nanoparticules en utilisant des techniques adaptées aux contraintes industrielles. Le chapitre 3 exposera les différentes techniques utilisées pour la mesure des propriétés diélectriques des matériaux, à l'échelle de la particule, ou globalement, sur le revêtement « modèle ». Les conditions expérimentales utilisées ainsi que la démarche suivie pour le traitement et l'analyse des résultats seront détaillées. Le chapitre 4 fera l'objet de discussions sur les résultats des mesures de fonctions diélectriques obtenus sur les particules seules puis incluses dans un dépôt. La méthodologie mise en œuvre pour prédire les propriétés effectives des revêtements est explicitée ; ces dernières sont calculées soit à partir de modèles établis sur la base de la « loi des mélanges » (Wiener, Hashin et Strikman, Maxwell-Garnett) soit par FFT en s'appuyant sur les images 2D collectées au MEB et les propriétés diélectriques déterminées à l'échelle des constituants du mélange. Et enfin le résultat d'une modélisation du rendu de la couleur sera rapidement présenté ; cette dernière devra être bien sûr comparée à celle observée à partir de l'échantillon réel par des tests de validations perceptives.

# Chapitre I : Contexte et problématique

## 1. Les peintures dans l'automobile

### 1.1. Présentation du revêtement de la carrosserie automobile

Les exigences en termes de performances (mécanique, chimique, optique, autres, ...) requises à long terme pour un revêtement automobile sont drastiques. L'une des principales est de préserver intact l'état de surface de la carrosserie soumis aux contraintes environnementales (UV, eau, oxydation, températures extrêmes, chocs, ...): ici, il s'agit d'une fonction de protection. Cette dernière est pourtant perçue par le consommateur comme un « standard » manufacturier du procédé de fabrication, et l'esthétique d'une voiture joue un rôle prépondérant dans la décision d'achat. Ainsi, et parce qu'elle doit être personnalisée, cette fonction d'apparence s'impose ; elle devient le premier critère de choix du consommateur. Le revêtement de peinture doit être séduisant et cette attractivité doit avoir un effet durable. A partir des années 80, les peintures acryliques ont été remplacées par des peintures à base de polyuréthane qui offrent une meilleure résistance chimique et mécanique. Selon la nature chimique de la résine utilisée, elles peuvent être thermoplastiques ou thermodurcissables.

Outre la fonction de barrière chimique et les qualités esthétiques, les constructeurs automobiles sont contraints à une nécessité de produire en masse, ce qui implique au préalable une standardisation rigoureuse des matières premières utilisées. En effet, les caractéristiques rhéologiques de la peinture doivent être d'une part adaptées à une cadence de production élevée mais également à la complexité géométrique de la carrosserie qui présente des zones peu accessibles, et donc difficiles à recouvrir. Cela nécessite donc l'utilisation de matériaux possédant une technologie appropriée afin de répondre aux limites que ces deux considérations imposent. Par ailleurs, depuis 1999, une directive du Conseil Européen restreint l'utilisation des Composés Organiques Volatil (C.O.V.) en raison de leurs impacts écologiques. L'industrie automobile se dirige alors vers l'usage de peintures hydrodiluable, hydrosolubles et à haut extrait sec (faible teneur en solvant) [1] ; l'extrait sec désigne la partie solide du feuillet de peinture après évaporation complète des solvants et des diluants.

Le revêtement de peinture d'une carrosserie automobile est composé de plusieurs couches distinctes dont le nombre et la nature ont bien évolué au cours des dix dernières années dans l'optique de répondre au mieux aux cahiers des charges de l'industrie. L'engouement pour les matériaux à propriétés remarquables multi-fonctionnelles ne s'est manifesté que depuis peu ; ainsi chaque fonctionnalité utile pour l'application est apportée par un matériau additionnel à propriété unique et la nécessité de nombreuses fonctions impose donc l'empilement de plusieurs matériaux. La Figure 1 illustre les couches successives d'un revêtement de peinture multi-fonctionnel de carrosserie automobile. Chacune d'elles offre une fonction bien spécifique. L'épaisseur totale du revêtement multi-couches est comprise entre 100 et 140  $\mu\text{m}$ .

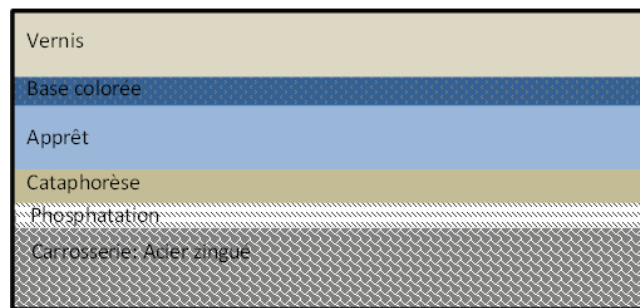


Figure 1: Coupe longitudinale montrant les différentes couches d'un revêtement de peinture d'une carrosserie automobile.

La tôle en acier zingué subit dans un premier temps un traitement chimique de surface qui consiste en un pré-nettoyage, suivi d'un dégraissage et d'un rinçage. Le processus de phosphatation permet ensuite de déposer une fine couche de protection, d'environ 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, composée de phosphates métalliques [2]. Cette couche cristallisée est fixée par pulvérisation ou trempage ; elle permet d'améliorer la rugosité de surface de la carrosserie automobile pour accueillir le système bicouche {cataphorèse / apprêt}. La cataphorèse désigne un revêtement polymère organique (résine époxy ou uréthane) déposé par un processus électrolytique. Ces résines cationiques sont inertes chimiquement, ce qui confère au film une résistance accrue à la corrosion ; elles sont mélangées à des pigments, des charges minérales et des solvants organiques. La fraction en pigment dans cette couche est assez faible : elle est de l'ordre de 6% en volume. La teinte obtenue peut varier du blanc au noir en passant par des nuances de gris. Le procédé électrolytique permet d'obtenir une couche homogène et de faible épaisseur sur toute la surface de la carrosserie automobile. Pour réaliser la cataphorèse, on immerge la voiture dans un bain tout en imposant une différence de potentiel entre la carrosserie, qui se comporte comme une cathode, et les électrodes de la

solution, qui jouent le rôle d'anodes. Cette couche, d'environ 20  $\mu\text{m}$ , a pour fonction principale de protéger la carrosserie vis-à-vis de la corrosion. Après la cataphorèse, une étape de rinçage et de polymérisation est nécessaire.

Une troisième couche, nommée l'apprêt, est appliquée après la cataphorèse et permet d'améliorer les propriétés mécaniques (résistance à l'impact, à l'usure) de l'empilement, plus spécifiquement la résistance au gravillonnage. Elle augmente la résistance et l'élasticité du film. C'est le choix de la résine qui détermine les propriétés de base de la couche. Les résines polyesters, ou à base d'époxy, sont le plus couramment utilisées. L'apprêt possède une fraction volumique en pigment plus élevée : elle varie entre 30 et 55% selon les propriétés mécaniques recherchées. Cette couche, de 30  $\mu\text{m}$  d'épaisseur environ, permet d'aplanir et d'éliminer les éventuelles irrégularités de surface et ainsi d'obtenir un meilleur rendu final. La couche de finition est constituée d'un système bicouche {base / vernis}. La base, composée d'une résine organique et de pigments organiques ou inorganiques, a une épaisseur comprise entre 15 et 20  $\mu\text{m}$ . Cette couche impose sa couleur au revêtement. L'adjonction de paillettes de nacres (micas enrobés de couches minérales ou organiques) ou de paillettes d'aluminium (dont la taille est inférieure à la longueur d'onde du rayonnement incident) dans la base est à l'origine de l'aspect métallisé ou irisé du film produit par réflexion spéculaire [3].

Une dernière couche de vernis vient recouvrir la base colorée afin d'apporter une brillance et un rendu au revêtement. Il participe également à sa protection vis-à-vis des contraintes mécaniques et chimiques en édifiant un premier rempart contre les agressions extérieures telles que l'humidité, voire même les pluies acides. Cette couche a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche visant à accroître ses propriétés de passivation. Par exemple, B. Ramezanzadeh *et al.* ont étudié les effets long terme de l'exposition du vernis aux fientes de pigeon [4]. La couche de vernis permet également d'augmenter la durabilité du revêtement. Elle est constituée d'une résine, le plus souvent à base acrylique, appelée aussi « liant » et de différents additifs qui lui confèrent certaines de ses propriétés fonctionnelles, telles que la protection contre les rayons UV. La formation de ce film est le résultat de la réaction des groupements  $-\text{OH}$  avec des agents réticulant. L'épaisseur de cette couche est d'environ 40  $\mu\text{m}$  [5].

La couche de finition, constituée de la base colorée et du vernis, se compose de différents éléments caractéristiques :

- *le liant* est le constituant principal qui apporte l'essentiel des caractéristiques physico-chimiques et qui détermine la nature de la peinture. Il assure le lien entre tous les composants, ainsi que la cohésion globale du feuillet de peinture au support. Plusieurs liants peuvent être mélangés à une même peinture ; certains jouent le rôle de « durcisseur » en réticulant la peinture lors du séchage ;
- *les pigments* sont responsables de l'opacité et apportent la teinte au revêtement. Ils sont pratiquement, voire même totalement, insolubles dans le milieu de dispersion, ici le liant, contrairement aux colorants dont la résistance à la lumière à long terme n'est généralement pas suffisante pour les applications automobiles. Les pigments sont des solides pulvérulents, minéraux ou organiques. La taille (généralement  $< 1 \mu\text{m}$ ), la microstructure et la composition chimique des pigments régissent leurs propriétés colorantes. Ils peuvent être séparés en plusieurs catégories : les pigments sphéroïdes, qui présentent des morphologies (pseudo-) sphériques et pseudo-cubiques, les particules lamellaires, aciculaires, et lenticulaires, etc... Les pigments améliorent certaines propriétés physiques telles que la dureté, l'imperméabilité ou la résistance à la corrosion du film ;
- *les charges* sont des poudres minérales de couleur blanche (carbonates, oxydes, silicates, ...), peu ou pas opacifiantes, et dont la taille ( $> 1 \mu\text{m}$ ) est supérieure à celle des pigments. Elles permettent de réduire le prix de revient de la peinture et apportent des caractéristiques particulières (abrasives, ignifuges, imperméables, rhéologiques, ...)
- *le solvant* impose sa fluidité à la peinture et s'évapore lors du séchage. De plus en plus, le solvant utilisé est l'eau afin de respecter les contraintes imposées par la directive du Conseil Européen à l'industrie automobile pour réduire l'impact environnemental ;
- *les additifs*, également appelés adjuvants, améliorent ou renforcent les propriétés de base de la peinture ; il en existe une multitude, parmi lesquels les catalyseurs de séchage, les agents de coalescence, les agents épaississants, les agents antipeaux,

etc... Ils sont ajoutés en faible quantité et dans des proportions variables (de 1 à 3% en masse) selon la fonction occupée dans le revêtement.

La formulation chimique de la couche de finition, plus particulièrement de la base colorée, est très complexe et déterminante car c'est elle qui impose le rendu final du revêtement. Dans cette partie, la configuration « macroscopique » ainsi que la constitution chimique d'un revêtement de carrosserie automobile sont détaillées. Ci-après, deux peintures de référence provenant de la société PSA, partenaire de ce projet, seront exploitées pour décrire à une échelle plus fine les différents constituants ainsi que leur dispersion au sein de la base colorée du revêtement. Ces éléments de la microstructure permettront de mettre en évidence la complexité liée à la formulation chimique d'une seule couche d'un revêtement automobile « standard » parmi les cinq susmentionnées. Afin de simplifier la formulation chimique du revêtement teinté d'une peinture automobile, jusqu'alors à partir d'un mélange complexe de constituants, l'idée consistera à mettre en œuvre un composite bi-composants {liant + pigments} qui affichera des propriétés optiques enrichies grâce à l'introduction de nanoparticules, de taille et morphologie bien calibrées, et finement dispersées.

## 1.2. Caractérisation multi-échelle de la base colorée

### 1.2.1. Observations « macroscopique » et « microscopique »

Les deux peintures étudiées, fournies par la société PSA, affichent deux teintes distinctes : le Gris Manitoba et le Bleu Belle-Ile. Les deux échantillons se présentent chacun sous la forme d'un film libre (retiré de son substrat), constitué de la base colorée, avec ou sans vernis, déposé sur un film en téflon flexible (figures 2a), et l'ensemble est tendu (mais non accroché) sur une plaque en acier (figure 2b). Ces deux films sont également disponibles sous forme de dépôts sur ce même support. Les épaisseurs approximatives des bases colorées sont de  $(18,0 \pm 0,5) \mu\text{m}$  et  $(19,0 \pm 0,5) \mu\text{m}$  respectivement pour les peintures de teinte Gris Manitoba et Bleu Belle-Ile ; le vernis est lui plus épais, approximativement  $(46 \pm 1,5) \mu\text{m}$  (figure 2c).

Les deux revêtements ont été observés par microscopie optique à l'aide d'un microscope inversé de type Axiovert 450M fourni par la société ZEISS (figure 2d). Un grandissement  $\times 5$  est suffisant pour révéler la dispersion des différents constituants dans la base colorée, tandis qu'à  $\times 50$  la teinte seule est perceptible. L'objectif est ici de caractériser l'agencement, la



distribution, la nature chimique, la morphologie et la taille des différentes particules qui composent la base colorée de la bicouche.

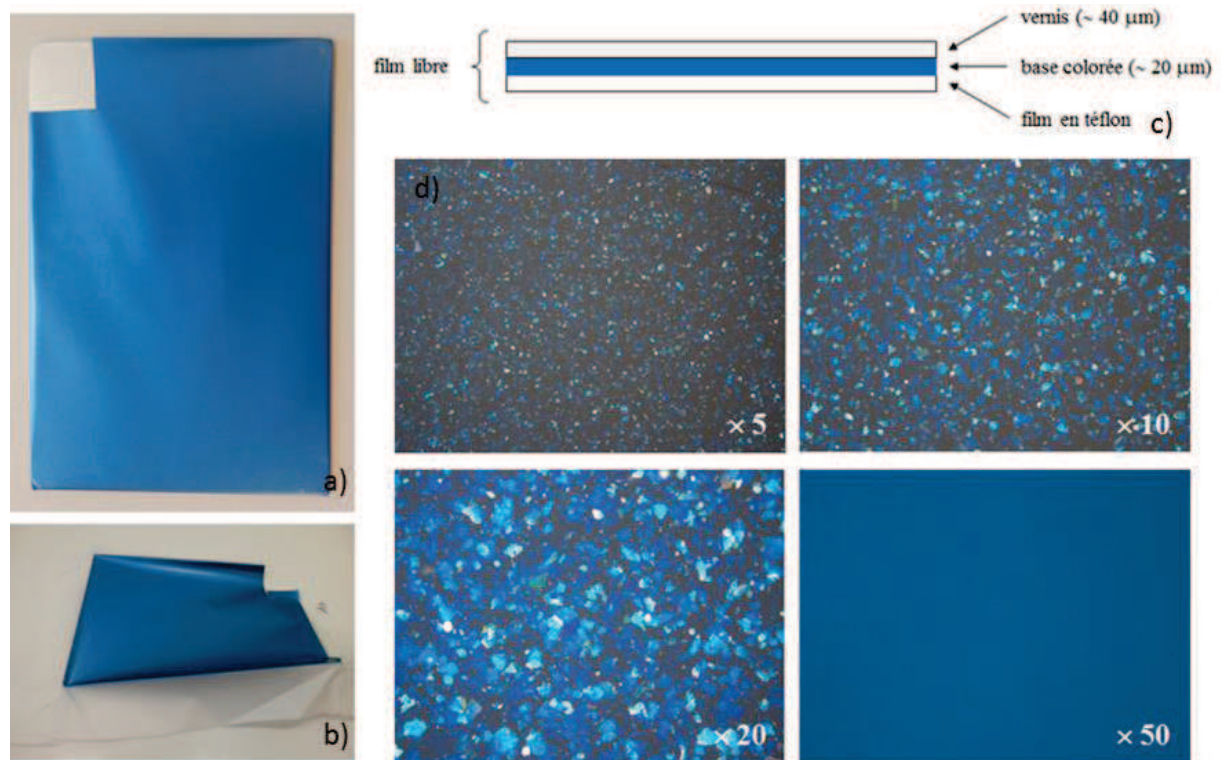


Figure 2: Photographies du film libre, (a) tendu sur la plaque en acier et (b) sur la feuille en téflon retirée de son substrat ; (c) configuration multi-couches du film libre ; (d) micrographies optiques multi-échelles de la surface de la base colorée du revêtement de teinte Bleu Belle-Ile.

Les micrographies optiques de la figure 2 de la base colorée du revêtement de teinte Bleu Belle-Ile indiquent que les éléments de la microstructure s'agencent de manière homogène, alors que celles enregistrées à plus forts grossissements (figure 3b), illustrent que la répartition est plutôt hétérogène. Dans ce dernier cas, les particules sont séparées par des zones d'exclusion (niveaux de gris identiques) dont la taille est très variable ; ceci est également observé pour la base colorée de teinte Gris Manitoba (figure 3a). Ces observations démontrent clairement l'importance de la caractérisation multi-échelle d'une microstructure dans laquelle l'homogénéité peut aussi être caractérisée par une longueur de cohérence. Concernant la base colorée de teinte Bleu Belle-Ile, les paillettes sont de taille plus petite que celles observées dans l'homologue de couleur Gris Manitoba. Dans les deux cas, la distribution en taille des particules est plurimodale (de 5 à 80 μm). Les variations de teinte observées à cette échelle d'observation indiquent que ces revêtements renferment des particules de nature chimique très différente et, pour certaines, qui sont orientées

aléatoirement dans l'épaisseur de la base colorée. Cependant, l'observation optique de la surface ne permet pas ici de différencier la nature chimique des particules (pigments, charges, additifs, ...) ni même leur orientation dans la couche. Concernant la composition chimique des particules, des observations au microscope électronique à balayage (MEB) de la surface et de la tranche du revêtement, couplées à des analyses dispersives en énergie (EDX), ont été entreprises ; elles permettront notamment de révéler la présence d'éléments de taille plus petite. Pour réaliser ces caractérisations, un microscope ZEISS Gemini Ultra-Plus a été utilisé. Ce microscope est équipé d'un canon FEG avec une pointe Schottky et peut atteindre une résolution spatiale de 1 nm. Les observations ont été réalisées à une tension d'accélération de 5 kV pour éviter au maximum les effets de charges.

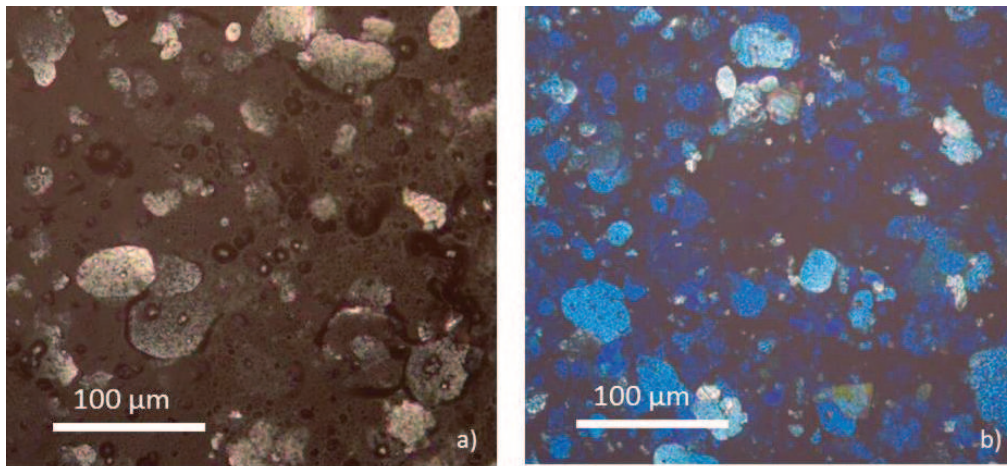


Figure 3: Images enregistrées au microscope optique de la surface de la base colorée des revêtements de teinte (a) Gris Manitoba et (b) Bleu Belle-Ile.

Les micrographies électroniques de la figure 4 montrent que les deux bases colorées des revêtements de teinte Gris Manitoba et Bleu Belle-Ile ont des microstructures différentes et, dans les deux cas, plutôt hétérogènes à cette échelle d'observation. Seules les observations sur la tranche du revêtement (figure 4b) permettent d'accéder aux informations sur les paillettes d'aluminium (localisation, dispersion, taille, épaisseur, orientation relative, ...). Les observations de la tranche de la couche indiquent que les particules de géométrie semi-sphérique et de tailles (10-40 µm) plus importantes sont les paillettes d'aluminium, ce qui n'est pas apparent en examinant la surface ; dans les deux cas, leur épaisseur est de l'ordre de 1 µm et elles ont tendance à se positionner parallèlement à la couche. Pour les deux bases colorées, les images illustrent clairement l'hétérogénéité de la distribution de chacune des populations de particules observées dans la couche. Elles révèlent également la présence

d'inclusions dans la résine qui peuvent correspondre aux différents pigments et charges constituant les peintures de carrosserie automobile.

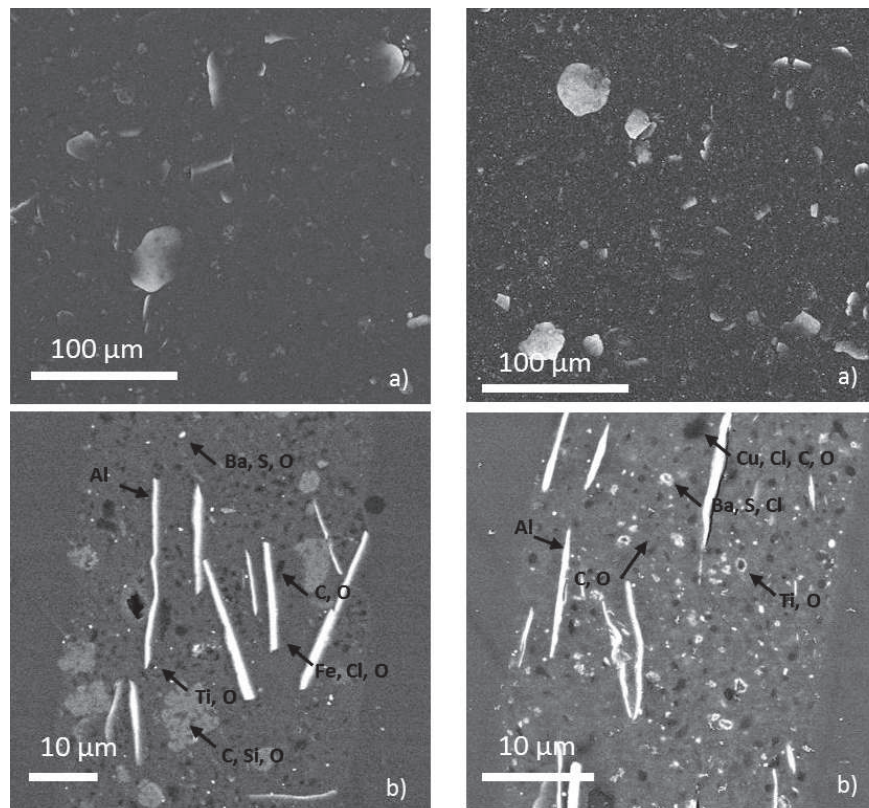


Figure 4: Micrographies électroniques enregistrées sur (a) la surface et (b) la tranche des revêtements de teinte Gris Manitoba (à gauche) et Bleu Belle-Ile (à droite).

Des analyses EDS (pour « Energy Dispersive Spectroscopy ») réalisées sur différentes zones de la base colorée ont révélé l'existence d'éléments chimiques autres que le carbone et l'oxygène (détectés uniformément) au niveau de ces inclusions. Combinés à l'oxygène, le baryum et le soufre (zones désignées par des flèches sur la figure 4) peuvent indiquer la présence de barytine ( $\text{BaSO}_4$  naturel) ou de blanc fixe (composition identique) comme charge minérale (de taille inférieure à  $1 \mu\text{m}$ ) tandis que le titane, le silicium et le fer sont caractéristiques respectivement de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (rouge),  $\text{SiO}_2$  (quartz, amorphe ou diatomées ; blanc) et  $\text{TiO}_2$  (blanc) utilisés comme pigments minéraux dans les peintures. L'élément aluminium est localisé uniquement au niveau des paillettes. La présence de chlore et de cuivre provient d'un pigment bleu-vert très utilisé dans l'industrie des peintures automobiles : la chlorophthalocyanine de cuivre. L'utilisation de résine chlorée peut également expliquer le chlore détecté. Afin de préciser la répartition de ces éléments dans la matrice polymère, des



cartographies WDS ont été réalisées à l'aide d'une microsonde de Castaing disponible au Centre des Matériaux.

### 1.2.2. Cartographies chimiques de la base colorée

Les cartographies chimiques (figure 5) ont été enregistrées à l'aide d'une microsonde de Castaing EPMA (electron probe micro-analyser) de type CAMECA SX100 (spectromètre de type WDS pour « Wavelength Dispersive Spectroscopy ») à une tension d'accélération de 15 kV, la présence de la résine ne permettant pas de travailler à une tension plus élevée. Cet appareil permet de réaliser des analyses chimiques précises et non destructives dans un volume de l'ordre du  $\mu\text{m}^3$ , avec une sensibilité de  $\sim 100$  ppm et une précision de  $\sim 1\%$ .

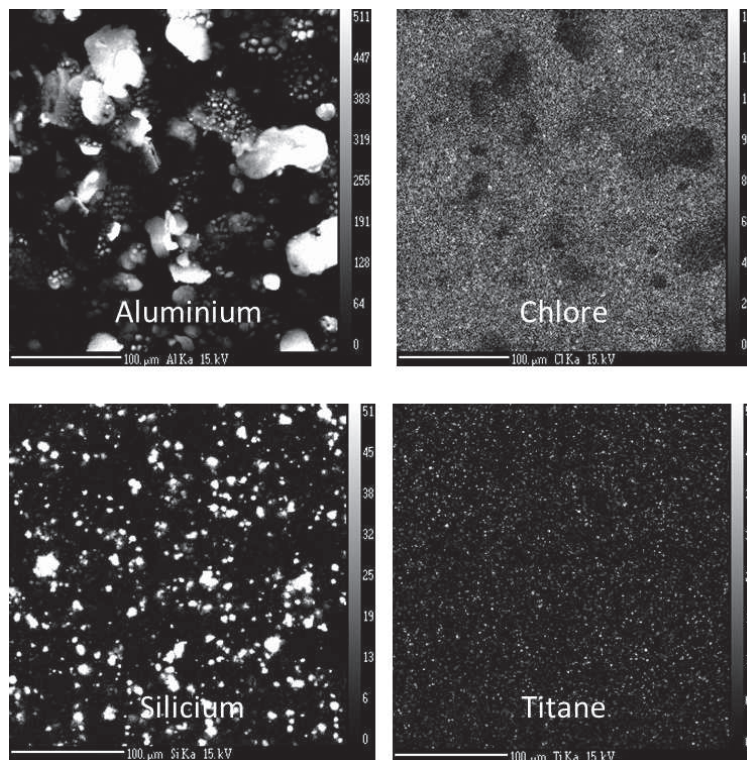


Figure 5: Cartographies WDS de l'aluminium, du chlore, du silicium et du titane enregistrées sur le revêtement de teinte Gris Manitoba.

Les cartographies chimiques collectées sur la base colorée de teinte Gris Manitoba fournissent des informations assez précises sur l'organisation spatiale des différents éléments la constituant. La cartographie fait apparaître l'élément aluminium au niveau des paillettes (figure 5). Ce résultat est en accord avec les résultats obtenus par EDS. L'élément chlore est détecté dans l'ensemble du revêtement, excepté à l'emplacement des paillettes, ce qui permet

de conclure qu'une résine chlorée dans la base colorée a été utilisée. Les cartographies du silicium et du titane révèlent la présence de deux types d'inclusion,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{TiO}_2$ , dont les tailles respectives sont conformes aux observations MEB (figure 4) ; la dispersion de ces deux pigments minéraux est homogène à cette échelle d'observation. La cartographie du silicium indique que la distribution en tailles des particules de  $\text{SiO}_2$  est polydisperse. Le titane, lui, se concentre dans des petites particules dont la répartition en tailles semble monomodale ; cependant, du fait de la faible intensité du signal, les résultats issus des analyses pour cet élément sont difficiles à commenter. Concernant le revêtement de teinte Bleu Belle-Ile, les cartographies élémentaires de la base colorée (figure 6) illustrent une répartition des particules différente de celle observée pour son homologue de couleur Gris Manitoba.

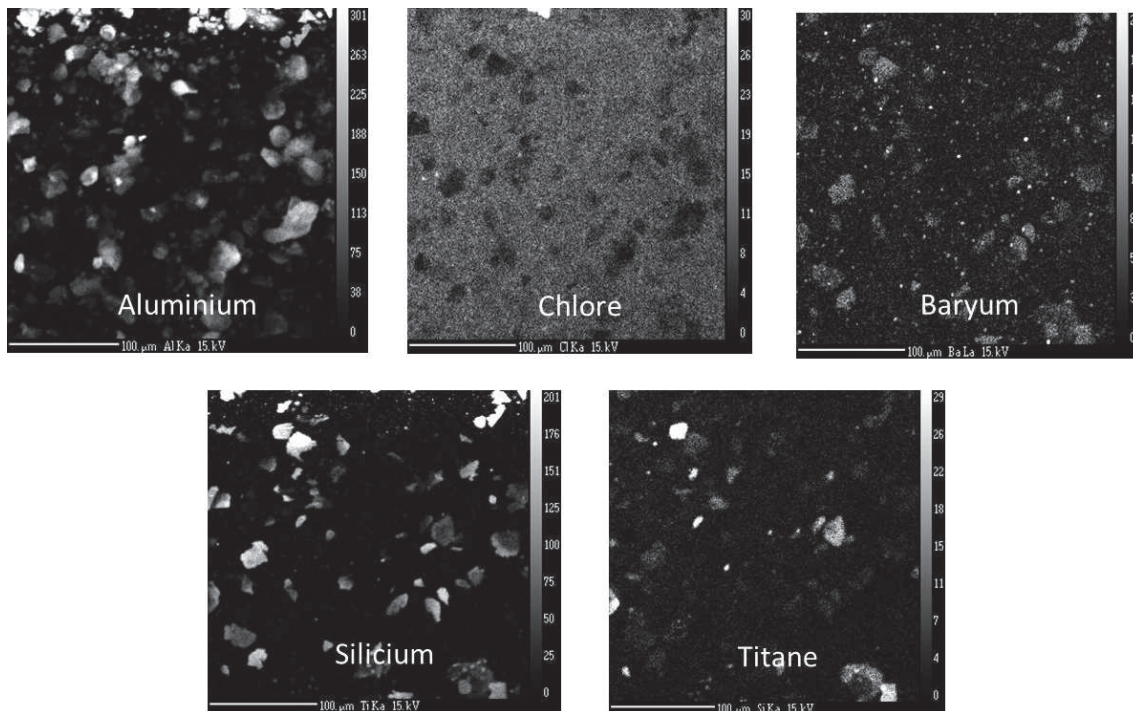


Figure 6: Cartographies WDS de l'aluminium, du chlore, du baryum, du silicium et du titane enregistrées sur le revêtement de teinte Bleue Belle-Ile.

Dans ce cas, les zones riches en aluminium coïncident en grande partie avec celles où sont détectés le titane, le silicium et le baryum, ce qui indiquerait que les paillettes, les charges et les pigments coalescent. Une caractérisation à une échelle plus fine par microscopie électronique en transmission (MET), permettant d'observer la microstructure à l'échelle de la paillette d'aluminium, pourra lever cette incertitude. Par ailleurs, ces trois éléments sont localisés dans des particules de forme similaire (paillettes), constituées par l'imbrication de différents pigments élémentaires, ce qui n'était pas le cas pour la base colorée de teinte Gris

Manitoba pour laquelle il s'agissait d'objets de formes distinctes (paillettes et petites inclusions). Ces résultats permettent d'affirmer que dans le cas du Bleu Belle-Ile, les paillettes d'aluminium forment des flocculats multiphasés avec les charges et pigments minéraux. Ceci peut s'expliquer par le fait que certaines paillettes sont constituées d'une juxtaposition de couches d'oxydes métalliques qui jouent le rôle de filtres interférentiels. Ces couches sont en général transparentes et sont organisées en fonction de leur indice de réfraction. L'épaisseur de la couche est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde de la lumière incidente, c'est-à-dire quelques centaines de nanomètre.

Ainsi, ces cartographies élémentaires indiquent que la base colorée du feuil de peinture est constituée de trois types de composé :

- une matrice organique à base d'une résine chlorée ;
- des inclusions dont la distribution en tailles est variable d'une teinte à l'autre et qui correspondent aux pigments et aux charges utilisés ;
- des paillettes qui sont des pigments à effets, de tailles plus importantes et constituées majoritairement d'aluminium.

Les différents pigments contenus dans la base colorée interagissent avec la lumière et apportent un effet ou une couleur au revêtement.

### *1.2.3. Caractérisation de la base colorée Bleu Belle-Ile au MET*

Pour caractériser la structure à l'échelle des paillettes d'aluminium, des lames ultra-fines ont dû être chantournées au préalable par ultramicrotomie. L'opération a été réalisée à température ambiante à l'aide d'un couteau diamant oscillant de la société DiATOME. Ce mouvement vibratoire parallèlement à la direction de coupe, actionné à l'aide d'une fréquence de résonance de 27 kHz et une tension d'amplitude de 10,0 V, est rendu possible grâce à un transducteur piezoélectrique positionné en amont du couteau. Ce type de découpe préserve la coupe des effets de compression. Tout d'abord, une portion du revêtement a été découpée à l'aide de ciseaux, puis le film de téflon retiré délicatement pour ne conserver que le système bicouche {vernis / base colorée}. Cette dernière a ensuite été enrobée dans une résine EPON dans une capsule de type Ependorf. L'inclusion obtenue est insérée dans le bloc support de l'ultramicrotome puis une pyramide à tête carrée a été façonnée manuellement à l'aide d'une

lame de rasoir. Un couteau diamant TRIM 35° a été ensuite utilisé pour affiner la surface de la tête pyramidale jusqu'à obtenir un poli optique. Des coupes ultra-fines de 80 nm ont alors été sectionnées en utilisant une vitesse de coupe de 0,4 mm s<sup>-1</sup>. Après découpe, les lames surnageant le bain du couteau ont été prélevées à l'aide d'une grille en cuivre recouverte d'un film de carbone troué. Les figures 7a et 7b présentent des photographies de coupes ultra-fines de la bicouche du revêtement de carrosserie automobile de teinte Bleu Belle-Ile. Les épaisseurs apparentes de la couche de vernis et de la base colorée mesurées sur ces images, respectivement 84 μm et 24 μm, diffèrent grandement de celles mentionnées par le constructeur PSA, c'est-à-dire 46 μm et 19 μm.

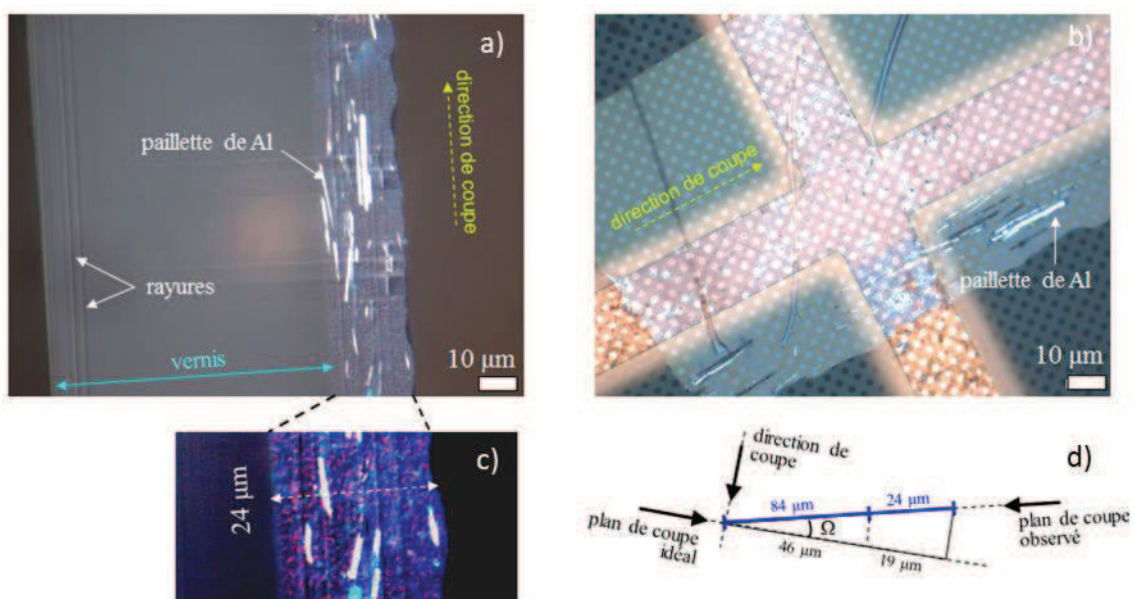


Figure 7: (a), (b) Photographies d'une lame ultra-fine d'une bicouche {base colorée / vernis} de teinte Bleu Belle-Ile ; (c) agrandissement de la base colorée et (d) schéma de la configuration de coupe imposée à l'échantillon.

Il n'y a pas de relation d'homothétie entre les épaisseurs mesurées et celles fournies par la société PSA, ce qui indique que la surface de la tête pyramidale de l'échantillon chantourné n'est pas strictement parallèle à la lame du couteau diamant. Le plan de coupe forme un angle solide  $\Omega$  avec le plan tangent à la surface de l'échantillon. Pour observer et analyser la lame ultra-fine, un microscope électronique en transmission (MET) de type TECNAI F20-ST et fabriqué par la société FEI a été utilisé. Ce microscope est équipé d'un canon à émission de champ thermiquement assisté (par effet Schottky), adapté à l'analyse chimique élémentaire (détecteur EDX, y compris les éléments légers) à l'échelle du nanomètre (taille de sonde < 1 nm) et opère sous une tension d'accélération de 200 kV. Ce microscope offre la possibilité



d'atteindre une très bonne résolution spatiale (0,24 nm en mode haute résolution et 0,16 nm en mode HRSTEM / HAADF [High Resolution Scanning Transmission Electron Microscopy / High Angle Annular Dark Field] à 200 kV) et des rotations de l'échantillon satisfaisantes, de  $\pm 40^\circ$  (selon x, tilt) et  $\pm 30^\circ$  (selon y, azimuth), grâce à un objectif Super-Twin. Les observations ont été réalisées à l'aide d'un capteur photographique (caméra CCD) grand angle (de type ORIUS) permettant l'acquisition d'images d'une taille de 11 MPixels (large champ d'observation) et de clichés de diffraction électronique pour la caractérisation structurale. Sur la figure 8, la lame mince du revêtement PSA Bleu Belle-Ile est imagée par MET.

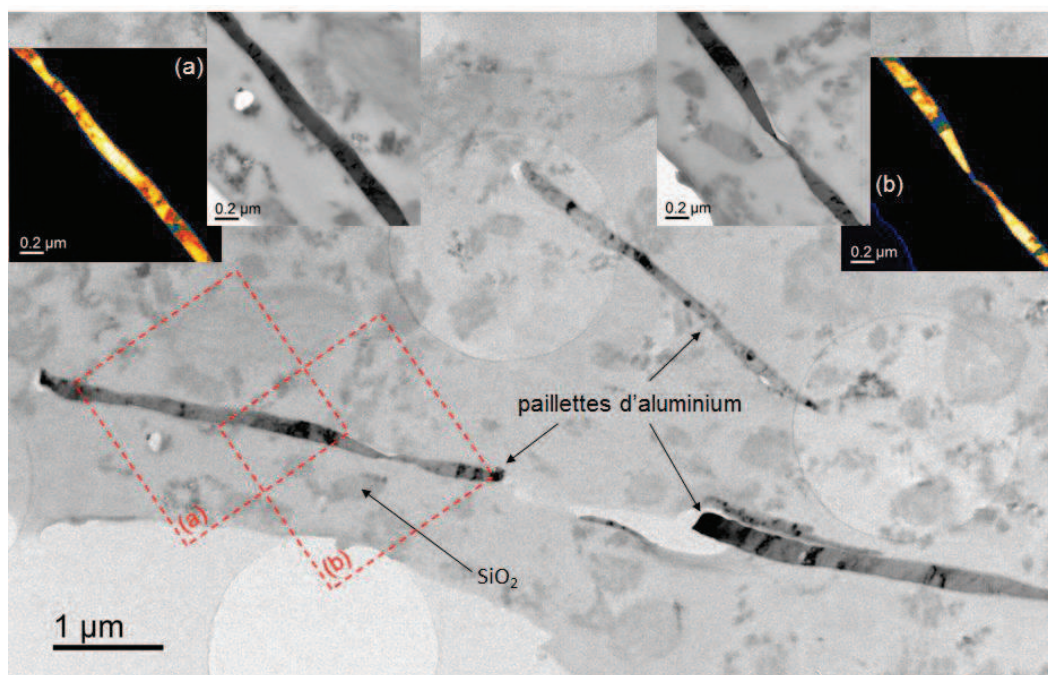


Figure 8: Image MET d'une lame mince extraite de la bicouche {base colorée / vernis} d'un revêtement PSA de teinte Bleu Belle-Ile avec deux cartographies EDS enregistrées sur une paillette d'aluminium (image (a) et (b)) avec un gradient de couleurs qui va du rouge au bleu représentant la teneur en aluminium.

Sur cette image, il est possible de distinguer plusieurs éléments : d'une part des particules d'aluminium, d'un niveau de gris caractéristique et, d'autre part, des particules représentées par un niveau de gris intermédiaire entre celui des paillettes et celui des trous du polymère de carbone. Ces particules correspondent respectivement aux charges et à la résine constituant la peinture. Des cartographies EDS, illustrant la distribution de l'élément aluminium, ont été enregistrées sur deux zones distinctes d'une paillette (figure 8, (a) et (b)). On remarque la présence de plusieurs domaines (en bleu sur les cartographies) pauvres en aluminium. La figure 9 présente un cliché de diffraction électronique collecté sur une paillette d'aluminium



selon l'axe de zone  $[001]$ . La paillette contient un sous-joint de grain formé par une accumulation de dislocations liée à une forte déformation plastique. La figure 9c représente l'image obtenue lorsque la tache  $(111)$  est sélectionnée, les domaines orientés selon l'axe de zone  $\langle 111 \rangle$  sont illuminés.

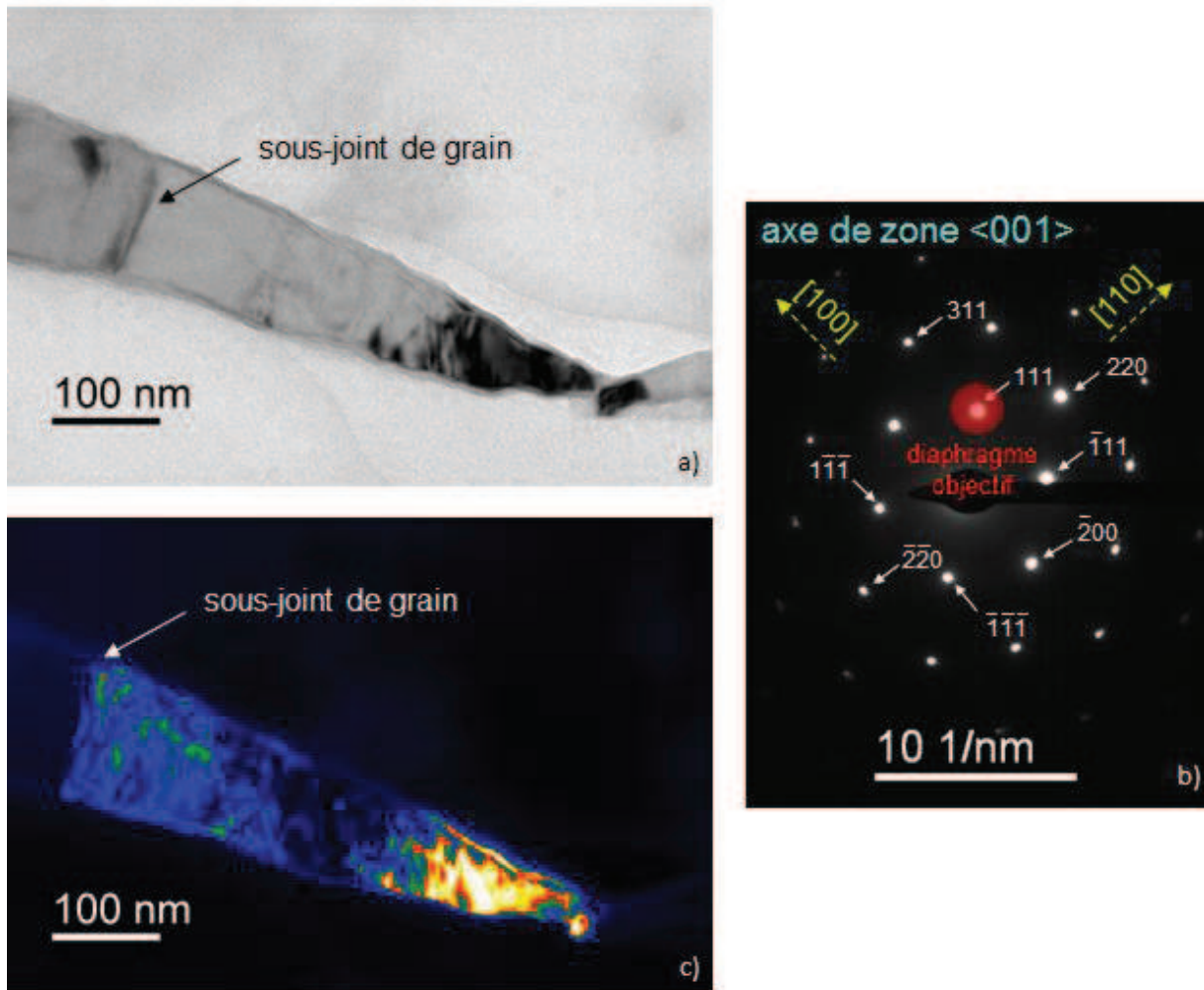


Figure 9: (a) Image enregistrée au MET en champ clair (BF) d'une paillette d'aluminium, (b) cliché de diffraction collecté sur la paillette d'aluminium selon l'axe de zone  $\langle 001 \rangle$ , (c) image obtenue en sélectionnant la tache  $(111)^*$  sur le cliché de diffraction.

### 1.3. Interaction du revêtement avec la lumière

Dans un revêtement de peinture automobile, les pigments modifient l'apparence d'un objet en interagissant avec la lumière qui l'entoure. En fait, le feuillet de peinture est comparable à un composite nanostructuré à une seule dimension, celle de la stratification. Ces interactions sont

à l'origine de différents mécanismes physiques qui interviennent lorsque le matériau est éclairé.

### *1.3.1. Diffusion de la lumière par une particule*

Les propriétés optiques d'un milieu homogène et isotrope sont régies par son indice de réfraction complexe  $N$  :

$$N = n + ik \quad (1)$$

La partie réelle  $n$  est l'indice de réfraction. C'est une grandeur liée à la vitesse de propagation de la lumière dans le matériau.  $k$  est la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe. Elle renseigne sur les propriétés d'absorption de la lumière par le milieu, ici le matériau. Lorsqu'une onde électromagnétique se propage dans un milieu et rencontre une particule, celle-ci est alors diffusée. En fait, à l'échelle de la particule, le champ électromagnétique n'est pas considéré comme uniforme ; la particule est alors assimilable à un multipôle électrique qui réémet l'onde incidente : c'est le phénomène de diffusion.

Lorsqu'une onde électromagnétique rencontre une particule de géométrie sphérique et dont la taille est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde incidente, la théorie de Mie est utilisée pour décrire la diffusion de la lumière par cette particule [6]. Cette théorie, fondée sur les équations de Maxwell, apporte une solution au problème de la diffusion d'une onde électromagnétique par une particule sphérique, homogène et isotrope. Lors de l'interaction avec l'onde incidente, il y a apparition d'une surface d'interaction (section efficace,  $\sigma$ ) entre la particule et le rayonnement [7]. Le champ diffusé est alors décomposé sur la base d'harmoniques sphériques. Les sections efficaces de diffusion et d'extinction dépendent de certains paramètres intrinsèques à la particule et également des caractéristiques de la lumière incidente. Par exemple, la taille de la particule a une influence non négligeable. En effet, pour les particules de petit diamètre, l'intensité diffusée est répartie également vers l'avant et vers l'arrière [8]. Pour les particules de diamètre plus important, la diffusion se concentre vers l'avant, ce qui implique une diminution de l'intensité diffusée vers l'arrière. Les sections efficaces de diffusion et d'extinction sont données par :

$$C_{\text{ext}} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \times \text{Re}(a_l + b_l) \quad (2)$$

$$C_{\text{diff}} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \times (|a_l|^2 + |b_l|^2) \quad (3)$$

$k$  est le module du vecteur d'onde,  $a_l$  et  $b_l$  les coefficients de diffusion de Mie. La section efficace d'extinction représente le flux de lumière soustrait à l'onde incidente après interaction avec la particule (figure 10).

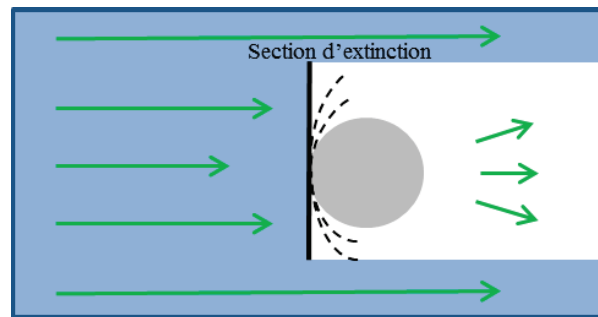


Figure 10: Schéma de l'extinction du faisceau incident par une particule sphérique.

Dans le cas d'une particule non sphérique, la théorie de Mie n'est plus valable. Quand il s'agit de forme simple, la théorie de la matrice peut être envisagée [9]. Pour les formes plus complexes, d'autres théories peuvent être appliquées [10]. Cependant, pour les particules avec une faible dissymétrie ou pour les particules qui sont orientées aléatoirement par rapport au faisceau incident, la diffusion est alors moyennée et, par conséquent, l'écart avec la théorie de Mie devient négligeable. Par ailleurs, lorsque la taille de la particule est inférieure à la longueur d'onde incidente, la diffusion de la lumière peut être décrite par la théorie de Rayleigh [11]. La particule peut alors être assimilée à un dipôle oscillant qui émet des ondes secondaires de mêmes fréquences dans toutes les directions de l'espace.

### 1.3.2. Diffusion de la lumière par un ensemble de particules

Lorsque le milieu est un composite constitué d'une phase continue, telle que la résine dans le cas des peintures automobiles, et d'un ensemble de particules, des effets de réflexion spéculaire apparaissent (figure 11). Ce phénomène est appelé la diffusion multiple. Cette propagation est modélisée par l'équation de transfert radiatif (ETR) [12]. Néanmoins,

l'utilisation de cette théorie impose de se fixer deux hypothèses. D'une part, le milieu doit être suffisamment dilué, et d'autre part, les inclusions doivent être considérées comme dispersées de façon aléatoire dans le milieu diffusant. Les propriétés de la diffusion sont alors indépendantes des distances entre les particules. Au contraire, lorsque la concentration des inclusions devient trop importante, la diffusion devient dépendante de la distance les séparant ; il faut donc en tenir compte dans l'ETR.

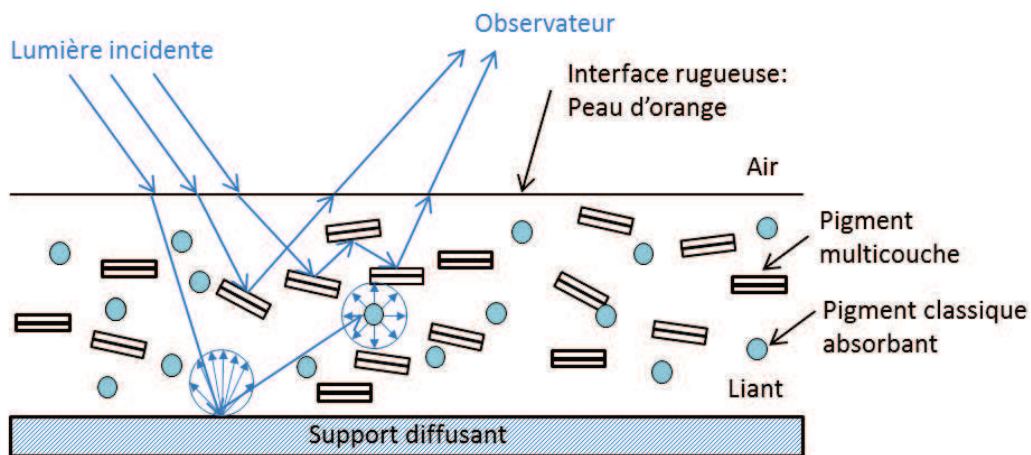


Figure 11: Schéma de principe de la structure organisationnelle des constituants et des principales interactions lumière-matière dans un feuillet de peinture contenant des pigments nacrés et des pigments classiques absorbants et diffusants.

La résolution de l'équation de transfert radiatif (ETR) est possible en appliquant de nombreuses méthodes. L'une d'entre elles a été développée par Kubelka et Munk en 1948 [13]. Cette méthode à deux flux est très utilisée dans le domaine de la couleur, en particulier pour l'interaction de la lumière avec les milieux pigmentés. Cette méthode est de plus en plus répandue de par sa simplicité de mise en pratique. En effet, pour cette théorie, la lumière incidente est supposée diffuse. De plus, comme illustré sur la figure 12, seuls deux flux sont considérés :  $f^+$  qui se dirige dans la direction  $z$  et  $f^-$  qui se dirige dans la direction opposée à  $z$ .

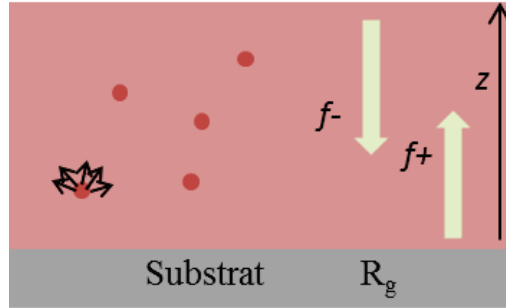


Figure 12: Schéma représentant les flux pris en compte par la méthode de Kubelka-Munk.

Le système d'équations à résoudre est le suivant :

$$\frac{df^+}{dz} = -(K + S)f^+ + Sf^- \quad (4)$$

$$\frac{df^-}{dz} = +(K + S)f^- - Sf^+ \quad (5)$$

Avec \$K\$ et \$S\$ respectivement les coefficients d'absorption et de diffusion.

Dans le cas d'un revêtement de peinture d'épaisseur \$z\$, posé sur un substrat diffusant de facteur de réflectance \$R\_g\$, le facteur de réflectance \$R\$ du système s'exprime à l'aide d'une fonction hyperbolique par :

$$R = \frac{1 - R_g \times (a - b \times \coth(b \times S \times z))}{a - R_g + b \times \coth(b \times S \times z)} \quad (6)$$

\$a\$ et \$b\$ étant des constantes avec \$a = \frac{K + S}{S}\$ et \$b = \sqrt{(a^2 - 1)}\$.

Lorsque l'épaisseur de la couche devient très grande, \$z \to \infty\$, le substrat est écranté et il n'intervient plus dans le facteur de réflectance. En effet, lorsque \$z \to \infty\$ la fonction \$\coth\$ tend vers 1. Ce facteur devient alors :

$$R_\infty = 1 + \frac{K}{S} - \sqrt{\left(\frac{K}{S}\right)^2 + 2 \times \frac{K}{S}} \quad (7)$$

Le rapport des coefficients d'absorption et de diffusion s'écrit alors :

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2 \times R_{\infty}} \quad (8)$$

Les pigments conventionnels appartenant à la classe des minéraux sont le plus souvent absorbants. Ils constituent un assemblage de mailles cristallines élémentaires. Lorsque la lumière incidente atteint la surface d'un revêtement de peinture et interagit en cascade avec les pigments qui le constituent, sa diffusion est fonction de leur propriété diélectrique, et donc de leur forme, leur taille, leur structure et leur composition chimique. La répartition et la fraction volumique de ces pigments dans le feuil de peinture jouent également un rôle important. La complexité des formulations et de l'interaction des particules avec la lumière ne permet d'obtenir un rendu perceptible par l'œil humain qu'à certaines échelles d'observation, mais elle rend difficile la prédiction de ce rendu. Un grand nombre d'essais est alors nécessaire aux designers afin d'atteindre la teinte désirée. C'est une des problématiques qui a été abordées dans le cadre du projet LIMA. Par ailleurs, ces travaux ont permis de simplifier la formulation chimique de la base colorée, jusqu'à présent relativement complexe, en substituant les nombreux constituants par des nanoparticules à propriétés spécifiques, calibrées en taille et morphologie. L'idée est de parvenir rapidement à la teinte désirée en jouant sur les caractéristiques et la distribution des particules dans le feuil de peinture.

## **2. Le projet LIMA**

### **2.1. Généralités et idées directrices**

Les industriels sont contraints de suivre une réglementation de plus en plus draconienne et sont également amenés à réduire leurs coûts de fabrication dans un souci de compétitivité. Par conséquent, les nouvelles législations environnementales et les attentes du consommateur sont devenues un incontournable moteur d'évolution pour les entreprises dans ce domaine. En ce qui concerne la conception de pièces ou de revêtements automobiles, des critères environnementaux définis dans le cahier des charges sont tenus d'être suivis et respectés précisément au même titre que les critères techniques, économiques ou de design. C'est à ce

niveau que le projet portant l'acronyme LIMA – Lumière, Interaction Matériau Apparence – s'inscrit.

L'objectif du projet LIMA est la complète maîtrise et la restitution de l'aspect visuel des matériaux à différentes échelles d'observation, et ce en développant un ensemble de modèles physico-mathématiques de formulation. Ces modèles seront fondés sur les transitions d'échelles, du pigment au matériau global, en décrivant les modes d'interaction avec la lumière. L'approche du projet est bi-directionnelle : de la formulation vers l'aspect et réciproquement de l'aspect vers la formulation. Il s'agira en effet de modéliser le rendu d'un revêtement de peinture d'une carrosserie automobile à partir de données d'entrée (composition chimique, microstructure, ...) et inversement d'être capable, étant donnée une apparence souhaitée, de remonter aux « paramètres matériaux » qui permettent de l'obtenir. Le terme formulation est ici associé aux caractéristiques du revêtement de la carrosserie automobile, par exemple sa composition chimique, l'agencement de ses particules ou son état de surface. Le projet connecte donc la visualisation virtuelle de l'apparence d'un matériau manufacturable à l'expression de sa composition physique.

D'une manière générale, l'aspect visuel des revêtements n'est pas suffisamment contrôlé dans l'industrie automobile et la recherche de nouvelles teintes et/ou effets conduit les designers à la mise en œuvre d'une approche par « essais-erreurs » longue et extrêmement coûteuse. Pour ces essais, la fabrication d'échantillons physiques est nécessaire, mais celle-ci est rarement pratiquée dans des conditions représentatives de l'usage final (environnement lumineux, adéquation teinte/forme, ...). Une solution serait de pouvoir orienter le protocole de fabrication du revêtement à partir d'images numériques issues de simulations garantissant une faisabilité et surtout une fidélité du rendu du matériau à toute échelle d'observation.

La restitution visuelle de l'aspect des matériaux a fait l'objet de nombreux travaux de recherche mais très peu se sont intéressés aux formulations nanostructurées. Lorsqu'ils sont appliqués en couches minces nanométriques, les matériaux usuellement étudiés et caractérisés à l'échelle macroscopiques ont des propriétés optiques très différentes. La taille nanométrique peut exacerber certaines propriétés physico-chimiques existantes, voire même apporter des propriétés inattendues. L'objet du projet LIMA est de fournir au concepteur un outil permettant d'exprimer une formulation et de proposer une simulation visuelle du matériau résultant, et réciproquement, de prévoir une formulation à partir d'un aspect visuel sélectionné

par le consommateur. De fait, ce projet nécessite des études fondamentales avec une approche multi-disciplinaires et multi-domaines. C'est pourquoi le projet LIMA s'articule autour des compétences complémentaires des acteurs suivant :

- ARMINES, au travers de quatre laboratoires de recherche :
  - Le Centre des Matériaux (CdM, Mines-ParisTech, Evry) ;
  - Le Centre de Morphologie Mathématique (CMM, Mines-ParisTech, Fontainebleau) ;
  - Le Centre des Matériaux de Grande Diffusion (CMGD, Mines d'Alès, Alès) ;
  - Le Centre de Robotique (CAOR, Mines-ParisTech, Paris) ;
- Institut des Nanosciences de Paris (INSP, Paris) ;
- Naxagoras (Dijon), PME spécialisée dans la formulation de nanopoudres et de matériaux nanostructurés ;
- ELDIM (Hérouville Saint Clair), PME spécialisée dans le développement d'appareillages de mesures optiques métrologiques de précision ;
- SCALABLE GRAPHICS (Ludres), « start up » innovante spécialisée dans les calculs scientifiques intensifs et la visualisation des résultats ;
- D2C Digital Color Communications (Aix en Provence), TPE spécialisée dans les rendus ;
- PSA Peugeot Citroën, constructeur automobile généraliste et utilisateur final du produit développé dans le cadre de ce projet.

Le succès du projet LIMA permettrait à la société PSA Peugeot Citroën de développer des matériaux « à façon » pour solutionner des problèmes techniques liés à un aspect visuel actuellement pas suffisamment maîtrisé ; il s'agirait, par exemple, de supprimer les reflets indésirables en contrôlant la matité et la brillance du revêtement de la carrosserie automobile. L'application de l'outil physico-mathématique développé dans le cadre de ce travail représenterait un gain de temps considérable dans les propositions et les mises au point de nouvelles matières soumises de plus en plus à des jugements esthétiques. Par ailleurs, un travail sur la structuration du matériau à différentes échelles réduirait, voire même supprimerait, les nombreuses combinaisons chimiques d'optimisation testées dans le procédé de fabrication à fort impact environnemental. Dans une démarche d'économie des matières premières, cette approche est avantageuse puisqu'elle permet de réduire, d'une part, la quantité de pigments nécessaire à la formulation de la peinture et, d'autre part, de limiter le nombre de dépôts afin de la mettre en œuvre pour l'application.



Ainsi, ce travail peut déboucher sur plusieurs applications concrètes dans des domaines divers et variés tels que le médical, en imitant à la perfection une peau humaine sur une prothèse, ou la cosmétique, en apportant des teintes et des effets innovants. Le projet LIMA peut également aboutir à un outil permettant une restitution visuelle de l'aspect originel de peinture pour la restauration d'œuvres d'art préservées continuellement dans des conditions environnementales inappropriées.

## 2.2. Données d'entrée et de sortie

Une des premières étapes du projet LIMA est l'élaboration de nanoparticules, appelées par la suite « pigments », avec des compositions, des morphologies et des tailles parfaitement calibrées. Elles ont fait l'objet de caractérisations fines afin d'alimenter le modèle physico-mathématique avec des données structurales et physiques intrinsèques. Les nano-pigments ont ensuite été dispersés dans une résine afin de réaliser des dépôts « modèles » représentatifs d'un revêtement de carrosserie automobile. Le type de résine utilisé (par exemple époxy, polyuréthane, éthylcellulose, ...) doit également prendre en compte les contraintes environnementales propres au secteur automobile. La fabrication de ces dépôts « modèles » a été réalisée en interaction avec les autres partenaires du projet LIMA afin de répondre aux éventuelles limitations et besoins associés aux mesures réalisées sur les échantillons. L'organisation des particules au sein du dépôt a été étudiée, et une campagne de caractérisation des propriétés optiques fondamentales des constituants de base du dépôt a été menée. En particulier, les fonctions diélectriques des nanoparticules, isolées et dans le revêtement, ont été mesurées localement par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS pour Energy Electron Loss Spectroscopy) et, à l'échelle macroscopique, par ellipsométrie.

Grâce à une méthode d'analyse morphologique et une modélisation probabiliste des microstructures à partir des images 2D collectées aux MEB et MET, un modèle capable de reproduire la morphologie complexe de grains de pigments et leur agencement spatial multi échelles sera développé [14,15]. Par ailleurs, la mesure des fonctions diélectriques locales va servir de donnée d'entrée pour la modélisation des propriétés diélectriques effectives macroscopiques qui sont dépendantes de la microstructure. En effet, la fonction diélectrique effective et le comportement optique du dépôt ont été prédits par homogénéisation à l'aide d'un code de résolution numérique dont les solutions ont été obtenues par transformées de

Fourier. Cette méthode de résolution a été développée par le Centre de Morphologie Mathématiques (CMM) de Mines ParisTech [16]. Ainsi, les champs électriques et déplacements diélectriques ont pu être cartographiés sur la base de la microstructure « réelle » du revêtement « modèle ».

Une simulation optique a permis, à partir des indices de réfraction complexes, d'obtenir une fonction de réflectance virtuelle qui sera introduite dans les modèles et qui permettra in fine de tester l'aspect visuel des matériaux en appliquant les algorithmes de résolution de l'équation du rendu. De même, des mesures d'environnement lumineux ont été réalisées par la société ELDIM, puis introduites dans l'équation du rendu. Ce dernier sera représenté de deux manières : un rendu en temps différé, qui permettra d'obtenir des images fixes, et un rendu en temps réel. Ainsi, des images de synthèse ont été compilées à l'aide des algorithmes, puis comparées à des photographies de l'échantillon « réel » enregistrées dans des conditions de luminosité et de prise de vue identiques. Ces images seront confrontées qualitativement à un panel d'observateurs : cette étape représente une validation en perceptive statique.

D'autre part, l'échantillon de référence a permis également la réalisation de mesures de fonctions de réflectance macroscopique réelle (BRDF, acronyme anglais pour Bidirectional Reflectance Distribution Function). Ces mesures ont été comparées aux fonctions de réflectance virtuelle extraites des simulations optiques pour valider le modèle physico-mathématique mis en place. Les écarts observés seront alors interprétés pour affiner les modèles. Une étape de validation en perceptive dynamique sera ensuite menée pour confronter l'exploration visuelle de l'échantillon « réel » à la simulation interactive dans un système de réalité virtuelle. Toutes ces étapes sont résumées schématiquement sur la figure 13 illustrant la structure organisationnelle du projet LIMA.

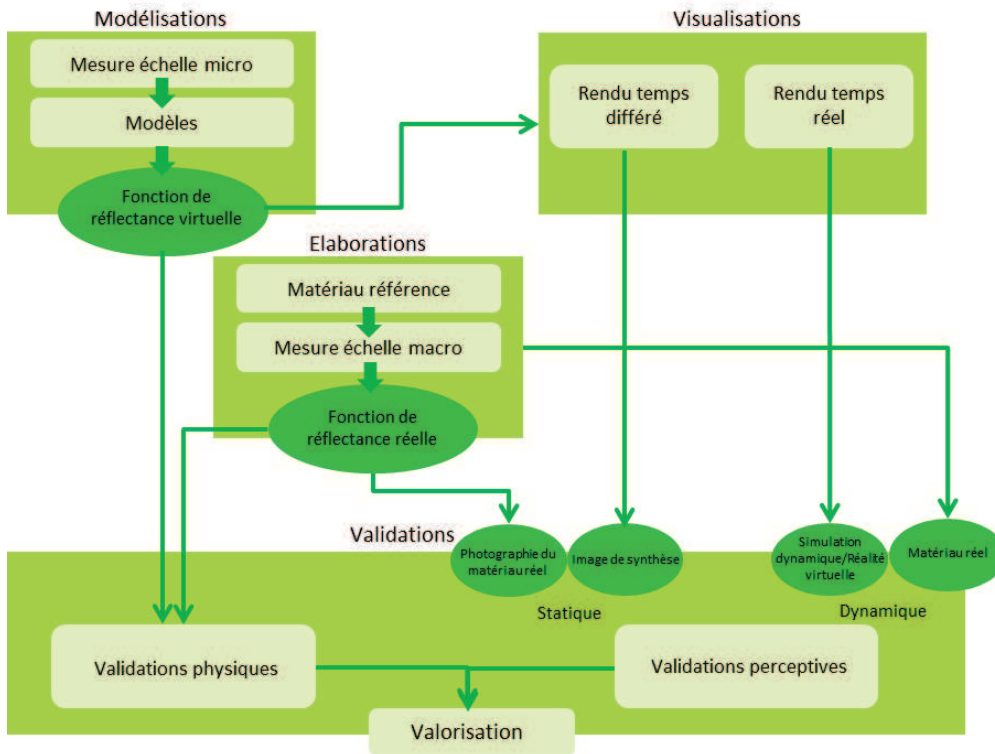


Figure 13: Organisation des différentes tâches du projet LIMA.

### 2.3. Equations du rendu

Dans un processus de conception d'images physiquement réalistes, la résolution de l'équation du rendu joue un rôle essentiel. Il s'agit d'une équation qui a été décrite par J. Kajiya en 1988 [17]. Elle établit le bilan radiatif en un point à la surface d'un objet. Elle représente une variante de l'équation de transfert radiatif (ETR) présentée précédemment :

$$L = \int_{\Omega} BRDF \cdot L_i d\omega_i \quad (9)$$

L'équation du rendu décrit l'intensité lumineuse  $L$ , depuis un point  $x$  dans une direction donnée  $\omega$ , comme la somme sur l'hémisphère  $\Omega$  de l'intensité lumineuse incidente  $L_i$  ou environnement lumineux, multipliée par une fonction dite de réflectance, la BRDF, pour une longueur d'onde  $\lambda$  (figure 14). Le terme  $\omega_i$  exprime la direction incidente de la lumière directe ou indirecte.

En fait, l'équation du rendu permet de calculer la luminance réémise  $L$  à partir de la luminance reçue, dès lors que la BRDF est connue. La BRDF désigne ainsi la dimension spatiale et spectrale selon laquelle une source de lumière rayonne.

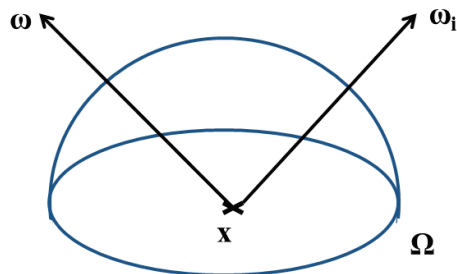


Figure 14: Mesures définies dans l'équation du rendu.

Cette équation représente une version simplifiée de l'équation du rendu, sans terme émissif, ni terme d'atténuation. De nombreuses méthodes de résolution de l'équation ont été proposées par la communauté scientifique, notamment la méthode de Monte-Carlo ou la méthode des éléments finis.

#### 2.4. Rôle du Centre des Matériaux

Le Centre des Matériaux (CdM) intervient à différents stades dans la mise en œuvre du projet LIMA. La première partie du travail consiste en la synthèse par voie chimique et la caractérisation physico-chimique de nanoparticules, éléments de base du revêtement « modèle ». Les nanoparticules ont été synthétisées par un procédé hydrothermal ; celui-ci a été choisi car il permet le contrôle de la taille et de la morphologie. Le premier pigment étudié est la variété  $\alpha$ - de l'oxyde de fer de formulation chimique  $Fe_2O_3$ , nommée hématite. Elle a été choisie pour ses propriétés optiques et la diversité de la gamme de couleurs qu'il est possible d'atteindre en jouant sur la taille et la forme de ses nanoparticules ; cette gamme de couleurs s'étend du rouge au brun. D'autres composés sont par la suite analysés : les oxydes et les hydroxydes de nickel. Les oxydes de nickel sont de couleur vert foncé tendant vers le marron, et les hydroxydes de nickel sont de couleur vert pale. Les fonctions diélectriques, qui permettent de remonter aux propriétés optiques, ont été mesurées dans un premier temps à l'échelle de la particule, par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS). Pour chaque composition, différentes tailles (comprises entre 20 et 250 nm) et morphologies (cube, sphère, fuseau, ...) ont été étudiées afin de comprendre les relations existant entre les

caractéristiques physico-chimiques des éléments de base, comme les pigments, leur agencement dans le matériau « réel » (soumis à l'application) et le rendu de la couleur.

La deuxième partie de ce travail repose sur l'élaboration de revêtements « modèles ». En effet, avant d'aborder l'étude des peintures réelles, dont la formulation et la mise en œuvre pour l'application sont très complexes, il est nécessaire de passer par la fabrication et l'étude de matériaux « modèles », les plus simples possible sur ces deux aspects, mais s'approchant raisonnablement de l'application « peinture ». Ces peintures sont constituées d'une matrice polymère, à un seul constituant, dans laquelle est dispersée une quantité de nano-pigments dont la taille, la morphologie et la structure sont connues et parfaitement contrôlées. Ainsi, chaque revêtement « modèle » a été paramétré par une taille, une forme et une fraction volumique en pigments données. Ces dépôts ont été réalisés à l'aide de plusieurs techniques simples et peu coûteuses disponibles au Centre des Matériaux, telles que la filmographie, la sérigraphie ou le moulage.

L'agencement des particules dans le dépôt a été alors imagé par microscopie électronique, à balayage et, à plus petite échelle, en transmission. Des mesures EELS ont été réalisées sur les différents constituants (matrice polymère et pigments) de la peinture « modèle », pris séparément, ainsi que sur le composite {résine + particules}. Les mesures des fonctions diélectriques sur les particules isolées et sur la résine, ainsi que les images 2D représentatives de la nanostructure du dépôt « modèle », seront utilisées comme données d'entrée dans les modèles de changement d'échelle qui permettront in fine de prédire les propriétés effectives macroscopiques du matériau.

Ces mesures diélectriques locales, réalisées dans la gamme optique, seront comparées aux mesures ellipsométriques sur des échantillons macroscopiques. Elles seront également confrontées aux fonctions diélectriques effectives des matériaux calculées numériquement par la méthode de la Transformée de Fourier Rapide (en anglais FFT, pour « Fast Fourier Transform ») au Centre de Morphologie Mathématique (CMM).

## **Chapitre II : De la synthèse de nanoparticules à la réalisation de peintures « modèles »**

Ce chapitre présente l'élaboration et la caractérisation physico-chimique de nanoparticules d'oxyde et d'hydroxyde métalliques, tels que l'hématite, le polymorphe  $\alpha$  de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , NiO et  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  ainsi que leurs mises en œuvre pour la formulation de peintures « modèles ». La méthode d'élaboration doit être adaptée à la nature des particules désirées pour le type d'application recherché ; la réalisation de revêtements « modèles » à propriétés optiques remarquables pour les carrosseries automobiles a nécessité ici la préparation de particules à caractéristiques contrôlées (composition chimique, taille, morphologie, structure, ...) et reproductibles. Ainsi, la méthode hydrothermale a été choisie pour synthétiser des particules d'hématite, dopées ou non, avec des tailles et morphologies diverses et variées. Cette méthode de synthèse a ensuite été transposée à l'élaboration de particules d'oxydes et d'hydroxydes de nickel (II), respectivement NiO et  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . En sus de répondre aux normes actuelles, en termes de protection de l'environnement et de sécurité sanitaire, la synthèse hydrothermale est une technique appropriée pour l'élaboration de particules monodisperses présentant des morphologies originales. Ces différentes nanoparticules ont tout d'abord été observées au microscope électronique en transmission (MET) afin de caractériser leur morphologie, leur taille et leur structure. Ce chapitre se clôturera par la réalisation de peintures « modèles » préparées par inclusion de ces nanoparticules dans une résine (polyépoxydique ou éthylcellulosique). Pour finaliser cette étude, des dépôts « modèles » ont été réalisés sur divers substrats.

### **1. Variété $\alpha$ de l'oxyde ferrique, pure et dopée**

#### 1.1. Les oxydes de fer nanostructurés : état de l'art

Depuis l'émergence des nanosciences et des nanotechnologies, les matériaux inorganiques ont été largement étudiés car leurs propriétés physiques peuvent être avantageusement modulées, en jouant sur les caractéristiques (composition, taille, forme, ...) des particules les constituant, et/ou couplées, par exemple lorsqu'ils sont structurés dans un composite. L'optimisation de la composition chimique de ces matériaux, par dopages ou substitutions ciblés, ainsi que l'effet du couplage susmentionné peuvent conduire à l'apparition de propriétés physiques

singulières. De tout temps, les oxydes de fer ont provoqué un intérêt considérable en raison de la variété des teintes associées. L'utilisation d'oxydes de fer comme pigments remonte à l'Antiquité ; les Egyptiens les utilisaient pour produire la couleur rouge quand ils gravaient des hiéroglyphes. De nos jours, le contrôle de la taille et de la morphologie des pigments à l'échelle nanométrique permet d'envisager de nouveaux effets de couleur, tandis que les particules sont incorporées ou non dans des revêtements ou des matrices polymères composites. Depuis quelques années, les oxydes de fer (III), également appelés oxydes ferriques, constitués de particules nanométriques sont de plus en plus étudiés. Ils présentent en effet un intérêt majeur pour la communauté scientifique car ils présentent des propriétés physiques (optiques [18], électriques [19], magnétiques [20], ...) originales liées à leur nanostructuration. Ces particules sont utilisées dans de nombreux domaines tels que la médecine, l'optique, la catalyse, les capteurs de gaz, l'électronique, les matériaux d'électrode ou l'industrie des peintures. Il existe trois types d'oxyde de fer, se différenciant par le degré d'oxydation de l'élément fer (II, mixte II,III ou III) qui les compose : la Wustite, de formulation chimique FeO, la Magnétite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> constituée d'ions ferreux (Fe<sup>2+</sup>) et d'ions ferriques (Fe<sup>3+</sup>) et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, l'oxyde ferrique se présentant sous différentes formes polymorphiques. Ces dernières sont au nombre de quatre :  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - et  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Par ailleurs, une phase Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> amorphe existe à haute pression [21]. Chacune de ces formes se distingue par le système cristallin qu'elles adoptent et qui leur confère des propriétés uniques.

#### *1.1.1. Variété $\alpha$ - de l'oxyde ferrique : l'hématite*

L'hématite, espèce minérale constituée d'oxyde de fer (III), est la variété la plus stable des quatre oxydes ferriques connus dans les conditions normales de pression et de température. L'hématite est le polymorphe  $\alpha$ - de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [22] et est donc décrite par la formulation chimique  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ce matériau présente un intérêt particulier pour sa durabilité, son faible coût de production, sa variété de teintes et son innocuité ; ces caractéristiques en font un matériau de qualité pour une application potentielle en tant que pigment dans un revêtement de peinture automobile.  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est un composé très présent dans la croûte terrestre, sous la forme de minerais. Cet oxyde est utilisé depuis la préhistoire dans les peintures rupestres pour ses propriétés colorantes. Il présente une gamme de couleurs variée qui s'étend du rouge au brun. L'hématite a un gap d'environ 2,2 eV. De ce fait, l'hématite n'est classée ni dans la catégorie des semi-conducteurs (dont le gap est inférieur à 2,0 eV), ni parmi les isolants (leur gap étant supérieur à 5,0 eV).  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cristallise dans un système rhomboédrique (figure 15) de groupe

d'espace  $R\bar{3}c$  (n°167). Par conséquent, elle peut être indexée aussi bien dans le système rhomboédrique que dans le système hexagonal.

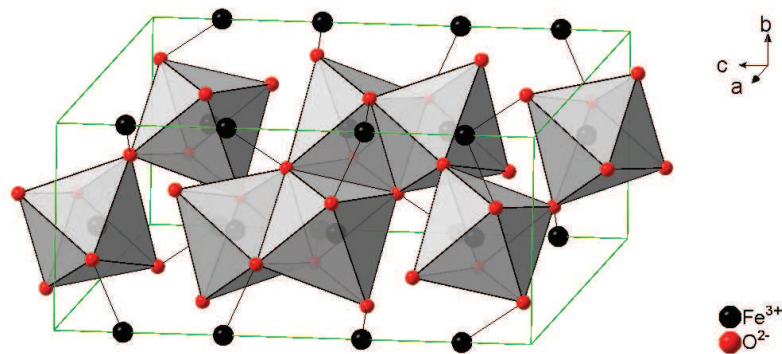


Figure 15: Structure cristallographique de l'hématite  $\alpha$ - $Fe_2O_3$ .

Sa structure est isotype à celle adoptée par la variété corindon de formulation chimique général  $A_2O_3$  ( $A = Fe, Ti, Al, Cr, V, Mg, Sb, Na, Zn, Mn$ ) [23]. Elle est constituée d'un empilement hexagonal compact d'ions  $O^{2-}$  avec des cations  $Fe^{3+}$  occupant  $2/3$  des sites interstitiels octaédriques (figure 15). Dans ce système cristallin, les paramètres de maille sont les suivants :  $a = b = 5,038 \text{ \AA}$  et  $c = 13,772 \text{ \AA}$ . La structure de l'hématite, ainsi que ses paramètres de mailles, ont été déterminés en 1925 par L. Pauling et S. B. Hendricks [24]. Les paramètres de maille et les positions atomiques ont ensuite été affinés par R. L. Blake *et al.* en 1966 [25]. La structure peut aussi être décrite comme un empilement d'octaèdres légèrement distordus, les cations étant aux centres et les atomes d'oxygène aux sommets, partageant alternativement des arêtes et des faces ; cette configuration est à l'origine d'une forte distorsion de la structure hexagonale compact « idéale ». Dans un même plan, chaque octaèdre est relié à trois octaèdres voisins par des arêtes, et partage une de ses faces avec un octaèdre localisé dans le plan adjacent. Certains octaèdres sont reliés par le sommet. Dans la maille hexagonale, il existe six unités formulaires  $Fe_2O_3$ .

### 1.1.2. Principales méthodes de synthèse

L'avènement des nanosciences et des nanotechnologies a contraint à l'élaboration et l'optimisation de nanoparticules et/ou matériaux nanostructurés à caractéristiques (composition chimique, forme, taille, structure, ...) et propriétés physiques maîtrisées. En effet, la réduction de la taille des matériaux à une échelle nanométrique entraîne une forte augmentation du rapport surface/volume : cette particularité peut entraîner l'exacerbation,



voire même l'apparition, de certaines propriétés physiques. Le contrôle des caractéristiques physico-chimiques de ces nanomatériaux passe donc nécessairement par la maîtrise du procédé mis en œuvre pour les synthétiser.

Depuis quelques années, et dans un contexte technico-économique où la miniaturisation des systèmes prend une place importante, la synthèse de nanoparticules a fait l'objet de nombreux travaux de recherche dans les secteurs académique et industriel. Différentes techniques ont été développées pour élaborer des nanoparticules, parmi lesquelles des méthodes mécaniques [26], électroniques, voire même thermiques comme l'ablation laser [27]. Elles reposent sur la fragmentation d'un solide massif en particules plus fines. Des méthodes de synthèse par voie chimique ont également été développées, puis optimisées, telles que la co-précipitation, les procédés sol-gel, les microémulsions et les synthèses solvo ou hydrothermales. Toutes ces dernières techniques utilisent la précipitation pour produire un colloïde à partir d'une solution contenant des sels préalablement dissous. Cette solution est alors agitée, afin de préserver l'homogénéité chimique à l'échelle locale, à température et pression contrôlées, pour former des précipités insolubles. Ainsi, le contrôle de la morphologie et de la taille des particules désirées passe nécessairement par la maîtrise des différentes étapes de la synthèse gouvernant la croissance cristalline.

La co-precipitation est un processus chimique se déroulant en phase liquide. Elle consiste à mélanger deux (ou plus) solutions afin d'obtenir, par réaction de précipitation, un composé insoluble dont la formulation chimique peut être très complexe. Des particules fines d'hématite ont été obtenues *via* ce procédé par S. Boumaza *et al.* par précipitation de sulfate de fer (II) et (III) en présence d'hydroxyde d'ammonium suivie d'une calcination [28]. Le procédé sol-gel s'appuie sur l'hydroxylation et la condensation de précurseurs moléculaires en solution pour créer un « sol » d'oxydes ou d'hydroxydes métalliques. Cette méthode a été utilisée par K. Woo *et al.* pour la synthèse de bâtonnets d'hématite de taille nanométrique en utilisant un chlorure de fer (III) comme précurseur et en passant par la formation de micelles [29]. Les bâtonnets obtenus ont alors une taille de l'ordre d'une dizaine de nanomètres. La formation de ces nanoparticules passe par plusieurs étapes dont la formation d'un gel dans lequel les particules cristallisent. T. Sugimoto *et al.* ont également mis en œuvre cette technique pour la préparation de particules d'hématite en forme de fuseau [30]. Une méthode par microémulsion a été utilisée par L.-H. Han *et al.* [31] pour la synthèse de nanoparticules d'hématite à partir de ferrihydrite, un oxyde de fer (III) hydraté dont la formulation chimique

est encore discutée. Cette méthode de synthèse repose sur une dispersion thermodynamiquement stable de deux liquides non miscibles. La microémulsion est alors composée de micelles qui agissent comme des microréacteurs limitant et contrôlant la croissance et l'agglomération des particules. Par conséquent, la taille des particules résultantes est généralement de l'ordre du nanomètre et les particules sont monodisperses. En appliquant cette technique, L.-H. Han *et al.* ont synthétisé des particules d'hématite par transformation d'un oxy-hydroxyde de fer (III) hydraté. Pour ce faire, un agent surfactant (CTAB) et un co-surfactant (n-butanol) ont été utilisés pour former des micelles inverses contenant la phase aqueuse. Ces travaux ont montré que la présence d'ions  $Fe^{2+}$  permettait de catalyser la réaction, et qu'une augmentation des rapports CTAB/n-octane et CTAB/eau conduit à une réduction de la taille des nanoparticules.

La synthèse hydrothermale est une technique permettant de préparer des nanoparticules cristallisées à partir d'une solution aqueuse, ce grâce à un contrôle approprié des variables thermodynamiques (température, pression, ...) et de la concentration initiale en réactifs. Cette méthode consiste à faire précipiter un précurseur solide du matériau désiré, à partir d'une solution contenant des sels métalliques préalablement dissous, sous la seule action de la température et de la pression environnantes. Cette synthèse est qualifiée de solvothermale lorsque le solvant utilisé est différent de l'eau. Les synthèses solvo et hydrothermales sont les plus adaptées pour le contrôle de la taille et de la forme des particules. De plus, elles nécessitent des températures de réaction plus basses et des temps de réaction plus courts que ceux mis en œuvre pour les autres synthèses en solution. La synthèse hydrothermale présente un intérêt particulier puisqu'elle utilise l'eau comme seul solvant. Ainsi, l'utilisation de cette technique permettrait de répondre en partie aux normes environnementales propres au secteur automobile. Cette méthode se révèle par ailleurs peu coûteuse. X.C. Jiang *et al.* ont appliqué cette technique pour la synthèse de plaquettes d'hématite monodisperses de taille nanométrique dont le diamètre et l'épaisseur mesurent respectivement environ 50 nm et 6,5 nm, ce à partir d'une simple hydrolyse du chlorure de fer (III). L'intérêt de cette méthode est qu'elle ne nécessite pas l'utilisation d'un surfactant pour maîtriser les caractéristiques des nanoparticules. Néanmoins, la synthèse requiert un milieu réactionnel acide [32] et, dans ce cas, le pH de la solution et la concentration en précurseurs jouent sur la taille et la forme des particules obtenues ; lorsque le pH augmente, la taille moyenne des particules diminue. Les travaux ont montré que la température de la réaction et la nature des espèces ioniques présentes en solution influent respectivement sur la morphologie et la cristallinité des

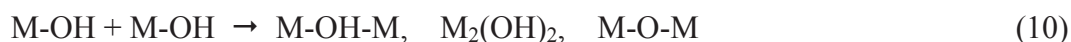
particules synthétisées. De même, E. Matijevic et P. Scheiner ont élaboré des particules d'hématite monodisperses de géométrie sphérique par hydrolyse d'une solution de chlorure de fer (III) [33] ; diverses morphologies de particules ont pu être synthétisées en jouant sur le pouvoir complexant de l'anion lors de la thermohydrolyse de solutions acides contenant des ions  $\text{Fe}^{3+}$ . Cette étude a permis de mettre en évidence une augmentation de l'anisotropie de forme des particules d'hématite avec le pouvoir complexant de l'anion. J.P. Jolivet précise que la surface la plus apte à croître est celle qui est la plus complexée ; elle est en effet préservée et donc moins réactive [34]. Par ailleurs, Y. Xu *et al.* ont préparé des nanoparticules d'hématite en utilisant le Sodium-Dodecyl-Benzene-Sulfate (SDBS) comme surfactant anionique. En ajustant la température du milieu réactionnel et la concentration en réactifs, des particules ellipsoïdales d'une centaine de nanomètres [35] selon le grand axe ont pu être obtenues.

La synthèse hydrothermale est très avantageuse puisqu'elle permet de préparer des nanoparticules de taille et de forme diverses et variées en jouant sur les paramètres du procédé tels que la concentration en réactif, le pH, la température, la pression, etc... Par exemple, Q. J. Sun *et al.* ont optimisé ces paramètres pour obtenir des nanoparticules d'hématite en forme de globule rouge [36] dont la taille, d'environ 80 nm, est parfaitement calibrée. Le cycle d'optimisation a été réalisé en faisant varier le rapport  $\text{HSO}_3^- / \text{SO}_4^{2-}$ , provenant de  $\text{NaHSO}_3$  et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pour obtenir la forme désirée à partir du réactif  $\text{FeCl}_3$ . La méthode hydrothermale permet donc de synthétiser des particules avec des formes très variées, pour certaines assez originales. Par exemple, M. Cao *et al.* ont obtenu des particules d'hématite en forme de flocon de neige grâce à une croissance dendritique contrôlée le long de six axes cristallographiques [37]. Des particules nanostructurées d'hématite présentant différentes morphologies ont déjà été élaborées, parmi lesquelles des rhomboèdres [38], des cubes [39], des anneaux [40], des ellipsoïdes [35] ou des fuseaux [41], et avec des tailles parfaitement calibrées. Pour ce faire, différentes méthodes de synthèse ont été optimisées ; ces méthodes s'appuient sur la précipitation, phénomène à l'origine de la formation d'un colloïde à partir d'une solution.

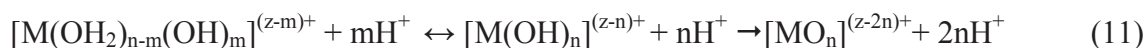
### *1.1.3. Mécanisme général de formation d'un colloïde*

La compréhension du processus de formation des particules d'oxyde de taille colloïdale nécessite de décrire les différentes phases se déroulant lors du passage des ions en solution au

solide. De façon générale, la formation d'un solide est le résultat de plusieurs étapes de polycondensation inorganique mettant en jeu l'hydrolyse d'ions métalliques en solution et la condensation de complexes hydroxylés :



En fait, les cations en solution réagissent avec l'eau pour former des complexes de coordination (aquo), de formulation chimique générale  $[M(OH_2)_n]^{z+}$ , ayant une géométrie et une stœchiométrie bien définies. Dans ce type de complexes, l'effet  $\sigma$  donneur du ligand  $(OH_2)$  est d'autant plus important que le cation  $M^{z+}$  est polarisant ; ces complexes se comportent comme des acides de Bronsted, c'est-à-dire comme des donneurs de protons. La polarisation de la liaison métal-ligand va engendrer l'élimination d'un proton appartenant à la sphère de coordination du complexe due à un affaiblissement de la liaison O-H. Si le cation est suffisamment polaire, ce phénomène peut se produire jusqu'à l'élimination de tous les protons [42]. L'équilibre chimique qui s'établit est alors le suivant :



Ces différentes étapes réactionnelles constituent un ensemble complexe. Le cas des oxydes de fer est particulier. La phase  $Fe(OH)_3$  est instable ; elle se déshydrate spontanément et cristallise en hématite  $\alpha-Fe_2O_3$  ou en goëthite  $\alpha-FeOOH$  selon le pH ou les espèces en solutions.

#### *1.1.4. Les étapes de la formation d'une particule*

La formation d'une particule se déroule au cours de différentes étapes. La première étape est la structuration du précurseur de charge nulle  $[M(OH)_Z(OH_2)_{N-Z}]^0$ . Ensuite, la condensation contrôlée de ces précurseurs intervient pour former des germes, appelés aussi nucléis ; cette étape est appelée la germination. Cette structuration nécessite la création d'interfaces solide-liquide qui demande un certain coût énergétique. Pour abaisser cette énergie, une diminution de ces interfaces est requise. Par conséquent, une croissance des particules ou une agrégation conduisant à un rapport surface/volume plus petit sera ainsi privilégiée.

La croissance des germes au stade de particules primaires est gouvernée par le même processus de condensation se déroulant à l'étape de germination. Selon les conditions expérimentales, la germination et la croissance sont deux étapes cinétiques qui peuvent être successives ou concurrentielles. Cependant, l'obtention de particules monodisperses est conditionnée par l'existence d'une brève et unique étape de germination suivie d'une étape de croissance. La séparation de ces deux processus permet une croissance régulière des germes par accumulation de matière. A contrario, si les deux étapes interviennent simultanément, la taille des premiers nucléis (issus de la germination), est plus importante que celle des nucléis formés dans un second temps lors de l'étape de croissance des premiers nucléis : une large distribution en tailles des particules est alors obtenue.

Au terme des étapes de nucléation et de croissance intervient le vieillissement, appelé également mûrissement d'Ostwald. Cette étape est déterminante pour les caractéristiques physico-chimiques des particules obtenues. Durant cette phase, un changement de morphologie, ou même de structure, peut se produire. En effet, les particules en solution, qui présentent des tailles et des morphologies différentes, peuvent alors évoluer de la façon suivante : les petites particules se dissolvent tandis que les particules de grandes tailles continuent à croître. Ainsi, la suspension est plus diluée mais contient des particules de plus grosses tailles. Cette étape permet au système d'atteindre un état thermodynamiquement stable. Le composé qui précipite en premier lieu est généralement la phase la moins stable car c'est elle qui est cinétiquement favorisée. Elle est alors transformée en une phase plus stable. Cette étape s'accompagne donc de différents phénomènes, comme une augmentation de la taille des particules, une modification de la structure cristalline, voire même un changement de morphologie. En particulier, le mûrissement d'Ostwald peut se développer au sein même d'une particule. Par exemple, une particule qui présente des irrégularités de surface, ou une certaine anisotropie, est modifiée de façon à atteindre un état de stabilité.

Le bon déroulement de ces différentes étapes passe par le contrôle de la cinétique et de certains paramètres de la synthèse. La compréhension des différents processus intervenant au cours de la synthèse nous guide dans le choix des paramètres conduisant à l'obtention de particules monodisperses et présentant des tailles et des morphologies contrôlées. Si ces paramètres ne sont pas maîtrisés, les produits obtenus peuvent être amorphes et/ou non homogènes.

### 1.1.5. Mécanisme de contrôle de la taille et de la morphologie

Une particule monocristalline peut exister sous différentes formes. Pour aboutir à une taille et/ou une morphologie particulière, la technique de synthèse doit être adaptée afin d'imposer le mécanisme de croissance le plus approprié. Certains de ces mécanismes sont résumés sur la figure 16 [43].

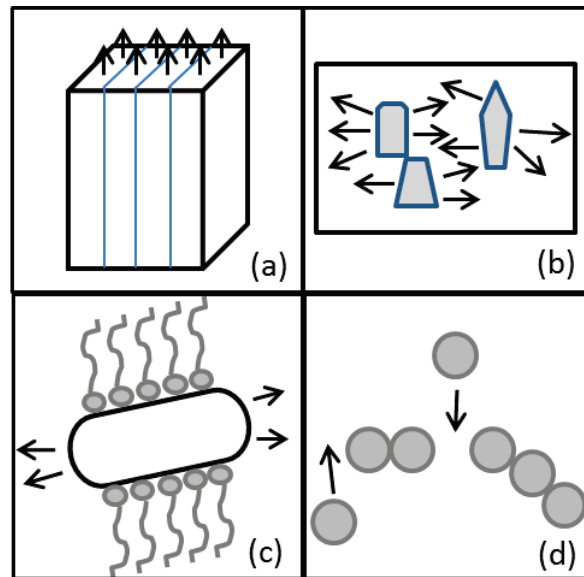


Figure 16: Différents mécanismes de croissances possibles en solution : (a) croissance favorisée par la structure cristalline du solide, (b) croissance contrôlée par « gabarit », (c) croissance contrôlée par un agent structurant et (d) croissance par auto-assemblage.

Un de ces quatre mécanismes repose sur une croissance guidée par la structure cristallographique du solide (figure 16a). La croissance peut alors être dirigée selon des plans ou des axes privilégiés de la structure. La direction de croissance peut également être contrôlée par l'utilisation d'un « gabarit » permettant d'orienter la croissance et ainsi imposer une forme singulière aux particules. L'intérêt de cette technique est qu'elle permet de produire des particules dont la forme est non accessible cristallographiquement par les autres méthodes de synthèse. Par exemple, S. Wang *et al.* ont synthétisé des particules poreuses nanosphériques grâce à un « gabarit » en carbone réalisé à partir d'une sphère de glucose carbonisé ; ce squelette carboné sert alors de guide pour la nucléation de l'hématite [44].

Une autre méthode permet de favoriser la croissance dans une direction particulière en utilisant un agent structurant. Cette technique consiste à réaliser un greffage sélectif à l'aide

d'un agent structurant se fixant sur certaines faces cristallines afin de les « passiver ». L'encombrement stérique engendré sur certaines faces implique une croissance unidirectionnelle. Cet agent peut être un ion, une molécule ou un polymère. Cette technique a été expérimentée par K. Woo *et al.* pour la synthèse de barreaux d'hématite de taille nanométrique [29]. L'auto-assemblage est une méthode qui permet également d'agencer naturellement des nanoparticules pour former des édifices nanostructurés de tailles plus importantes ; il est alors possible de créer des nanomatériaux « sur mesure ». La nanostructure désirée est « inscrite » dans la morphologie des nanoparticules utilisées pour édifier, bloc par bloc, ladite structure ; il s'agit donc d'une approche « bottom-up ». L'assemblage de ces nanostructures permet d'obtenir des structures plus grandes qui peuvent être maintenues par des interactions chimiques ou électrostatiques.

#### *1.1.6. Influence des conditions expérimentales*

##### Influence de l'agent structurant

Le rapport précurseur/agent structurant joue un rôle prépondérant sur la morphologie des particules obtenues. L'agent structurant peut se fixer sur certaines faces afin d'inhiber la croissance de la face perpendiculaire. J. Yue *et al.* ont modélisé l'interaction du bromure de CétylTriméthylAmmonium (CTAB) avec des nanoparticules ; cette étude a permis de révéler que le CTAB présente une plus grande affinité pour certaines faces cristallines, favorisant la croissance de particules de  $\alpha$ -FeOOH sous forme de fil [45]. Pour la synthèse de particules d'hématite de géométrie rhomboédrique, Z. Pu *et al.* ont utilisé le CTAB comme agent structurant. Sans ce dernier, ils ont constaté une croissance désorganisée de ces particules. Lorsque la concentration en CTAB devient trop importante, les particules obtenues sont amorphes et polydisperses [38]. Ce résultat est dû à l'encombrement stérique causé par la molécule de CTAB. Y. Xu *et al.* ont utilisé le Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate (SDBS) pour contrôler la taille et la morphologie de particules d'hématite au cours d'une synthèse hydrothermale. Pour des concentrations élevées en SDBS, les particules adoptent une forme elliptique [35] tandis que des teneurs plus faibles en agent structurant favorisent la formation de nanoparticules en forme de fuseau. Par ailleurs, une modification du rapport précurseur/agent structurant a permis de contrôler la taille de ces nanoparticules pour une morphologie inchangée.



## Influence du traitement thermique

Des études ont montré que la température à laquelle se déroule la réaction hydrothermale gouvernait la morphologie des particules obtenues. Lors d'une synthèse de particules d'hématite, à partir d'un précurseur chloré et en présence d'un agent surfactant anionique, Y. Xu *et al.* ont constaté qu'une augmentation de la température permettait de jouer sur l'anisotropie de forme des nanoparticules obtenues ; ces dernières peuvent en effet adopter une morphologie allongée, mais également polyédrique. Ces travaux ont également montré que, lorsque la température croît, la force motrice de cristallisation augmente et les nanoparticules formées adoptent alors une forme se rapprochant de leur structure « naturelle », c'est à dire hexagonale. De même, T. Almeirada *et al.* ont mis en évidence qu'une augmentation de la température, pour un taux de surfactant constant, conduisait à des particules de tailles plus importantes ayant une morphologie rectangulaire alors qu'à plus basse température une morphologie aciculaire est privilégiée. En effet, une augmentation de la température de la réaction de 180°C à 240°C permet de synthétiser des particules rectangulaires, alors qu'elles sont de forme elliptique à 200-220°C et initialement en fuseau [46]. Cette diversité de morphologies a également été obtenue par Y. Xu *et al.* en augmentant la concentration du surfactant [35].

D'autres paramètres jouent également un rôle structurant dans la formation des nanoparticules d'hématite, tels que le pH ou le temps de réaction. Par exemple, Z. Pu *et al.* ont constaté qu'une diminution du pH (entraînée par une augmentation de la concentration en  $\text{FeCl}_3$ ) ralentissait la vitesse d'hydrolyse des ions  $\text{Fe}^{3+}$  en solution, et donc la transformation de la phase  $\beta\text{-FeOOH}$  en hématite [38]. Cependant, l'effet de ces différents facteurs sur le déroulement de la synthèse reste difficile à appréhender. Par conséquent, l'étude de l'influence des divers paramètres sur les caractéristiques des particules obtenues reste dépendante d'une approche empirique.

### 1.2. La synthèse hydrothermale

#### 1.2.1. Mode opératoire

Le procédé sélectionné pour la synthèse des nanoparticules d'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) est un procédé par chimie douce qui nécessite l'eau comme seul solvant : la synthèse hydrothermale.

L'objectif ici n'est pas de développer une méthode de synthèse, mais d'ajuster le mode opératoire d'un procédé référencé dans la littérature afin d'obtenir des nanoparticules de morphologie et de taille différentes. Z. Pu *et al.* proposent une méthode de synthèse par voie hydrothermale à relativement basse température [38]. La précipitation se déroule en milieu aqueux par réaction du précurseur, le chlorure de fer (III) hexahydraté ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) avec l'eau en présence de Bromure de CétylTriméthylAmmonium (CTAB).

Dans un premier temps, une quantité connue de chlorure de fer (III) a été dissoute dans 1,0 L d'eau déionisée. Ensuite, le CTAB a été ajouté comme agent structurant. Le rapport  $[\text{FeCl}_3]/[\text{CTAB}]$  est alors ajusté pour jouer sur la morphologie des particules obtenues ; le contrôle de la taille n'est pas l'objectif prioritaire de cette étude. Ici, la concentration en précurseurs a été modifiée afin de moduler la morphologie des particules obtenues. Après ajout des différents réactifs, la solution est agitée jusqu'à ce qu'elle devienne limpide, puis est chauffée à  $120^\circ\text{C}$  afin d'amorcer la réaction suivante :



Dans le cadre de ce travail, deux types de synthèse ont été mis en œuvre : la synthèse en autoclave, inspirée de la technique mise au point par Z. Pu *et al.* [38], et la synthèse rapide par micro-ondes. En ce qui concerne la synthèse en autoclave, la solution résultante est transférée dans un récipient hermétique à parois épaisses en acier inoxydable revêtues de téflon. La solution est maintenue à  $120^\circ\text{C}$  pendant 18 heures. La synthèse assistée par micro-ondes est beaucoup plus rapide ; les réactifs ont été traités à plus haute température, i.e.  $180^\circ\text{C}$ , mais pendant seulement 30 minutes. L'inconvénient de cette technique réside dans le fait que les quantités synthétisées sont très faibles par rapport à une synthèse en autoclave. La suspension obtenue après synthèse a été lavée à plusieurs reprises à l'eau déionisée, puis à l'éthanol, pour dissoudre les traces de réactifs n'ayant pas réagi et éliminer l'acide chlorhydrique produit. Les poudres ont ensuite été mises en suspension dans l'eau à l'aide d'un traitement aux ultrasons, pour la caractérisation au microscope électronique en transmission (MET), ou séchées à l'étuve jusqu'à évaporation complète du solvant pour les inclure dans une résine et réaliser des peintures « modèles ».

### 1.2.2. Le surfactant

Le CTAB a été utilisé en tant qu'agent structurant. Il s'agit d'un tensio-actif cationique dont la formule semi-développée est illustrée sur la figure 17.



Figure 17: Formule semi-développée de la molécule de CTAB.

Un tensio-actif est une molécule amphiphile composée d'une tête polaire et d'une (ou plusieurs) chaîne(s) carbonée(s). La chaîne carbonée est apolaire et hydrophobe alors que la tête polaire est hydrophile. Les tensio-actifs répondent à deux propriétés essentielles : la première est l'abaissement de la tension de surface par son adsorption aux interfaces, et la seconde est leur capacité à s'auto-assembler pour former des micelles, directes ou inverses, en fonction du milieu où évoluent ces tensio-actifs. A partir d'une certaine quantité de tensio-actifs, appelée concentration micellaire critique (CMC), les molécules forment une structure en micelle qui permet de diminuer les interactions répulsives. Ce sont les interactions hydrophobes entre les chaînes, ainsi que les interactions hydrophiles entre les têtes et les molécules polaires du solvant, qui engendrent la formation de micelles formant alors une dispersion colloïdale. Le contrôle de la morphologie est possible grâce à l'adsorption de la molécule amphiphile préférentiellement sur certaines faces, entraînant une modification de leur énergie de surface et un ralentissement de la cinétique de croissance perpendiculairement à cette surface. Il y a alors une croissance contrôlée des autres faces.

### 1.2.3. Processus de formation des particules de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

En présence d'eau, le chlorure de fer (III) se décompose pour former le complexe aquo  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  via la réaction suivante :



La première étape est donc une hydrolyse contrôlée de  $\text{FeCl}_3$  en solution aqueuse en présence de CTAB. Un produit intermédiaire apparaît alors : l'akaganéite, dont la forme dépend de la

concentration initiale en chlorure de fer (III). L'akaganéite est un hydroxyde de fer (III) de formulation chimique  $\beta\text{-FeOOH}$ . Cet oxo-hydroxyde de fer se retrouve rarement à l'état naturel. Il existe principalement dans les environnements riches en chlore.

L'akaganéite cristallise dans une structure monoclinique de groupe d'espace  $I4/m$  (n°87). Cette structure est représentée sur la figure 18. Ses paramètres de maille approximatifs sont les suivants :  $a = 10,60 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,039 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,513 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90,24^\circ$  [47]. Les ions  $\text{Fe}^{3+}$  occupent les sites octaédriques et la structure consiste en une double chaîne d'octaèdres partageant des arêtes parallèlement à l'axe  $b$ . Les doubles chaînes sont reliées aux homologues adjacents par des sommets d'octaèdres pour former une structure tridimensionnelle. Ces dernières délimitent des tunnels, au centre desquels se positionnent les atomes de chlore.

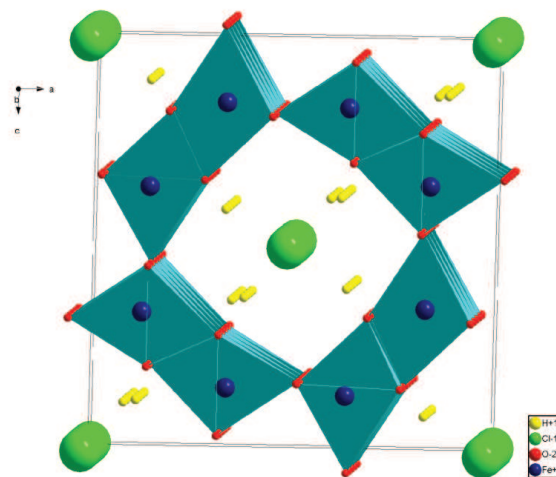


Figure 18: Structure de l'akaganéite où sont représentés les atomes de chlore au centre des tunnels formés par les doubles chaînes d'octaèdres.

Lorsque la concentration en ions chlorure est suffisamment faible, l'akaganéite se transforme spontanément en hématite par un processus de dissolution et reprécipitation. Les particules de  $\beta\text{-FeOOH}$  sont dissoutes progressivement tandis que, simultanément, des particules de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  apparaissent. D'après Z. Pu *et al.*, la morphologie de cet intermédiaire réactionnel a un effet sur la forme des particules finales. En fait, le CTAB « oriente » la croissance des particules. Ainsi, lorsque la concentration en CTAB est très élevée, il se fixe sur toutes les faces et l'intermédiaire réactionnel obtenu est de forme sphérique. Les particules sphériques adoptent ensuite une forme rhomboédrique en s'agencant les unes avec les autres. La figure 19 illustre le résultat de ce processus.

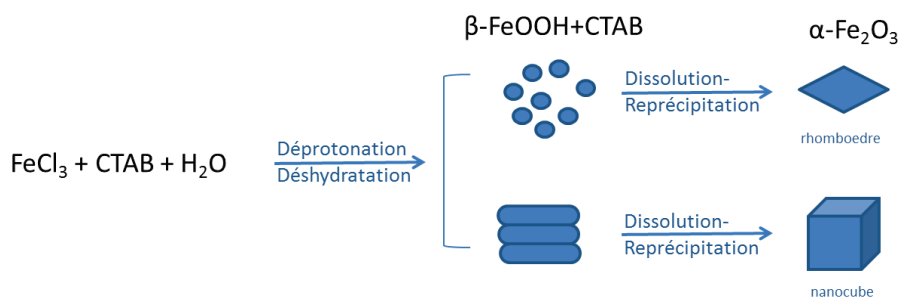


Figure 19: Schéma illustrant le mécanisme de croissance de l'hématite, en forme de cube et de rhomboédre, lors de la synthèse hydrothermale.

Par ailleurs, lorsque la concentration en CTAB diminue, il est possible que sa quantité ne soit plus assez suffisante ; le surfactant se fixe alors préférentiellement sur certaines faces. La croissance des particules s'oriente donc selon une direction privilégiée. La figure 20 illustre la nanostructure d'un intermédiaire réactionnel intervenant dans la formation des particules d'hématite ; il s'agit de l'akaganéite. Ce dernier est constitué de particules allongées, en forme de bâtonnet, de 50 à 100 nm de longueur et 20 nm de largeur. La coalescence de ces nanoparticules à fort coefficient d'anisotropie de forme conduira alors à la formation de cubes d'hématite après un traitement de 12 heures à 120°C.

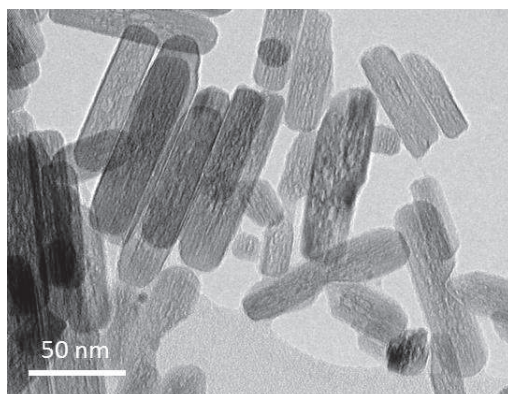


Figure 20: Image conventionnelle enregistrée au MET illustrant des particules d'akaganéite.

### 1.3. Caractérisation des particules de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Les particules synthétisées adoptent diverses morphologies selon les conditions expérimentales mises en œuvre. Ces dernières sont rassemblées dans le tableau 1. Afin de décrire précisément la morphologie, la taille et la structure cristalline des nanoparticules de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  synthétisées, plusieurs outils de caractérisation à différentes échelles d'observation ont été utilisés.

Tableau 1 : Conditions expérimentales établies pour la synthèse de particules de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  et morphologies obtenues.

N°	Type de synthèse	Rapport $\text{FeCl}_3/\text{CTAB}$	Température	Temps	Morphologie
1	Autoclave	0,25	120°C	18 h	Rhomboédrique
2	Autoclave	1,25	120°C	18 h	Cubique
3	Micro-ondes	0,25	180°C	30 min	Rhomboédrique
4	Micro-ondes	1,25	180°C	30 min	Polyédrique

### 1.3.1. Caractérisation par microscopie électronique

La morphologie, la taille et l'état d'agglomération des particules de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  obtenues ont été identifiés à l'aide d'observation au microscope électronique à balayage (MEB). Le microscope utilisé est un MEB FEI Nova NanoSEM 450 équipé d'un canon à électrons de type S-FEG Schottky fonctionnant entre 50 V et 30 kV avec une résolution spatiale pouvant atteindre 3 nm à 15 kV. Les images ont été enregistrées à une tension de 2 kV afin de minimiser les effets de brillance liés à l'accumulation des charges. La figure 21 représente une image enregistrée au MEB de particules d'hématite synthétisées par voie hydrothermale en fixant un ratio précurseur/CTAB égal à 0,25. Cette image montre des nanoparticules monodispersées et légèrement agglomérées, de morphologie rhomboédrique et dont la taille est inférieure à 100 nm.

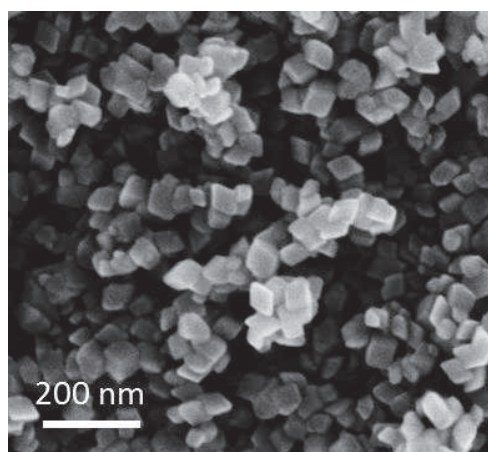


Figure 21: Image enregistrée au MEB et montrant des nanoparticules de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  de forme rhomboédrique ; les concentrations en réactifs sont  $C(\text{FeCl}_3) = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$  et  $C(\text{CTAB}) = 0,04 \text{ mol L}^{-1}$  et la réaction a été réalisée à 120°C pendant 18 heures.

Les nanoparticules obtenues par synthèse assistée thermiquement à l'aide de micro-ondes (appelée « synthèse micro-ondes » dans la suite du manuscrit), à partir d'un ratio précurseur/surfactant identique, sont similaires à celles du pulvérulent issu du procédé autoclave. Lorsqu'un ratio plus élevé est expérimenté, par exemple de 1,25, les particules élaborées par synthèse autoclave sont de tailles plus importantes. Comme mentionné précédemment, il s'agit de la quantité de CTAB qui n'est alors plus suffisante pour confiner la croissance. Ces nanoparticules sont représentées sur la figure 22 à divers grossissements.

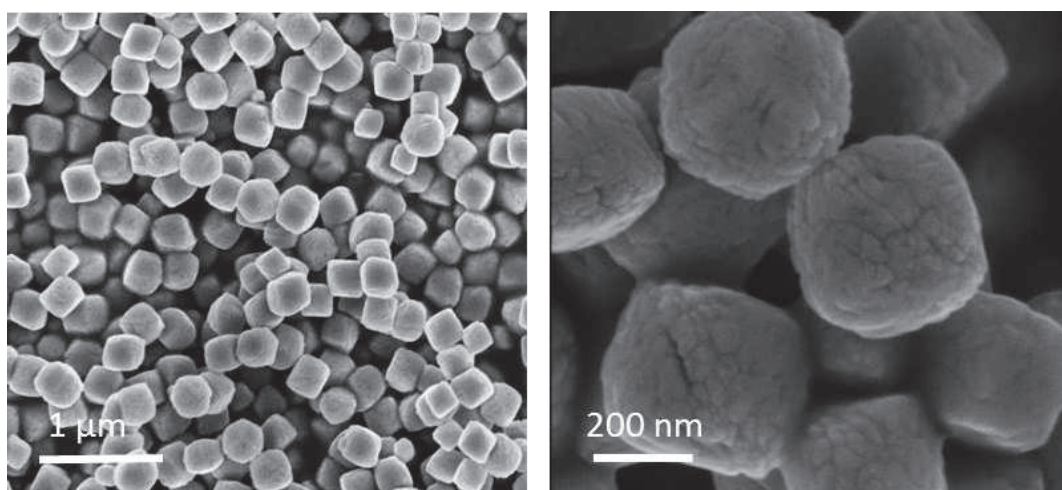


Figure 22: Micrographies obtenues au MEB, montrant des nanoparticules cubiques de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ; les conditions expérimentales initiales sont les suivantes :  $C(\text{FeCl}_3) = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$  et  $C(\text{CTAB}) = 0,04 \text{ mol L}^{-1}$ . La synthèse a été conduite à  $120^\circ\text{C}$  pendant 18 heures.

Il s'agit de cubes aux sommets chanfreinés d'environ 250-300 nm et présentant une surface accidentée et rugueuse (figure 22). Les images enregistrées à faible grossissement montrent des poudres composées de particules monodisperses et de forme homogène. A plus fort grossissement, ces images révèlent des particules dont la structure est poreuse. Pour des concentrations initiales identiques en réactifs et un rapport précurseur/surfactant de 1,25, la synthèse par voie rapide micro-ondes conduit cette fois-ci à des particules caractérisées par une morphologie et une taille différentes. Il s'agit de particules polycristallines monodisperses en forme d'octaèdre aux sommets arrondis (figure 23) dont la taille est de l'ordre de 200 nm. Pour une concentration en CTAB identique, plus la concentration en chlorure de fer (III) est élevée et plus la taille des particules obtenues est importante.



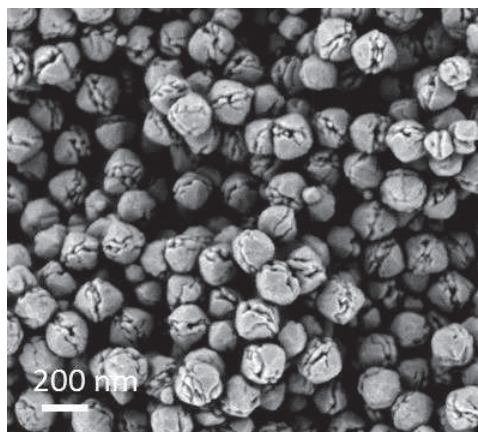


Figure 23: Micrographie obtenue au MEB montrant des nanoparticules de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  de forme octaédrique synthétisées par voie micro-ondes ; les concentrations initiales en réactifs sont :  $C(\text{FeCl}_3) = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$  et  $C(\text{CTAB}) = 0,04 \text{ mol L}^{-1}$ . La synthèse s'est déroulée à  $180^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes.

La méthode développée pour synthétiser des particules de taille micrométrique adoptant une forme octaédrique tronquée au(x) sommet(s) a été décrite à plusieurs reprises dans la littérature. Par exemple, Y. Xu *et al.* [35] ont préparé de telles particules sans ajout de surfactant dans le mélange réactionnel. Des observations complémentaires, couplées à des analyses par diffraction électronique en mode aire sélectionnée, ont été entreprises au microscope électronique à transmission (MET) afin de caractériser la morphologie et la structure de ces particules à une échelle plus fine. Pour cela, un microscope électronique TECNAI F20 ST opérant à une tension d'accélération de 200 kV a été utilisé. Une petite quantité de nanoparticules a été préalablement dispersée dans de l'éthanol absolu à l'aide d'un traitement aux ultrasons. Une goutte de cette dispersion a ensuite été déposée sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane polymère trouée. Les images rassemblées sur la figure 24 illustrent les différentes particules (rhomboédrique, pseudo-cubique et pseudo-octaédrique) d'hématite synthétisées par voie hydrothermale.

Une analyse granulométrique a été menée à partir des images collectées au MET. L'étude a été réalisée sur une population d'une centaine d'objets. La dimension caractéristique des particules (i.e. la petite diagonale du rhomboèdre, arête du cube, diamètre équivalent de la projection de l'octaèdre) a été mesurée pour chaque échantillon et traitée statistiquement. Les valeurs moyennes calculées sont de  $(55 \pm 8) \text{ nm}$ ,  $(262 \pm 43) \text{ nm}$  et  $(188 \pm 15) \text{ nm}$  respectivement pour les rhomboèdres, les cubes et les octaèdres.

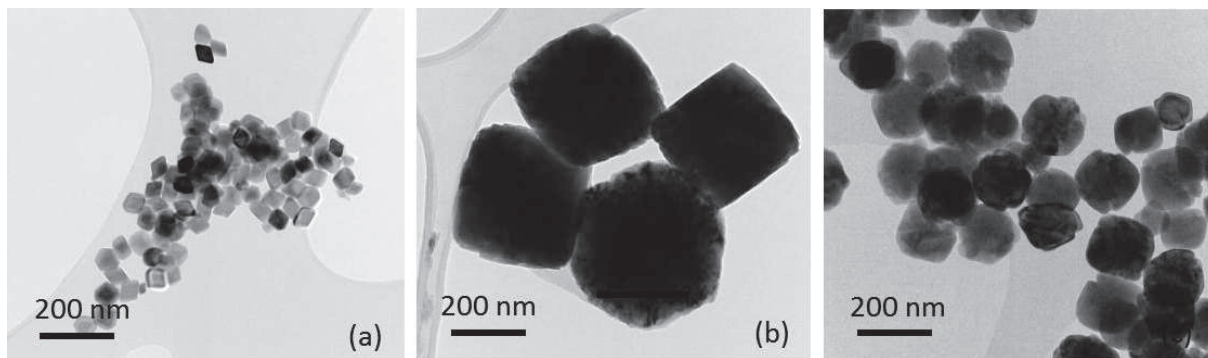


Figure 24: Images de nanoparticules de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  enregistrées au MET. Trois types de morphologie ont été obtenus, (a) rhomboédrique, (b) peuso-cubique et (c) pseudo-octaédrique.

Une analyse par diffraction électronique en sélection d'aire a été réalisée afin de vérifier la pureté des trois échantillons d'hématite synthétisés. En raison de la très faible taille de sonde électronique et donc de l'aspect très local de l'analyse, cette technique permet de mettre en évidence d'éventuelles impuretés qui ne sont pas détectables par diffraction des rayons X. Les clichés de diffraction électronique ont été collectés sur différentes zones de l'échantillon choisies aléatoirement et sélectionnées à l'aide d'un diaphragme de sélection d'aire de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre ; la figure de diffraction observée est alors caractéristique de la zone sélectionnée (figure 25).

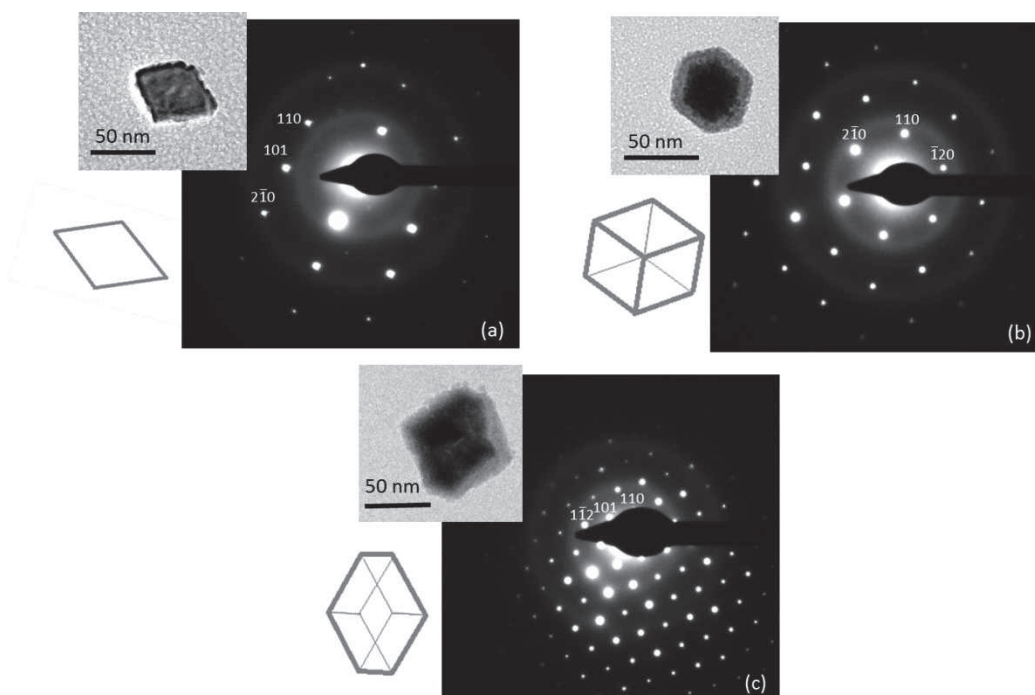


Figure 25: Clichés de diffraction électronique, en mode sélection d'aire, collectés sur des particules d'hématite de forme rhomboédrique orientées selon les axes de zone (a)  $[010]$ , (b)  $[001]$  et (c)  $[\bar{1}11]$ .

Tous les clichés de diffraction électronique enregistrés peuvent être indexés dans une structure hématite. Les échantillons synthétisés par voie hydrothermale s'orientent donc vers des systèmes monophasés. La figure 26 présente respectivement une image MET enregistrée en haute résolution (HR), illustrant une projection de la densité électronique, et la FFT correspondante.

L'encart de la figure 26a représente une image HR filtrée correspondant au plan (001). La distance entre deux plans réticulaires mesurée sur cette image est de 2,9 Å. Le halo diffus qui apparaît sur le contour de la particule est dû à la membrane polymère sur laquelle elle est maintenue.

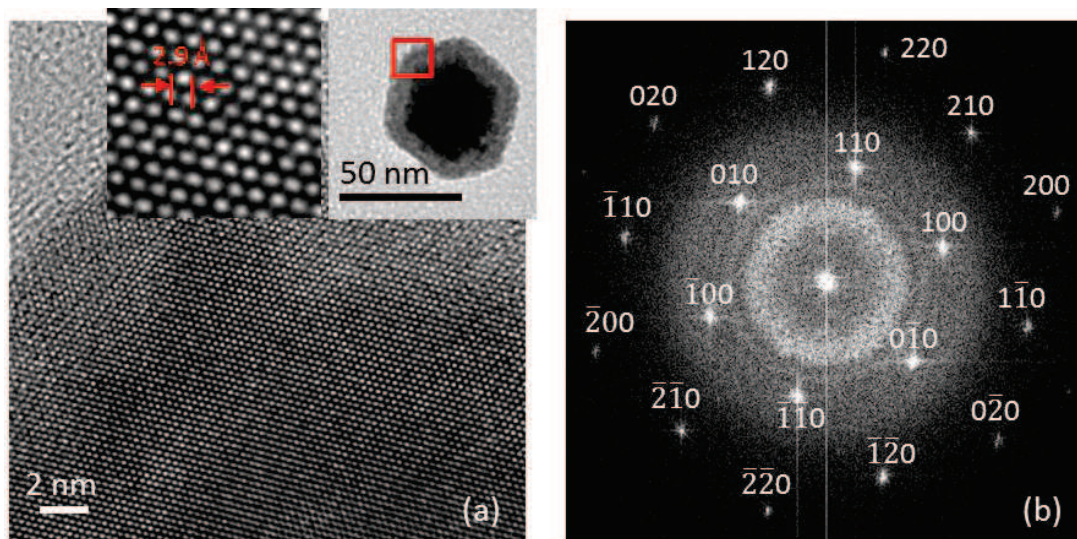


Figure 26: (a) Images haute résolution enregistrées au MET à différents grossissements et (b) image FFT correspondante.

### 1.3.2. Diffraction des rayons X sur poudre

La diffraction des rayons X (DRX) sur poudre est une technique de base de caractérisation des matériaux. Elle consiste à irradier un échantillon à l'aide d'un faisceau de rayons X dont la longueur d'onde est de l'ordre de grandeur des distances inter-atomiques caractéristiques, puis de recueillir, suite à son interaction avec la matière, l'intensité diffractée à différents angles. Cette technique est compatible avec les échantillons cristallisés. Les rayons X sont générés suite à la collision d'un faisceau électronique avec une anti-cathode métallique. Lorsque les rayons X interagissent avec une famille de plans réticulaires d'indices hkl d'un cristal, les atomes le constituant diffusent une onde de faible amplitude. Si le cristal est positionné de

telle sorte que la loi de Bragg est vérifiée (équation 14), les ondes sont en phase et interfèrent de manière constructive pour donner lieu à un faisceau diffracté dont l'intensité est proportionnelle au carré de l'amplitude. Pour cela, la différence de marche entre le faisceau incident et le faisceau diffracté doit être un multiple de la longueur d'onde suivant la relation :

$$n \times \lambda = 2d_{hkl} \times \sin \theta \quad (14)$$

Avec  $d_{hkl}$  la distance interréticulaire entre les plans (hkl) qui diffractent,  $\theta$  l'angle d'incidence du faisceau de rayons X et  $\lambda$  sa longueur d'onde.

La diffraction des rayons X sur poudre a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre Siemens D500 opérant avec la raie  $K\alpha$  du Co ( $\lambda = 1,789$  nm) sur une plage angulaire de 22 à 120° avec un pas de 0,032° et un temps de comptage de 0,5 s par pas. La figure 27 présente les diagrammes de diffraction collectés sur les différents échantillons de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> synthétisés dans le cadre de cette étude. L'ensemble des pics de diffraction peut être indexé dans la maille rhomboédrique de la phase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de groupe d'espace  $R\bar{3}c$ . La diffraction des RX a été principalement utilisée afin de vérifier la qualité des produits issus de la synthèse. Elle a également permis de déterminer les paramètres de maille et la taille moyenne des cristallites. Les paramètres de maille ont été déterminés par un affinement de type Le Bail mené à l'aide du logiciel FullProf et de son interface WinPlotr. Cet affinement par moindres carrés consiste à minimiser le résidu calculé entre le profil expérimental et le diagramme simulé à partir d'un modèle en faisant varier les différents paramètres le caractérisant.

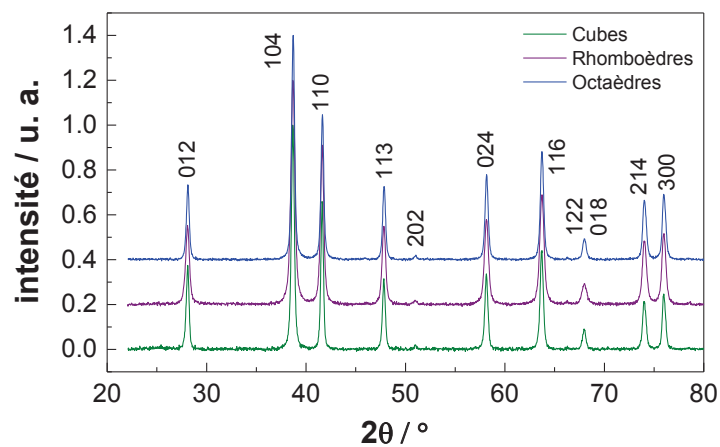


Figure 27: Diagrammes de diffraction X des poudres d'hématite synthétisées par les procédés autoclave et micro-onde.

La taille moyenne des cristallites peut être estimée en appliquant la formule de Scherrer :

$$t = \frac{K \times \lambda}{B \times \cos\theta} \quad \text{avec } B = \sqrt{B_{\text{obs}}^2 - B_{\text{std}}^2} \quad (15)$$

K est un facteur de forme constant ( $K \sim 0,9$ ),  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement incident ( $\lambda = 1,789$  nm), et  $2\theta$  la position angulaire du pic considéré.  $B_{\text{obs}}$  est la largeur à mi-hauteur du pic et  $B_{\text{std}}$  la contribution instrumentale à la largeur à mi-hauteur. Les valeurs de la taille moyenne des cristallites estimées sont rassemblées dans le tableau 2.

Tableau 2 : Comparaison de la taille des particules mesurées sur les images MET et de la taille des cristallites estimée en DRX.

Echantillons	Taille mesurée au MET	Taille estimée par DRX
1 (Rhomboides)	55 nm	60 nm
2 (Cubes)	262 nm	240 nm
4 (Octaèdres)	188 nm	290 nm

La taille des cristallites a été calculée à partir de l'équation de Scherrer appliquée au pic associé au plan d'indices (110). Pour les échantillons n°1 et n°2, la taille estimée par la formule de Scherrer est assez proche de la taille mesurée sur les images enregistrées au MET. Par contre, une différence de taille d'environ 100 nm est constatée pour l'échantillon n°4. Les estimations par DRX sont cohérentes pour les deux premiers échantillons. Pour l'échantillon n°4, il est probable que les tailles mesurées sur les images MET ne soient pas représentatives de la globalité de l'échantillon.

### 1.3.3. Propriétés optiques

La structure de l'hématite est composée de cations  $\text{Fe}^{3+}$ . La structure électronique de  $\text{Fe}^{3+}$  est, selon la règle de remplissage de Klechkowski :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^5$ . Les niveaux d'énergie des cinq orbitales 3d de l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  sont dégénérés c'est-à-dire qu'elles se trouvent toutes au même niveau d'énergie. Dans le composé  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , les cations  $\text{Fe}^{3+}$  sont localisés dans un environnement octaédrique. Le champ cristallin imposé par les ligands  $\text{O}^{2-}$  crée alors une levée de dégénérescence des orbitales 3d. Comme illustré schématiquement sur la figure 28, les orbitales  $3d_{xy}$ ,  $3d_{xz}$  et  $3d_{yz}$  (dirigées selon l'axe des  $\text{O}2p$  de l'oxygène) forment un triplet et



les orbitales  $3d_{x^2-y^2}$  et  $3d_{z^2}$  un doublet positionné à plus haute énergie. Les orbitales 2p de l'oxygène possèdent une énergie plus faible que les orbitales 3d du fer. La bande de valence est constituée des orbitales 3d remplies du fer et des orbitales 2p non liantes de l'oxygène. La bande de conduction est composée des orbitales 3d vides du fer. Cette structure de bande a été décrite par Z. Zhang *et al.* [48]. La différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction est pour l'hématite de 2,2 eV.

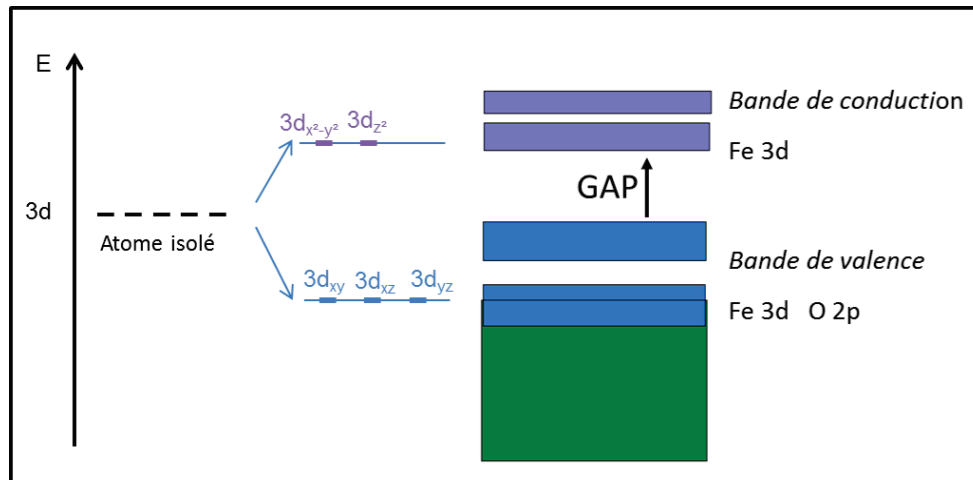


Figure 28: Levée de dégénérescence des orbitales 3d sous l'effet du champ cristallin généré par les ligands  $O^{2-}$  et structure de bandes de l'hématite, (en vert les orbitales 2p de l'oxygène, en bleu et violet les orbitales 3d du fer).

Dans les oxydes de fer, deux phénomènes sont principalement responsables de la couleur : l'absorption et la diffusion de la lumière. Ces deux processus sont régis par les propriétés optiques du matériau, plus spécifiquement son indice optique, mais également par ces caractéristiques morphologique et dimensionnelle comme sa forme et sa taille. Les suspensions à base de particules rhomboédriques ont une couleur orange (figure 29a) tandis que celles à base de particules cubiques sont de couleur rose (figure 29b), voire même rouge pour des concentrations plus importantes.

Ces deux échantillons ont été caractérisés au spectromètre UV-visible ; les résultats sont présentés sur la figure 30. Les pics d'absorption relatifs aux particules rhomboédriques sont décalés vers les UV par rapport à ceux identifiés pour les homologues de forme cubique. Cet écart peut s'expliquer par la différence de taille et de forme des particules dans les deux échantillons étudiés. En effet, plusieurs auteurs ont reporté une influence de la taille et de la forme des particules d'hématite sur ses propriétés optiques. M. Kerker *et al.* ont observé que

les suspensions constituées de particules d'hématite dont la taille est inférieure à 100 nm sont de couleur orangée.

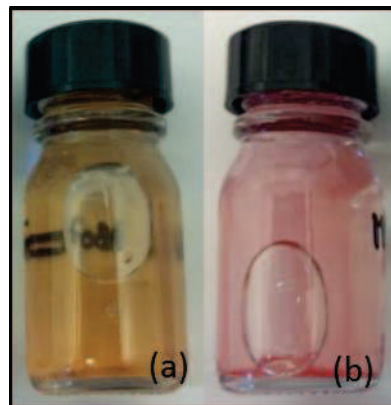


Figure 29: Photographies des suspensions contenant des particules d'hématite en formes de (a) rhomboédrique (orange) et (b) cube (rose).

Lorsque la taille des particules est comprise entre 100 et 500 nm, les suspensions sont de couleur rouge et, pour des particules de tailles micrométriques, elles sont violettes [49]. Par exemple, S. Zeng *et al.* ont étudié le spectre d'absorption de fils d'hématite de taille nanométrique et ont noté un décalage des pics d'absorption vers les plus faibles longueurs d'onde lorsque leur taille diminue [50].

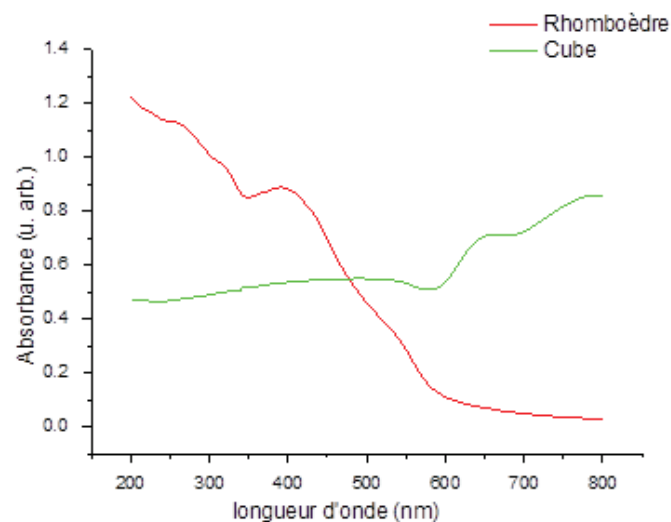


Figure 30: Spectres UV-Visible enregistrés sur les particules d'hématite rhomboédriques (en rouge) et cubiques (en vert).



#### 1.4. Composés $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substitués

Différents oxydes métalliques peuvent être utilisés pour substituer l'hématite en suivant une méthode de synthèse par voie liquide. P. Sun *et al.* ont élaboré des particules d'hématite de forme cubique et dopées au cuivre à partir d'une synthèse hydrothermale [51]. En fonction du substituant utilisé, certaines propriétés physiques de l'hématite peuvent être modifiées. Par exemple S. Ramya *et al.* ont étudié l'influence de la nature du substituant sur les propriétés optiques de l'hématite. Dans le cadre de leurs études, trois substituants ont été considérés : Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> ou Cu<sup>2+</sup>. Une diminution de l'absorbance des composés substitués par rapport à l'hématite pure [52] a été constaté. S.S. Shinde *et al.* ont modifié les propriétés électriques de l'hématite, par substitution avec de l'aluminium, utilisé dans le cadre d'applications photovoltaïques [53]. Il existe différents types de substitution : d'une part le substituant peut remplacer un atome de fer dans la maille de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : dans ce cas, les paramètres de maille de la phase substituée sont modifiés dans la mesure où l'élément remplaçant a un rayon ionique plus faible ou plus élevé que l'élément initialement présent ; d'autre part, le substituant peut s'insérer au niveau d'un site interstitiel lacunaire de la structure. Ce mécanisme d'insertion peut également modifier les paramètres de mailles. Ainsi, dans le but d'étudier l'influence de la composition chimique sur les propriétés optiques, des synthèses de particules d'hématite dopées ont été réalisées. Les dopants utilisés sont le manganèse, l'aluminium et le zinc.

##### 1.4.1. Synthèse de particules d'hématite substituées

Le protocole de synthèse utilisé pour la synthèse de particules d'hématite substituées est identique à celui décrit précédemment pour les particules d'hématite rhomboédriques. Ainsi, la morphologie attendue pour les particules d'hématite substituées est rhomboédrique. La synthèse a été réalisée à partir de chlorure de fer (III) et en présence de CTAB comme agent structurant ; le précurseur de l'élément substituant a été ajouté avant activation thermique de la réaction en fixant un rapport Fe/M égal à 0,01.

La formulation chimique recherchée en réalisant cette substitution est de type Fe<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (avec M = Mn, Zn et Al) ; selon cette écriture, x/2 représente donc la teneur en pourcents atomiques de l'élément substituant. La figure 31 montre les images des nanoparticules de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substituées enregistrées au MEB.

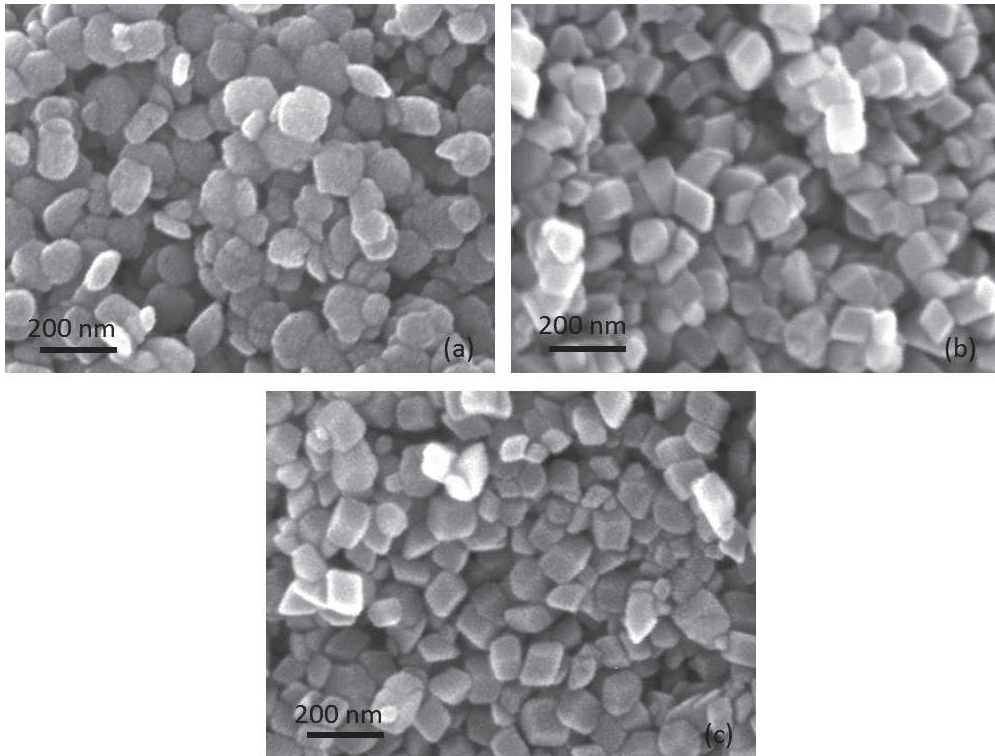


Figure 31: Images enregistrées au MEB sur les échantillons d'hématite substitués avec (a) Al, (b) Mn et (c) Zn.

Lorsque Mn (figure 31b) et Zn (figure 31c) sont utilisés comme substituants, la majorité des particules obtenues sont pseudo-rhomboédriques et, pour certaines, la forme est moins bien contrôlée. Par contre, les particules substituées avec Al (figure 31a) n'adoptent pas une forme rhomboédrique. Elles ont une forme arrondie et ressemblent plutôt à des paillettes. La présence du substituant modifie donc la croissance de ces cristallites. Les trois échantillons sont polydisperses avec des tailles de particules inférieures à 100 nm même si, pour les échantillons contenant des particules pseudo-rhomboédriques, la majorité des particules affichent une taille autour de 60 nm.

#### 1.4.2. Caractérisation structurale

Afin de s'assurer que l'élément substituant s'est effectivement introduit dans la structure cristalline de l'hématite, les échantillons ont été analysés par diffraction des rayons X sur poudre. Si l'opération de substitution a échoué, les éléments non introduits dans la structure apparaîtront sous la forme d'une (ou de plusieurs) phase(s) secondaire(s). La figure 32 présente les diffractogrammes enregistrés pour les trois échantillons d'hématite substitués accompagnés, à titre comparatif, du profil de diffraction d'un échantillon d'hématite pure. Les pics de diffraction des différents diffractogrammes peuvent être indexés dans la maille

rhomboédrique de l'hématite de groupe d'espace  $R\bar{3}C$ . Par ailleurs, l'ensemble des diffractogrammes relatifs aux échantillons substitués révèle un décalage des pics vers les grands angles de Bragg comparé au diffractogramme de référence collecté sur l'échantillon  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Ce phénomène est caractéristique d'une diminution du volume de la maille en accord avec le rayon ionique des éléments dopants ( $r_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{VI}} = 135$  pm,  $r_{\text{Mn}^{2+}}^{\text{VI}} = 140$  pm et  $r_{\text{Al}^{3+}}^{\text{VI}} = 125$  pm et  $r_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{VI}} = 140$  pm [54]).

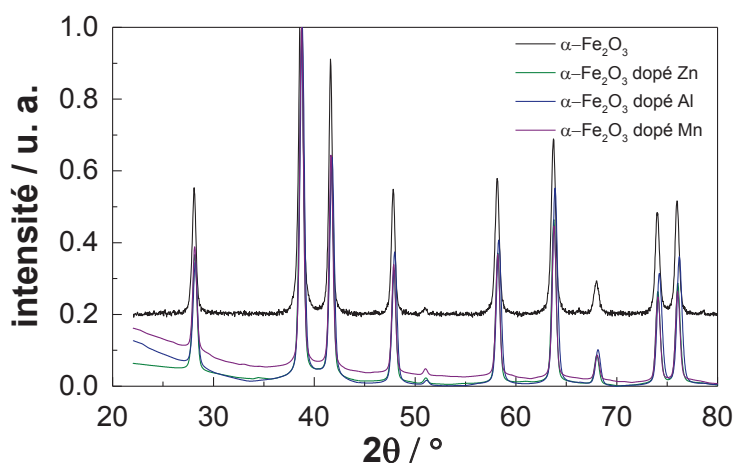


Figure 32: Diagrammes de diffraction X collectés sur les échantillons d'hématite substituée. Comparaison avec le diffractogramme de référence enregistré sur  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Les diffractogrammes ont été affinés par la méthode de Le Bail afin de déterminer les paramètres de maille. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.

Tableau 3 : Paramètres de maille des échantillons d'hématite substituée comparés à ceux de  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Echantillons	a = b (Å)	c (Å)	Volume de maille (Å <sup>3</sup> )
$\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$	5,03800	13,77200	302,72
$\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ substitué Al	5,0242(3)	13,7366(8)	300,29
$\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ substitué Mn	5,0343(2)	13,7488(6)	301,76
$\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ substitué Zn	5,0325(2)	13,7601(7)	301,79

## 2. Hydroxyde et oxyde de nickel (II)

Dans le cadre de cette thèse, l'hydroxyde et l'oxyde de nickel (II) ont été étudiés afin de disposer d'une deuxième teinte totalement différente de celle des particules d'hématite. L'hydroxyde de nickel (II) est de couleur verte. L'oxyde de nickel (II) obtenu par calcination de cet hydroxyde est de couleur brune. Le nickel est très utilisé dans le domaine de l'électrochimie et dans les dispositifs micro-électriques. L'hydroxyde de nickel est particulièrement utilisé dans les accumulateurs à base d'hydrures métalliques. L'oxyde de nickel (II) est connu pour ses propriétés électroniques, catalytiques et magnétiques, et il est utilisé dans les cellules photovoltaïques de nouvelle génération.

### 2.1. L'hydroxyde de nickel

#### 2.1.1. Structure de l'hydroxyde de nickel (II)

L'hydroxyde de nickel (II) cristallise dans un système de type Brucite  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  de groupe d'espace  $P\bar{3}m1$  (n°164). La figure 33 présente cette structure. Les atomes d'oxygène forment un empilement hexagonal compact de type ABAB, ... dans lequel les cations  $\text{Ni}^{2+}$  occupent les sites octaédriques d'un plan sur deux. L'hydroxyde présente une structure lamellaire de type  $\text{CdI}_2$  constituée d'un empilement de feuillets  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  le long de l'axe c. Dans cette structure, il existe des liaisons O-H iono-covalentes parallèlement à l'axe c. Lors de la croissance le long de cet axe, les couches constituées d'atomes d'oxygène s'empilent de façon à être parfaitement superposées aux couches précédentes. Entre deux feuillets consécutifs, il n'existe pas de liaison hydrogène se formant entre les groupements O-H.

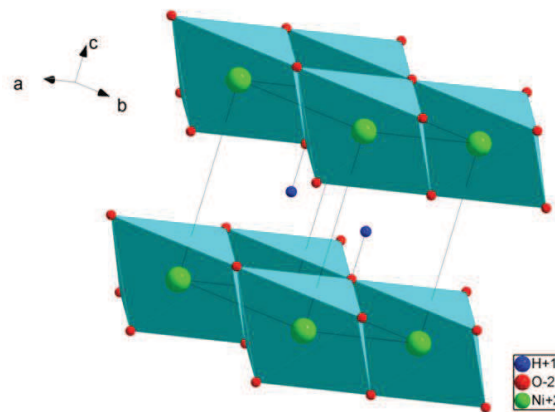


Figure 33: Structure cristallographique de l'hydroxyde de nickel (II) de formulation chimique  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .

Chaque feuillet est constitué d'octaèdres  $\text{NiO}_6$  partageant des arêtes. Le paramètre de maille  $a$  correspond à la distance Ni-Ni au sein d'un feuillet tandis que la distance interfeuillet est déduite du paramètre de maille  $c$ . Les positions atomiques et les paramètres de maille de cette structure ont été déterminés par V. Yu. Kazimirov *et al.* [55]. Les paramètres de maille sont approximativement les suivants :  $a = 3,126 \text{ \AA}$  et  $c = 4,605 \text{ \AA}$  (JCPDS n°14-0117).

### 2.1.2. Synthèse hydrothermale

La synthèse d'hydroxydes de nickel (II) peut être réalisée par voie chimique, en solution aqueuse, en utilisant une base faible. En suivant cette méthode, C. Coudun a synthétisé des particules d'hydroxyde de nickel (II) en forme de cylindre [56].

#### Mode opératoire

La synthèse d'hydroxyde de nickel (II) se déroule en deux étapes. Tout d'abord, 600 mL d'une solution de didodécylsulfate (DS) de nickel à  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  a été préparée. Le didodécylsulfate de nickel ( $\text{Ni}(\text{DS})_2$ ) est fabriqué à partir de SDS (dodécylsulfate de sodium) et de nitrate de nickel (II) en excès. Les deux composés sont dissous simultanément dans de l'eau distillée et la solution résultante est conservée à une température de  $4^\circ\text{C}$ . Au bout de quelques heures, des paillettes vert pâle apparaissent. Elles sont récupérées après lavage et lyophilisation. Le produit formé est du didodécylsulfate de nickel  $\text{Ni}(\text{DS})_2$  appelé également tensioactif fonctionnalisé au nickel. Le sodium monovalent du SDS est en fait substitué par du nickel divalent. Cette substitution induit la formation d'une micelle directe de taille plus grande car le cation  $\text{Ni}^{2+}$  a un pouvoir polarisant plus important que  $\text{Na}^+$ . La structure cristalline et la morphologie des particules obtenues sont régies en partie par la mobilité des cations métalliques lors de l'étape de nucléation. Les micelles formées à partir des agents surfactants peuvent influencer sur cette mobilité.

La première étape consiste en l'ajout avec un débit de  $10 \text{ mL min}^{-1}$  de la base  $\text{NH}_3$  (1,184 mole dans 400 mL d'eau) dans la solution de nickel préparée précédemment. Dès l'addition de la base, le milieu réactionnel se trouble ; un précipité d'hydroxyde de nickel verdâtre apparaît spontanément. Lorsque le pH de la solution augmente, par ajout continu d'ammoniaque, le milieu réactionnel devient bleu pâle, puis bleu foncé. La suspension forme progressivement un gel blanc qui, après quelques minutes, se transforme en un précipité violet

dans un milieu limpide. La suspension est alors maintenue 3 heures à 25°C. La seconde étape consiste à chauffer le mélange réactionnel à une température de 60°C. L'hydroxyde de nickel est alors obtenu par élimination progressive de l'ammoniac. La suspension devient bleue, puis verte, indiquant la formation de l'hydroxyde de nickel (II) sous la forme d'un précipité. Le mode opératoire est inspiré de la synthèse décrite par C. Coudun dans sa thèse [56]. L'échantillon pulvérulent obtenu a été caractérisé par DRX afin d'en contrôler la pureté. Le diagramme de diffraction X présenté sur la figure 34 indique que seule la phase  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> s'est formée.

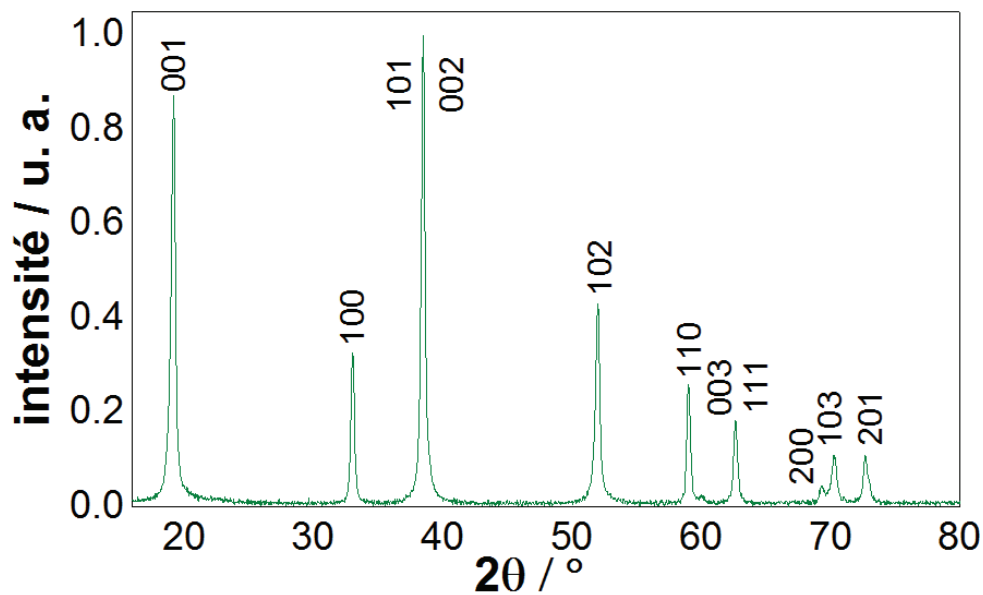


Figure 34: Diagramme de diffraction des rayons X enregistré sur l'échantillon de formulation  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>.

### Influence des paramètres de synthèse

Les caractéristiques (phase, morphologie, taille, ...) des matériaux obtenus dépendent de plusieurs paramètres (choix des précurseurs, concentration en réactifs, température de la réaction, temps de maturation, ...) définis lors de la synthèse.

C. Coudun *et al.* ont étudié l'influence de quelques-uns de ces paramètres sur la cristallinité du produit de synthèse. Par exemple, selon la quantité d'ammoniacque ajoutée, une phase  $\alpha$ - ou  $\beta$ - peut être obtenue. La phase  $\alpha$ - correspond à une phase turbostratique c'est-à-dire constituée d'une structure en feuillets parallèles et désorientés les uns par rapport aux autres [57]. Dans le cas d'un ajout d'une quantité importante d'ammoniacque, la phase  $\beta$  qui se forme préférentiellement présente de nombreux défauts de croissance. Lorsque le rapport  $\text{NH}_3/\text{Ni}^{2+}$



est maintenu constant mais que la concentration totale en réactifs augmente, une diminution de la taille des cristallites formés est constatée. C. Coudun *et al.* ont également constaté que la température de synthèse a une influence sur la taille des particules synthétisées. Si seule la deuxième étape est impactée par cette augmentation de température, des objets de plus grandes tailles sont obtenus. Si la température est augmentée dès la première étape, une diminution de la taille des particules est notée. A. P. de Moura *et al.* ont synthétisé des particules de  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> par action de l'ammoniaque sur le complexe aquo [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> formé par hydrolyse du précurseur à base de nickel (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Le complexe [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> se forme, ce qui se traduit par un passage du vert au bleu de la couleur de la solution. Le chauffage entraîne alors la formation d'un précipité vert caractéristique de  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>. D'après A. P. de Moura *et al.*, l'ammoniac joue un rôle déterminant dans la croissance des nucléis de  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> [58].

Une autre méthode a été mise en œuvre par D. Yang *et al.* pour la synthèse de particules d'hydroxyde de nickel  $\alpha$ - à partir de sulfate de nickel et de soude [59]. Après mélange de ces deux réactifs, le gel de coloration verte obtenu est traité à 100°C pendant 24 heures. Le précipité alors formé est plongé dans une solution de soude (0,4 M) chauffée à une température de 60°C pendant 48 heures. Les nanoparticules obtenues ont la forme de plaquette. Les observations au MEB et au MET révèlent une morphologie en bâtonnet dont les dimensions sont approximativement : longueur (80-250 nm), largeur (25-60 nm) et épaisseur (4-9 nm).

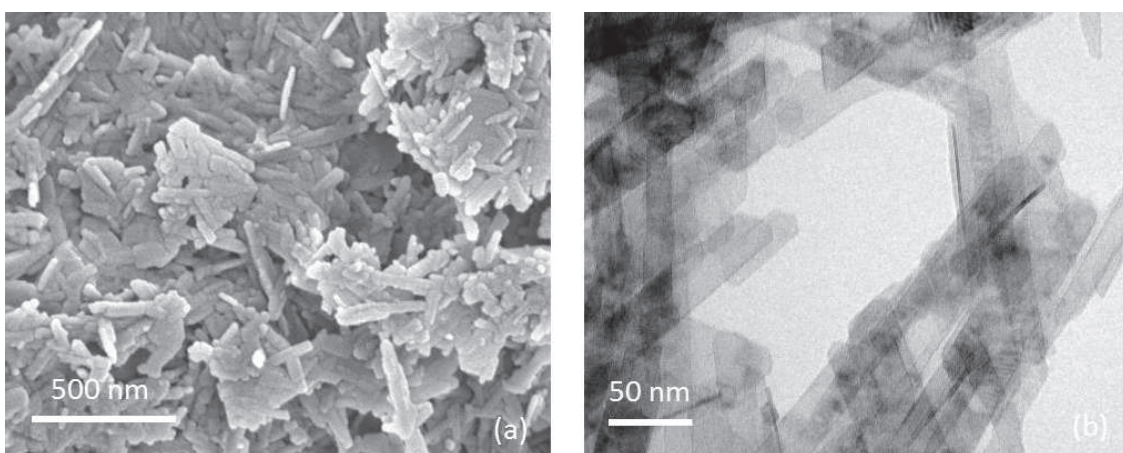


Figure 35: Images collectées au (a) MEB et (b) MET sur des nanoparticules de  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>.



### 2.1.3. Mécanisme de formation

Plusieurs auteurs ont décrit le processus de formation de  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>. J.P. Jolivet *et al.* ont proposé une description générale de la formation des oxydes de type M(OH)<sub>2</sub> [42]. Dans cette description, l'auteur précise que ce processus de formation est activé par l'étape d'hydroxylation conduisant aux précurseurs de charge nulle [Ni(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>0</sup>. Ensuite, ces précurseurs se condensent pour former des dimères, puis des tétramères plans par un processus d'olation. Les feuillets de la structure de Ni(OH)<sub>2</sub> sont formés par association des tétramères et départ de molécules d'eau. G. Soler-Illia *et al.* ont proposé un mécanisme de formation amorcé par condensation des tétramères. La construction du feuillet se fait ensuite par incorporation de monomères [60]. G. Defontaine *et al.* ont étudié l'influence du taux d'hydrolyse [61], par addition de différentes quantités de soude dans une solution de chlorure de nickel, sur la formation de particules de Ni(OH)<sub>2</sub>. Pour de faibles taux d'hydrolyse, de fines aiguilles d'hydroxyde de nickel (II) se forment selon un mécanisme réactionnel s'appuyant sur la condensation par ololation de tétramères plans dans une seule direction. Des fibres plus épaisses se forment ensuite par juxtaposition de ces fibres primaires.

### 2.1.4. Caractérisation par microscopies électroniques

Une image collectée au MEB montre que l'échantillon pulvérulent préparé par voie hydrothermale est composé de particules pseudo-cylindriques et polydisperses, construites à partir d'empilements de plaquettes élémentaires (figure 36) perpendiculairement à la génératrice.

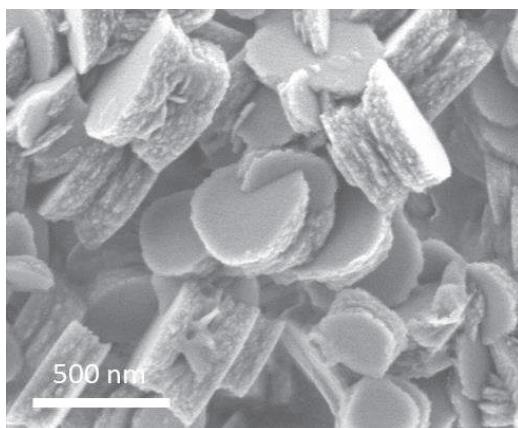


Figure 36: Image enregistrée au MEB illustrant un amas de particules de  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> préparées par synthèse hydrothermale.

Les images obtenues par microscopie en transmission permettent de mieux apprécier la structure multi-feuillets de ces nanoparticules (figure 37).

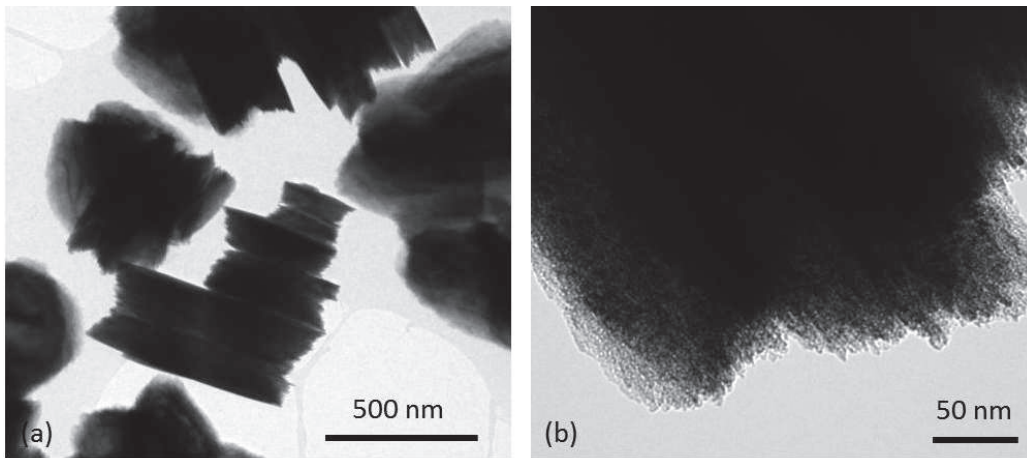


Figure 37: Images collectées au MET (a) de particules de  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> et (b) agrandissement d'une particule détaillant la structure interne des feuillets.

La figure 38a présente une image enregistrée au MET d'une particule cylindrique d'hydroxyde de nickel  $\beta$ - orientée suivant sa génératrice. Le cliché de diffraction de cette particule, constituée de l'empilement de multiples feuillets, est caractéristique d'un échantillon monocristallin. Ceci indique que l'ensemble de ces entités de base se superpose selon la direction (001) qui correspond à l'axe c de la structure de Ni(OH)<sub>2</sub>.

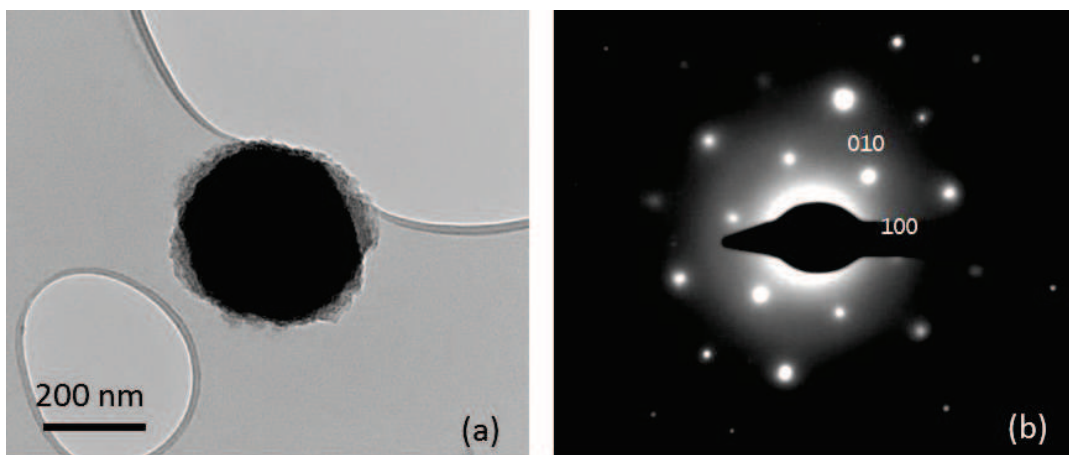


Figure 38: (a) Image enregistrée au MET d'une particule cylindrique dont la génératrice est orientée parallèlement au faisceau d'électrons et (b) cliché de diffraction électronique en mode aire sélectionnée de la particule.

## 2.2. L'oxyde de nickel (II)

### 2.2.1. Structure de l'oxyde de nickel (II)

L'oxyde de nickel de formulation chimique NiO cristallise dans une structure cubique à faces centrées (CFC) de type NaCl (figure 39) et de groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  (n° 225) [62]. Le paramètre de maille est  $a = 4,175 \text{ \AA}$  (JCPDS 65-2901).

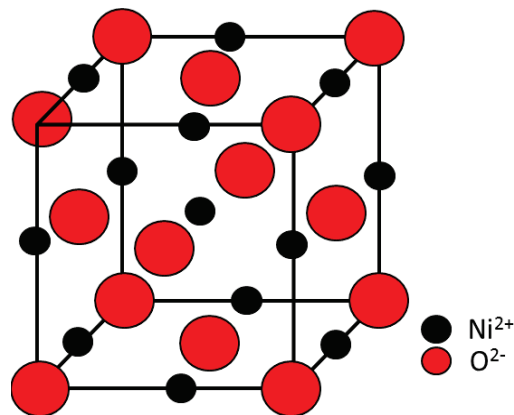


Figure 39: Structure cristallographique de NiO.

### 2.2.2. Mécanisme de formation de NiO

L'oxyde de nickel (II) peut être obtenu par simple décomposition thermique de certains précurseurs, tel que l'hydroxyde de nickel (II) selon la réaction :



La réaction (16) implique le passage d'une structure hexagonale pour le réactif  $\text{Ni(OH)}_2$  à une symétrie cubique pour le produit NiO. Plusieurs mécanismes réactionnels ont été proposés dans la littérature. Par exemple, J.F. Goodman a décrit un mécanisme associé à une décomposition homogène pour lequel les molécules d'eau sont éliminées de façon analogue dans tout le crystal [63]. Une interprétation possible est que les molécules d'eau, formées par interaction entre les feuillets d'hydroxydes, sont éliminées par diffusion dans l'espace inter-feuillets de la structure. Ce mécanisme qui conduit à la structure de NiO a été étayé par C.L. Cronan *et al.* [64] qui évoquent un rapprochement des feuillets et un glissement des plans de Ni occasionné par le départ des molécules d'eau.

Ici, les particules de NiO ont été préparées par calcination de particules d'hydroxyde de nickel synthétisées à partir du précurseur Ni(DS)<sub>2</sub> sous air à 400°C pendant 6 heures. Le processus réactionnel se déroule en deux étapes. La première, qui a lieu entre 100°C et 200°C, correspond au départ des molécules d'eau tandis que la deuxième, à plus haute température, est la transformation en NiO. Cette dernière s'accompagne d'une perte de masse mesurée d'environ 20%. X. Wang *et al.* ont synthétisé des cylindres, de faible hauteur, et des « fleurs » de NiO par calcination à 450°C pendant 30 min de particules de β-Ni(OH)<sub>2</sub>, de morphologies identiques et synthétisées par voie hydrothermale [65].

### 2.2.3. Caractérisation des particules

Afin de contrôler la qualité des particules obtenues, en termes de taille et de morphologie, après calcination, l'échantillon a été observé par microscopie électronique à balayage. L'image de la figure 40 montre que la morphologie cylindrique a bien été préservée après calcination. Une analyse par diffraction des RX a été menée afin de s'assurer de la composition chimique du produit obtenu. Le diffractogramme de la figure 41 indique que seule la phase NiO se forme.

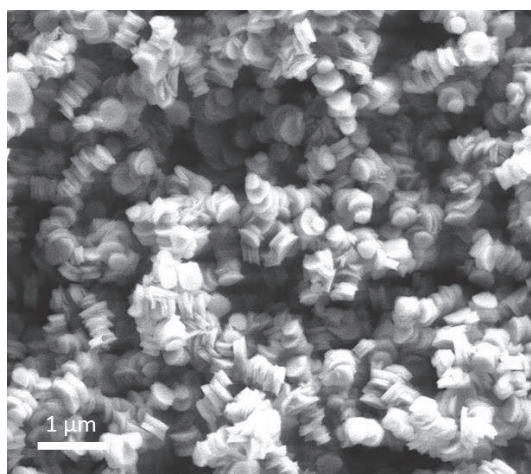


Figure 40: Image collectée au MEB de particules de NiO issues de la calcination de β-Ni(OH)<sub>2</sub>.

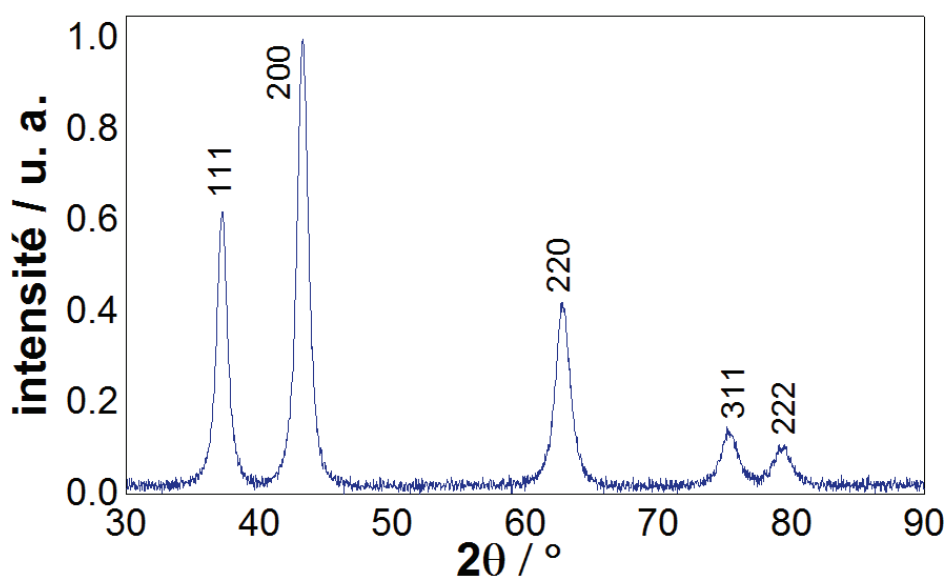


Figure 41: Diagramme de diffraction des rayons X enregistré sur une poudre de NiO.

### 3. Elaboration de revêtements « modèles »

Comme décrit dans le chapitre 1, les peintures automobiles sont élaborées à partir de formulations chimiques très complexes. La base colorée est elle-même constituée de différents types de particules dispersées dans un liant. Dans le cadre de cette étude, la composition chimique des peintures a été simplifiée ; ces dernières ne sont en effet constituées que de deux éléments de bases : une matrice, qui est une résine polymère, jouant le rôle de liant dans laquelle sont dispersés les pigments synthétisés précédemment. L'agencement des nanoparticules au sein de ces dépôts « modèles » sera caractérisé par microscopies électroniques (MEB et MET) et les propriétés diélectriques des éléments de base et du composite seront mesurées à l'échelle locale par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons dans la région des pertes faibles. Ainsi, cette étude permettra de caractériser finement une particule d'un revêtement automobile dans un environnement chimique et physique « simplifié » par rapport à celui rencontré dans les peintures standards (voir chapitre 1).

#### 3.1. Choix des constituants

Pour réaliser les revêtements « modèles », plusieurs résines ont été testées. Chacune d'entre-elles présente des avantages et des inconvénients pour la réalisation d'un dépôt. Seuls les

échantillons à base de résine époxy et d'éthylcellulose ont permis de fabriquer des échantillons exploitables et potentiellement utilisables dans des applications automobiles.

### 3.1.1. L'éthylcellulose

L'éthylcellulose est un éther synthétisé à partir de la cellulose, qui est un composé d'origine naturelle. L'éthylcellulose est obtenue après traitement de la cellulose avec un alcalin suivi d'une réaction avec le chlorure d'éthyl. Elle est constituée d'unités glucosidiques reliées par des ponts  $-O-$  et formant une longue chaîne linéaire dont la configuration « chaise » est représentée sur la figure 42.

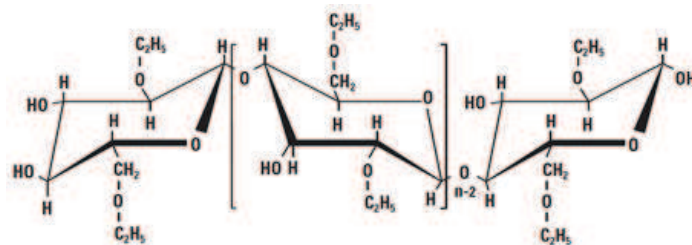


Figure 42: Formule semi-développée de l'éthylcellulose [66].

Sa structure lui confère en particulier une bonne résistance et une grande flexibilité. Par ailleurs, il s'agit d'un composé chimiquement très stable. L'éthylcellulose est utilisée dans de nombreux domaines, tels que la cosmétique, où elle sert de liant aux rouges à lèvres et aux vernis à ongles, et l'industrie agroalimentaire où elle intervient dans la préparation des encres pour le marquage des aliments [66]. L'éthylcellulose est également employée dans la formulation de laques et de vernis pour son aspect brillant et sa résistance. Elle est retrouvée dans la préparation des encres en imprimerie, et est d'ailleurs utilisée en tant que liant pour les encres de sérigraphie. Outre ses propriétés physiques et chimiques, elle a été choisie dans le cadre de ce travail pour sa facilité de mise en œuvre. En effet, les nanoparticules ont tendance à former des agglomérats qui compliquent leur incorporation dans une matrice polymère. La dispersion des pigments dans l'éthylcellulose se réalise de façon aisée et homogène ; elle représente donc une résine de choix pour la réalisation des revêtements « modèles ».

### 3.1.2. Les résines époxydes

Les résines époxydes sont des macromolécules de configuration géométrique linéaire qui résultent de la polycondensation d'un groupement époxyde, le plus souvent l'épichlorhydrine, avec un diol tel que le bisphénol A. La figure 43 représente l'unité de base de cette macromolécule.

L'époxyde est un polymère bi-composant constitué d'une résine et d'un durcisseur. Il est très utilisé dans l'industrie des peintures. L'ajout d'un durcisseur permet de créer des ponts entre les différentes chaînes et ainsi d'édifier la structure tridimensionnelle. Selon le type de résine utilisé, le temps et les conditions de polymérisation sont variables. Dans le cadre de cette étude, une résine épofix a été employée. Après ajout du durcisseur, la polymérisation complète de la résine s'effectue au bout de 12 heures à température ambiante. Cette résine est plus difficile à mettre en œuvre que l'éthylcellulose ; cependant, elle est suffisamment solide pour permettre un polissage de surface afin d'en réduire les rugosités et de faciliter les différentes mesures réalisées sur nos échantillons.

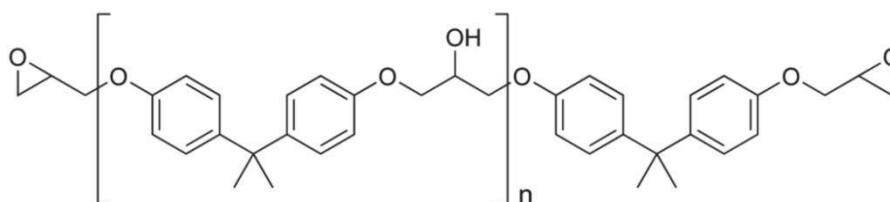


Figure 43: Formule semi-développée de la résine époxyde provenant de la réaction de condensation de l'épichlorhydrine avec le bisphénol A [67].

### 3.2. Elaboration du film

L'élaboration d'un film de peinture nécessite la mise en œuvre et l'optimisation de plusieurs étapes. Les techniques de dépôt de couches minces sont nombreuses, parmi lesquelles la filmographie, le coulage en bande, la sérigraphie, voire même des techniques de dépôt par voie physique telle que la PVD (Physical Vapor Deposition) ou par voie chimique comme la CVD (Chemical Vapor Deposition). Cependant, la technique utilisée doit être adaptée à la nature de la substance que l'on souhaite déposer ; par exemple, la PVD et la CVD ne peuvent pas être mises en œuvre pour le dépôt de polymère. Selon la technique utilisée, la formulation de l'encre doit être adaptée pour répondre aux éventuelles contraintes expérimentales. Ceci



peut passer par le choix des différents constituants ou l'utilisation de certains additifs. Ainsi, l'obtention d'un film homogène et sans fissuration passe avant tout par l'optimisation de la préparation de la suspension à déposer.

### *3.2.1. Préparation de l'encre*

Quelle que soit la matrice utilisée (époxyde, éthylcellulose, ...), chaque étape de la préparation doit être scrupuleusement respectée. La première étape consiste à broyer finement la poudre pendant quelques minutes à l'aide d'un mortier. Ce broyage permettra de casser les plus gros agglomérats et d'obtenir une poudre plus fine et uniforme. Dans un deuxième temps, la matrice est ajoutée progressivement et mélangée à la poudre broyée au mortier jusqu'à obtention d'une suspension homogène. Enfin, la suspension est traitée aux ultrasons pendant 5 minutes. Pour les préparations à base de résine époxyde, il est nécessaire d'ajouter un durcisseur afin d'initier la polymérisation. Le durcisseur utilisé est un triéthylènetétramine. La quantité ajoutée est de 13% en volume de résine utilisée.

### *3.2.2. Dépôt par filmographie*

La filmographie (ou en anglais bar coating) est une technique de dépôt qui permet de réaliser des couches minces et planes avec un bon contrôle de l'épaisseur entre 3  $\mu\text{m}$  et 1 mm. Cette technique a été choisie pour sa facilité et son faible coût de mise en œuvre, même si elle est assez éloignée des procédés de dépôt utilisés actuellement dans l'industrie automobile. Elle est particulièrement bien adaptée pour le dépôt de peinture, de vernis, de colle, voire même de produits issus de l'industrie cosmétique. La barre d'enduction du filmographe étale une suspension en se déplaçant sur un substrat avec une vitesse et une trajectoire contrôlées. En se déplaçant, le rouleau entraîne la matière et forme une couche mince d'épaisseur programmée. Cette dernière est réglée à l'aide d'une vis micrométrique en ajustant le jeu entre le rouleau et le support par l'intermédiaire de lames en acier inoxydable d'épaisseur standardisée. La vitesse de déplacement du rouleau peut être réglée, ainsi que ses points de départ et d'arrivée, afin de moduler la surface du dépôt. Le film de peinture est obtenu après séchage complet (quelques heures à température ambiante). La figure 44 représente schématiquement le principe de fonctionnement de la filmographie utilisée pour la réalisation des revêtements « modèles ». L'appareillage utilisé est un applicateur de film motorisé de type Elcometer 4340.

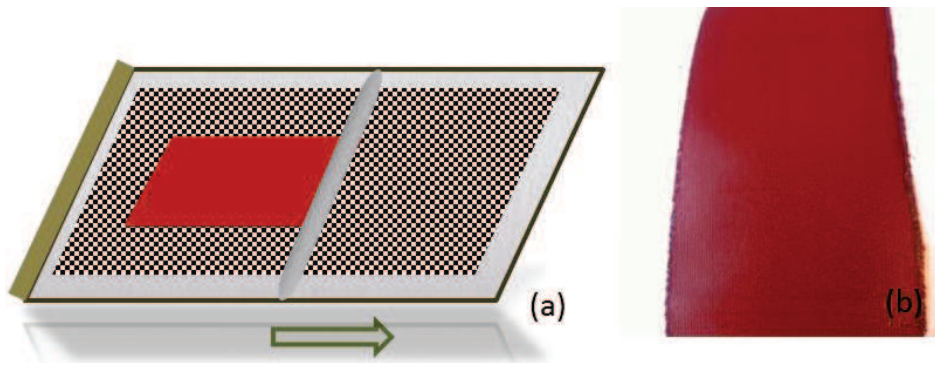


Figure 44: (a) Schéma illustrant le principe de fonctionnement d'un filmographe et (b) dépôt réalisé par cette technique.

Les dépôts ont été réalisés avec une encre contenant une fraction massique de pigments de 10%.

### 3.3. Microstructure des revêtements

Après métallisation à l'or/palladium, la microstructure des dépôts a été observée au MEB en mode électrons rétro-diffusés afin d'obtenir un meilleur contraste entre les particules d'oxyde (les pigments) et la matrice polymère (numéro atomique différent). Une faible tension de 2 kV a été programmée afin d'éviter la dégradation du dépôt sous le faisceau. Les figures 45a et 45b représentent des vues à différents grossissements, de la surface d'un dépôt à base d'éthylcellulose et de nanoparticules cubiques de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , réalisé par filmographie. La figure 46 présente la microstructure d'un dépôt homologue à base de résine époxyde. Ces images MEB montrent une organisation (taille de la zone d'exclusion, état d'agglomération, ...) des particules différente selon la nature de la résine utilisée. Le dépôt à base d'époxyde montre des particules réparties plus uniformément. La dispersion des nanoparticules dans cette résine a donc été plus efficace. Ceci peut s'expliquer par la différence de viscosité entre les deux résines.

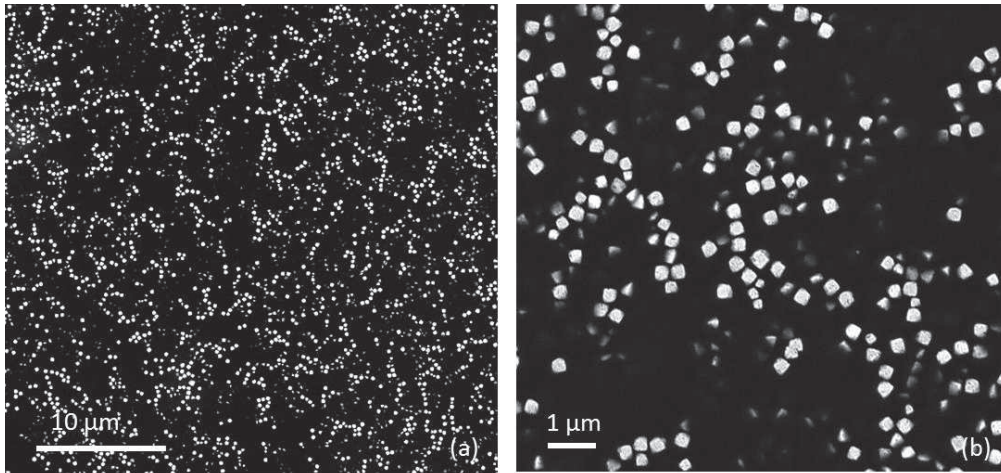


Figure 45: Images collectées au MEB à différents grossissements d'un dépôt constitué d'éthylcellulose et de 10% en masse de nanoparticules cubiques d'hématite.

Malgré un broyage minutieux et un traitement aux ultrasons, la microstructure des dépôts révèle la présence de certaines zones plus concentrées en nanoparticules d'hématite.

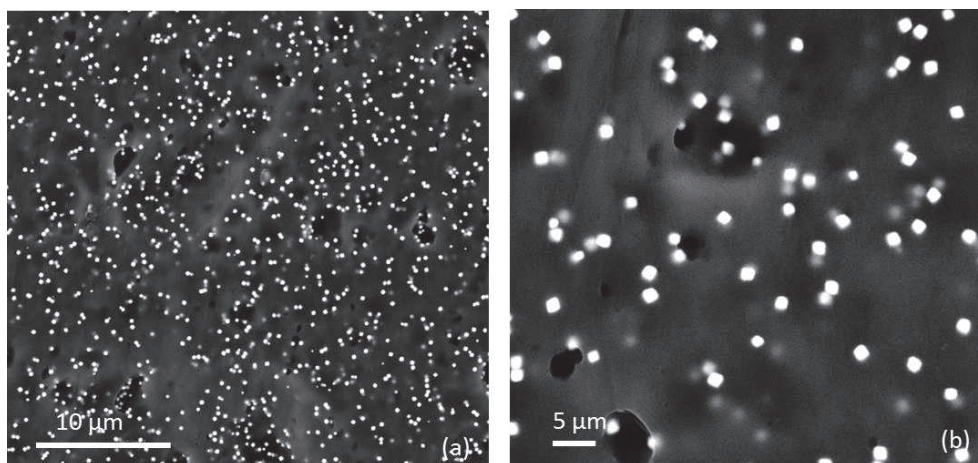


Figure 46: Images collectées au MEB à différents grossissements d'un dépôt constitué d'une résine époxyde dans laquelle a été dispersé 10% en masse de nanoparticules cubiques d'hématite.

### 3.4. Caractérisation des dépôts au MET

Pour observer les dépôts au MET, les échantillons ont dû être préalablement amincis pour être transparents aux électrons. Pour ce faire, une préparation mécanique par ultramicrotomie a été mise en œuvre. Pendant l'observation des lames minces au microscope électronique à transmission, un diaphragme objectif a été inséré entre le faisceau électronique et l'échantillon afin de ne pas détériorer la lame par irradiation. Les trois images présentées sur la figure 47

illustrent les dépôts réalisés à base de résine époxyde et de particules d'hématite décrites précédemment.

La section prélevée sur les dépôts pour la réalisation de lame mince correspond à une partie très restreinte de l'échantillon global. Néanmoins, ces images montrent une organisation des particules dans la matrice en concordance avec les observations réalisées au MEB.

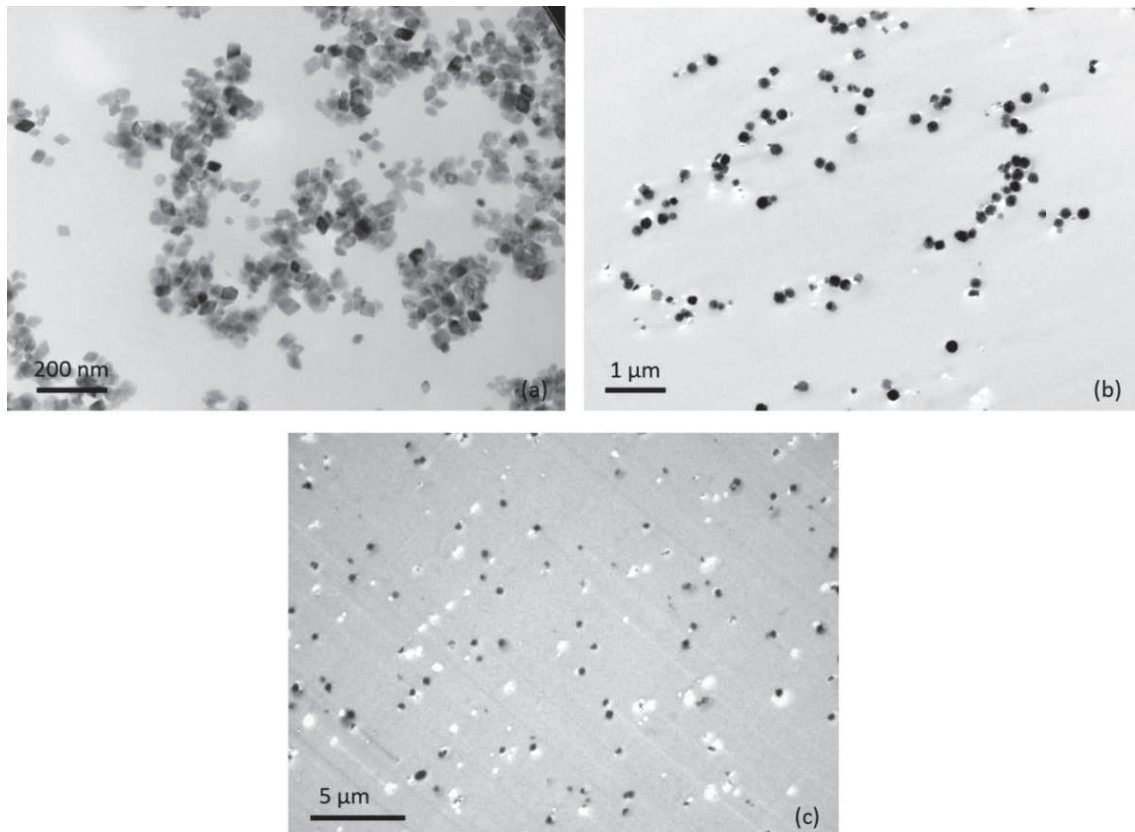


Figure 47: Images collectées au MET représentant la microstructure des dépôts à base de résine époxyde et constitués de particules d'hématite de forme (a) rhomboédrique (b) octaédrique et (c) cubique.

### 3.5. Moulage des échantillons « modèles »

#### 3.5.1. Préparation des échantillons

L'un des points importants du projet est la mesure de la fonction de réflectance BRDF réalisée sur les échantillons « modèles ». Cette mesure nécessite de disposer d'échantillons plans et sans aspérité de surface. Les dépôts réalisés par filmographie présentent une certaine rugosité de surface qui ne permet pas de réaliser des mesures précises de BRDF. Une étape de

polissage a donc été nécessaire. Pour cela, les suspensions à base de particules d'hématite et de résine époxyde ont été préparées, comme décrit précédemment, et moulées. Les concentrations massiques en pigment utilisées sont de 2% et de 10%. Après 12 heures de séchage à température ambiante, les échantillons ont été polis en partant d'un papier abrasif contenant des grains de 400 microns. Le polissage a ensuite été affiné en utilisant des papiers de granulométries successives de plus en plus petites, puis des draps composites de 7 et 1 micron (suspensions diamantées). L'étape de finition consiste à utiliser une suspension de silice colloïdale (OPS) pour obtenir une finition de qualité optique. A chaque étape du polissage, la surface de l'échantillon a été contrôlée par microscopie optique avant le passage à l'étape suivante. Les photographies des échantillons obtenus sont présentées sur la figure 48.

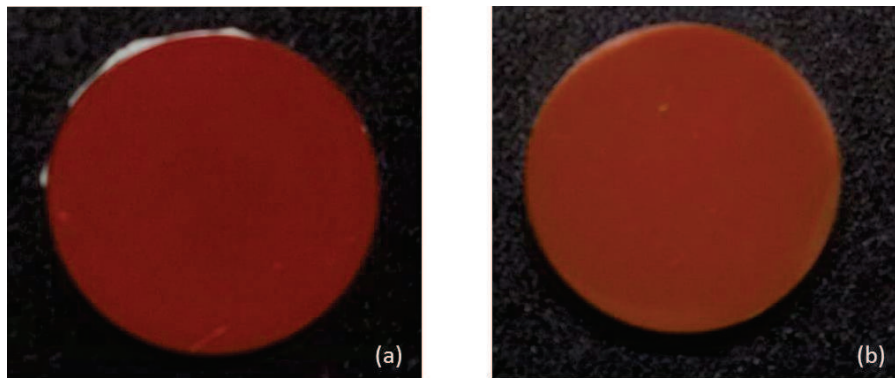


Figure 48: Composites à base de résine époxyde et contenant 2% en masse de particules d'hématite (a) cubiques et (b) rhomboédriques.

Les échantillons réalisés avec une concentration massique de 2% sont opaques, ce qui illustre le bon pouvoir colorant de l'hématite. La teinte de l'échantillon à base de particules d'hématite cubiques est différente de celle de l'homologue à base de pigments d'hématite rhomboédrique. Cette différence de couleur a été quantifiée dans la suite par spectrophotométrie.

### *3.5.2. Caractérisation microscopique des échantillons*

Les échantillons ont été observés au MEB pour s'assurer que cette technique de mise en forme permet de préserver l'état d'organisation des particules observé précédemment dans les dépôts. La figure 49 présente des images MEB de la surface de ces échantillons « modèles ». Ces images montrent des agrégats de particules dispersés dans la matrice; cependant,

l'organisation des particules est semblable à celle observée dans les dépôts réalisés par filmographie.

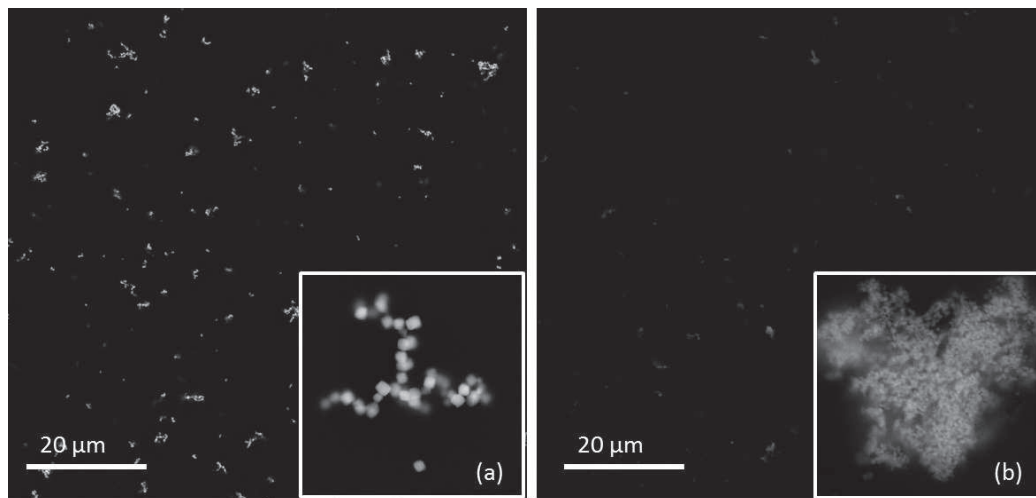


Figure 49: Images enregistrées au MEB de la surface des échantillons composites à base de résine époxyde et contenant 2% en masse de particules d'hématite (a) cubiques et (b) rhomboédriques.



# Chapitre III : Propriétés diélectriques, de la théorie à l'expérimentation

## 1. Les grandeurs fondamentales

### 1.1. La polarisation

Lorsqu'un matériau est soumis à un champ électromagnétique  $(\vec{E}, \vec{B})$ , formé de deux composantes, électrique ( $\vec{E}$ ) et magnétique ( $\vec{B}$ ), plusieurs phénomènes entrent en jeu. Ces deux champs et leurs interactions entre eux et avec le matériau sont régis par les équations de Maxwell :

$$\text{div} \vec{D} = \vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho \quad (17)$$

$$\text{rot} \vec{E} = \vec{\nabla} \wedge \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (18)$$

$$\text{div} \vec{B} = \vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (19)$$

$$\text{rot} \vec{H} = \vec{\nabla} \wedge \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (20)$$

$\rho$  est la densité volumique de charges et  $\vec{j}$  est la densité de courant électrique.

De façon générale, la composante électrique va jouer un rôle prépondérant sur les propriétés optiques comparé à la contribution magnétique ; cette dernière sera donc négligée. Sous l'action d'un champ électrique extérieur le milieu va spontanément se polariser. Cette polarisation se traduit par une séparation des barycentres des charges positives et négatives dans l'alignement du champ. Le déplacement de ces charges entraîne l'apparition d'un moment dipolaire induit  $\vec{p}$  relié au champ électrique par la relation :

$$\vec{p} = \epsilon_0 \times \alpha_m \times \vec{E} \quad (21)$$

$\alpha_m$  est la polarisabilité du matériau et  $\epsilon_0$  ( $8.854 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$ ) est la permittivité diélectrique du vide. A l'échelle du solide, la densité de moments dipolaires créés dans un volume unitaire



permet de définir  $\vec{P}$ , la polarisation. Elle est proportionnelle au champ électrique  $\vec{E}$  par la relation :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \times \chi \times \vec{E} \quad (22)$$

$\chi$  est la susceptibilité électrique (nombre complexe sans dimension) qui caractérise l'aptitude du matériau diélectrique à se polariser sous l'action d'un champ électrique. La polarisation dépend de la permittivité et donc de l'indice de réfraction. Le déplacement électrique (déplacement des charges) dans le solide est donné par la relation suivante :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \times \vec{E} + \vec{P} \quad (23)$$

En introduisant  $\epsilon_r = 1 + \chi$ , avec  $\epsilon_r$  la constante diélectrique relative, la relation (23) devient :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \times \epsilon_r \times \vec{E} \quad (24)$$

$$\vec{D} = \epsilon \times \vec{E} \quad (25)$$

$\epsilon (= \epsilon_0 \times \epsilon_r)$  est la permittivité ou constante diélectrique du matériau étudié.

Dans le cas d'un matériau diélectrique, la polarisation totale est la résultante de trois mécanismes de polarisations différents [68] activés sous l'effet du champ électrique : une polarisation électronique, une polarisation ionique et une polarisation dipolaire. Selon la fréquence de l'onde incidente, les espèces mises en mouvement sont de natures différentes et dépendantes de leurs masses.

La polarisabilité électronique correspond à la mise en mouvement du nuage électronique par rapport au noyau. Elle induit un écartement des barycentres des charges positives et négatives. La faible masse des électrons comparée à celle du noyau leur permet de se déplacer plus facilement, ce qui explique que ces oscillations restent effectives à hautes fréquences ( $> 10^{13}$  Hz). Cette polarisabilité intervient en particulier lors d'une interaction avec un champ électrique aux fréquences optiques (le domaine du visible est compris entre  $4 \times 10^{14}$  et  $8 \times 10^{14}$  Hz), et joue par conséquent un rôle primordial dans le phénomène de la couleur. La

polarisabilité électronique est le seul mécanisme actif pour des fréquences du champ excitateur supérieures à environ  $10^{13}$  Hz ( $4,1 \times 10^{-2}$  eV).

La polarisation ionique est un phénomène induit par le mouvement des charges sous l'effet d'un champ électrique, mais il s'agit cette fois-ci d'un déplacement d'ions. En effet, la fréquence est telle que les noyaux sont mis en jeux. Les noyaux affichent une inertie plus grande car leur masse est plus élevée. Cette composante n'intervient que pour des fréquences inférieures ou égales à  $10^{13}$  Hz. La polarisabilité dipolaire se caractérise par une orientation des moments dipolaires moléculaires sous l'action du champ électrique. Selon l'aptitude du dipôle à se réorienter sous l'action d'un champ, les temps de réponses peuvent être très variables, de l'ordre de la nanoseconde jusqu'à plusieurs jours. Cette contribution intervient donc pour des fréquences inférieures à  $10^{10}$  Hz. Ces différents phénomènes ont donc des domaines d'activation différenciés, en se superposant à faible fréquence, en se désactivant quand la fréquence croît, en fonction de leur "viscosité", comme le montre clairement la figure 50.

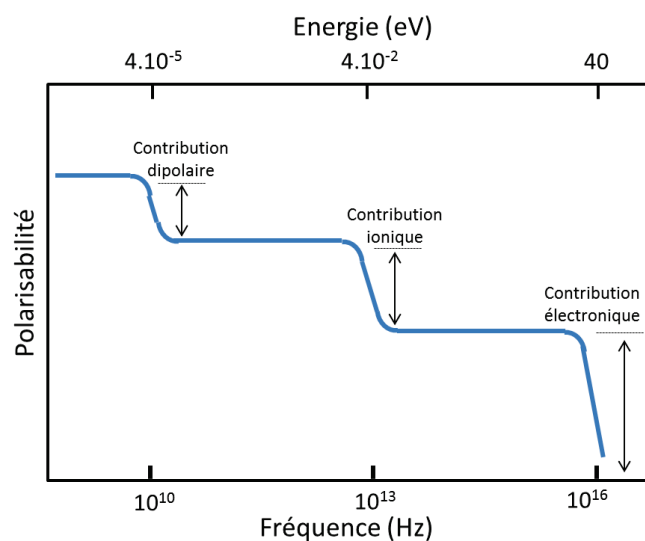


Figure 50: Diagramme illustrant les différentes contributions à la polarisabilité en fonction de la fréquence.

Comme l'illustre la figure 50, pour un champ électrique inférieur à  $10^{10}$  Hz (0,04 meV), la polarisabilité comprend les trois composantes car les divers mécanismes peuvent suivre l'évolution du champ électrique. A partir de  $10^{10}$  Hz la polarisabilité chute brutalement, traduisant l'incapacité du moment dipolaire moléculaire à suivre la fréquence du champ. Au-delà de  $10^{13}$  Hz, le mouvement des espèces ioniques à son tour ne suit pas la fréquence du

champ, ce qui conduit à une seconde chute brutale de la polarisabilité ; à ce stade, seule la vibration du nuage électronique peut se trouver en phase avec la fréquence du champ. La polarisabilité électronique intervient pour des fréquences supérieures à  $10^{13}$  Hz.

Ainsi, les propriétés optiques d'un matériau sont caractérisées par la capacité du nuage électronique de ses éléments constitutifs à se polariser lorsqu'un champ électrique est appliqué. Elles sont donc directement reliées à la structure électronique du matériau étudié.

## 1.2. La fonction diélectrique

La fonction diélectrique est une propriété physique qui caractérise la réponse du matériau sous l'action d'un champ électrique ; elle traduit donc la capacité du matériau à se polariser. C'est une grandeur qui est dépendante de la fréquence du champ d'induction électrique. Elle est également appelée permittivité diélectrique. Lorsque le champ est statique, sa valeur est réelle et on l'appelle constante diélectrique. Dans le cas d'un champ dynamique,  $\epsilon$  est une fonction complexe qui s'exprime par  $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ .  $\epsilon_1$  est la partie réelle et traduit la capacité du matériau à stocker de l'énergie sous forme électrique.  $\epsilon_2$  est la partie imaginaire qui exprime directement l'énergie qui a été fournie pour déplacer les charges ; elle correspond donc à de l'énergie absorbée par le matériau.  $\epsilon$  est généralement une grandeur scalaire dépendante de la fréquence du champ électrique ; si le matériau n'est pas isotrope, la permittivité diélectrique devient un tenseur de rang 3.

Pour décrire les propriétés optiques d'un matériau, l'indice de réfraction complexe peut être utilisé. Comme précisé dans le chapitre 1, cet indice complexe est donné par la relation  $N = n + i\kappa$  avec  $n$  la partie réelle qui correspond à l'indice optique et  $\kappa$  la partie imaginaire qui exprime le coefficient d'absorption du matériau. L'indice de réfraction complexe est proportionnel à la constante diélectrique par la relation  $\epsilon \times \mu = N^2$  où  $\mu$  est la perméabilité magnétique du matériau et  $N$  son indice complexe. L'influence de la perméabilité magnétique sur les propriétés optiques d'un matériau est encore très mal connue. C'est pourquoi, la perméabilité magnétique de nos matériaux sera fixée égale à l'unité, ce qui revient à ne pas la prendre en considération dans les processus optiques.

Les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique et de l'indice de réfraction complexe sont reliées par les formules :

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (26)$$

$$\varepsilon_2 = 2 \times n \times k \quad (27)$$

Par ailleurs, corrélativement aux relations présentées précédemment (21 et 22), la polarisation et la polarisabilité sont directement liées. Il est donc possible d'établir un lien entre la constante diélectrique à l'échelle macroscopique et la polarisabilité microscopique, et d'exprimer la fonction diélectrique en fonction de la polarisabilité. Sous certaines conditions, la relation de Clausius-Mossotti lie ces deux grandeurs ( $C_A$  étant la concentration en atomes) [69] par la relation :

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{C_A \times \alpha_m}{3} \quad (28)$$

Pour obtenir la fonction diélectrique d'un matériau ou son indice de réfraction complexe, plusieurs techniques d'analyses peuvent être mises en œuvre. Dans notre cas, deux techniques différentes ont été utilisées.

## 2. Mesure de l'indice de réfraction

### 2.1. Mesure par ellipsométrie

#### 2.1.1. Principe

L'ellipsométrie est une technique d'analyse optique qui est utilisée pour la caractérisation des propriétés optiques de couches minces, de surfaces et d'interfaces. Elle permet notamment de mesurer l'épaisseur des couches analysées et de déterminer les constantes optiques effectives du matériau. C'est une méthode d'analyse quantitative et, contrairement aux autres techniques de caractérisation de couches minces, elle est non destructive. De plus, l'intérêt de cette méthode réside dans sa simplicité de mise en œuvre. En effet, aucune préparation fine de l'échantillon n'est réellement nécessaire. Par ailleurs, cette technique est très sensible. Par exemple, R.J. Archer *et al.* [70] ont mis en évidence par ellipsométrie la présence d'une monocouche d'oxygène adsorbée sur une surface de silicium.

Cette technique d'analyse de surface s'appuie sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après sa réflexion sur une surface plane [71]. La mesure consiste à irradier la surface de l'échantillon à l'aide d'une onde lumineuse polarisée. Le changement d'état de polarisation de la lumière suite à sa réflexion sur la surface de l'échantillon est analysé. La technique utilise le montage optique schématisé sur la figure 51 constitué d'une source lumineuse, d'un polariseur, d'un analyseur, et d'un détecteur [72]. Ce sont les éléments de base auxquels peuvent s'ajouter un modulateur ou un compensateur selon la technique utilisée.

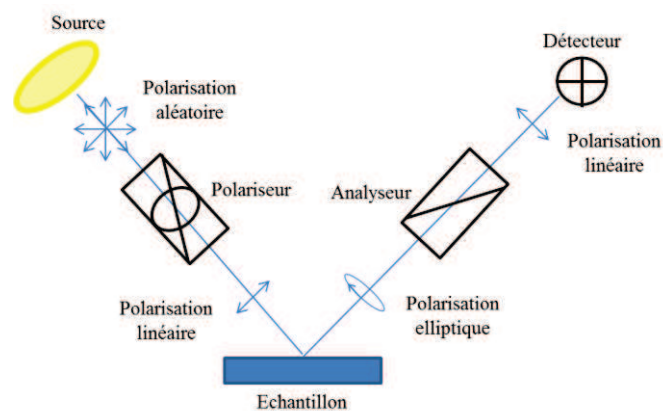


Figure 51: Schéma du montage optique utilisé pour réaliser les mesures ellipsométriques.

La source est une lumière qui émet dans tout le spectre du visible, du proche ultraviolet au proche infrarouge. Comme son nom l'indique, le polariseur a pour rôle d'imposer une polarisation linéaire au faisceau incident et ainsi d'éliminer l'influence de toute polarisation résiduelle de la source. L'analyseur examine l'état de polarisation du faisceau réfléchi par la surface de l'échantillon. Le détecteur est composé d'un système de comptage qui analyse le flux d'onde reçu.

Lorsqu'une onde plane interagit avec la surface d'un échantillon, une partie de son intensité est transmise tandis que l'autre est réfléchie et sa polarisation est modifiée. L'état de polarisation de l'onde réfléchie dépend des propriétés optiques et structurales du matériau étudié. Le champ électrique  $E_i$  de l'onde incidente se décompose en un champ  $E_{pi}$ , parallèle au plan d'incidence, et un champ  $E_{si}$  qui est perpendiculaire au plan d'incidence. Après réflexion sur la surface de l'échantillon, le champ électrique est modifié [73] : il devient  $E_r$ . Les composantes perpendiculaire ( $E_{sr}$ ) et parallèle ( $E_{pr}$ ) du champ électrique après interaction

peuvent s'exprimer en fonction des champs  $E_{pi}$  et  $E_{si}$  de l'onde incidente à l'aide de deux coefficients  $r_p$  (polarisation parallèle) et  $r_s$  (polarisation perpendiculaire) :

$$r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} \quad \text{et} \quad r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} \quad (29)$$

Ces coefficients sont des nombres complexes pouvant s'exprimer sous la forme suivante :

$$r_s = |r_s| \times e^{j\delta_s} \quad \text{et} \quad r_p = |r_p| \times e^{j\delta_p} \quad (30)$$

Les modules  $|r_s|$  et  $|r_p|$  représentent la modification apportée à l'amplitude des composantes du champ et  $\delta_s$  et  $\delta_p$  les retards de phase introduit par la réflexion. D'une manière générale, la quantité mesurée est le rapport  $\rho$  entre ces deux coefficients, qui s'exprime sous la forme :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan\psi \times e^{j\Delta} \quad (31)$$

La mesure de ce rapport conduit à l'identification des deux quantités  $\psi$  et  $\Delta$ . Ces angles, caractéristiques de l'échantillon étudié, sont appelés angles ellipsométriques et permettent d'évaluer la réponse diélectrique d'un matériau. La quantité  $\tan \psi$  représente le rapport des modules des coefficients de réflexion et  $\Delta$  correspond à la différence de phase introduite par la réflexion.

Pour un échantillon massif et isotrope, la loi de Descartes s'écrit :

$$N_0 \times \sin \varphi_0 = N_1 \times \sin \varphi_1 \quad (32)$$

Avec  $\varphi_0$  l'angle d'incidence,  $\varphi_1$  l'angle de réfraction,  $N_0$  l'indice du milieu extérieur, et  $N_1$  l'indice de l'échantillon.

En corrélant la relation de Descartes et le rapport  $\rho$ , il est possible d'aboutir à la relation suivante :

$$\frac{N_1}{N_0} = \sin \varphi_0 \times \sqrt{1 + \left(\frac{1-\rho}{1+\rho}\right)^2 \times \tan^2 \varphi_0} \quad (33)$$

Cette relation permet de calculer l'indice complexe  $N_1$  de l'échantillon. Ainsi, il est possible de remonter à l'indice de réfraction réel  $n_1$  et au coefficient d'extinction du milieu 1 :

$$N_1 = n_1 + j \times k_1 \quad (34)$$

Les formules (33) et (34) révèlent que, pour un angle d'incidence et une longueur d'onde donnés, les paramètres  $n$  et  $k$  du matériau peuvent être déterminés.

L'ellipsométrie est une méthode d'analyse indirecte. Pour certains échantillons complexes, cette technique ne permet pas d'accéder directement aux paramètres physiques des matériaux. L'obtention de la réponse diélectrique du matériau nécessite l'utilisation d'un modèle. La modélisation des données ellipsométriques passe par la résolution d'un système d'équations appliqué à chaque longueur d'onde :

$$\psi = f(n_i, k_i, d_i) \quad \text{et} \quad \Delta = g(n_i, k_i, d_i) \quad (35)$$

Il faut cependant établir un modèle qui donne les lois de variation de  $n$  et  $k$  en fonction de  $\lambda$ . Si les données issues de la mesure expérimentale coïncident avec celles déduites du modèle physique, alors les paramètres physiques peuvent être obtenus. Le modèle choisi dépend de la nature du matériau étudié. Par exemple, pour un semi-conducteur, le modèle de Lorentz [10] est utilisé. Ce dernier repose sur le principe de l'oscillateur harmonique. Le mouvement du nuage électronique autour du noyau est assimilé à celui d'un ressort relié à une masse. C.T. Chen *et al.* [74] ont utilisé un oscillateur de Lorentz pour modéliser la réponse optique de poudre d'hématite. Leurs travaux se sont intéressés à l'étude de différents échantillons d'hématite monocristallins et polycristallins par ellipsométrie. La relation de Sellmeier ou la formule de Cauchy sont utilisées, par exemple, pour des matériaux transparents [73].

Il existe principalement trois types de mesure ellipsométrique : à extinction, à élément tournant et à modulation de phase. L'ellipsométrie à extinction consiste à utiliser la diminution de l'intensité du signal pour réaliser une mesure angulaire : c'est la méthode dite



« de zéro ». Un compensateur est alors ajouté au montage optique comme, par exemple, une lame quart d'onde. En sortie du polariseur, la polarisation est linéaire mais elle devient elliptique en traversant le compensateur. L'orientation de ce dernier permet de revenir à une polarisation linéaire après réflexion sur la surface du matériau. L'analyseur est lui orienté de façon à atteindre l'extinction du faisceau. Cette technique permet alors de calculer directement les angles  $\psi$  et  $\Delta$  à partir de l'orientation des différents éléments du montage. L'inconvénient de cette technique est que la recherche du minimum d'intensité limite la rapidité des mesures. Ce principe a été expérimenté à l'aide de l'un des premiers montages ellipsométriques proposé par P. Drude [75].

D'autres méthodes, plus récentes, consistent en l'utilisation d'éléments tournants pour moduler la polarisation ; c'est l'ellipsométrie à élément tournant. C'est alors un des éléments du montage, c'est à dire le polariseur, l'analyseur ou le compensateur qui agit sur la polarisation de la lumière en tournant à une vitesse de rotation uniforme autour de l'axe optique du système. Avec cette technique, le signal est d'abord échantillonné puis analysé par la méthode de la transformée de Fourier discrète. Les angles ellipsométriques sont déterminés à partir du flux lumineux détecté. Les montages à polarisateur ou analyseur tournant présentent certains inconvénients, notamment une indétermination sur le signe de  $\Delta$  puisque la valeur mesurée est  $\cos \Delta$ . De plus, l'ellipsomètre à polariseur tournant est sensible à la polarisation résiduelle de la source. Par conséquent, la polarisation de la source doit être parfaitement définie. L'utilisation d'un analyseur tournant impose l'emploi d'un détecteur insensible à l'état de polarisation. L'ellipsomètre à compensateur tournant permet de s'affranchir de toutes ces contraintes et permet de réaliser des mesures avec des temps d'acquisition très courts (inférieurs à la seconde). Il existe également des ellipsomètres à modulation de phase pour lesquels un modulateur photoélastique est utilisé dans un montage optique à la place du compensateur tournant. Ce modulateur permet d'ajuster la polarisation de la lumière sans aucun mouvement mécanique. Son principe est à l'origine des travaux de S.N. Jasperson et S.E. Schnatterly [76].

Par ailleurs, le type de détecteur utilisé aura une influence sur la durée d'acquisition d'une mesure ellipsométrique. Les nouveaux appareillages utilisent des détecteurs multiples ou des détecteurs à barrettes CCD lesquels, associés à un disperseur, permettent d'avoir des suivis en temps réel et des temps d'acquisition très courts.

### *2.1.2. Conditions expérimentales*

L'appareil utilisé est un ellipsomètre  $\alpha$ -SE de J.O. Woollan Co à polarisateur tournant. Cet ellipsomètre présente un spot de mesure de quelques millimètres de diamètre. La gamme spectrale balayée par l'appareil s'étend de 370 nm à 900 nm. La source et le détecteur sont orientés avec un angle de  $70^\circ$  par rapport à la normale du plateau. Cependant, cet angle d'incidence peut être modifié. En effet, la mesure peut se faire également à  $65^\circ$  et  $75^\circ$ . Un système de pompe maintient l'échantillon sur le plateau. Les mesures ont été réalisées sur différents échantillons composites, à matrice polymère, contenant diverses proportions massiques de particules d'hématite.

## 2.2. La spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS)

### *2.2.1. Principe*

#### 2.2.1.1. Le spectre EEL

La spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (en anglais, EELS pour Electron Energy Loss Spectroscopy) repose sur l'analyse des pertes d'énergies des électrons ayant traversé un échantillon sous la forme d'une lame ultra-mince. Cette technique permet d'obtenir des informations sur la chimie et la structure électronique locale du milieu traversé. Les pertes d'énergie subies par les électrons transmis sont le résultat de deux phénomènes : la diffusion élastique et la diffusion inélastique. La diffusion élastique caractérise les électrons qui interagissent en grande partie avec le milieu, sans perdre d'énergie. A contrario, la diffusion inélastique correspond aux interactions au cours desquelles les électrons incidents perdent une certaine quantité d'énergie ; cette diffusion est limitée aux petits angles. Les électrons diffusés sont collectés et dispersés en énergie grâce à un champ magnétique. Un spectromètre couplé au microscope électronique en transmission (MET) permet de collecter et d'analyser les électrons diffusés inélastiquement. Cet outil de caractérisation permet d'accéder à des données locales (état d'oxydation, adsorption/absorption, plasmons de volume et de surface, indice de réfraction, ...) à l'échelle nanométrique. Le spectromètre enregistre la proportion d'électrons (intensité arbitraire) ayant perdu une énergie donnée (figure 52).

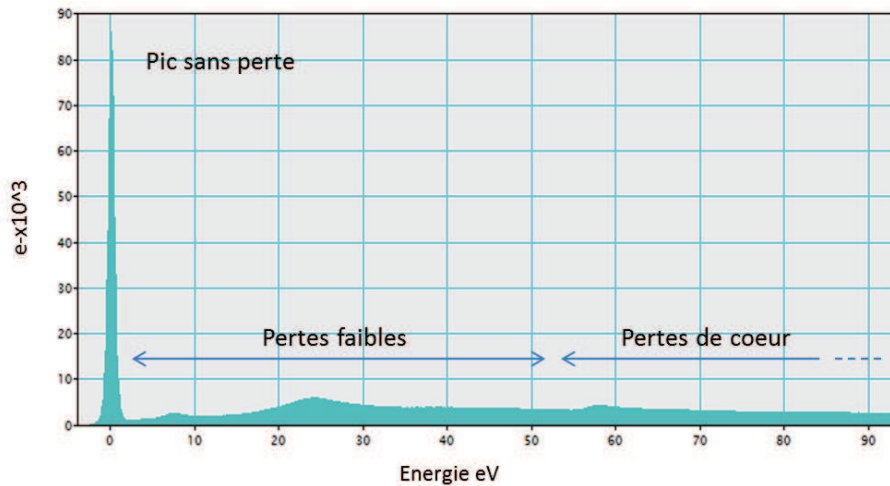


Figure 52: Spectre EEL enregistré sur une particule d'hématite rhomboédrique de 60 nm.

Le spectre EEL se décompose en trois régions principales. Tout d'abord, le « pic sans perte » (ou ZLP, pour Zero Loss Peak) se caractérise par un signal de forte intensité centré sur 0 eV ; ce pic est la résultante de la convolution du « pic sans perte » lié à l'instrument, c'est-à-dire la réponse obtenue sans échantillon (sa largeur à mi-hauteur et sa forme sont corrélées à la source d'électron et au type de détecteur), et du signal consécutif aux interactions élastiques et quasi-élastiques des électrons incidents avec les électrons du matériau. Le « pic sans perte » correspond donc aux électrons qui subissent, ou non, une déviation angulaire sans perdre d'énergie. La largeur à mi-hauteur de ce pic définit la résolution en énergie du spectromètre. C'est un des paramètres expérimentaux les plus importants. Une des causes de l'élargissement de ce pic est la dispersion en énergie du faisceau incident. Par conséquent, le type de source utilisée joue un rôle primordial sur la résolution. Par exemple, dans le cas d'un canon à émission thermo-ionique ( $\text{LaB}_6$ ), la résolution est comprise entre 0,7 et 1,5 eV, tandis que pour des canons à effet de champ (FEG, Field Emission Gun), elle peut atteindre jusqu'à 0,4 eV, voire 0,1 eV sur les microscopes les plus performants. Lorsque la résolution n'est pas suffisante, la base du « pic sans perte » peut s'étendre sur quelques eV. L'élargissement de la base de ce pic peut alors dissimuler une partie du signal correspondant aux pertes faibles. Cette partie du signal comprend le domaine des fréquences optiques. Une étude sur le traitement des pertes faibles menée par P.L. Potapov *et al.* [77] a montré que la résolution en énergie, ainsi que l'épaisseur de la zone analysée, influent sur la largeur du pied du ZLP, qui peut atteindre 5 à 7 eV dans les plus mauvais des cas.

Au-delà de cette zone jusqu'à environ 50 eV, les structures observées dans cette région de faibles pertes d'énergie résultent des interactions inélastiques individuelles (transitions interbandes) de certains éléments légers, mais surtout des excitations collectives (plasmons de surface et de volume) des électrons de valence ou de conduction du matériau. Les interactions inélastiques individuelles correspondent à l'excitation d'électrons des couches externes de l'atome. Selon le type de matériau, il peut s'agir soit d'électrons de valence, qui effectuent une transition interbande à travers un gap d'énergie, – c'est le cas des matériaux isolants ou des semi-conducteurs –, soit d'électrons de conduction qui sont promus vers un état plus énergétique. Il peut s'agir également d'une excitation collective des électrons des couches externes qui correspond à un phénomène de résonance. Cette résonance se traduit par une oscillation longitudinale (dans la direction de l'impulsion électrique déposée dans le matériau par le faisceau incident) collective à laquelle est associée une « pseudo-particule » appelée « plasmon ». Le signal plasmon est plus intense que celui mesuré pour une transition interbande. Ceci s'explique par une section efficace de diffusion beaucoup plus importante.

A partir de 50 eV et jusqu'à quelques keV s'étend la région des pertes de cœur. Ce signal concerne l'excitation des couches électroniques profondes des atomes ; ces électrons sont appelés électrons de cœur. Lorsque l'énergie transmise par le faisceau électronique est suffisante, un électron de cœur est éjecté vers un état inoccupé au-dessus du niveau de Fermi. On parle alors d'ionisation. Les niveaux électroniques possédant des énergies différentes pour chaque élément chimique, les différents seuils d'ionisation obtenus peuvent être un moyen d'identification des éléments présents. La partie du spectre correspondant aux pertes de cœur peut être décomposée en deux régions : les structures fines (ELNES, pour Energy Loss Near Edge Structure), proches du seuil, et les oscillations à longues distances (EXELFS, pour Extended Energy Loss Fine Structure). Les premières renseignent sur la nature chimique de l'élément-cible et sur sa structure électronique, et les secondes sur la distance et la distribution des atomes plus proches voisins.

#### 2.2.1.2. Avantages et limites de la technique

La spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS) présente de nombreux intérêts pour l'étude de la structure électronique fine des matériaux, et donc des propriétés qui en découlent. Tout d'abord, la gamme d'énergie qui est explorée avec cette technique est beaucoup plus étendue que celle accessible par la spectroscopie optique. En effet, l'EELS

permet d'acquérir un spectre qui s'étend de la région du visible (1,5 eV) aux proches rayons X (~ 10 keV). D'autre part, cette technique permet d'accéder aux propriétés optiques locales des matériaux par des acquisitions de spectres EELS réalisées avec une résolution spatiale qui n'est accessible par aucune autre technique d'analyse, comme la spectroscopie Raman ou les spectroscopies optiques. Ainsi, la composition chimique à une échelle nanométrique proche de cette résolution peut être déterminée. Par ailleurs, L. Laffont *et al.* [78] ont mis en évidence une corrélation entre les plasmons et le module de Young à travers l'analyse de différentes fibres de carbone ; cette étude montre que certaines propriétés mécaniques peuvent être mesurées à l'aide de cette technique.

Couplée à l'imagerie filtrée à partir de pertes d'énergie caractéristiques, l'EELS permet de distinguer la variation de composition locale dans la région examinée (~ 10 nm). Par ailleurs, R. Castaing *et al.* ont utilisé cette démarche d'analyse dans la région des faibles pertes pour déterminer la composition locale d'échantillons métalliques. Grâce à cette technique, ils ont mis en évidence la présence de précipités de MgZn<sub>2</sub> dans une matrice en aluminium. Néanmoins, il est apparu rapidement que ces mesures chimiques locales à faibles pertes n'étaient applicables que dans des cas particuliers pour lesquels les excitations plasmons ne sont pas amorties. Toutefois, la présence de ces précipités aurait pu être révélée par la spectroscopie EDX. En effet, d'autres techniques comme l'EDX permettent l'analyse chimique des matériaux. Ces deux techniques permettent d'obtenir des informations différentes et complémentaires. En règle générale, en raison du rendement de fluorescence, on préférera l'EELS pour l'analyse et le dosage des éléments légers, et l'EDX (ou WDS) pour les éléments lourds.

R.D. Leapman et J.A. Hunt ont comparé la sensibilité de l'EDX avec la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons et ont conclu que cette dernière permettait de détecter les éléments légers, jusqu'à  $Z = 25$  [79]. Pour de plus faible concentration, N.J. Zaluzec *et al.* ont confronté un spectre EDX avec un spectre EEL, tous deux enregistrés sur un acier. Ils ont constaté le chevauchement des raies K et L se rapportant au chrome et au fer sur le spectre EDX, tandis qu'elles sont disjointes dans le deuxième cas. Ceci illustre bien la meilleure résolution en énergie de la technique EELS [80]. Néanmoins, la mise en œuvre de la spectroscopie EDX est relativement simple, ce qui n'est pas le cas de la spectroscopie de pertes d'énergie qui nécessite une expertise plus poussée. En effet, la difficulté réside dans la recherche du meilleur compromis entre une bonne résolution en énergie et un taux de

comptage suffisant. L'EDX et l'EELS sont donc deux techniques complémentaires disponibles sur un MET et capables de détecter et quantifier une large gamme d'éléments chimiques.

### 2.2.2. Du spectre EEL à la fonction diélectrique

#### 2.2.2.1. Description théorique des pertes faibles

L'information sur les propriétés diélectriques se trouve dans la région des pertes faibles. Le signal EELS permet en effet de remonter à la fonction diélectrique locale de la zone analysée. Un spectre EEL représente une intensité, proportionnelle à la probabilité qu'un électron incident de subir une interaction inélastique, en fonction de l'énergie perdue correspondante. La section efficace différentielle double :  $d\sigma^2/d\Omega \times dE$  où  $\Omega$  est l'angle solide de diffusion et  $E$  l'énergie mise en jeu dans l'interaction, permet de calculer cette intensité. Cette section efficace peut être exprimée de différentes façons. Par exemple, la théorie de Bethe [81] peut être utilisée pour les interactions n'impliquant qu'un seul atome. Pour tenir compte du solide dans son ensemble, il est possible d'exprimer cette section efficace grâce à sa fonction diélectrique :

$$\frac{d\sigma^2}{d\Omega \times dE} \approx \frac{\text{Im}\left(\frac{-1}{\varepsilon(E, q)}\right)}{\pi^2 \times a_0 \times m_0 \times n_a \times v^2} \times \left(\frac{1}{v^2 + v_E^2}\right) \quad (36)$$

$a_0$  est le rayon de Bohr,  $m_0$  la masse de l'électron,  $n_a$  le nombre d'atome par unité de volume,  $v$  la vitesse des électrons incidents,  $v$  l'angle de diffusion et  $v_E$  l'angle caractéristique.

$v_E \approx \frac{E}{\gamma \times m_0 \times v^2}$  avec  $\gamma \approx \left(1 - \left(\frac{v^2}{c^2}\right)\right)^{1/2}$  est le facteur de correction relativiste. Le terme

$\text{Im}\left(\frac{-1}{\varepsilon(E, q)}\right)$  correspond à la fonction perte et est donné par l'expression :

$$\text{Im}\left(\frac{-1}{\varepsilon(E, q)}\right) = \frac{\varepsilon''}{(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2}} \quad (37)$$

Aux grandes énergies,  $\epsilon_2$  tend vers 0 et  $\epsilon_1$  tend vers 1 et  $\text{Im}\left(\frac{-1}{\epsilon(E)}\right)$  devient alors proportionnelle à  $\epsilon_2$ .

L'intensité du spectre de diffusion simple se calcule par la relation :

$$I_1(E) = \frac{2 \times I_0 \times t}{\pi \times a_0 \times m_0 \times v^2} \times \text{im}\left(\frac{-1}{\epsilon(E)}\right) \times \ln\left[\left(1 + \frac{\beta}{v_E}\right)^2\right] \quad (38)$$

$I_0$  est l'intensité du pic sans perte,  $t$  l'épaisseur de l'échantillon et  $\beta$  le demi-angle de collection. La figure 53 représente schématiquement les angles caractéristiques mis en jeu au cours de l'acquisition d'un spectre EEL. Une correction angulaire est donc nécessaire pour s'affranchir de ces angles. Le détail de cette étape est décrit par J. Daniels *et al.* [82].

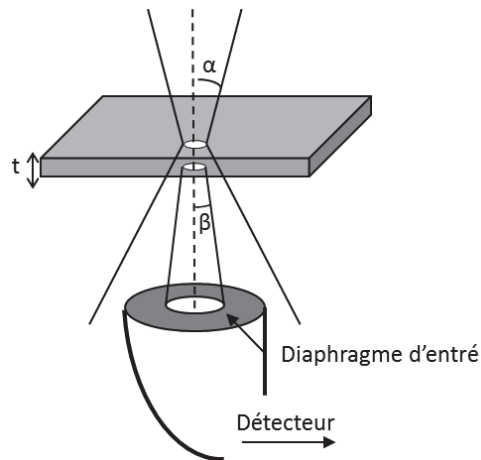


Figure 53: Schéma illustrant le principe de l'acquisition d'un spectre EEL, avec  $\alpha$  le demi-angle de convergence,  $\beta$  le demi-angle de collection et  $t$  l'épaisseur de l'échantillon.

#### 2.2.2.2. Les plasmons

Dès 1949, la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons connaît un regain important dû notamment aux avancées théoriques sur la compréhension des mécanismes d'oscillations des plasmons dans les solides, élaborées par D. Bohm et D. Pines [83]. Dans un solide, les électrons de valence peuvent être considérés comme un ensemble d'oscillateurs couplés qui interagissent les uns avec les autres ainsi qu'avec des électrons transmis via des forces



électrostatiques. Ces interactions peuvent être décrites par le modèle du Jellium où les électrons de valence du matériau sont considérés comme un gaz d'électrons libres. L'interaction d'un électron avec d'autres particules sous l'action d'un champ électrique  $\vec{E}$  ( $\vec{E} = \vec{E}_0 \times \exp(-i\omega t)$ ) est caractérisée par une masse effective  $m$  et une constante de rappel  $\Gamma$  et vérifie :

$$m\ddot{\vec{x}} + m\Gamma\dot{\vec{x}} = -e\vec{E} \quad (39)$$

La solution de l'équation s'écrit :  $\vec{x} = \left(\frac{e\vec{E}}{m}\right) \times \left(\frac{1}{\omega^2 + i\Gamma\omega}\right)$ .

La polarisation induite peut alors s'exprimer par :  $\vec{P} = -en\vec{x} = \epsilon_0\chi\vec{E}$  avec  $n$  le nombre d'électrons par unité de volume. La fonction diélectrique peut alors être exprimée par :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} + i \frac{\Gamma \times \omega_p^2}{\omega \times (\omega^2 + \Gamma^2)} \quad (40)$$

$\omega_p$  est la fréquence de résonance de l'oscillation plasma. Plusieurs modèles ont été développés pour le calcul de la fréquence plasmon théorique, dont celui des électrons libres du Jellium :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_v \times e^2}{\epsilon_0 \times m}} \quad (\text{en rad.s}^{-1}) \quad (41)$$

$e$  et  $m$  sont respectivement la charge et la masse d'un électron et  $n_v$  est la densité d'électrons libres. L'énergie perdue par le faisceau d'électrons pour la génération d'un plasmon de fréquence  $\omega_p$  est donnée par :

$$E_p = \frac{h}{2\pi} \times \omega_p \quad (42)$$

$h$  est la constante de Planck. Cette expression est vérifiée seulement pour les vecteurs de diffusion  $\vec{q}$  très petits. D'après J. Lindhard [81], lorsque le vecteur  $\vec{q}$  devient trop important, l'énergie plasmon est donnée par l'expression suivante (lorsque  $\Gamma$  tend vers 0) :

$$E_p(q) = E_p + \alpha' \left( \frac{h^2}{2\pi \times m} \right) \times q^2 \quad (43)$$

Cette relation est appelée relation de dispersion et  $\alpha'$  est le coefficient de dispersion. Ce coefficient permet de calculer la dépendance théorique de l'énergie de plasmon avec le moment transféré par un gaz d'électrons libres.

$$\alpha' = \frac{3}{5} \times \frac{E_F}{E_p} \quad (44)$$

$E_F$  correspond à l'énergie de Fermi. D'autres coefficients ont été calculés par la suite par N.D. Mermin *et al.* [84] puis P.C. Gibbons *et al.* [85]. Z.H. Levine et S.G. Louis ont développé un nouveau modèle pour décrire la fonction diélectrique de matériaux isolants [86]. P. Nozières et D. Pines sont les premiers à avoir introduit les corrélations électrons-électrons en utilisant les équations de Boltzmann, et ont obtenu une relation de dispersion similaire mais le coefficient  $\alpha^*$  s'écrit alors [87] :

$$\alpha^* = \frac{3}{5} \times \frac{E_F}{E_p} \times \left[ 1 - \left( \frac{E_F}{E_p} \right)^2 \right] \quad (45)$$

En général, l'énergie plasmon est située entre 5,0 et 30 eV. Selon le type de matériau, d'autres modèles peuvent être utilisés.

Les oscillations plasmons peuvent être affectées par la présence de transitions interbandes d'électrons peu liés, celles-ci pouvant les amortir, et donc influencer sur la fonction diélectrique. En considérant que les électrons de valence participant aux oscillations plasmons possèdent une énergie de liaison équivalente à l'énergie du gap, H. Raether *et al.* [88] ont calculé pour les semi-conducteurs et les isolants la position corrigée  $E_p'$  du pic plasmon :

$$E_p'^2 = E_p^2 + E_g^2 \quad (46)$$

$E_p$  est l'énergie calculée à partir du modèle du Jellium et  $E_g$  est l'énergie correspondant au gap.

Par ailleurs, le pic plasmon peut fournir des informations sur l'épaisseur  $t$  de l'échantillon. Dans le cas d'une diffusion simple, l'épaisseur de l'échantillon et le rapport entre l'intensité du pic plasmon  $I_p$  et l'intensité du pic sans perte  $I_o$  sont liés par la relation suivante :

$$t = \lambda_p \times \frac{I_p}{I_o} \quad (47)$$

Le rapport de proportionnalité  $\lambda_p$  correspond au libre parcours moyen des plasmons. Cependant, lorsque l'épaisseur  $t$  de l'échantillon est plus grande que l'ordre de grandeur du libre parcours moyen des plasmons, le pic correspondant est alors suivi par une série de pics harmoniques situés à  $n$  fois l'énergie de plasmon,  $n$  étant un entier.

$$\lambda_p = \frac{2 \times a_o \times m_o \times v^2}{E_p \times \ln \left( 1 + \frac{\beta^2}{\theta_{E_p}^2} \right)} \quad (48)$$

Ce pic plasmon peut être suivi de plusieurs harmoniques d'intensité plus faible si l'épaisseur de l'échantillon est trop grande. Pour un matériau diélectrique, ce sont les électrons de valence qui sont mis en jeu. Dans le cas des métaux, ce sont les électrons de conduction qui participent au phénomène. Pour obtenir le signal de diffusion simple à partir du signal de départ, une succession de traitements est nécessaire.

### 2.2.3. Conditions expérimentales

Les spectres EEL ont été enregistrés à l'aide d'un microscope électronique en transmission Tecnai F20 équipé d'un spectromètre GIF Gatan. La tension d'accélération du microscope est de 200 kV. La résolution atteinte est de l'ordre de 0,9 eV. Les mesures peuvent être réalisées suivant deux modes d'acquisition : le mode image ou le mode diffraction. Si le microscope est utilisé en mode diffraction, un cliché de diffraction est alors visible sur l'écran fluorescent et l'image de l'échantillon se trouve alors sur le plan objet du spectromètre. La zone étudiée peut

alors être sélectionnée par un diaphragme de sélection d'aire. L'aire analysée peut également être évaluée par la taille de la sonde. Les zones irradiées peuvent alors être de taille très réduite. Si le mode utilisé est le mode image, faisant apparaître l'image reconstruite sur l'écran du microscope, le plan objet du spectromètre est superposé au cliché de diffraction électronique. La zone analysée est alors sélectionnée par le diaphragme d'entrée du spectromètre. L'inconvénient de ce mode d'acquisition réside dans l'aberration des lentilles du microscope, la zone sondée étant sélectionnée en aval de la colonne. Cette aberration entraîne une imprécision de la zone sélectionnée. Pour y remédier, il est nécessaire d'utiliser de petits angles de collections.

L'acquisition des spectres EEL a été réalisée en mode image avec un diaphragme objectif de 40  $\mu\text{m}$  de diamètre. Les paramètres d'acquisition du spectromètre sont les suivants : le diamètre du diaphragme d'entrée est de 0,6 mm et la dispersion en énergie de 0,1 eV canal<sup>-1</sup>. L'acquisition a été effectuée avec une petite taille de sonde, de l'ordre d'une cinquantaine de nanomètres. Les angles de demi-convergence  $\alpha$  et de collection  $\beta$  sont respectivement de 3,0 et 4,2 mrad.

Une étape décisive réside dans l'obtention d'un rapport signal/bruit acceptable pour a posteriori remonter à la fonction diélectrique du matériau. Pour cela, une méthode consiste à augmenter le temps d'acquisition. Cependant, cela engendre des effets indésirables tels qu'une contamination de l'échantillon ou une dégradation de la résolution. Un compromis doit alors être recherché afin d'obtenir un spectre EEL exploitable. Ainsi, pour chaque mesure, une dizaine de spectres ont été enregistrés avec un temps d'acquisition de 0,1 s.

#### *2.2.4. Traitement du spectre EEL*

Le spectre obtenu est la résultante de la convolution de plusieurs signaux différents :

- le signal correspondant à la réponse de l'instrument ;
- le signal correspondant aux électrons diffusés élastiquement ;
- le signal correspondant aux électrons ayant subi de multiples diffusions.

Un traitement est nécessaire afin de s'affranchir des limitations imposées par la résolution expérimentale et des diffusions multiples.

#### 2.2.4.1. Déconvolution du pic sans perte (ZLP)

La déconvolution du ZLP est une étape déterminante. Elle permet de séparer les contributions élastiques et quasi-élastiques qui se chevauchent fortement aux petits angles de diffusion. La base du ZLP pouvant s'étendre sur quelques eV, pour isoler celui-ci, plusieurs méthodes peuvent être considérées. B. Rafferty *et al.* ont comparé deux démarches permettant de s'affranchir du ZLP. La première consiste à soustraire du spectre le pic sans perte enregistré dans le vide. La deuxième est la déconvolution du pic sans perte modélisé par une fonction mathématique. La forme du ZLP se rapproche en effet de celle donnée par une fonction Gaussienne-Lorentzienne. Leurs travaux comparent les deux méthodes décrites ci-dessus. Ils ont alors démontré la fiabilité et la précision de la déconvolution du ZLP par une fonction mathématique comparée à une simple soustraction, notamment pour la détermination du gap [89]. Il apparaît clairement qu'une simple soustraction du ZLP altère les données notamment dans la région des pertes faibles.

Dans notre cas, les deux méthodes ont été considérées pour obtenir un signal de diffusion simple convenable. Tout d'abord, il est nécessaire d'acquérir un spectre dans le vide dans les mêmes conditions expérimentales que celui collecté a posteriori sur l'échantillon. Ce premier spectre représente alors une mesure de la réponse instrumentale, plus précisément de la dispersion en énergie du faisceau incident inhérent à la nature du microscope, du canon à électrons et du détecteur utilisé. Ensuite, les deux spectres sont traités à l'aide d'un logiciel nommé PEELS développé à l'Université de Cambridge [90].

Ce premier traitement utilise le ZLP enregistré dans le vide pour extraire la réponse instrumentale du spectre caractéristique de l'échantillon étudié par une déconvolution de type Fourier ratio. Cette technique de déconvolution est utilisée pour affiner la base du ZLP et ainsi préserver au mieux les informations enregistrées dans la région des pertes faibles, et en particulier celles relatives au domaine des fréquences optiques. Cette approche consiste à utiliser une transformée de Fourier et une approximation du spectre expérimental par un spectre de diffusion simple dit « idéal ». F. Wang *et al.* ont également utilisé cette méthode pour extraire la réponse diélectrique d'une particule à partir de mesures réalisées sur un ensemble particule/substrat. Ils ont aussi montré qu'il est possible d'isoler la contribution du

volume ou de la surface d'un matériau à partir de mesures réalisées sur deux échantillons d'épaisseurs différentes [91].

La figure 54 présente un spectre brut (en gris) et un spectre déconvolué (en vert) à l'aide de PEELS avec son homologue enregistré dans le vide (en bleu).

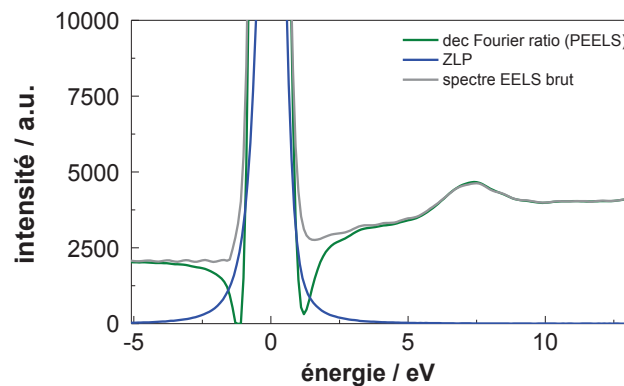


Figure 54: Spectre EEL avant (en gris) et après (en vert) déconvolution.

Le ZLP ayant une base assez élargie, cette déconvolution permet un affinement de la base rendant ainsi accessible les informations sur les pertes faibles, près du ZLP. L'extraction du signal dans la zone des pertes faibles est une étape très délicate car si l'intensité est corrigée en défaut ou en excès, les données correspondantes seront alors modifiées.

#### 2.2.4.2. Déconvolution des pertes multiples

Afin d'obtenir le signal associé à la diffusion simple, il est primordial d'extraire la contribution à l'origine des diffusions multiples. Après la déconvolution du pic sans perte, la deuxième étape consiste donc à corriger le spectre EEL des diffusions multiples. Cette étape a également été réalisée à l'aide du logiciel PEELS. La méthode utilisée est celle de Stephens. Il a été établi que l'intensité de la diffusion d'ordre  $n$  suit une distribution de Poisson :

$$P_n = \left(\frac{1}{n!}\right) \times \left(\frac{1}{\lambda}\right)^n \times \exp\left(\frac{-t}{\lambda}\right) \quad (49)$$

$\lambda$  est le libre parcours moyen c'est-à-dire la distance moyenne entre deux collisions successives, et  $t$  est l'épaisseur de l'échantillon. Pour que ce phénomène soit négligeable, la

zone étudiée doit être suffisamment mince. L'épaisseur de l'échantillon doit cependant être raisonnable pour disposer d'un taux de comptage significatif. Si l'épaisseur de l'échantillon est supérieure au libre parcours moyen  $\lambda$ , les diffusions multiples ne sont plus négligeables. Dans ce cas, il est nécessaire de supprimer la contribution de ces diffusions multiples avant tout autre traitement du spectre EEL. Une autre méthode est décrite par Egerton dans son ouvrage « Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope » [81]. Elle consiste en une déconvolution logarithmique de Fourier. D'autres méthodes sont utilisées comme la déconvolution Richardson-Lucy [91]. Ces méthodes ne seront pas détaillées ici.

Sur un spectre EEL, les pertes multiples présentent certaines particularités qui permettent de les distinguer par rapport aux autres phénomènes. D'une part, elles sont la cause d'un épaississement apparent du spectre, et d'autre part, elles se traduisent par la présence d'une série d'harmoniques située à un nombre entier de fois l'énergie des plasmons. La figure 55 rassemble le spectre obtenu après déconvolution du ZLP de la réponse instrumentale ainsi que celui déconvolué des pertes multiples. La comparaison des spectres avant et après déconvolution montre que les pertes multiples sont prépondérantes dans le domaine d'énergie qui suit le pic plasmon.

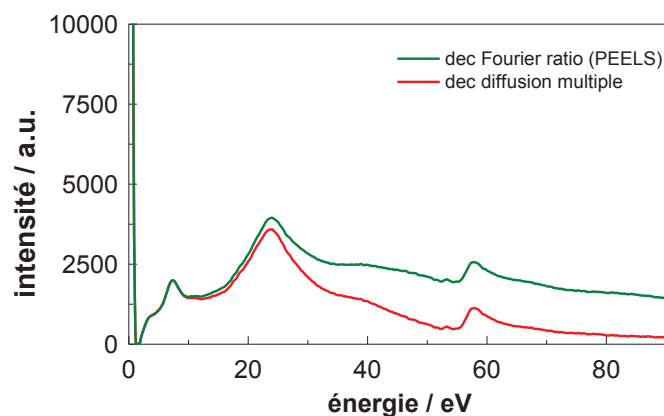


Figure 55: Spectre EEL enregistré sur une particule d'hématite rhomboédrique de 60 nm avant et après déconvolution des pertes multiples.

La dernière étape consiste à extraire totalement le pic sans perte du spectre. Pour cela, le pic sans perte est modélisé par une fonction mathématique puis soustrait au spectre expérimental. Cette étape est réalisée sous le logiciel Digital Micrograph. Ce logiciel propose plusieurs modèles pour modéliser le ZLP. Le modèle qui altère le moins possible le spectre EEL dans la région des pertes faibles sera choisi. En effet, le choix d'une fonction mathématique inadaptée



pour la déconvolution peut introduire de nombreux artefacts dans le spectre final. Une fois le modèle choisi et le pic sans perte extrait, le spectre résultant sera utilisé pour remonter à la fonction diélectrique du matériau analysé. En effet, les fonctions diélectriques réelle  $\epsilon_1$  et imaginaire  $\epsilon_2$  sont déduites du spectre EEL de diffusion simple par la transformation de Kramers-Kronig.

### 2.2.5. Transformation de Kramers-Kronig

Après extraction du pic sans perte et du signal de diffusions multiples, l'intensité du spectre EEL de diffusion simple est donnée par la relation :

$$I_1(E) = \frac{2 \times I_0 \times t}{\pi \times a_0 \times m_0 \times v^2} \times \text{Im} \left( \frac{-1}{\epsilon(E)} \right) \times \ln \left[ \left( 1 + \frac{\beta}{v_E} \right)^2 \right] \quad (50)$$

Cependant, une correction angulaire est nécessaire. Pour cela l'intensité  $I_1(E)$  est divisée par le terme logarithmique afin d'avoir une relation de proportionnalité entre  $\text{Im} \left( \frac{-1}{\epsilon(E)} \right)$  et la distribution d'énergie.  $I'(E)$  est l'intensité du signal corrigé. Il faut ensuite trouver la valeur du facteur de proportionnalité  $K$  permettant de relier  $I'(E)$  à  $\text{Im} \left( \frac{-1}{\epsilon(E)} \right)$ . C'est l'étape de normalisation.

$K = \frac{2 \times I_0 \times t}{\pi \times a_0 \times m_0 \times v^2}$  avec  $t$  l'épaisseur de l'échantillon qui est en générale inconnue. La valeur de  $K$  est calculée en utilisant la relation de Kramers-Kronig par extrapolation à  $E = 0$ .

$$1 - \text{Re} \left( \frac{1}{\epsilon(0)} \right) = \frac{2}{\pi} \times \int_0^{\infty} \text{Im} \left( \frac{-1}{\epsilon(E)} \right) \times \frac{dE}{E} \quad (51)$$

La combinaison des relations (50) et (51) permettent d'obtenir :

$$K = \frac{\int_0^{\infty} \frac{\Gamma'(E)}{E} \times dE}{\frac{\pi}{2} \times \left( 1 - \operatorname{Re} \left( \frac{1}{\varepsilon(0)} \right) \right)} \quad (52)$$

En faisant l'approximation que  $\varepsilon_2$  est négligeable à  $E = 0$  [81], la partie réelle de l'inverse de la fonction diélectrique s'écrit :

$$\operatorname{Re} \left( \frac{1}{\varepsilon(0)} \right) \approx \frac{1}{\varepsilon_1(0)} \approx \frac{1}{n_0^2} \quad (53)$$

En connaissant l'indice optique, il est possible de calculer  $\operatorname{Im} \left( \frac{-1}{\varepsilon(E)} \right)$  à l'aide de l'équation (51).

En 1970, J. Daniels *et al.* [82] ont appliqué la relation de Kramers-Kronig pour relier la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique. Pour les composés dont l'indice optique est inconnu, notamment pour la caractérisation des matériaux de taille nanométrique, une alternative utilisant l'épaisseur absolue de l'échantillon (exprimé en nombre de libre parcours moyen) est utilisée afin de remonter à ce paramètre. Cette méthode est décrite par P.L. Potapov *et al.* [77]. Cependant, cette approche repose sur une mesure d'épaisseur très approximative dont l'erreur peut atteindre 20%.

Pour obtenir la fonction diélectrique complexe, il suffit de calculer  $\operatorname{Re} \left( \frac{1}{\varepsilon(E)} \right)$ . La transformation de Kramers-Kronig permet, à partir de la partie imaginaire d'un signal en fonction de la fréquence, de calculer sa partie réelle comme :

$$\operatorname{Re} \left( \frac{1}{\varepsilon(E)} \right) = 1 - \frac{2}{\pi} \times \text{PP} \int_0^{\infty} \operatorname{Im} \left( \frac{-1}{\varepsilon(E')} \right) \times \frac{E'}{E'^2 - E^2} \times dE' \quad (54)$$

Le calcul de cette intégrale, détaillé dans la thèse de L. Normand [92], permet d'obtenir la fonction diélectrique du matériau :

$$\varepsilon(E) = \varepsilon_1(E) + i \times \varepsilon_2(E) = \frac{\operatorname{Re}\left(\frac{1}{\varepsilon(E)}\right) + i \times \operatorname{Im}\left(\frac{-1}{\varepsilon(E)}\right)}{\left(\operatorname{Re}\left(\frac{1}{\varepsilon(E)}\right)\right)^2 + \operatorname{Im}\left(\frac{-1}{\varepsilon(E)}\right)^2} \quad (55)$$

Concrètement cette étape est réalisée à l'aide des fonctions proposées dans le logiciel Digital Micrograph, et le résultat de cette opération fournit directement  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$  en fonction de l'énergie perdue.

## Chapitre IV : Résultats et discussions

Ce chapitre présente les propriétés diélectriques des nanoparticules d'hématite, d'hydroxyde et d'oxyde de nickel, élaborées par voie hydrothermale (chapitre 2). L'étude de la fonction diélectrique de ces particules nanométriques, permettra en effet de comprendre de quelle manière les caractéristiques physiques et chimiques de ces matériaux peuvent influencer sur la couleur d'un matériau macroscopique. Dans un premier temps, les propriétés diélectriques des nanoparticules seules seront corrélées à leur morphologie et à leur composition chimique. Dans un second temps, des mesures EELS seront réalisées sur des revêtements « modèles » à base d'hématite. Ces mesures à différentes échelles vont permettre de tendre vers une réponse macroscopique du matériau global. Pour cela, des mesures seront réalisées en englobant un ensemble de particules dans la résine. Les résultats obtenus seront comparés à une mesure macroscopique obtenue par une technique alternative : l'ellipsométrie. A partir de ces données, un modèle physico-mathématique sera généré et une fonction diélectrique effective sera calculée et comparée à la fonction diélectrique obtenue expérimentalement. Pour clôturer ce chapitre, les résultats de la modélisation de la couleur obtenus à partir des fonctions diélectriques expérimentales seront présentés.

### 1. Propriétés diélectriques locales des nanoparticules

#### 1.1. Les particules d'hématite

##### 1.1.1. Réponse diélectrique de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Pour chaque échantillon, la mesure a été réalisée localement sur une particule isolée avec une petite taille de sonde. Sur la figure 56 est représenté un spectre EEL enregistré sur une particule d'hématite de forme rhomboédrique de 60 nm (diamètre de la projection selon l'axe [111] de la particule). De façon générale, la taille de sonde est choisie de telle sorte que toute la particule soit irradiée (figure 56) et ainsi disposer de la réponse diélectrique de l'entité « élémentaire ». Le spectre EEL est décalé de l'origine, d'une quantité correspondant au gap du matériau étudié, ici  $E_G = 2,0$  eV ; il s'agit de la première zone, sans signal significatif, après le pic sans perte. Le premier pic est situé à environ 7,3 eV ; la forme et la position de ce pic sont caractéristiques d'une transition interbande. En fait, il s'agit d'un ensemble de pic, qui commence à partir du gap, dont le maximum d'intensité est à 7,3 eV. Cet ensemble

correspond à des transitions électroniques de la sous-couche O2p de l'oxygène vers une sous-couche Fe3d vide du fer c'est-à-dire de la bande de valence à la bande de conduction. Le deuxième pic est plus intense et plus large ; il est situé vers 23,7 eV et correspond aux plasmons. Parfois, dans le cas d'un échantillon épais, un épaulement caractéristique d'une harmonique plasmon peut apparaître sur le spectre à une position correspondant à n fois le libre parcours moyen des plasmons. Cet épaulement est visible sur le spectre à environ 41 eV. Le dernier pic observé sur ces spectres à 57,8 eV correspond au seuil M<sub>2,3</sub> du fer ; il correspond au passage d'un électron de la sous-couche 3p vers la sous-couche 3d [93].

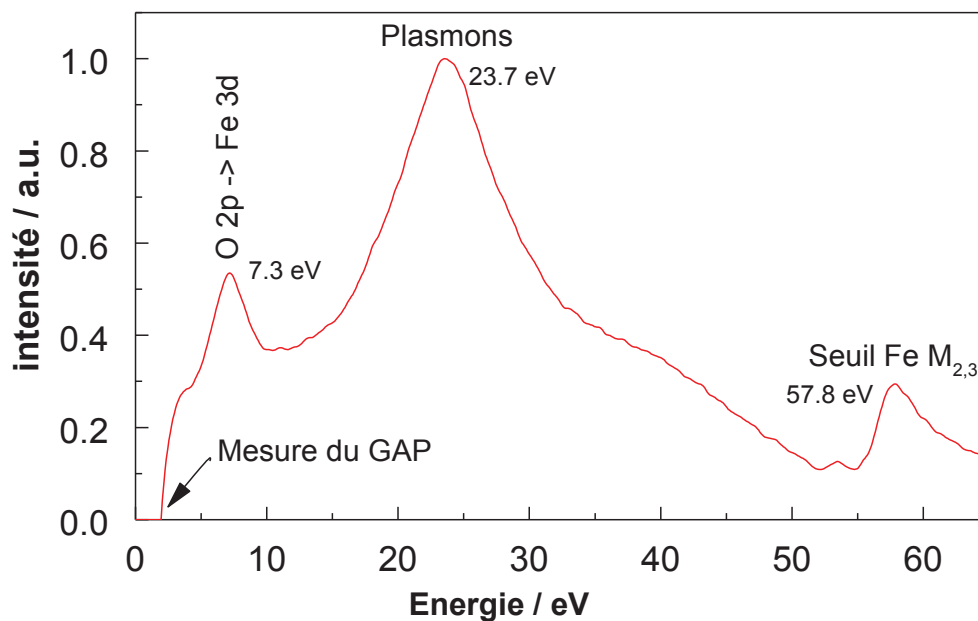


Figure 56: Signal de diffusion simple, extrait d'un spectre EEL après traitement, enregistré sur une nanoparticule d'hématite de forme rhomboédrique.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, il existe plusieurs modèles pour le calcul de la fréquence plasmon théorique dans le modèle à électrons libres du Jellium. Dans le cas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , en utilisant la formule donnée dans le chapitre précédent :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_v \times e^2}{\epsilon_0 \times m}} \quad (56)$$

l'énergie  $(\omega_p)_t$  obtenue est alors de 30,1 eV (Annexe 1). La valeur expérimentale est de 23,7 eV, significativement moins élevée que la valeur théorique. Les oscillations plasmons sont

précédées d'une transition interbande. Cette différence qui existe entre les fréquences plasmons théoriques et expérimentales peut s'expliquer dans ce cas par la présence de cette transition interbande qui occasionne un déplacement du pic plasmon vers les basses énergies. En effet, le calcul de la fréquence plasmon théorique prend en compte tous les électrons de valence, y compris ceux qui sont directement impliqués dans la transition interbande. La contribution des transitions interbandes sur les oscillations plasmons est explicitée par R.F. Egerton [81]. Cette différence peut également s'expliquer par le nombre d'électrons libres considérés. Dans le calcul théorique utilisant le modèle du Jellium, le nombre d'électrons libres à prendre en compte n'est pas clairement spécifié et certains auteurs ont montré que cette approximation n'était pas adaptée pour certains métaux de transition.

### *1.1.2. Influence de la taille et de la morphologie des particules*

Plusieurs auteurs ont montré, en comparant les propriétés optiques de particules d'hématite de morphologie et de taille différentes que ces paramètres avaient une influence sur leurs propriétés optiques [18], [94]. Ainsi, afin de mieux comprendre de quelle manière la forme et la taille des particules d'hématite peuvent modifier les propriétés optiques macroscopiques, les réponses diélectriques d'entités de forme cubique et rhomboédrique ont été mesurées, puis comparées à celles enregistrées sur des particules de forme plus anisotrope, telles que des fuseaux (longueur et largeur respectivement d'environ 200 nm et 50 nm). Ces dernières ont été fournies par la société Naxagoras Technology. La réponse diélectrique de ces particules de morphologie longiforme pourra alors être comparée à celle enregistrée pour les autres échantillons de forme plutôt isotrope. La figure 57 présente des images collectées au MET des particules pour lesquelles des spectres EEL ont été enregistrés. Les mesures ont été réalisées de telle façon que le faisceau électronique irradie la particule dans sa globalité.

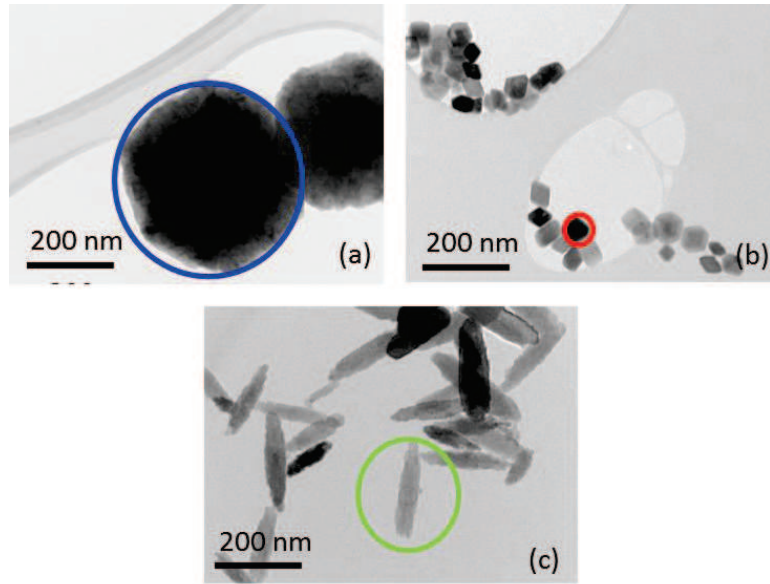


Figure 57: Images conventionnelles de particules d'hématite en forme de (a) cube, (b) rhomboèdre et (c) fuseau collectées au MET en mode champ clair.

La figure 58 représente les spectres de diffusion simple obtenus après traitement des spectres bruts (selon la procédure décrite dans le chapitre 3) et enregistrés sur les particules de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  de formes différentes. Pour les nanoparticules cubiques et rhomboédriques, le signal obtenu est quasiment identique. Concernant les particules en forme de fuseau, l'épaulement après le plasmon est moins intense.



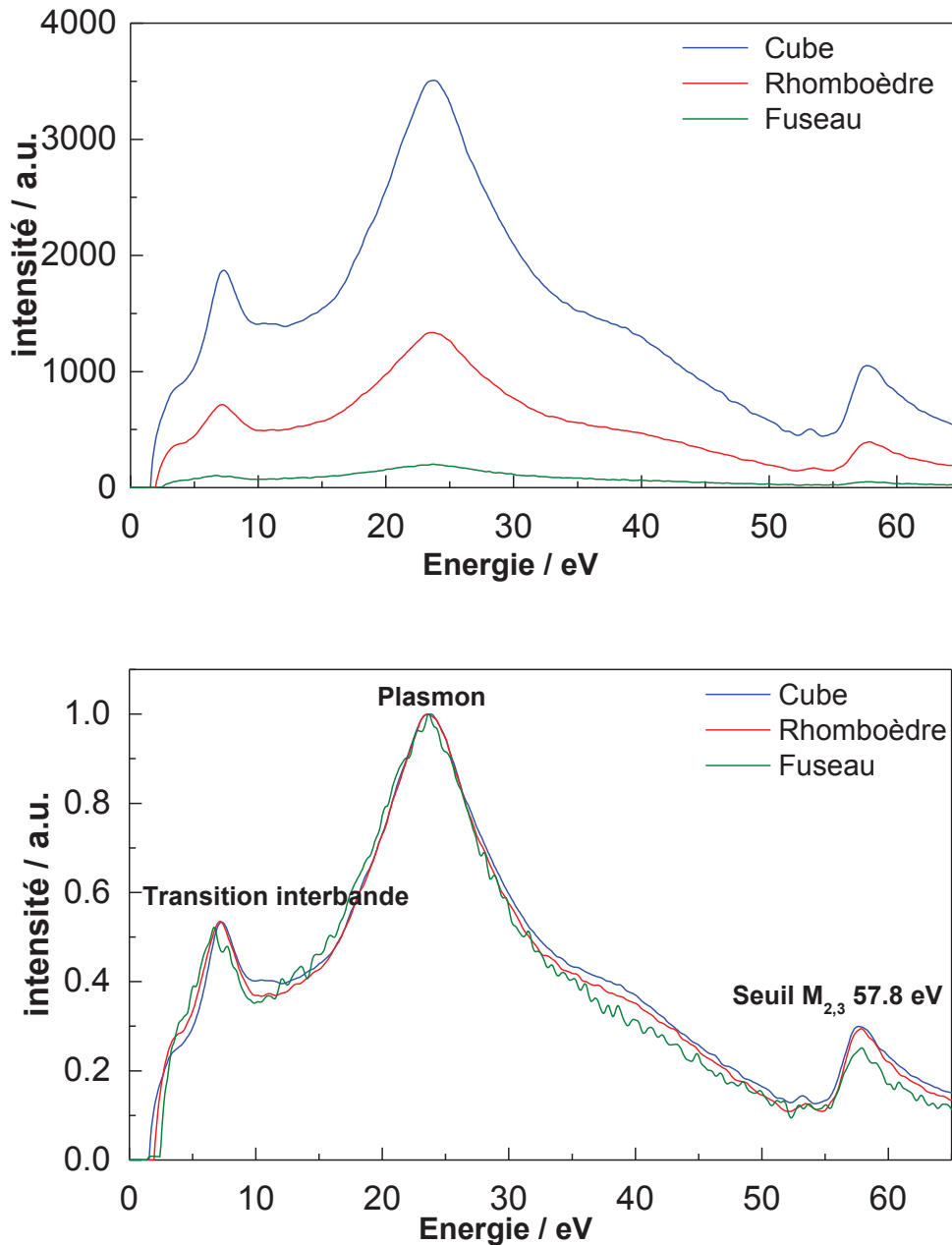


Figure 58: Signal de diffusion simple enregistré par EELS sur des nanoparticules d'hématite en forme de cube (—), rhomboèdre (—) et fuseau (—) avant et après normalisation par rapport au plasmon correspondant à l'hématite de forme cubique.

De façon générale, pour les particules nanométriques, lorsque la taille des particules diminue, le gap augmente. Ce phénomène, appelé « ouverture du gap », est visible en particulier pour les pigments. Il est à l'origine de leur changement de couleur. Le décalage du gap est visible sur les signaux de diffusion simple, il est de 1,6 eV pour les particules d'hématite en forme de cube, 2,0 eV pour les particules en forme de rhomboèdre et 2,4 eV pour les particules en

forme de fuseau. La partie réelle ( $\epsilon_1$ ) et la partie imaginaire ( $\epsilon_2$ ) des fonctions diélectriques ont été calculées pour ces trois échantillons et sont représentées sur la figure 59.

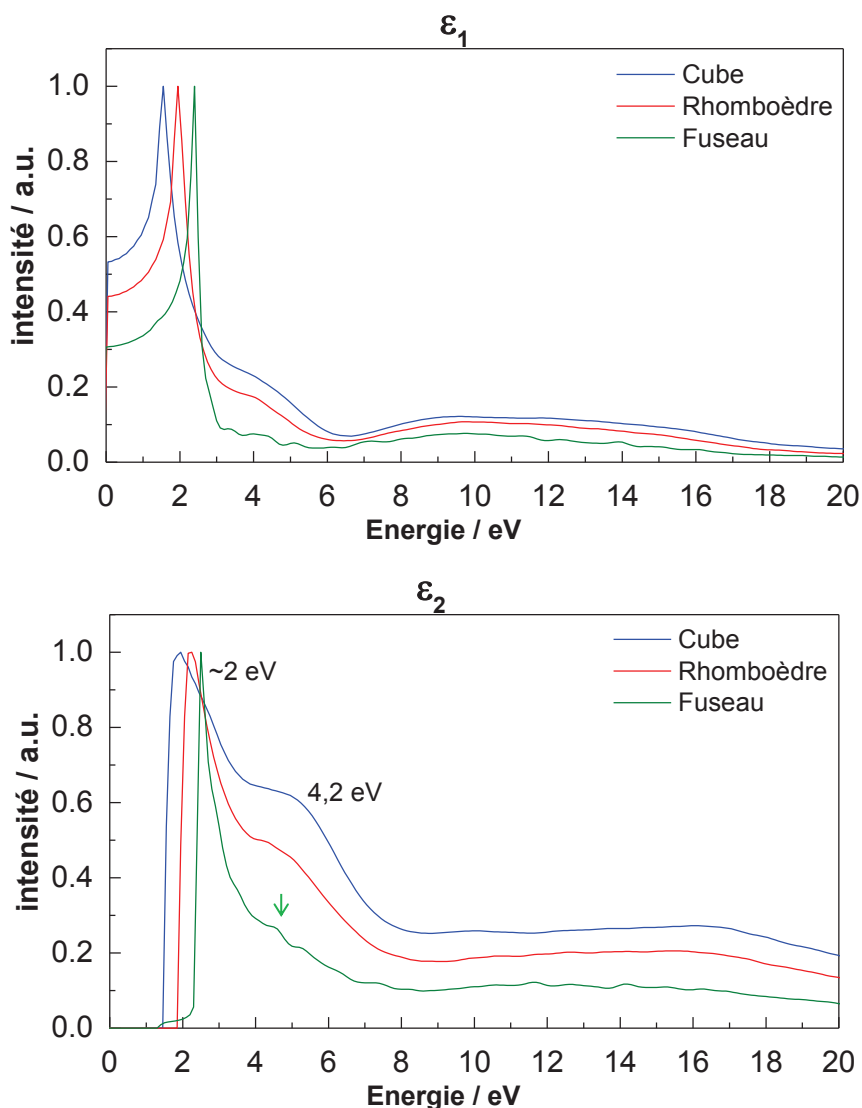


Figure 59: Partie réelle ( $\epsilon_1$ ) et partie imaginaire ( $\epsilon_2$ ) de la fonction diélectrique de l'hématite calculée à l'aide de la relation de Kramers-Kroning à partir du spectre de diffusion simple pour les particules en forme de cube (—), rhomboèdre (—) et fuseau (—).

L'allure des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique pour les particules en forme de cube et de rhomboèdre est identique ; la seule différence observée se situe au niveau de l'intensité relative des pics et/ou épaulements. La partie imaginaire ( $\epsilon_2$ ) de la fonction diélectrique est caractéristique de l'absorption du matériau. Pour ces trois échantillons, la fonction  $\epsilon_2$  présente un pic à environ 2,0 eV, de forte intensité. Dans la littérature, ce pic est cité comme des transitions localisées  $d \rightarrow d$  dans le fer. Cependant, l'intensité de ce pic indiquerait plutôt que ce sont des transitions  $O 2p \rightarrow Fe 3d$  qui en seraient à l'origine. Un

déplacement de ce pic vers les hautes énergies avec la diminution de la taille des particules, est constaté. Ce déplacement traduit le fait que l'énergie nécessaire pour que cette transition soit possible diffère selon la forme de la particule analysée. Pour les particules en forme de cube et de rhomboèdre un épaulement à 4,2 eV est visible. Pour les particules en forme de fuseau, l'évolution des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique présente une allure assez similaire, si ce n'est que l'épaulement est remplacé par deux pics, peu intense situés à 4,5 eV et 5,2 eV.

L.A. Maruzak *et al.* ont enregistré le spectre d'absorption caractéristique de l'hématite dans la gamme optique par spectrométrie UV Visible. Il se compose de quatre bandes d'absorption. Les deux premières, situées à 3,3 eV et 3,9 eV, correspondent à un transfert de charges depuis l'orbitale O2p non liante de l'oxygène à l'orbitale Fe3d vide la plus basse ( $t_{2g}$ ) du fer. Les deux suivantes, localisées à 4,8 et 5,5 eV ont été attribuées à une transition de l'orbitale O2p non liante de l'oxygène au niveau Fe3d ( $e_g$ ) du fer [95]. Ces dernières pourraient correspondre aux pics observés pour les particules en forme de fuseau à 4,5 eV et 5,2 eV. Il est intéressant de remarquer que le pic plasmon n'est pas visible sur les courbes de  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_2$ . Les faibles valeurs de  $\epsilon_1$  et de  $\epsilon_2$  sur la partie du spectre allant de 20 à 25 eV soulignent une diminution importante des forces de rappels qui correspondent aux transitions interbandes et à l'apparition et la prédominance d'une excitation collective.

Une autre représentation de la fonction diélectrique permet de mettre en évidence les différents phénomènes de polarisabilité associés aux transferts d'électrons dans le matériau. Cette représentation est plus adaptée si l'on souhaite établir des comparaisons entre les réponses diélectriques des différents échantillons. Il s'agit de la représentation de Cole-Cole, où la partie imaginaire  $\epsilon_2$  de la fonction diélectrique est exprimée en fonction de sa partie réelle  $\epsilon_1$ . La figure 60 présente les représentations de Cole-Cole obtenus pour les trois échantillons d'hématite étudiés.

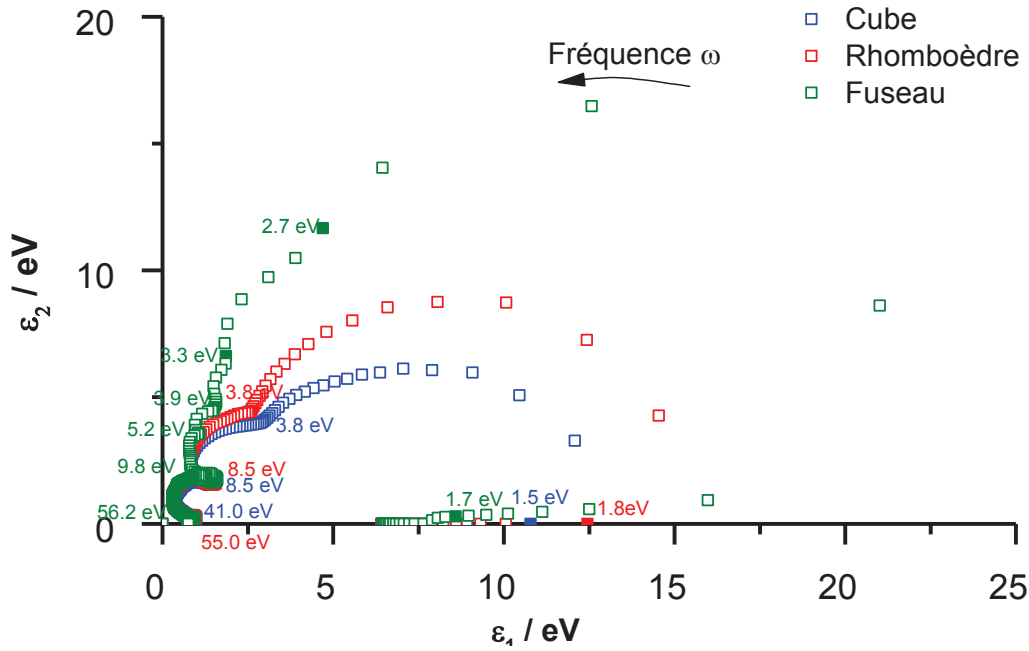


Figure 60: Représentation de Cole-Cole pour des particules d'hématite cubiques (□), rhomboédriques (□) et en forme de fuseau (□).

Ainsi, cette représentation permet de distinguer, sous forme de processus de relaxation plus ou moins distincts, les différents phénomènes de polarisabilité (chacun représenté par un arc de cercle) associés aux transitions électroniques mises en jeu dans le matériau. Sur les représentations de Cole-Cole (figure 60), les différences existant entre les matériaux sont nettement plus visible comparativement aux deux premières représentations (figure 59). Pour les particules de forme rhomboédrique et cubique, le diagramme Cole-Cole affiche trois arcs de cercle. Le premier est petit mais bien défini ; étant donné le domaine de fréquences auquel il appartient, ce pic est attribué aux excitations plasmons. Le deuxième arc de cercle correspond à une transition interbande d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction ; il peut s'agir plus précisément d'une transition  ${}^1t_{1g} \rightarrow 3e_g$  ou  ${}^6t_{1u} \rightarrow 3e_g$ . Le troisième arc de cercle à basses fréquences (dispositions plus espacée des points) est attribué à une transition électronique dont la fréquence caractéristique se trouve dans la gamme de l'optique ; il peut s'agir notamment d'une transition  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1$  [96]. Pour les particules en forme de cube, les temps de relaxation associés aux différentes polarisabilités électroniques mises en jeu sont plus longs. Il est possible de calculer les indices optiques à partir du diagramme Cole-Cole et des expressions suivantes :  $\epsilon_1 = n^2 - k^2$  et  $\epsilon_2 = 2 \times n \times k$ . Lorsque  $\epsilon_2 = 0$  alors  $k = 0$  et on a  $n = \sqrt{\epsilon_1}$ . Les indices optiques obtenus pour les particules de forme rhomboédrique et cubique, à partir de la représentation de Cole-Cole, sont

respectivement de 3,5 et 3,3. Pour les particules en forme de fuseau, l'allure du diagramme Cole-Cole est très différente, indiquant que leur anisotropie de forme joue un rôle significatif sur les propriétés diélectriques. Cette distinction peut être expliquée par une distribution différente des dipôles et des champs électriques au sein de la particule en fonction de son rapport d'aspect ; de ce fait, des transitions additionnelles sont détectées sur le spectre. Le deuxième arc de cercle correspondant aux énergies allant de 8,5 à 3,8 eV pour les particules en forme de cube et de rhomboèdre deviennent deux arcs de cercle distincts pour les particules en forme de fuseau. Cette transition supplémentaire peut être associée à une transition  ${}^1t_{1u} \rightarrow {}^2t_{2g}$ . De même, pour les particules en forme de cube et de rhomboèdre un seul arc de cercle était associé au domaine optique, pour les particules en forme de fuseau trois arcs de cercle sont constatés. Ces transitions supplémentaires peuvent correspondre à des transitions  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$ . De plus, en dessous de 4,0 eV, les diamètres respectifs des arcs de cercle observés sur les représentations de Cole-Cole vont dans le sens d'un confinement quantique. En fait plus la particule est petite et plus le diamètre de l'arc de cercle observé est grand. Pour les particules en forme de fuseau, l'effet du confinement est anisotrope avec un maxima dans la direction perpendiculaire au demi-grand axe. Pour cette direction, les particules en forme de fuseau étant les plus petites, c'est dans ce cas que le confinement est le plus important.

### *1.1.3. Effet de la substitution*

Comme présenté précédemment, des particules d'hématite substituées ont été synthétisées. Plusieurs auteurs ont déjà montré l'influence de la substitution dans la structure de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  par certains éléments sur ses propriétés optiques. Le réseau cristallin est en effet perturbé par la présence de ces éléments substituants. Ces derniers peuvent introduire des niveaux d'énergie intermédiaires et ainsi modifier les transitions électroniques ; la fonction diélectrique est alors modifiée. La figure 61 présente le spectre de diffusion simple obtenu pour des particules d'hématite substituées au manganèse en fixant un rapport Fe/Mn égal à 0,01. Globalement, le signal EELS mesuré se compose des mêmes pics caractéristiques observés dans le cas de l'hématite non substituée.

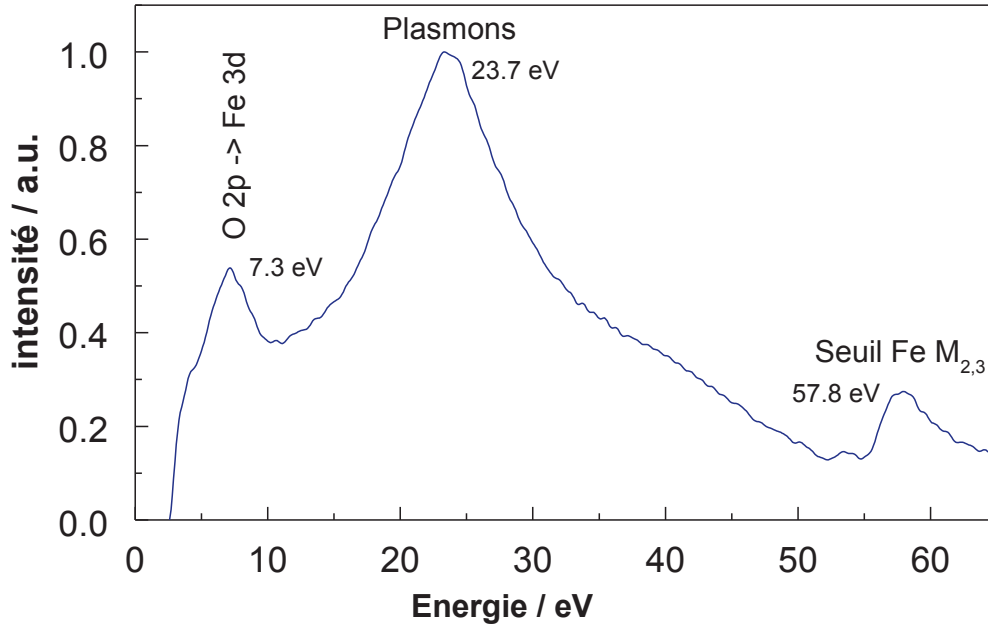


Figure 61: Spectre de diffusion simple d'une particule de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  substituée Mn, obtenu après traitement.

La fonction diélectrique obtenue à partir de ce signal est représentée sur la figure 62. Il est constaté que le pic situé à 2,0 eV pour la partie imaginaire de la fonction diélectrique de l'hématite pure est déplacé vers les plus faibles énergies dans le cas de l'hématite substituée. Cette observation laisse donc penser que la substitution partielle du fer par le manganèse introduit dans la maille des états intermédiaires qui abaissent l'énergie nécessaire au passage d'un électron de la sous-couche O2p de l'oxygène à la sous-couche Fe3d du fer.

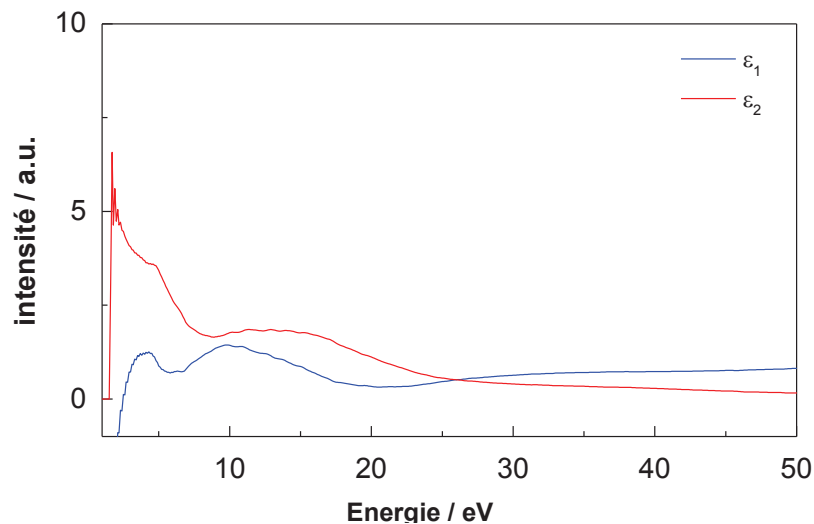
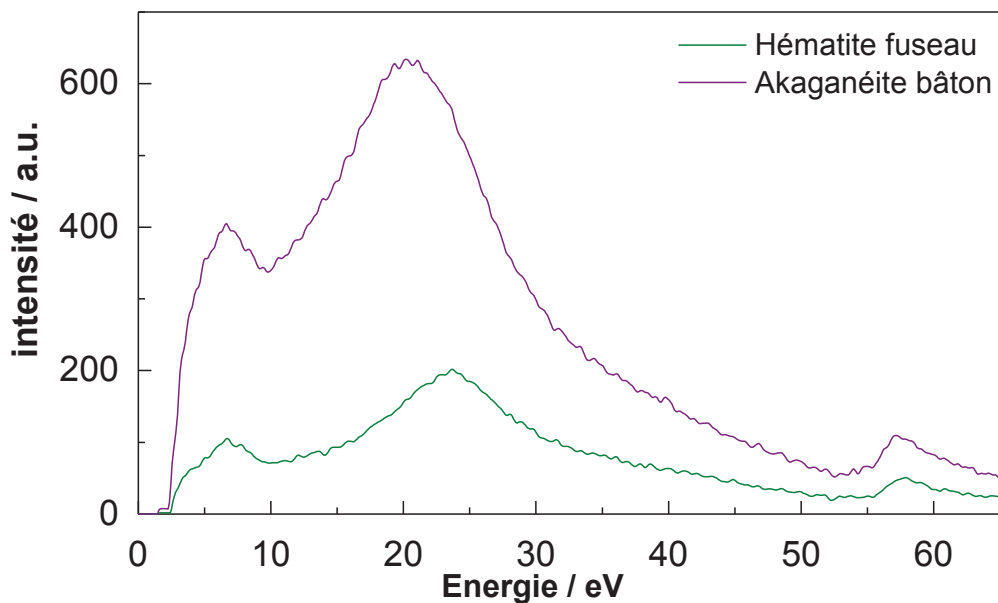


Figure 62: Parties réelle (—) et imaginaire (—) de la fonction diélectrique obtenue pour des particules de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  substituées au Mn.

## 1.2. Réponse diélectrique de l'akaganéite

Des mesures EELS ont également été réalisées sur l'intermédiaire réactionnel obtenu : l'akaganéite. S'agissant d'un hydroxyde ferrique, il est intéressant de mettre en évidence la particularité structurale agissant sur la réponse diélectrique. La figure 63 présente les signaux de diffusion simple obtenus pour l'hématite et l'akaganéite après traitement des spectres. Les particules d'akaganéite étant en forme de bâtonnet, la comparaison a été faite avec les données issues des mesures sur les particules en formes de fuseau, puisque c'est la forme qui se rapproche le plus des bâtonnets. Les pics caractéristiques pour l'akaganéite sont situés à 6,7 eV pour la transition interbande, 20,70 eV pour le pic plasmon et 57,5 eV pour le seuil  $M_{2,3}$  du fer. Les différences observées entre les spectres de l'hématite et de l'akaganéite concernent principalement la position et la largeur du pic plasmon. En effet, la position de la bande plasmon relative à l'akaganéite est décalée vers les basses énergies. Le pic de la transition interbande et le seuil ne se déplacent pas car l'environnement chimique du fer est le même dans les deux structures. Le gap pour l'akaganéite est de 2,3 eV, celui-ci est du même ordre de grandeur que pour l'hématite. De plus, il est intéressant de noter que les deux premières bandes caractéristiques du spectre de l'akaganéite sont plus larges que celles observées pour  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .





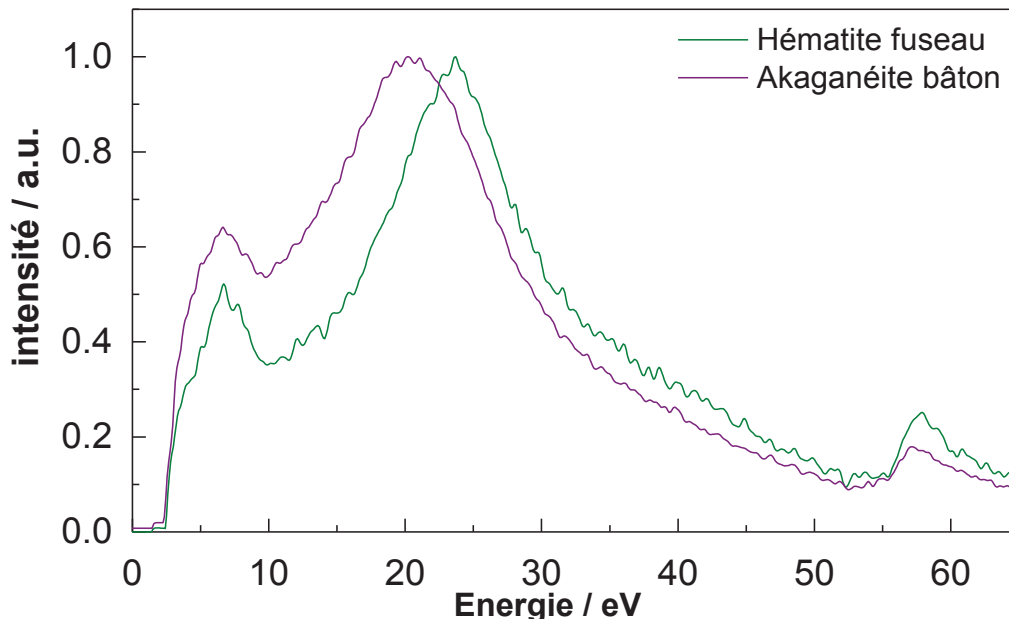


Figure 63: Signaux de diffusion simple obtenus après traitement des spectres EEL enregistrés sur une nanoparticule d'hématite (—) en forme de fuseau et sur une particule d'akaganéite (—) avant et après normalisation par rapport au pic plasmon de l'hématite.

Le déplacement du pic plasmon vers les basses énergies pour l'akaganéite est lié à sa densité d'électrons de valence plus faible que celle de l'hématite. Dans le cas de  $\beta$ -FeOOH, l'énergie de plasmon  $(\omega_p)_t$  obtenue est de 26,1 eV (Annexe 2). La valeur expérimentale est de 20,3 eV. Une fois encore, la valeur théorique est très élevée par rapport à la valeur expérimentale. De façon générale, on constate que le modèle du Jellium surestime l'énergie de plasmon pour les oxydes et hydroxydes de fer.

La figure 63 représente l'évolution des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique pour l'hématite et l'akaganéite. La comparaison indique que deux pics caractéristiques localisés à 4,0 eV et 4,2 eV respectivement sur les parties réelle et imaginaire, dans le cas de l'hématite n'apparaissent pas clairement sur les homologues enregistrés pour l'akaganéite. L'akaganéite possédant moins d'électrons de valence que l'hématite, il est attendu que certaines transitions électroniques n'aient pas lieu au sein de l'akaganéite ou soient moins intenses.

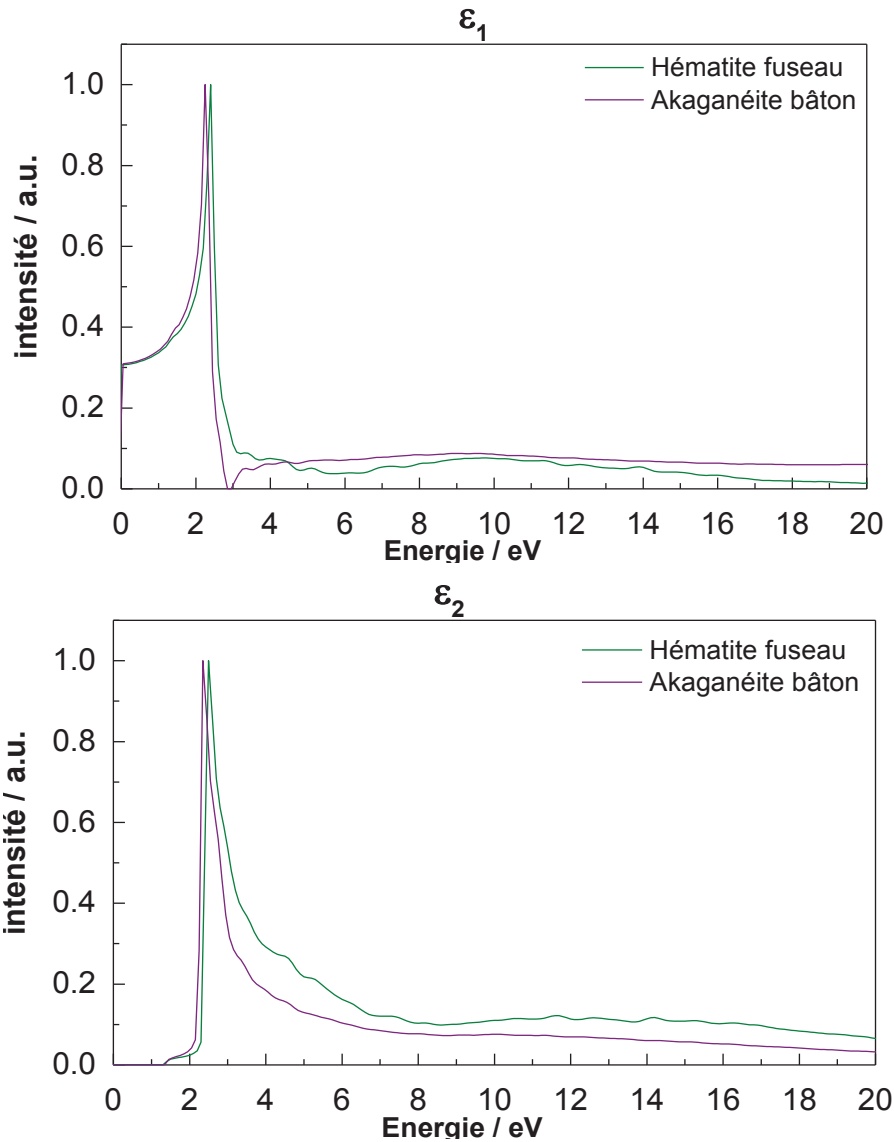


Figure 64: Parties réelle ( $\epsilon_1$ ) et imaginaire ( $\epsilon_2$ ) de la fonction diélectrique mesurée sur l'hématite (—) et l'akaganéite (—).

La comparaison de ces représentations de Cole-Cole pour ces deux matériaux (figure 65) montre que l'on retrouve les mêmes arcs de cercle caractéristiques pour l'akaganéite et pour l'hématite en forme de fuseau. L'allure du diagramme Cole-Cole est le même pour les deux types de particules. De même, les énergies correspondantes sont du même ordre pour les deux structures. La principale différence de ces représentations de Cole-Cole réside dans le diamètre des arcs de cercle dans la gamme optique qui est supérieur pour l'akaganéite. Ceci veut dire que les transitions électroniques sont plus faciles dans le cas de l'akaganéite pour les fréquences inférieures ou égales aux fréquences optiques c'est-à-dire que les électrons sont plus mobiles. De la même manière que dans le cas de l'hématite, ceci s'explique par la

différence de taille des particules. L'akaganéite est deux fois plus petite que l'hématite en forme de fuseau.

Même si la différence de structure doit jouer un rôle non négligeable au niveau des propriétés diélectriques, on constate que pour des matériaux différents une morphologie identique des particules peut donner des propriétés diélectriques similaires.

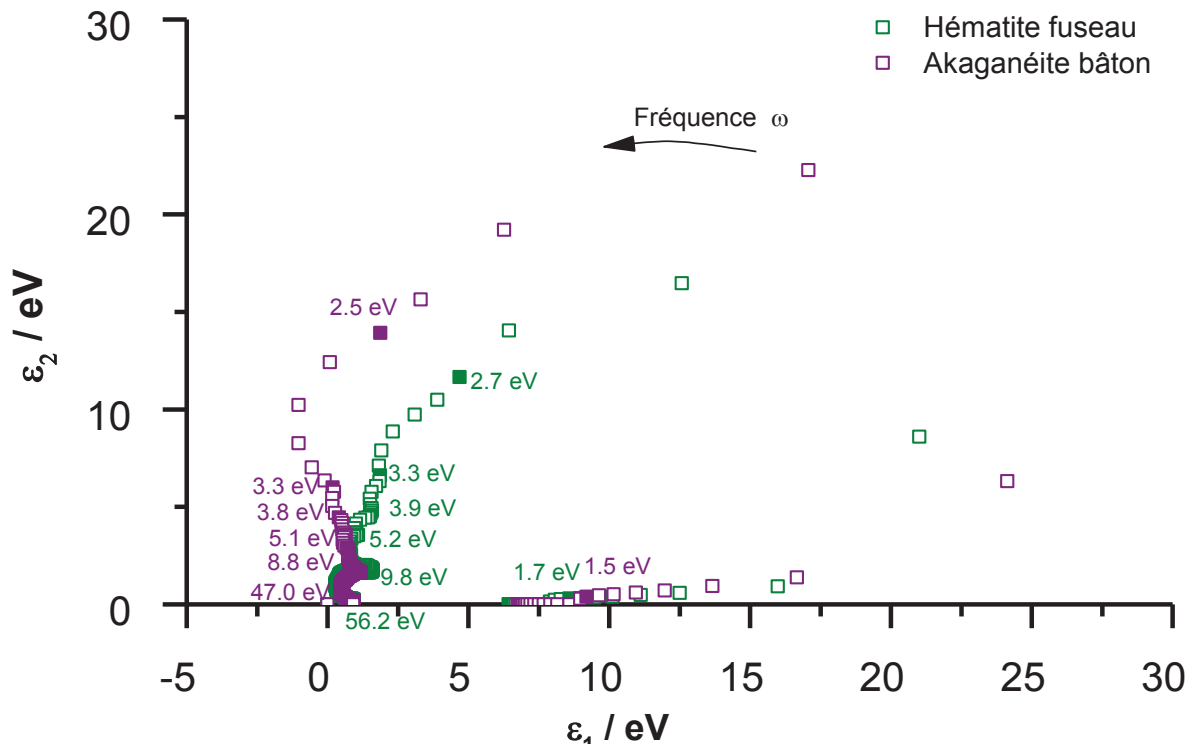


Figure 65: Représentation de Cole-Cole de l'hématite (□) et de l'akaganéite (□).

### 1.3. Les composés NiO et Ni(OH)<sub>2</sub>

#### 1.3.1. L'oxyde de nickel (II)

Pour rappel, les particules de NiO étudiées, de forme cylindrique, se composent d'un empilement de plaquettes perpendiculairement à l'axe de la génératrice. Le diamètre d'une plaquette est d'environ 500 nm. Statistiquement, lorsqu'une poudre de ce matériau est déposée sur une surface plane, les particules la constituant peuvent se positionner soit sur la tranche (figure 66a) soit sur la base (figure 66b). Dans cette dernière configuration, seule la projection de l'empilement est visible sur l'image ce qui ne permet pas de distinguer la configuration 3D anisotrope en plaquettes.

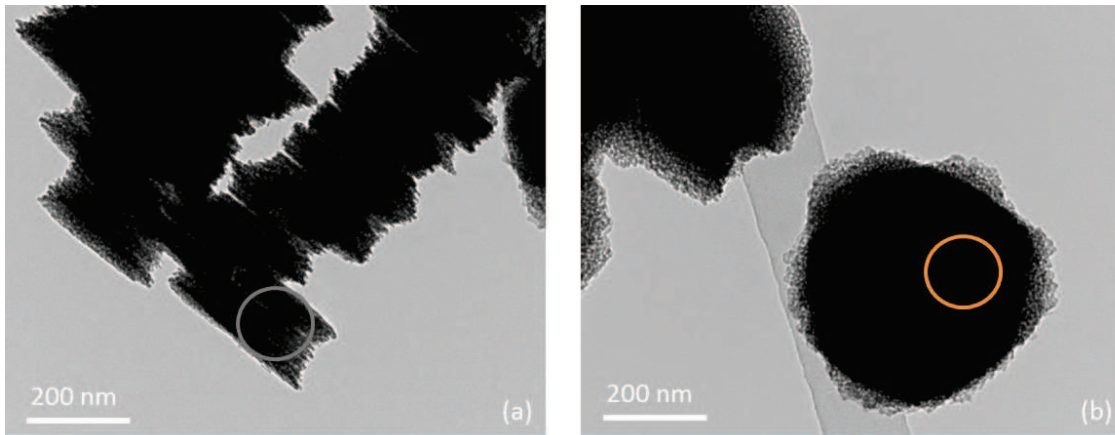


Figure 66: Images conventionnelles collectées au MET de nanoparticules de NiO cylindriques, (a) positionnées sur la tranche et, (b) posées sur la base. Sur chacune des images, la zone qui a été irradiée pour l'enregistrement des spectres EEL est délimitée par des cercles.

Les signaux de diffusion simple, obtenus après traitement des spectres collectés sur une particule de NiO positionnée sur sa tranche et sur sa base, sont représentés sur la figure 67.

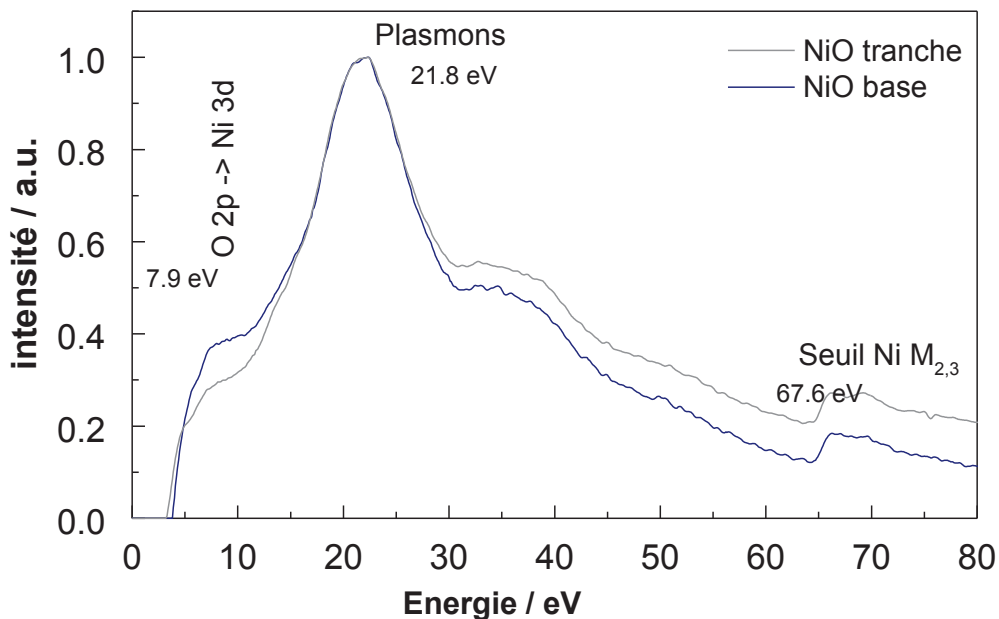


Figure 67: Signaux de diffusion simple extraits de spectres EEL et collectés sur une nanoparticule de NiO positionnée sur la tranche (—) et sur la base (---).

Aucune différence significative n'est détectable entre ces deux spectres. Chacun se compose de trois pics principaux. Le premier, situé à 7,9 eV, correspond à des transitions interbandes de type  $O2p \rightarrow Ni3d$ . Le deuxième pic localisé à 21,8 eV est caractéristique des plasmons. Le

troisième pic, à 67,6 eV, correspond au seuil  $M_{2,3}$  du nickel. La comparaison des deux signaux de diffusion simple sur la figure 66 indique que la réponse diélectrique de la nanoparticule de NiO est inchangée, qu'elle soit disposée sur sa tranche ou sur sa base. Ainsi, la réponse diélectrique mesurée sur la face latérale ou la base reposent sur les mêmes phénomènes diélectriques. Cela signifie que, même si la morphologie en feuillets apparaît anisotrope, c'est la structure cristalline isotrope de NiO qui prime, et qui présente des directions cristallographiques équivalentes, du point de vue de la réponse diélectrique, au faisceau incident quelle que soit l'orientation de la particule.

### 1.3.2. L'hydroxyde de nickel (II)

La figure 67 représente les signaux de diffusion simple obtenus pour NiO et  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>. Les deux pulvérulents renferment des particules présentant une morphologie en cylindre d'un diamètre d'environ 400 nm. Pour  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> le pic correspondant à la transition interbande, le pic plasmon et le seuil  $M_{2,3}$  du nickel sont situés aux mêmes énergies que pour NiO. La comparaison des deux spectres révèle que la largeur des deux premières bandes sont plus importantes dans le cas de  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>. On remarque également que les spectres ne commencent pas aux mêmes énergies. Les gap des deux composés sont donc différents. Il est d'environ 3,5 pour NiO et 2,0 eV pour  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>. Ces valeurs sont en adéquation avec celles trouvées dans la littérature [97].

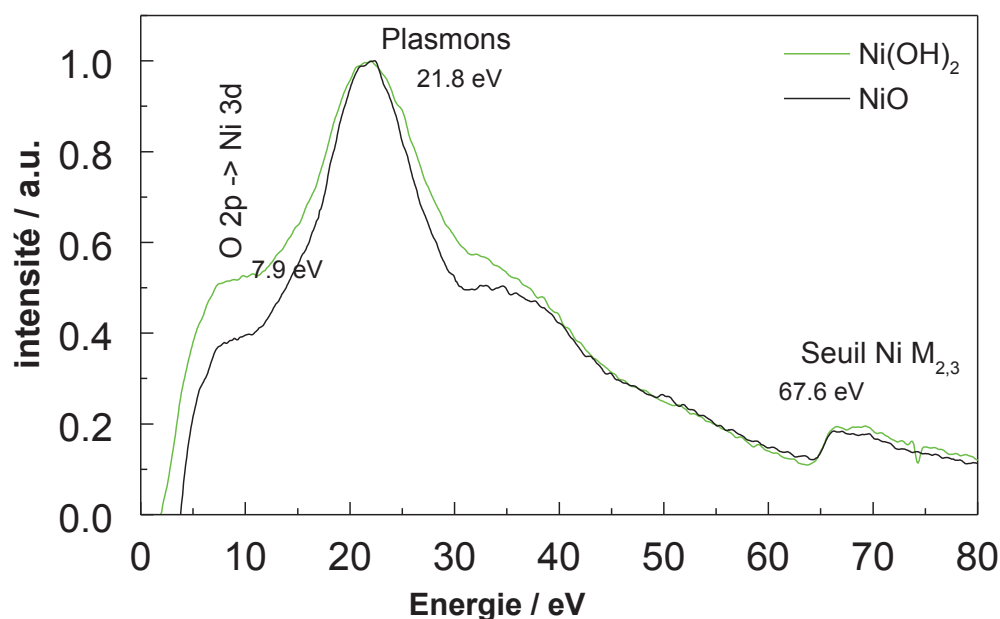


Figure 68: Comparaison des signaux de diffusion simple extraits de spectres EEL, enregistrés sur des nanoparticules de NiO (—) et Ni(OH)<sub>2</sub> (—).

L'allure de la partie imaginaire ( $\epsilon_2$ ) de la fonction diélectrique pour NiO est très différente de celle observée pour Ni(OH)<sub>2</sub>. Pour Ni(OH)<sub>2</sub>, un pic intense à 2,2 eV et un autre à 4,2 sont visible. Pour NiO, un seul pic large à 5,0 eV est visible. Ceci s'explique en partie par la différence de structure et de chimie entre les deux composés, en particulier la présence d'eau entre les feuillets pour le composé hydraté, entraînant une réponse diélectrique différenciée, et donc une couleur différente (verte pour l'hydroxyde, noire pour l'oxyde).

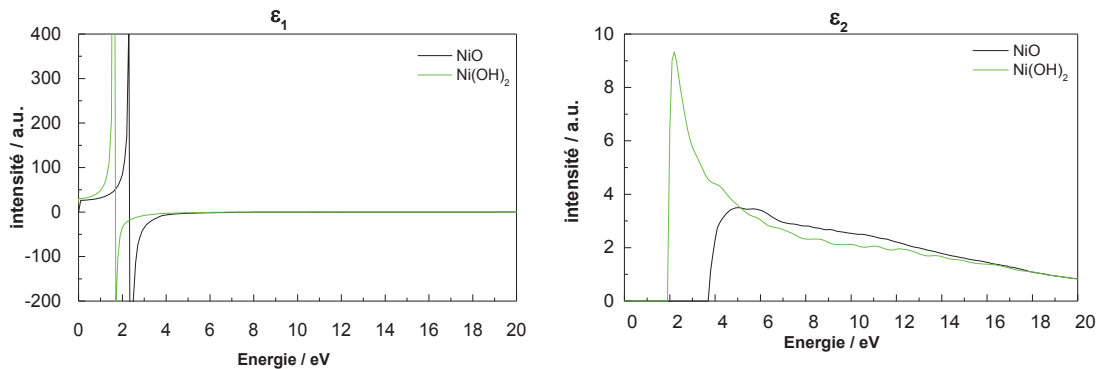


Figure 69: Parties réelle ( $\epsilon_1$ ) et imaginaire ( $\epsilon_2$ ) de la fonction diélectrique enregistrée sur des nanoparticules de NiO (—) et Ni(OH)<sub>2</sub> (—).

Une meilleure résolution ou la présence d'un monochromateur sur le microscope aurait probablement permis d'observer plus en détails les structures fines existantes dans la gamme optique.

## 2. Propriétés diélectriques et optiques de couches minces

La fonction diélectrique de nanoparticules d'hématite a été mesurée et traitée afin d'en extraire leurs propriétés optiques. Cependant, dans un feuil de peinture, les nanoparticules ne sont pas à l'état isolé mais se retrouvent dispersées dans le volume d'une matrice organique ; les propriétés optiques seront donc modifiées. Pour se rapprocher au plus près de la microstructure typique d'un feuil de peinture réel, les nanoparticules ont été dispersées aléatoirement dans de la résine (chapitre 2) pour former un composite {résine + hématite}. Au sein de ce système binaire, l'environnement chimique des nanoparticules d'hématite se trouve modifié ; nous nous attendons ainsi à une réponse diélectrique globale qui sera influencée par la distribution des particules dans la matrice.

## 2.1. Réponse diélectrique d'un composite {résine + hématite}

La figure 70 illustre une image enregistrée au MET sur une lame mince constituée de particules rhomboédriques d'hématite dispersées dans une résine époxy. Cette lame mince a été chantournée par ultramicrotomie à partir d'un dépôt macroscopique élaboré par filmographie.

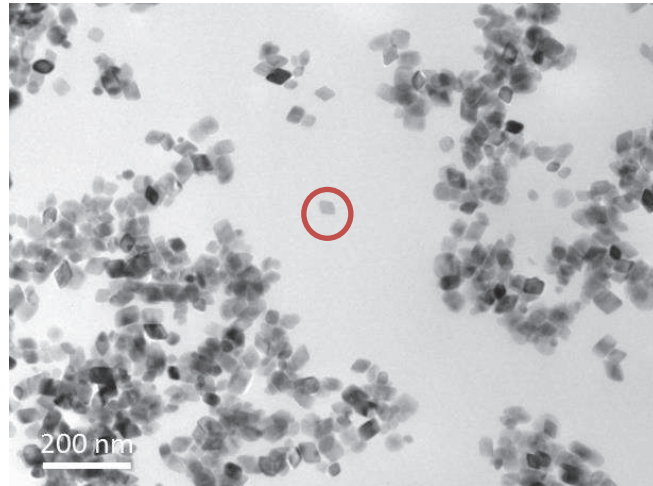


Figure 70: Image conventionnelle collectée au MET à partir d'une lame mince composée de nanoparticules d'hématite de forme rhomboédrique dispersées dans une résine époxy.

La figure 71 présente le signal de diffusion simple obtenu à partir d'un spectre EEL enregistré localement sur une particule de forme rhomboédrique isolée dans le dépôt (entourée en rouge sur la figure 70). A titre de comparaison, le signal de diffusion simple d'une particule isolée, obtenu avec un faisceau convergent au centre de la particule est également présenté.



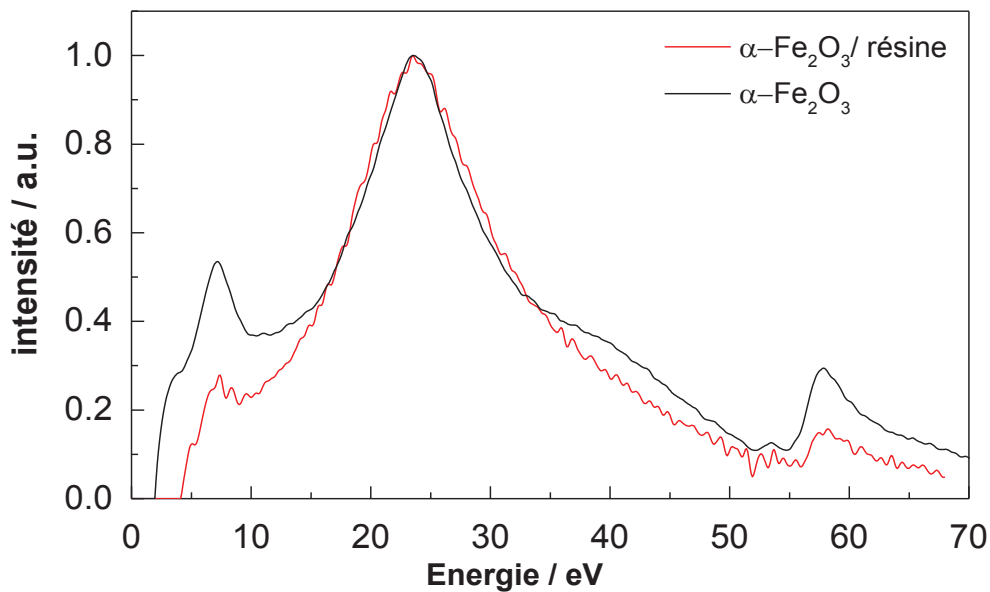


Figure 71: Signaux de diffusion simple extraits de spectres EEL enregistrés sur respectivement une particule d'hématite isolée (—) puis incluse dans une résine epoxy (—) et normalisé par rapport au pic plasmon de  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Dans un premier temps, on remarque que le spectre correspondant au composite est bruité. En fait, la présence de la résine résistive rend la mesure plus délicate puisque celle-ci tend à se dégrader sous le faisceau électronique ; ceci implique de diminuer le temps d'exposition de la zone analysée. Le signal plasmon des deux spectres est observé à la même fréquence, en revanche les pics caractéristiques de la transition interbande  $\text{O}2\text{p} \rightarrow \text{Fe}3\text{d}$  et du seuil  $\text{M}_{2,3}$  du fer sont moins intenses pour le signal correspondant à la particule incluse dans la résine. En effet, de par son absorbance, la matrice carbonée atténue fortement l'intensité des signaux caractéristiques de la particule inorganique comme illustré sur la figure 71. Par ailleurs, une harmonique du plasmon est visible à 41 eV sur le spectre de la particule isolée. Ce n'est pas le cas pour le signal correspondant à la particule incluse dans la résine. Sur la courbe représentant les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique (figure 72), les pics observés pour la particule d'hématite isolée sont déplacés vers les hautes énergies lorsque celle-ci est incluse dans la résine. En effet, le pic principal situé à environ 2 eV pour les particules d'hématite isolées est situé à environ 4 eV pour les particules d'hématite dans la résine epoxy.

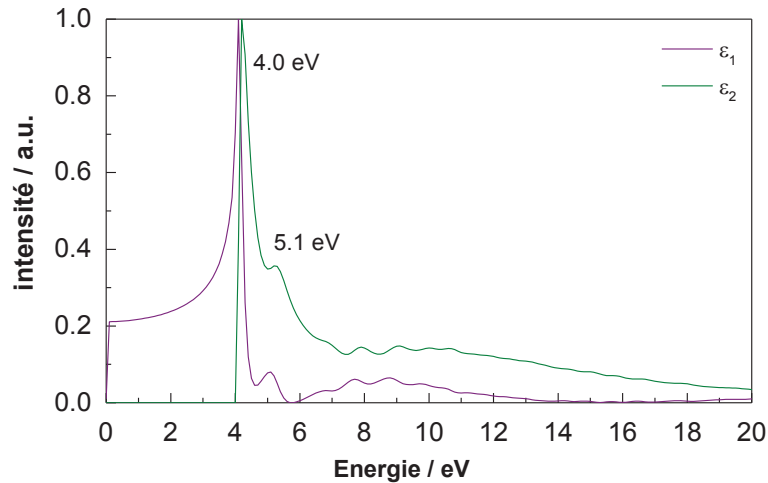


Figure 72: Parties réelle ( $\epsilon_1$ ) (—) et imaginaire ( $\epsilon_2$ ) (—) de la fonction diélectrique obtenues pour une particule d'hématite dans la résine époxy.

L'allure de ces représentations de Cole-Cole (figure 73) est différente pour la particule seule et pour la particule incluse dans la résine. Les énergies associées aux différents phénomènes de polarisation s'étendent de 4 à 30 eV pour la particule dans la matrice, contre environ 2 à 55 eV pour la particule d'hématite seule.

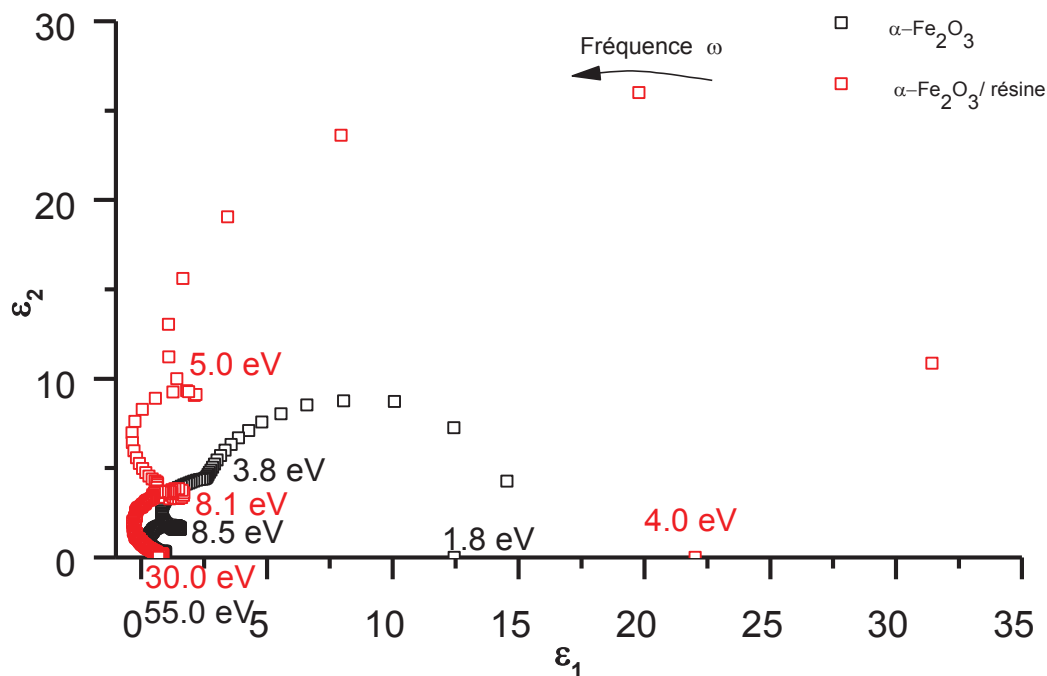


Figure 73: Représentations de Cole-Cole obtenus sur une particule d'hématite isolée ( $\square$ ) et sur une homologue incluse dans la résine époxy ( $\square$ ).

## 2.2. Changement d'échelle

Les fonctions diélectriques obtenues sont des données locales, c'est-à-dire enregistrées à l'échelle de la particule, isolée ou dans un dépôt. Lorsque les mesures sont réalisées à des échelles de plus en plus grandes, le signal obtenu tend vers une réponse macroscopique du matériau. La figure 74 montre une image enregistrée au MET à partir d'une lame mince constituée d'une résine époxy dans laquelle des particules cubiques d'hématite ont été dispersées.

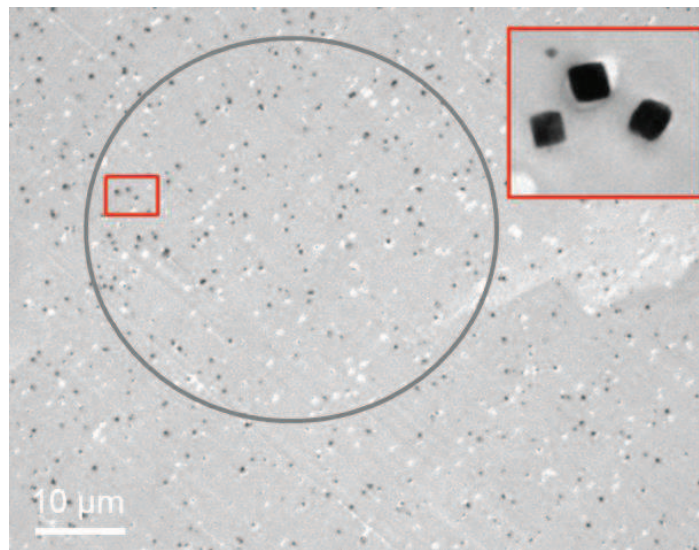


Figure 74: Image enregistrée au MET sur une zone d'une lame mince composée de particules d'hématite cubiques dispersées dans une résine époxy. La zone encadrée en gris correspond à la partie de la lame analysée. L'encart représente un zoom d'une partie de la zone analysée qui montre la morphologie des particules.

Une mesure EELS a été réalisée sur une zone de la lame mince, d'environ 40 µm de diamètre, englobant une multitude de nanoparticules d'hématite de forme cubique (figure 74). Le résultat de cette mesure est présenté sur la figure 75. A titre de comparaison, les signaux de diffusion simple d'une particule d'hématite isolée (courbe rouge) et de la résine époxy (courbe bleu) ont été ajoutés. La résine est essentiellement constituée de carbone, et il est donc normal que le seuil  $M_{2,3}$  ne soit plus visible sur le spectre correspondant. Le pic situé à environ 5 eV sur les spectres relatifs à la résine et au composite correspond aux excitations collectives des électrons  $\pi$  du carbone. Il s'agit des électrons impliqués dans la transition  $\pi$  (orbitale liante)  $\rightarrow \pi^*$  (orbitale anti-liante). Le pic plasmon, localisé à environ 22,0 eV, correspond lui aux excitations collectives des électrons  $\pi + \sigma$  [78]. Le pic plasmon est déplacé vers les basses énergies dans le cas du matériau composite et de la résine. Ceci témoigne du

fait que les pics caractéristiques relatifs à  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sont bien remplacés par ceux relatifs au carbone dans le cas de la résine et par un pic d'énergie différente dans le cas du matériau composite.

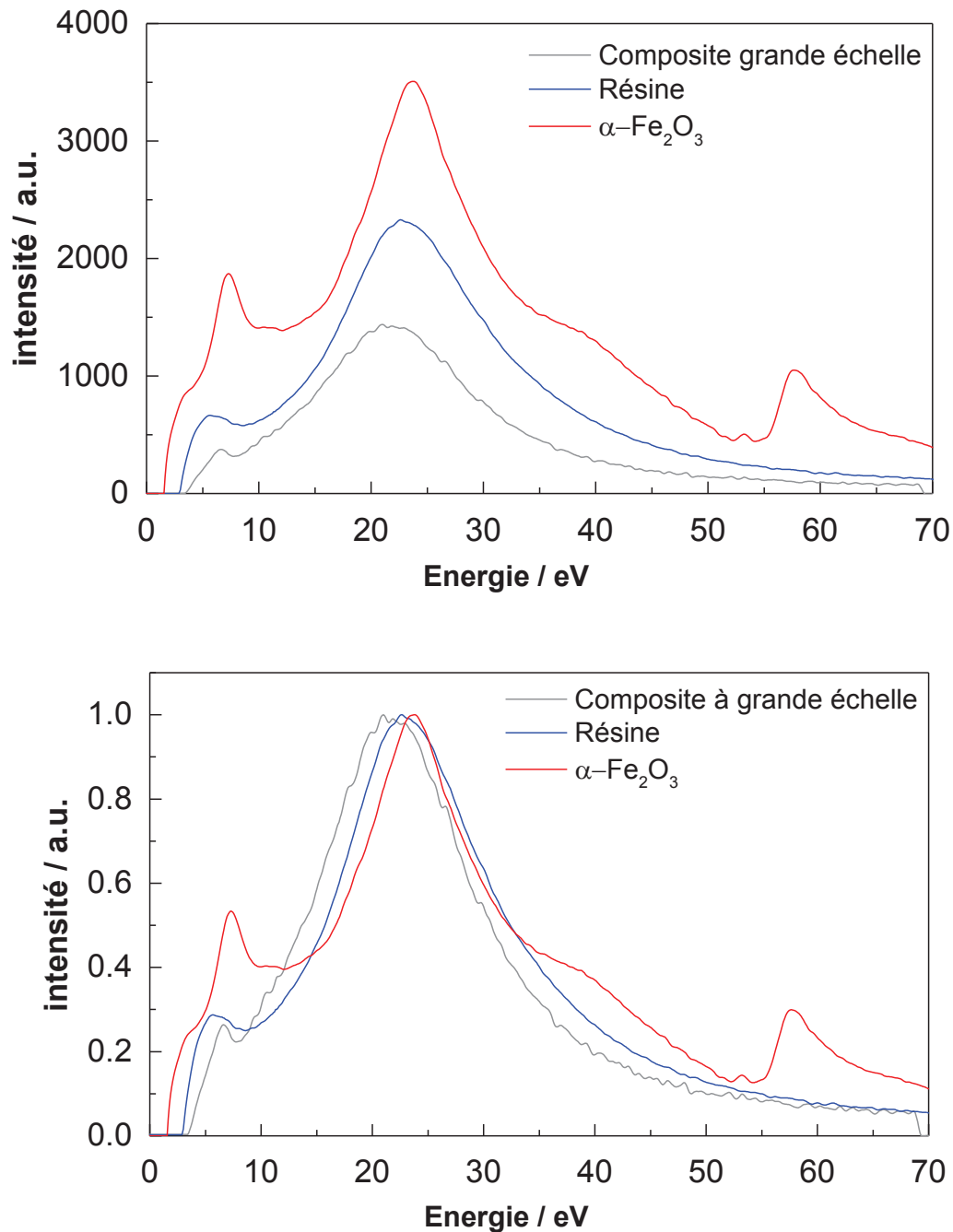


Figure 75: Signaux de diffusion simple, extraits de spectres EEL, avant et après normalisation par rapport au pic plasmon de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , pour un groupe de particules dispersées dans un dépôt (—) ; comparaison avec les signaux de diffusion simple d'une particule isolée (—) et de la résine époxy (—).

Le matériau composite étant constitué en majorité de résine, l'allure du spectre caractéristique obtenu est très proche de celui enregistré sur la résine seule. Les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du matériau composite ont été calculées et sont représentées sur la figure 76.

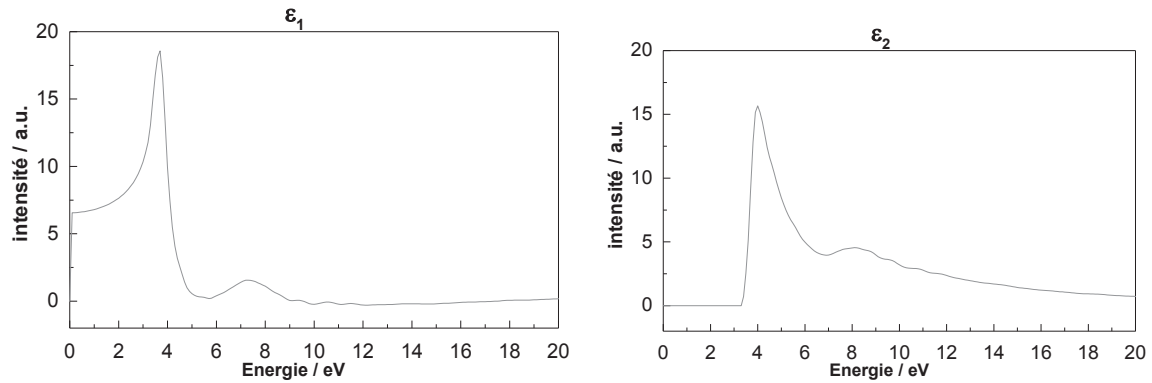


Figure 76: Parties réelle ( $\epsilon_1$ ) et imaginaire ( $\epsilon_2$ ) de la fonction diélectrique calculée pour la mesure réalisée sur le composite {hématite + époxy}.

Comme on a déjà pu l'observer sur les mesures réalisées à partir des lames minces constituées de particules rhomboédriques (figure 72), les pics sont déplacés vers les hautes énergies pour la fonction diélectrique du matériau composite.

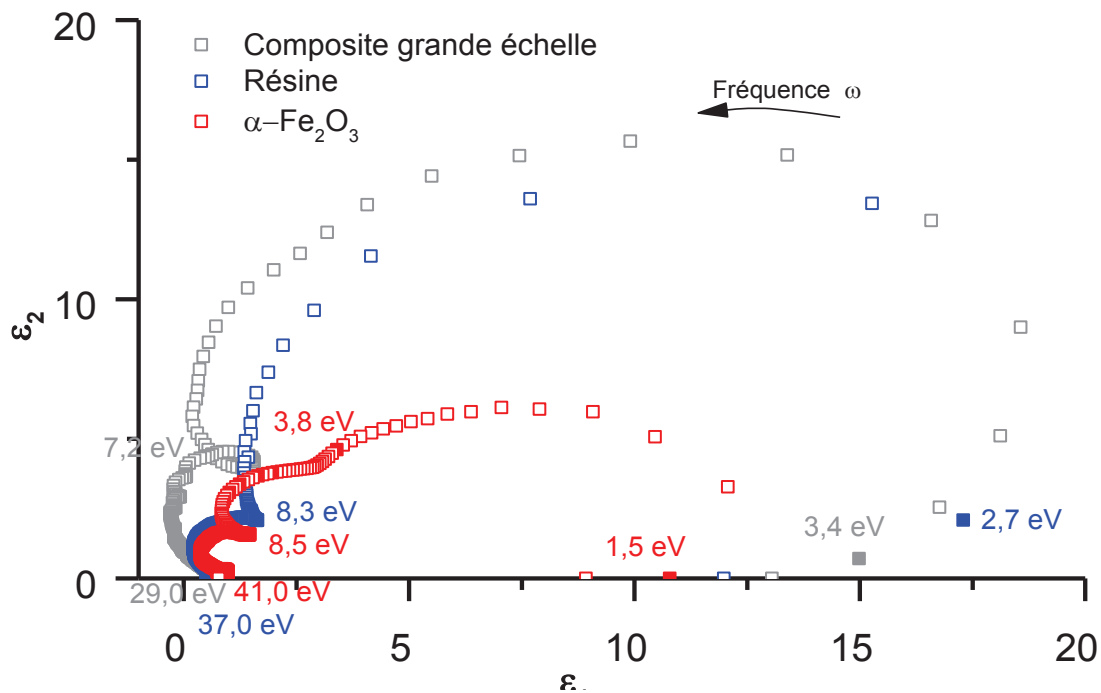


Figure 77: Représentation de la fonction diélectrique selon la représentation de Cole-Cole pour le composite; comparaison avec les représentations de la particule isolée et de la résine.

Pour cette gamme d'énergie, les propriétés diélectriques du composite ne sont pas situées entre celles de la résine et celles de l'hématite. Les particules d'hématite entourées de résine époxy ont des propriétés diélectriques différentes. Le matériau composite forme un nouveau matériau avec des propriétés spécifiques.

Cependant, même si à l'échelle du MET la mesure sur une zone de 40  $\mu\text{m}$  peut être considérée comme macroscopique, à l'échelle du matériau global, c'est-à-dire du revêtement de peinture, la mesure reste microscopique.

Les propriétés diélectriques déduites des mesures EELS se limitent à l'échelle nanométrique, dans le cas de la particule isolée, et micrométrique pour un groupe de particules dans le dépôt. Pour accéder aux propriétés diélectriques macroscopiques, des mesures complémentaires par ellipsométrie ont été réalisées et les résultats ont été comparés à ceux obtenus à des échelles plus petites.

### 2.3. Mesures ellipsométriques

#### *2.3.1. Comparaison des mesures EELS et ellipsométriques*

Les mesures ellipsométriques ont été réalisées sur les dépôts élaborés par filmographie et par moulage. Toutefois, les résultats obtenus sur les échantillons contenant une fraction massique de pigments de 2% ne sont pas exploitables. En effet, la fonction diélectrique obtenue est très proche de celle de la résine époxy et la contribution de l'hématite n'est pas discernable. En augmentant la concentration massique en hématite jusqu'à 10%, la contribution de l'hématite est alors détectée. La figure 78 présente les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique obtenues par spectroscopie EEL et par ellipsométrie. Ces résultats montrent qu'à partir de 3,5 eV l'ellipsométrie donne une mesure erronée de la fonction diélectrique. En deçà de 3,5 eV, c'est la spectroscopie EEL qui est limitante. Ces deux techniques de mesures sont donc dans notre cas complémentaires car elles fournissent des données exploitables dans des gammes de fréquence disjointes et à différentes échelles d'observation.

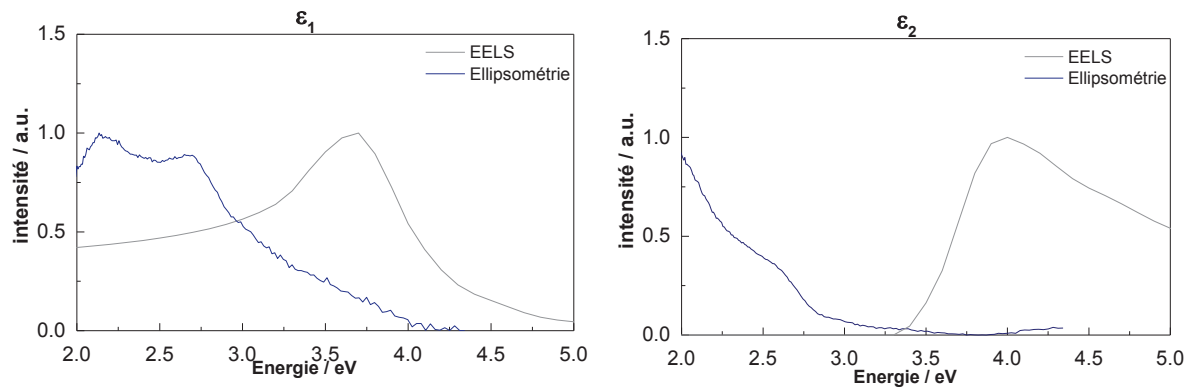


Figure 78: Parties réelle ( $\epsilon_1$ ) et imaginaire ( $\epsilon_2$ ) de la fonction diélectrique mesurée par spectroscopie EEL et ellipsométrie sur le composite {10% en masse d'hématite + époxy}.

Ces résultats ont été comparés à des mesures réalisées par ellipsométrie par Patrick Callet sur de la résine époxy et sur de l'hématite issus du musée de minéralogie de Mines-ParisTech. Que ce soit pour la partie réelle ou la partie imaginaire, la réponse diélectrique du composite se trouve entre celles de l'hématite et de la résine époxy, tout en étant très proche de cette dernière. Toutefois, les pics caractéristiques de l'hématite (460 nm et 560 nm pour la partie réelle, et 430nm et 530 nm pour la partie imaginaire) sont détectés comme le montre la figure 79.



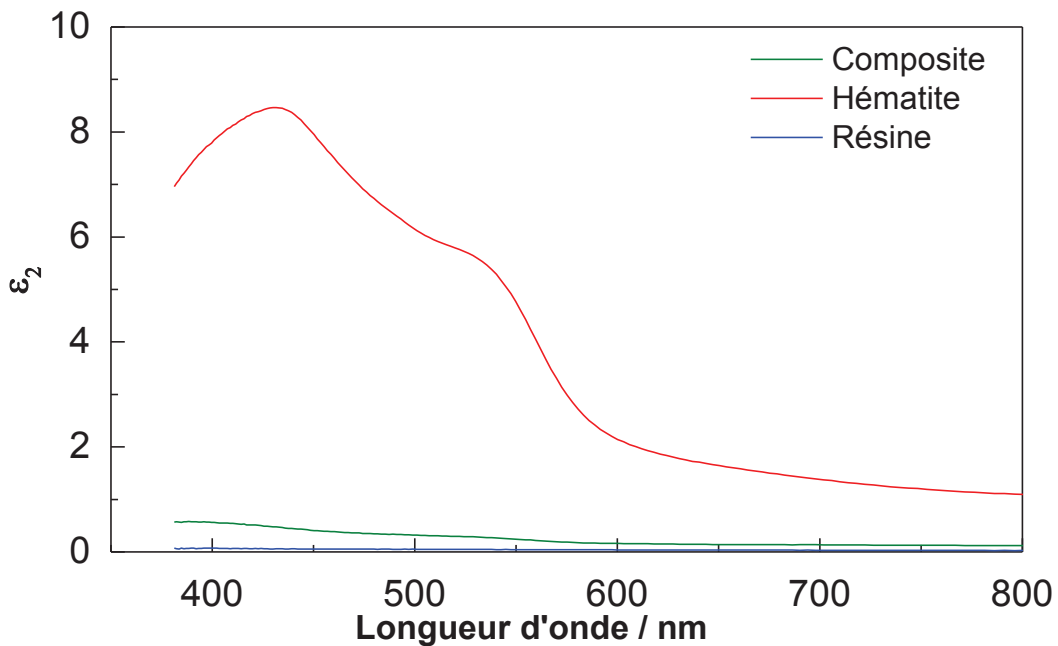
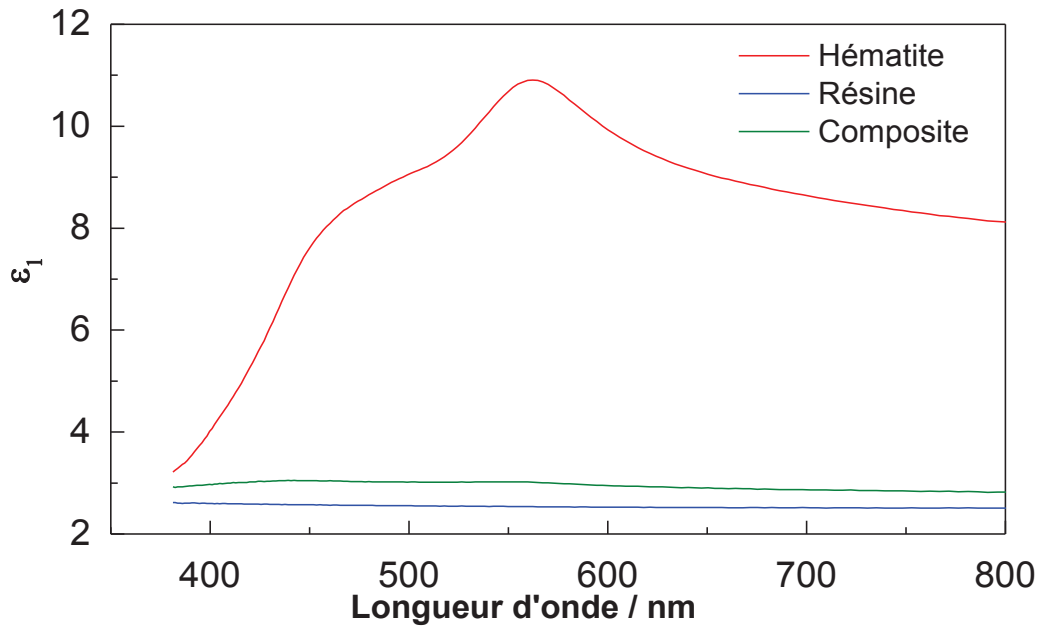


Figure 79: Parties réelle ( $\epsilon_1$ ) et imaginaire ( $\epsilon_2$ ) de la fonction diélectrique mesurée par ellipsométrie sur l'hématite, la résine et le composite {10% en masse d'hématite + époxy}.

### 2.3.2. Influence de la forme des inclusions d'hématite sur la couleur

Des spectres de réflexions diffuses ont été obtenus sur les échantillons composites {hématite + époxy} afin d'en évaluer les caractéristiques colorimétriques (figure 80). Les trois spectres révèlent deux bandes d'absorption dans le rouge qui se déplace vers le bleu lorsque la taille des particules augmente.

La taille des particules dans la résine influe sur les propriétés optiques du matériau composite. L'influence de la taille des particules sur les caractéristiques colorimétriques du composite ne sont pas négligeable. C'est ce qui explique la différence de couleur observée pour les trois matériaux.

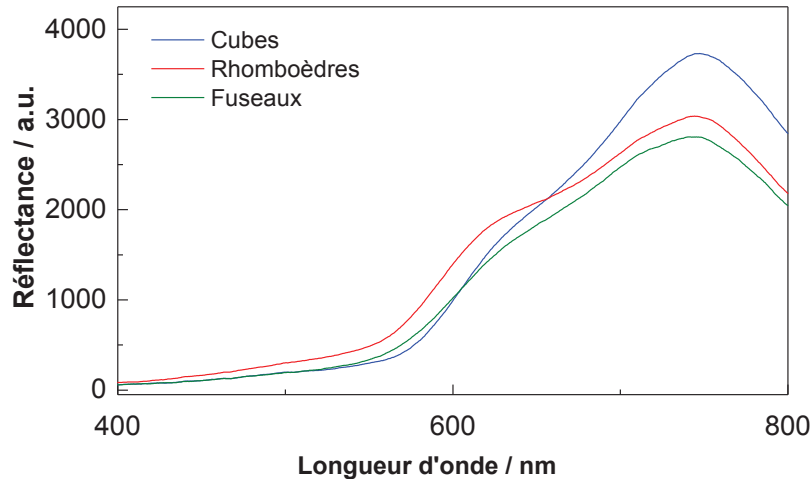


Figure 80: Spectres de réflexion diffuse enregistrés sur des compositions {hématite + époxy} contenant des particules de forme cubique, rhomboédrique et en fuseau.

### 3. Modélisation de la fonction diélectrique des revêtements

Dans le cadre de cette étude, les revêtements « modèles » sont des matériaux composites incluant des nanopigments (particules de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , NiO et  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ) dispersés dans une matrice polymère. La réponse optique macroscopique du matériau, c'est-à-dire dans son ensemble, est alors caractérisée par une fonction diélectrique dite « effective ». Il s'agit d'une grandeur macroscopique qui est reliée à la fonction diélectrique des différents constituants du mélange. La fonction diélectrique effective dépend de plusieurs paramètres, comme la composition chimique, la morphologie, la taille, la structure, la distribution et la fraction volumique des particules constitutives, mais également de la nature des interfaces particule/polymère. Pour évaluer cette permittivité effective, plusieurs méthodes existent. Outre les mesures expérimentales, il est possible de calculer la fonction diélectrique effective de façon théorique en utilisant les lois de mélanges et en faisant des approximations raisonnables. Il est également possible d'utiliser des outils numériques. Par conséquent, pour un matériau composite, connaissant les éléments de la microstructure ainsi que les propriétés diélectriques de chacun de ses constituants, il est possible de prédire ses propriétés

diélectriques effectives et donc son comportement optique, par exemple par des méthodes FFT.

### 3.1. Théorie des milieux effectifs : estimation des propriétés

#### 3.1.1. *Le milieu homogène équivalent*

Dans un matériau homogène, la fonction diélectrique conserve la même valeur en tout point du système ; ceci n'est évidemment plus valable lorsque le milieu est hétérogène quelle que soit l'échelle d'observation considérée. Cependant, si la longueur de corrélation des hétérogénéités est infiniment petite comparée à la taille de l'échantillon, le milieu hétérogène peut être remplacé par un « milieu homogène équivalent » dont la réponse macroscopique peut être représentée par une fonction diélectrique effective. Etant donné que l'échelle des hétérogénéités est supposée petite par rapport au domaine de longueurs d'onde dans le visible, une approximation quasi-statique sera considérée. Il suffira alors de raccorder les deux échelles susmentionnées afin de comprendre de quelle manière les effets induits par les hétérogénéités (échelle micrométrique) peuvent influencer le comportement macroscopique du matériau. Ce raccordement d'échelle repose alors sur le calcul de la fonction diélectrique (ou permittivité effective) à partir des propriétés et de la distribution spatiale (microstructure) des différents constituants du matériau hétérogène. Pour prédire ces propriétés effectives, différents modèles basés sur des « lois de mélanges » sont détaillés dans la littérature. Parmi eux, les bornes de Wiener [98], les bornes de Hashin et Shtrikman [99], et le modèle de Maxwell-Garnett [100] sont des estimateurs utilisés dans le domaine de l'électromagnétisme.

#### 3.1.2. *Les « lois de mélanges »*

De manière générale, plus on dispose d'informations sur un matériau, meilleures seront les bornes à définir encadrant les propriétés effectives. (les bornes seront plus resserrées). D'autre part, les bornes ou approximations ne prennent en compte qu'un paramètre géométrique (fractions volumiques) en plus des informations sur les propriétés locales. Ainsi, elles sont d'autant moins pertinentes que les effets induits par la microstructure sont importants. Ces phénomènes se produisent généralement lorsque le contraste des propriétés est important (norme du rapport entre les deux permittivités complexes, celles des inclusions et celles de la matrice). A l'inverse, lorsque le contraste est faible, les effets de la microstructure sont

moindres et les approximations de type « milieu effectif » sont applicables. Toutefois, les bornes et approximations données ci-dessous ne sont valables que dans le cas de l'approche quasi-statique.

### 3.1.2.1. Bornes de Wiener

Les bornes de Wiener sont les solutions exactes obtenues pour un laminé, c'est à dire un matériau dans lequel les deux phases en présence sont empilées en couches successives. Les bornes inférieures et supérieures correspondent respectivement aux cas où le vecteur d'onde est parallèle et transverse au matériau, auquel cas les champs électriques complexes ou de déplacements sont constants. Ces formules sont des bornes optimales pour tout composite formé de deux phases dont les fractions volumiques sont fixées. Pour un champ électrique orthogonal à l'échantillon, la valeur de  $\varepsilon$  est donnée par les moyennes arithmétiques et géométriques :

$$\frac{1}{\varepsilon_{\perp}} = \frac{1 - \Phi_2}{\varepsilon_1} + \frac{\Phi_2}{\varepsilon_2} \quad (57)$$

$$\varepsilon_{//} = (1 - \Phi_2) \times \varepsilon_1 + \Phi_2 \times \varepsilon_2 \quad (58)$$

Avec  $\Phi_2$  la fraction volumique de la phase 2 et  $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ , les permittivités complexes de la phase 1 et 2.

### 3.1.2.2. Bornes de Hashin et Shtrikman (HS)

Pour un milieu biphasé isotrope, les propriétés effectives sont situées dans un domaine complexe encadré par les bornes de Hashin et Shtrikman (HS). Ces dernières reposent sur la connaissance des fractions volumiques des inclusions. Ces bornes sont la solution d'un milieu de Hashin (assemblage de sphères à coque). En 2D, pour un composite biphasé, les formules permettant de calculer la permittivité effective sont les suivantes :

$$\varepsilon_{x_2} = \varepsilon_1 + \frac{\Phi_2}{\frac{1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} + \frac{1 - \Phi_2}{2 \times \varepsilon_1}} \quad (59)$$

$$\varepsilon_{Y_2} = \varepsilon_2 + \frac{1 - \Phi_2}{\frac{1}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} + \frac{\Phi_2}{2 \times \varepsilon_2}} \quad (60)$$

Avec  $\varepsilon_{X_2}$  et  $\varepsilon_{Y_2}$  les bornes minimum et maximum de HS de la permittivité effective complexe,  $\Phi_1, \Phi_2$  et  $\varepsilon_1, \varepsilon_2$  les fractions volumiques et les permittivités complexes des deux phases.

### 3.1.2.3. Modèle de Maxwell-Garnett (MG)

Le modèle de Maxwell-Garnett (MG) est valable dans le cas d'une approximation quasi-statique c'est-à-dire pour un matériau (homogène et isotrope) contenant des inclusions dont la taille est très petite devant la longueur d'onde du rayonnement incident. La permittivité effective complexe s'exprime alors par :

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \varepsilon_1 + \frac{2 \times \Phi_2 \times \varepsilon_1 \times \left( \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + \varepsilon_1} \right)}{1 - \Phi_2 \times \left( \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + \varepsilon_1} \right)} \quad (61)$$

Dans ce modèle impliquant des approximations de type auto-cohérentes, on considère que chacune des particules de chaque phase en présence « voit » un milieu homogène dont la permittivité est celle du milieu effectif. A partir de la solution déterminée dans le cadre d'une approximation quasi-statique pour une particule dans un milieu infini, on peut déterminer le milieu effectif « vu » par la particule tel que les champs moyens dans chaque phase restent inchangés.

### 3.1.2.4. Calcul analytique de la fonction diélectrique effective

Les calculs ont été effectués pour le revêtement « modèle » à base d'époxy et d'inclusions de particules d'hématite en forme de cube. D'après les images collectées au MEB représentant la microstructure du revêtement, la fraction volumique mesurée des particules est de 10%. Cette fraction volumique a été mesurée à partir d'image MEB, sur ImageJ. Le logiciel calcule alors directement la fraction volumique en inclusions. Chacun des estimateurs détaillés précédemment ont été appliqués et la permittivité effective du composite a alors été estimée



La permittivité effective du matériau composite est située entre celles de ces constituants lorsqu'aucune information sur la microstructure n'est connue. En effet, en l'absence de connaissance sur la fraction volumique des deux phases, la permittivité se situe alors dans la surface délimitée par le segment  $[E1,E2]$  et l'arc de cercle  $(O,E1,E2)$ . Les points  $E1$  et  $E2$  correspondent aux permittivités des deux phases, i.e. respectivement l'hématite et la résine. Il s'agit d'une borne valable à l'ordre 0. Lorsque la fraction volumique est connue, la surface dans laquelle se trouve la permittivité effective peut alors être restreinte. Les moyennes arithmétiques et géométriques données par les bornes de Wiener définissent les points  $A$  et  $B$  positionnés aux extrémités d'un domaine du diagramme Cole-Cole délimité par le segment  $[E1,E2]$  et l'arc de cercle  $(O,E1,E2)$ . Les deux courbes rejoignant ces points sont les uniques arcs de cercle passant par les points  $(A, B, E1)$  et  $(A, B, E2)$ . Les bornes de Wiener sont valables à l'ordre 1. Les bornes de HS sont représentées par les points  $X2$  et  $Y2$  sur le graphique. La permittivité effective complexe du composite correspond aux valeurs situées à l'intérieur du domaine délimité par les deux arcs de cercle  $(A, Y2, B)$  et  $(A, X2, B)$ . On constate alors que le plan complexe dans lequel se situe la permittivité effective est de plus en plus restreint. Le domaine dans le plan complexe correspondant aux différents estimateurs est tracé pour différentes longueurs d'onde (figure 82). On constate alors que la valeur de la permittivité expérimentale du composite est bien située à l'intérieur du domaine borné par les deux arcs de cercle  $(A, Y2, B)$  et  $(A, X2, B)$  pour des longueurs d'onde du rayonnement incident de 450 et 500 nm (figure 81 et 82).

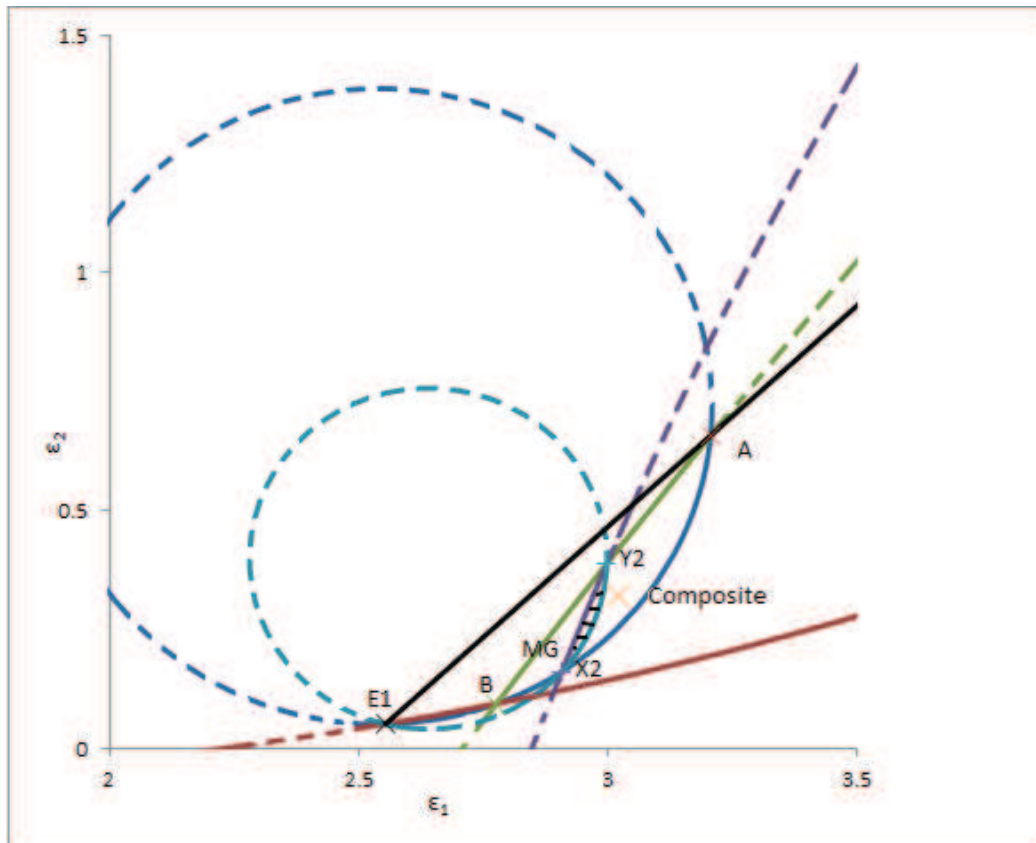


Figure 82: Estimateur dans le plan complexe d'un matériau à deux phases avec une fraction volumique de la phase 1 (particule d'hématite) de 10% et une longueur d'onde de 500 nm. Les points A et B correspondent aux bornes de Wiener, X2 et Y2 correspondent aux bornes de HS, MG à l'estimateur de Maxwell-Garnett et (X) à la permittivité du composite mesurée expérimentalement par ellipsométrie.



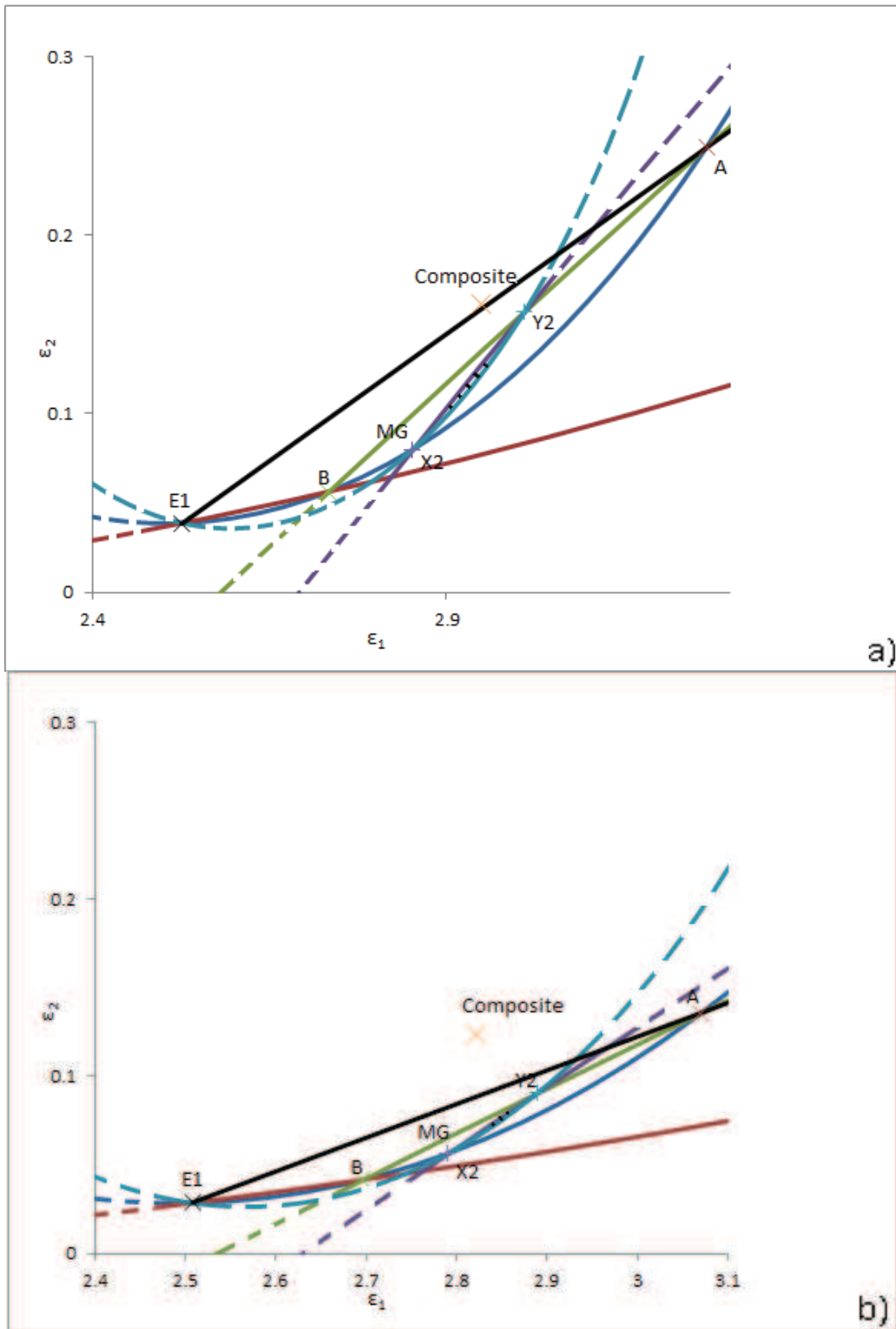


Figure 83: Estimateur dans le plan complexe d'un matériau à deux phases avec une fraction volumique de la phase 1 (particule d'hématite) de 10% pour une longueur d'onde de a) 600 nm et b) 800 nm. Les points A et B correspondent aux bornes de Wiener, X2 et Y2 correspondent aux bornes de HS, MG à l'estimateur de Maxwell-Garnett et (X) à la permittivité du composite mesurée expérimentalement par ellipsométrie.

Par contre, à partir d'environ 600 nm, le point correspondant au composite est situé à l'extérieur du domaine. D'après les figures 81, 82 et 83, les valeurs de la permittivité calculées par l'approximation de Maxwell Garnett sont d'autant plus proche des valeurs mesurées que la longueur d'onde est grande. Ce phénomène est attendu puisque l'approximation quasi-statique est validée pour les grandes longueurs d'onde. La zone de transition entre l'électrodynamique et le régime quasi-statique est décrite par G. Bohren et D. Huffman [7] pour une goutte d'eau de diamètre  $a$  (nm) dans l'air. Cette zone se situe aux environs de  $0,3 < a/\lambda < 0,6$ , pour une longueur d'onde  $\lambda$ . Dans notre cas, nous avons les rapports  $a/\lambda = 0,75$  pour  $\lambda = 400$  nm et  $a/\lambda = 0,38$  pour  $\lambda = 800$  nm. Pour résumé, un écart entre les mesures expérimentales et le domaine borné par la formule d'Hashin et Shtrikman est observé à partir de 600 nm. L'écart peut s'expliquer par la présence d'effets électrodynamiques (effets qui ne sont pas pris en compte dans les formules d'homogénéisation dans le modèle quasi-statique) ou encore à l'approximation 2D qui n'est que partiellement correcte puisque l'épaisseur n'a pas été considérée. La validité de ces approches analytiques est limitée par les différentes approximations utilisées. C'est pourquoi de plus en plus de méthodes numériques sont utilisées pour l'étude des propriétés électromagnétiques des matériaux.

### 3.2. Méthode numérique

Une méthode numérique, développée par le CMM a permis de calculer la permittivité effective du composite dans le cas d'une approximation quasi-statique [101]. L'ensemble des étapes de modélisation a été réalisé par le CMM dans le cadre du projet. La première étape consiste à reconstruire la microstructure hétérogène 3D du revêtement de peinture à l'aide de modèles d'ensembles aléatoires identifiés à partir des données de l'analyse d'images 2D. Le « e-matériau » reconstitué reproduira donc les fluctuations de la microstructure (modélisation probabiliste) observée sur les images 2D collectées au MEB sur un revêtement à base de particules d'hématite dispersées dans une résine époxy. La figure 84 présente une des images 2D utilisées pour définir puis valider le modèle morphologique.

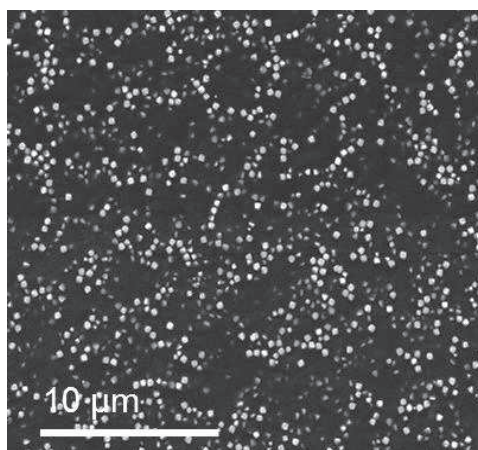


Figure 84: Image enregistrée au MEB d'un dépôt à base de particules cubiques d'hématite dispersées dans une résine époxy. Le dépôt a été élaboré par filmographie.

Cette image a été binarisée afin d'obtenir une image constituée de pixels noir et blanc, représentant respectivement la résine époxy et les particules d'hématite ; les nuances de gris sont à éviter afin de faciliter la comparaison des images expérimentale et calculé. Pour élaborer et optimiser le modèle afin que les éléments de la microstructure simulée se rapprochent le plus possible de ceux extraits des images 2D, quatre paramètres morphologiques ont été considérés et optimisés. La fraction volumique des zones d'exclusion qui correspond au pourcentage par rapport au volume global de la microstructure. Le diamètre des zones d'exclusion, représentées par des sphères, elles correspondent aux zones de vide au sein de la microstructure. On considère également la proportion de particules dans les zones d'exclusion et la distance minimale entre deux sphères, appelé paramètre hardcore. La figure 85a présente l'image binarisée correspondant à la figure 84 et la figure 85b montre la microstructure 2D générée par le modèle optimisé. Les paramètres du modèle optimisé sont : une fraction volumique de 25%, un diamètre des zones d'exclusion de 1862 nm, une proportion de particules au sein des zones d'exclusion de 20% et un paramètre hardcore de 620 nm.

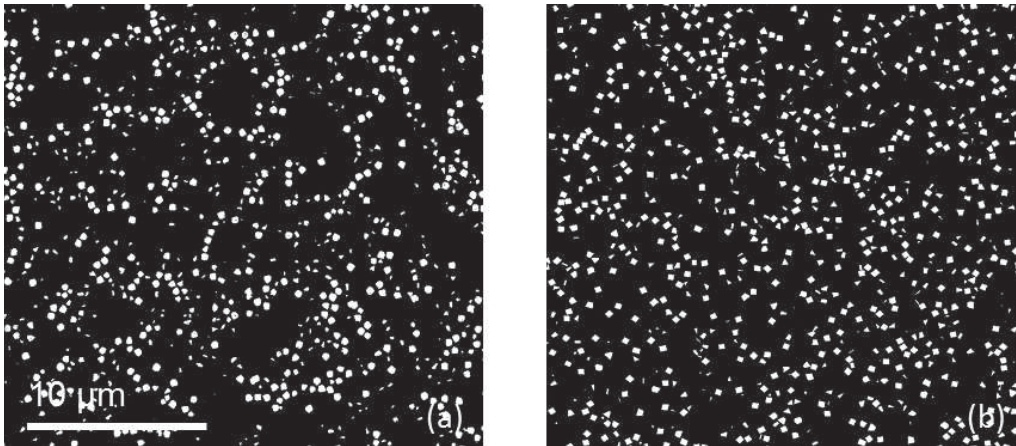


Figure 85: (a) Image obtenue après binarisation de l'image 2D collectée au MEB, (b) image générée en appliquant le modèle optimisé (thèse de Enguerrand Couka, CMM) [102].

Afin de vérifier l'adéquation du modèle avec le matériau réel, la fonction de corrélation et la granulométrie ont été utilisées. La fonction de corrélation dérive de la covariance. Elle nous donne des informations sur le comportement d'un pigment vis-à-vis de ses proches voisins. La granulométrie est considérée uniquement sur le complémentaire c'est-à-dire sur la résine. Elle permet de caractériser les zones d'exclusion de la microstructure. Elle mesure la distribution en taille des espaces vides (zones d'exclusion). Ces fonctions peuvent être plus ou moins impactées par les différents paramètres cités plus haut. E. Couka a étudié la variation de ces fonctions pour une coupe d'un modèle aléatoire 2D. Il a constaté par exemple que la variation de la fraction volumique a peu d'effet sur la fonction de corrélation. En revanche, elle a un effet sur la granulométrie du complémentaire.

Ces fonctions ont été calculées sur l'image 2D de la microstructure du matériau réel et sur l'image générée par le modèle. Ces résultats sont présentés sur la figure 86. On constate que le comportement de la fonction de corrélation et la granulométrie sont similaire pour l'image réelle et l'image générée par le modèle. Ces deux critères de fiabilité montrent que le modèle optimisé génère une microstructure très proche de celle observée sur les images 2D enregistrées au MEB. La e-microstructure générée a ensuite été utilisée pour le calcul de la permittivité effective du matériau. Pour cela, le code de calcul par FFT, implanté dans le logiciel « Morphom » et développé par le CMM, a été utilisé. Il permet de résoudre des équations de Maxwell dans l'approximation quasi-statique en tout point de l'image reconstruite par itérations de transformées de Fourier Rapide (FFT). Le point fort de cette méthode de calculs est la possibilité de déterminer les champs électriques et déplacements diélectriques, à l'échelle des images de la microstructure réelle des matériaux, sans passer par

un maillage. En intégrant les fonctions diélectriques de la résine époxy et de l'hématite, mesurées par ellipsométrie, il est alors possible de calculer une permittivité effective.

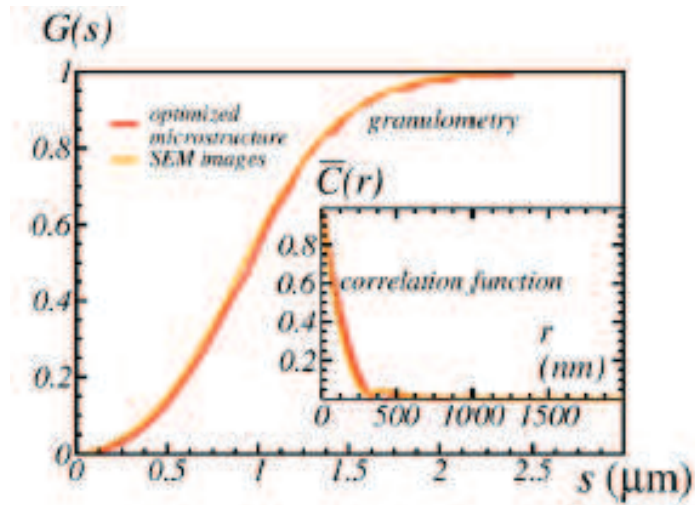


Figure 86: Comparaison des fonctions de corrélation et des granulométries (1) mesurée sur l'image 2D du matériau réel et (2) générée par le modèle [graphique du CMM].

A partir de la microstructure générée et des mesures de permittivité sur l'hématite et sur l'époxy, la méthode FFT permet d'obtenir la carte des champs locaux de déplacement diélectrique en fonction du champ électrique macroscopique fixé jusqu'à la convergence. La figure 86 représente une coupe de la microstructure du matériau simulé intégrant les gradients diélectriques calculés en chaque point du système.



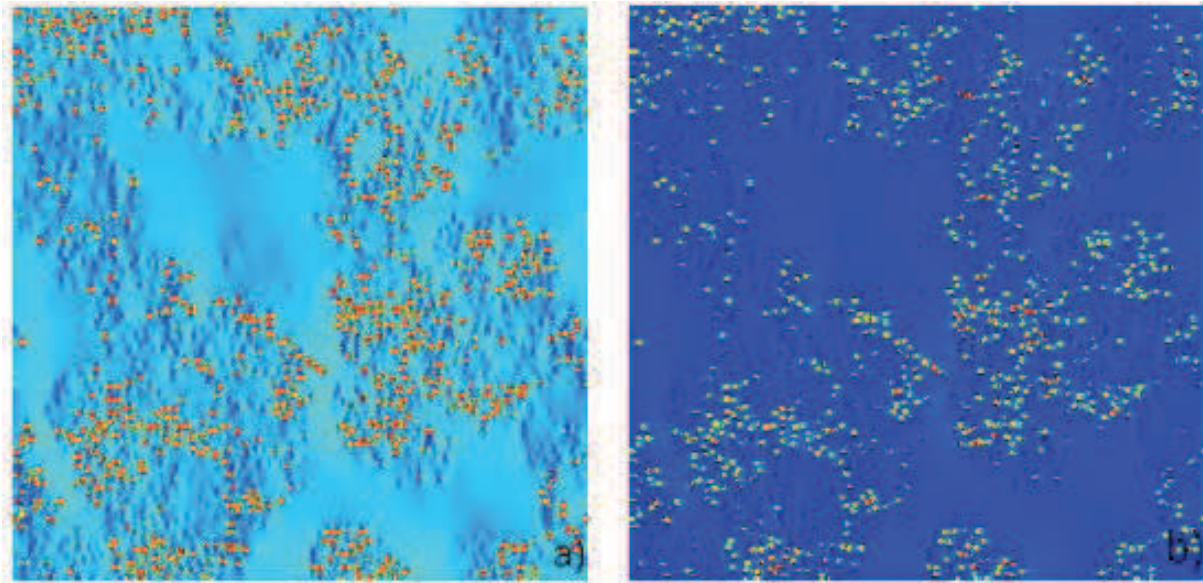


Figure 87: Sections 2D des parties réelles (a) et imaginaires (b) de la composante du champ de déplacement diélectrique  $D$ , parallèle au champ électrique imposé  $E_1 = 1$ , pour la longueur d'onde  $\lambda = 401$  nm, calculée par FFT sur la base de la microstructure modèle du matériau. Les champs élevés sont représentés en rouge et les champs faibles sont en bleu.

Il est possible également d'obtenir une image en plus grande résolution afin de voir les champs au sein de la particule d'hématite (figure 87).

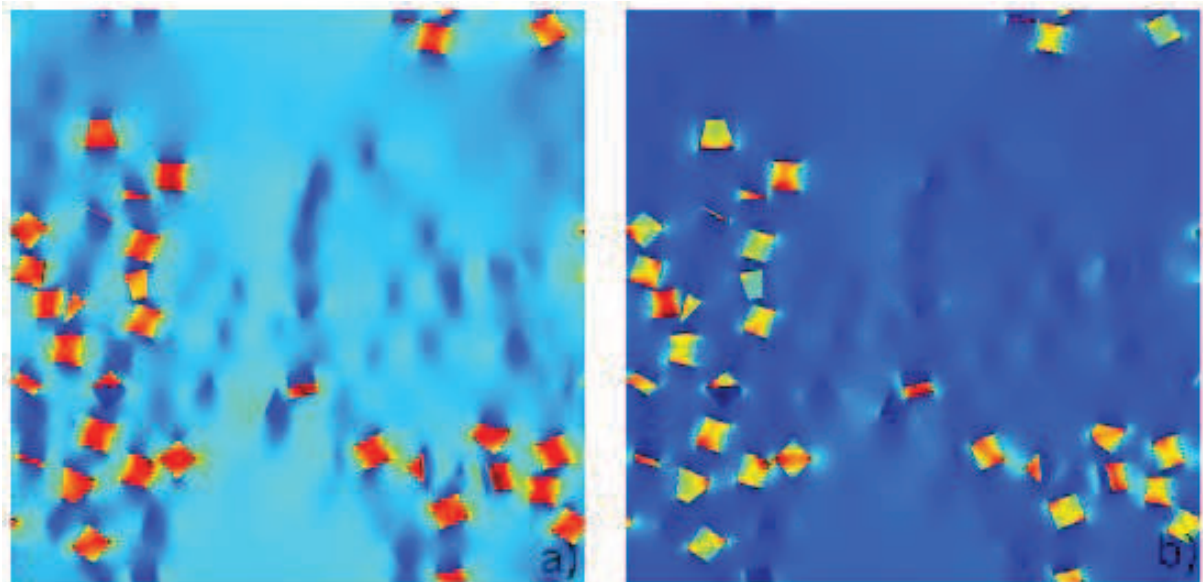


Figure 88: Sections 2D à plus grande résolution des parties réelles (a) et imaginaires (b) de la composante du champ de déplacement diélectrique  $D$ , parallèle au champ électrique imposé  $E_1 = 1$ , pour la longueur d'onde  $\lambda = 401$  nm, calculée par FFT sur la base de la microstructure modèle du matériau. Les champs élevés sont représentés en rouge et les champs faibles sont en bleu.

Ces images montrent que les parties réelle et imaginaire du champ de déplacement sont plus élevées au sein des particules d'hématite que dans la résine epoxy. Il existe un gradient de déplacement du champ à l'intérieur même des particules.

## 4. Discussion

### 4.1. Expérience versus modélisation

La fonction diélectrique effective calculée numériquement a été comparée avec celle obtenue expérimentalement par ellipsométrie.

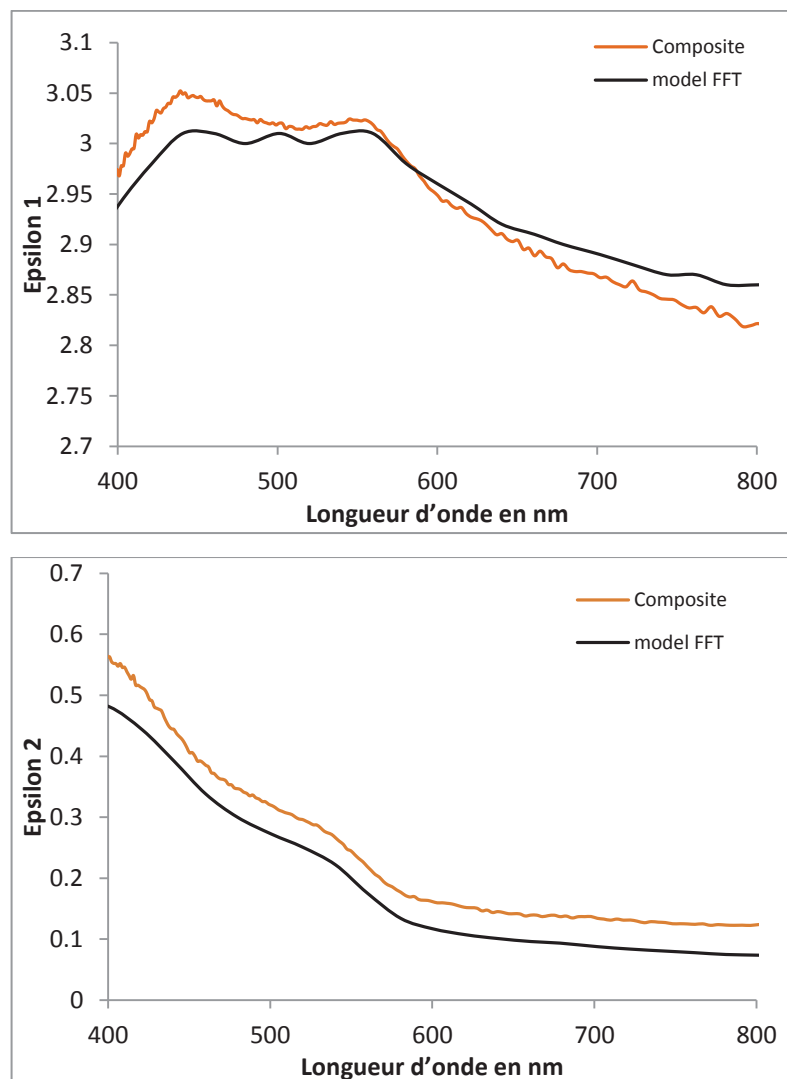


Figure 89: Parties réelle ( $\epsilon_1$ ) et imaginaire ( $\epsilon_2$ ) de la fonction diélectrique mesurée par ellipsométrie et calculée à partir du modèle.

Les résultats montrent que la permittivité effective calculée par homogénéisation à partir du modèle est très proche de la permittivité macroscopique mesurée expérimentalement. Par ailleurs, la comparaison des courbes expérimentales et simulées indique que le modèle sous-estime la partie réelle ( $\epsilon_1$ ) de la fonction diélectrique jusqu'à 580 nm ; pour des valeurs supérieures de la longueur d'onde, cette valeur est surestimée. Néanmoins, le modèle basé sur la méthode FFT développé par le CMM permet de prédire de façon très satisfaisante les propriétés diélectriques des revêtements de peinture. L'avantage de cette technique est de prendre en compte le paramètre de forme des pigments.

Ces permittivités effectives et mesurées sur les échantillons réels ont été introduites dans un moteur de rendu par le CAOR. A titre de comparaison, la figure 90 présente le résultat du rendu obtenu à partir des mesures ellipsométriques, des calculs FFT et de l'estimateur Hashin et Shtrikman. Le rendu obtenu à partir des calculs FFT est plus proche du rendu réalisé à partir des mesures sur l'échantillon réel que l'estimateur HS.

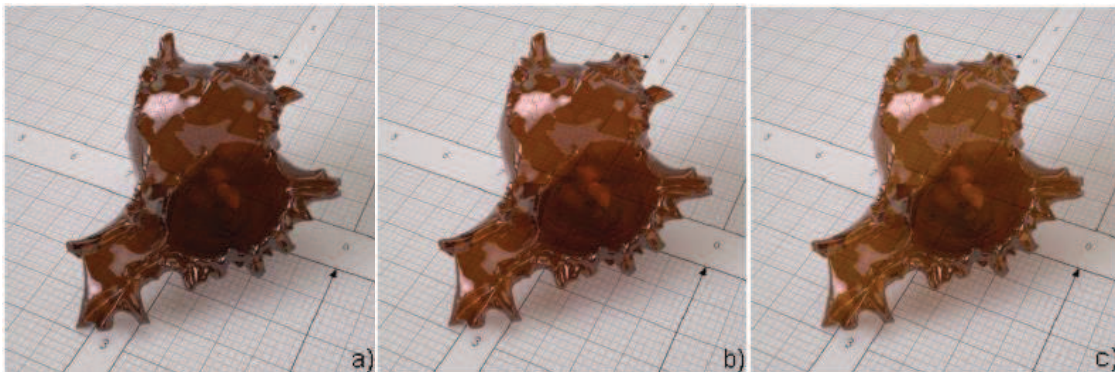


Figure 90: a) Rendu issu des mesures ellipsométriques, b) des calculs FFT et c) de l'estimateur d' HS.

#### 4.2. Modélisation du rendu

La fonction diélectrique obtenue expérimentalement a été utilisée pour déterminer les constantes optiques  $n$  et  $k$  du revêtement modèle. Ces constantes ont été introduites dans un modèle de rendu développé par le CAOR, le *LIMA Engine*. La quantité de lumière réfléchi et transmise par le matériau a été calculée via les équations de Fresnel. La figure 91 présente l'image de rendu générée par ce modèle pour les revêtements à base de résine époxy contenant des particules cubiques d'hématite.



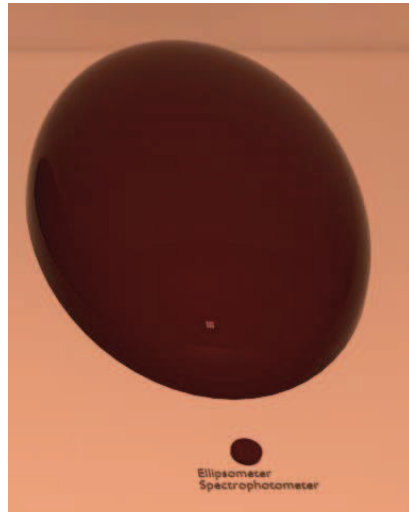


Figure 91: Image du rendu obtenue à partir des mesures expérimentales réalisées sur l'échantillon composite {hématite + époxy}.

Le rendu obtenu est très proche de la couleur réelle des échantillons. Pour valider cette étape, le rendu numérique modélisé sera comparé à la couleur de l'échantillon réel par des tests de validations perceptives.

#### 4.3. Problème inverse

Une fois le modèle calibré, il peut alors être utilisé pour générer une base de données de fonctions diélectriques numériques et de teintes générées automatiquement en faisant varier différents paramètres comme la taille, la forme et la fraction volumique des particules constitutives ou bien le matériau utilisé. Lorsqu'une teinte a été choisie, la couleur est évaluée, soit par mesure des indices optiques soit par mesures des coordonnées colorimétriques. Cette teinte est ensuite introduite dans « l'outil » puis comparée à la base de données contenant les paramètres matériaux à retenir pour la générer ; il sera ainsi possible de remonter aux paramètres « matériaux » à implanter expérimentalement pour atteindre la teinte choisie.

A terme, il serait possible à partir d'un rendu voulu de remonter à la composition du matériau.

## Conclusion générale

L'objectif du projet LIMA, dans lequel s'inscrit ce travail, est la complète maîtrise de la restitution de l'aspect visuel de revêtements « modèles » de peinture de carrosserie automobile, à différentes échelles d'observation. Pour cela, des modèles de rendu visuel ont été établis par le Centre de Robotique de Mines ParisTech, coordinateur du projet, afin de simuler l'apparence de ces revêtements à partir de la donnée des propriétés diélectriques macroscopiques et d'un éclairage calibré. Les propriétés diélectriques macroscopiques nécessaires au modèle de rendu sont, quant à elles, modélisées par des calculs de propriétés effectives et de lois des mélanges par le Centre de Morphologie Mathématique, sur la base de la morphologie des peintures et des propriétés diélectriques locales des constituants, à différentes échelles. C'est à ce dernier niveau que se situe ce travail, qui a donc consisté à i) une caractérisation minutieuse d'une peinture automobile réelle, fournie par la société PSA, utilisateur final participant au projet LIMA, afin d'identifier les constituants jouant un rôle significatif sur les propriétés diélectriques, ii) synthétiser des pigments pertinents dont on peut contrôler la composition, la taille et la morphologie pour une réponse diélectrique différenciée, iii) réaliser des peintures modèles à bas niveau de complexité sur la base de ces nanoparticules, iv) caractériser les propriétés diélectriques locales des particules seules, puis des particules en intégrant leur environnement matriciel dans le composite, v) implémenter les fonctions diélectriques à différentes échelles de la peinture « modèle » dans le modèle multi-échelle développé par nos partenaires, et enfin valider les propriétés effectives macroscopiques données par le modèle par des mesures ellipsométriques sur les matériaux modèles.

Les peintures réelles sont composées de plusieurs couches, chacune jouant un rôle bien précis. La base colorée est la couche qui est à l'origine de la coloration de la peinture. Une analyse fine de cette couche a permis de mettre en évidence la complexité de sa composition chimique et de sa microstructure. Les travaux menés au cours de cette thèse concernent en priorité ces deux points, ce qui passe avant tout par une simplification de la constitution chimique de la base colorée, en termes de nature et diversité de charges, qui a été réduite ici à une résine chargée de nanopigments. Ces nanoparticules ont été synthétisées par voie hydrothermale, procédé utilisant l'eau comme seul solvant, afin de satisfaire les normes environnementales propres au secteur automobile. Ces nanoparticules, de taille et de forme diverses et variées, ont ensuite été utilisées pour la réalisation de peintures « modèles » à deux constituants, en les

dispersant dans une résine polymère. La question est ensuite de savoir quelle peut être l'influence de la taille et la morphologie de ces nanoparticules sur la coloration des revêtements obtenus. En raison de la très grande variété de teintes que les poudres d'oxyde de fer (III) proposent, selon la taille des particules les constituant, l'hématite (variété  $\alpha$ - de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), un pigment de couleur brun à rouge, a constitué un premier terrain d'étude pour l'exploration d'une telle problématique. La méthode hydrothermale a permis d'obtenir des nanoparticules d'hématite monodisperses, de tailles et morphologies calibrées, en jouant sur les paramètres de synthèse. Une observation globale montre que des pulvérulents de différentes teintes peuvent être obtenus selon la taille et la forme des particules les constituant. Des nanoparticules d'oxyde et hydroxyde de nickel (II) ont également été synthétisées ; elles sont de forme cylindrique et composées de feuillets empilés selon la génératrice. Les propriétés diélectriques de ces nanoparticules ont été caractérisées localement par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS) afin d'établir une corrélation entre leurs caractéristiques physico-chimiques (composition, taille, forme,...) et la couleur associée. Cette technique nécessite de mettre en place des conditions expérimentales particulières et reproductibles afin d'obtenir des résultats exploitables. Les spectres EEL collectés ont été traités afin d'extraire les composantes réelles et imaginaires des fonctions diélectriques. Il a été constaté que la morphologie des particules d'hématite influence les mécanismes de polarisabilité électronique du matériau considéré ; ceci a été illustré à travers sa fonction diélectrique qui présente des mécanismes associés à des transitions électroniques impliquant des niveaux d'énergie différents. Des modifications de la composition chimique des particules d'hématite ont été entreprises par des substitutions chimiques ciblées sur le site du fer. Les résultats des mesures EELS ont montré que la substitution du fer par le manganèse modifie la fonction diélectrique de ce composé. La réalisation de revêtements « modèles » à partir des nanoparticules synthétisées par la méthode hydrothermale a été entreprise. Pour cela, les nanoparticules ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NiO}$ ) ont été dispersées dans une résine (époxyde ou éthylcellulose) afin de préparer une peinture à deux constituants de base, donc de formulation simplifiée. Les revêtements « modèles » ont alors été élaborés par filmographie, une technique de dépôt faible coût et industrialisable. Dans un premier temps, des images 2D illustrant l'agencement des nanoparticules dans ces revêtements ont été collectées, à différentes échelles d'observation, par microscopies électroniques à balayage et en transmission. Les images 2D ont permis, en s'appuyant sur des modèles morphologiques aléatoires, de décrire la microstructure 3D de ces revêtements. Les propriétés diélectriques ont ensuite été mesurées localement sur une particule isolée dans la résine, puis sur la résine

seule, puis sur des zones de plus en plus larges incluant particules et résine, par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons dans une gamme de fréquence allant au-delà de l'UV. En parallèle, les fonctions diélectriques macroscopiques des revêtements « modèles » ont été enregistrées par ellipsométrie dans la gamme optique et le proche IR. Un modèle physico-mathématique multi-échelle a été créé par nos partenaires afin de calculer les propriétés diélectriques effectives des revêtements « modèles », en appliquant la méthode par transformées de Fourier (FFT) rapides, sur la base de la microstructure électronique 3D reconstruite et des données de permittivité diélectrique locales enregistrées sur les constituants de base. Ces propriétés effectives sont très proches de celles obtenues à l'échelle macroscopique par des mesures ellipsométriques. Ce résultat démontre la validité du modèle physico-mathématique développé. Ces données ont par la suite été introduites avec succès dans un moteur de rendu développé par le coordinateur du projet, et apte à fournir une image de la teinte en temps réel.

## Références

- [1] D. Jargot, C. Hecht, A. Masson, O. Moulut, and B. Oury, “Peinture en phase aqueuse pour l’industrie automobile”, INRS, 1999.
- [2] M. Horgnies, “Adhésion et adhérence entre les peintures automobiles et des adhésifs sensibles à la pression”, Thèse Dr., Ecole des Mines de Paris, 2004.
- [3] H.-J. Streitberger, K. W. Thomer, H. Gehmecker, “Automotive Paints and Coatings”, Ed. H.-J. Streitberger and K.-F. Dossel, 2008.
- [4] B. Ramezanzadeh, M. Mohseni, H. Yari, S. Sabbaghian, “An evaluation of an automotive clear coat performance exposed to bird droppings under different testing approaches”, Prog. Org. Coatings, vol. 66, no. 2, p. 149-160, 2009.
- [5] P. Bertrand-lambotte, “Les mécanismes de rayure des vernis de finition automobile”, Thèse Dr., Ecole Centrale de Lyon, 2001.
- [6] G. Mie, “Contributions to the optics of turbid media, particularly of colloidal metal solutions”, Ann. Phys., vol. 25, no. 3 p. 377-445, 1908.
- [7] C.E. Bohren, “Absorption and scattering of light by small particles”, Ed. D.R.H. Wiley, vol. 98, no. 1, pp. 1983-1984, 1984.
- [8] C. Andraud, J. Lafait, “Détermination des propriétés optiques de matériaux granulaires”, Thèse Dr., Université Pierre et Marie Curie, 2012.
- [9] M.I. Mishchenko, L.D. Travis, D.W. Mackowski, “Journal of quantitative spectroscopy & radiative transfer T -matrix method and its applications to electromagnetic scattering by particles: a current perspective”, vol. 111, p. 1700-1703, 2010.
- [10] L. Simonot, “Etude expérimentale et modélisation de la diffusion de la lumière dans une couche de peinture colorée et translucide”, Thèse Dr., Université Pierre et Marie Curie, 2003.
- [11] J. Strutt, “On the light from the sky, its polarization and colour”, Philos. Mag., vol. 41, p. 107-120, 1871.
- [12] R. Carminati, “Introduction aux transferts radiatifs”, Rapport technique EM2C, 2009.
- [13] W.E. Vargas, and G.A. Niklasson, “Applicability conditions of the Kubelka-Munk theory”, Appl. Opt., vol. 36, no. 22, p. 5580-5586, 1997.
- [14] D. Jeulin, “Random texture models for material structures”, Stat. Comput., vol. 10, no. 2, p. 121-132, 2000.
- [15] A. Jean, D. Jeulin, S. Forest, S. Cantournet, F. N’guyen, “A multiscale microstructure model of carbon black distribution in rubber”, J. Microsc., vol. 241, no. 3, p. 243-260, 2011.

- [16] F. Willot, D. Jeulin, "Elastic behavior of composites containing Boolean random sets of inhomogeneities", *Int. J. Eng. Sci.*, vol. 47, no. 2, p. 313-324, 2009.
- [17] J.T. Kajiya, "The rendering equation", *ACM SIGGRAPH Computer Graphics*, vol. 20, no. 4, p. 143-150, 1986.
- [18] J. Wang, W.B. White, J.H. Adair, "Optical properties of hydrothermally synthesized hematite particulate pigments", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 88, no. 12, p. 3449-3454, 2005.
- [19] M.V. Nikolic, M.P. Slankamenac, N. Nikolic, D.L. Sekulic, O.S. Aleksic, M. Mitric, T. Ivetic, V.B. Pavlovic, P.M. Nikolic, "Study of dielectric behavior and electrical properties of hematite doped with Zn", *Sci. Sinter.*, vol. 44, no. 3, p. 307-321, 2012.
- [20] M. Tadić, N. Čitaković, M. Panjan, Z. Stojanović, D. Marković, V. Spasojević, "Synthesis, morphology, microstructure and magnetic properties of hematite submicron particles", *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 28, p. 7639-7644, 2011.
- [21] M. Vujtek, R. Zboril, R. Kubinek, M. Mashlan, "Ultrafine particles of iron (III) oxides by view of AFM – Novel route for study of polymorphism in nano-world".
- [22] R.M. Cornell, U. Schwertmann, "The Iron Oxides", Ed. Wiley-Vch and Co. KGaA, pp. 3-527, 2003.
- [23] S.B. Hendricks, "Crystal structure determinations", Thèse Dr., 1926.
- [24] L. Pauling, S.B. Hendricks, "The crystal structures of hematite and corundum", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 47, no. 3, p. 781-790, 1925.
- [25] R.L. Blake, H. Re, T. Zoltai, L.W. Finger, "Refinement of the hematite structure", *Am. Mineral.*, vol. 51, no. 1-2, p. 123-129, 1966.
- [26] T. Prasad Yadav, R. Manohar Yadav, D. Pratap Singh, "Mechanical milling: a top down approach for the synthesis of nanomaterials and nanocomposites," *Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 2, no. 3, p. 22-48, 2012.
- [27] M. Diouf, "Synthèse de nanoparticules par ablation laser en liquide et étude de leurs propriétés optiques", Thèse Dr., Université de Lyon, 2013.
- [28] S. Boumaza, A. Boudjemaa, S. Omeiri, R. Bouarab, A. Bouguelia, M. Trari, "Physical and photoelectrochemical characterizations of hematite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: application to photocatalytic oxygen evolution", *Sol. Energy*, vol. 84, no. 4, p. 715-721, 2010.
- [29] K. Woo, H.J. Lee, J.P. Ahn, Y.S. Park, "Sol-gel mediated synthesis of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorods", *Adv. Mater.*, vol. 15, no. 20, p. 1761-1764, 2003.
- [30] T. Sugimoto, Y. Wang, "Mechanism of the shape and structure control of monodispersed  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles by sulfate ions", *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 207, no. 1, p. 137-149, 1998.

- [31] L.H. Han, H. Liu, Y. Wei, "In situ synthesis of hematite nanoparticles using a low-temperature microemulsion method", *Powder Technol.*, vol. 207, no. 1-3, p. 42-46, 2011.
- [32] X.C. Jiang, A.B. Yu, W.R. Yang, Y. Ding, C.X. Xu, S. Lam, "Synthesis and growth of hematite nanodiscs through a facile hydrothermal approach", *J. Nanoparticle Res.*, vol. 12, no. 3, p. 877-893, 2010.
- [33] E. Matijević, P. Scheiner, "Ferric hydrous oxide sols", *J. of Colloid and Interface Science*, vol. 63, no. 3. pp. 509-524, 1978.
- [34] J.-P. Jolivet, "De la solution à l'oxyde", InterEditions/CNRS Editions, p. 68-72, 1994.
- [35] Y. Xu, S. Yang, G. Zhang, Y. Sun, D. Gao, Y. Sun, "Uniform hematite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles: morphology, size-controlled hydrothermal synthesis and formation mechanism", *Mater. Lett.*, vol. 65, no. 12, p. 1911-1914, 2011.
- [36] Q.J. Sun, X.G. Lu, G.Y. Liang, "Controlled template-free hydrothermal synthesis of hematite nanoplatelets", *Mater. Lett.*, vol. 64, no. 18, p. 2006-2008, 2010.
- [37] M. Cao, T. Liu, S. Gao, G. Sun, X. Wu, C. Hu, Z.L. Wang, "Single-crystal dendritic micro-pines of magnetic  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: large-scale synthesis, formation mechanism, and properties", *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 44, no. 27, p. 4197-4201, 2005.
- [38] Z. Pu, M. Cao, J. Yang, K. Huang, C. Hu, "Controlled synthesis and growth mechanism of hematite nanorhombhedra, nanorods and nanocubes", *Nanotechnology*, vol. 17, no. 3, p. 799-804, 2006.
- [39] S. Wang, Y. Min, S. Yu, "Synthesis and magnetic properties of uniform hematite nanocubes synthesis and magnetic properties of uniform hematite nanocubes", *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 111, no. 9, p. 3551-3554, 2007.
- [40] M. Gotić, G. Dražić, S. Musić, "Hydrothermal synthesis of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorings with the help of divalent metal cations, Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup>", *J. Mol. Struct.*, vol. 993, no. 1-3, p. 167-176, 2011.
- [41] X. Hu, J.C. Yu, "Continuous aspect-ratio tuning and fine shape control of monodisperse  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystals by a programmed microwave-hydrothermal method", *Adv. Funct. Mater.*, vol. 18, no. 6, p. 880-887, 2008.
- [42] J.-P. Jolivet, E. Tronc, C. Chanéac, "Iron oxides: from molecular clusters to solid. A nice example of chemical versatility", *Comptes Rendus – Geoscience*, vol. 338, no. 6-7. p. 488-497, 2006.
- [43] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yan, "One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization, and applications", *Advanced Materials*, vol. 15, no. 5, p. 353-389, 2003.

- [44] S. Wang, W. Wang, P. Zhan, S. Jiao, "Hollow  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanospheres synthesized using a carbon template as novel anode materials for Na-ion batteries", *ChemElectroChem*, vol. 1, no. 10, p. 1636-1639, 2014.
- [45] J. Yue, X. Jiang, Q. Zeng, A. Yu, "Experimental and numerical study of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)-directed synthesis of goethite nanorods", *Solid State Sci.*, vol. 12, no. 7, p. 1152-1159, 2010.
- [46] T. Almeida, "Hydrothermal Synthesis and Characterisation of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorods", The University of Nottingham, 2010.
- [47] K. Ståhl, K. Nielsen, J. Jiang, B. Lebech, J. C. Hanson, P. Norby, J. van Lanschot, "On the akaganéite crystal structure, phase transformations and possible role in post-excavational corrosion of iron artifacts", *Corros. Sci.*, vol. 45, no. 11, p. 2563-2575, 2003.
- [48] Z. Zhang, C. Boxall, G.H. Kelsall, "Photoelectrophoresis of colloidal iron oxides", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1993.
- [49] M. Kerker, P. Scheiner, D. Cooke, J. Kratochvil, "Absorption index and color of colloidal hematite", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 71, no. 1, p. 176-187, 1979.
- [50] S. Zeng, K. Tang, T. Li, "Controlled synthesis of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorods and its size-dependent optical absorption, electrochemical, and magnetic properties", *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 312, no. 2, p. 513-521, 2007.
- [51] P. Sun, C. Wang, X. Zhou, P. Cheng, K. Shimano, G. Lu, N. Yamazoe, "Cu-doped-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hierarchical microcubes: Synthesis and gas sensing properties", *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 193, p. 616-622, 2014.
- [52] S.I. Srikrishna Ramya and C. K. Mahadevan, "Preparation and structural, optical, magnetic, and electrical characterization of Mn<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup>/Cu<sup>2+</sup> doped hematite nanocrystals," *J. Solid State Chem.*, vol. 211, p. 37-50, 2014.
- [53] S.I. Srikrishna Ramya, C.K. Mahadevan, "Preparation and structural, optical, magnetic, and electrical characterization of Mn<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup>/Cu<sup>2+</sup> doped hematite nanocrystals", *J. Solid State Chem.*, vol. 211, p. 37-50, 2014.
- [54] Site internet, <http://www.elementschimiques.fr/?fr/proprietes/chimiques/rayon-atomique-mesure>, 01/10/2015.
- [55] V.Y. Kazimirov, M.B. Smirnov, L. Bourgeois, L. Guerlou-Demourgues, L. Servant, A.M. Balagurov, I. Natkaniec, N.R. Khasanova, E.V. Antipov, "Atomic structure and lattice dynamics of Ni and Mg hydroxides", *Solid State Ionics*, vol. 181, no. 39-40, p. 1764-1770, 2010.
- [56] C. Coudun, "Effets du dodécylsulfate sur la précipitation d'hydroxydes de nickel", Thèse Dr., Ecole des Mines de Paris, 2006.



- [57] C. Coudun, J.F. Hochepped, "Nickel hydroxide 'stacks of pancakes' obtained by the coupled effect of ammonia and template agent", *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 13, p. 6069-6074, 2005.
- [58] A.P. De Moura, R.C. Lima, E.C. Paris, M.S. Li, J.A. Varela, E. Longo, "Formation of  $\beta$ -nickel hydroxide plate-like structures under mild conditions and their optical properties", *J. Solid State Chem.*, vol. 184, no. 10, p. 2818-2823, 2011.
- [59] D. Yang, R. Wang, M. He, J. Zhang, Z. Liu, "Ribbon- and boardlike nanostructures of nickel hydroxide: synthesis, characterization, and electrochemical properties", *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 16, p. 7654-7658, 2005.
- [60] G. Soler-Illia, M. Jobbágy, "Synthesis of nickel hydroxide by homogeneous alkalization. Precipitation mechanism," *Chem. Mater.*, vol. 11, no. 14, p. 3140–3146, 1999.
- [61] G. Defontaine, L. J. Michot, I. Bihannic, J. Ghanbaja, V. Briois, "Synthesis of NiGa layered double hydroxides. A combined EXAFS, SAXS, and TEM study. 2. Hydrolysis of a  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ga}^{3+}$  solution", *Langmuir*, vol. 20, no. 22, p. 9834–9843, 2004.
- [62] M. El-Kemary, N. Nagy, I. El-Mehasseb, "Nickel oxide nanoparticles: Synthesis and spectral studies of interactions with glucose", *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 16, no. 6, p. 1747–1752, 2013.
- [63] J.F. Goodman, "The Decomposition of Magnesium Hydroxide in an Electron Microscope", *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 247, no. 1250, p. 346–352, 1958.
- [64] C. Cronan, F. Micale, M. Topić, H. Leidheiser, A. . Zettlemoyer, S. Popovic, "Surface properties of  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  and  $\text{NiO}$ . II. Mechanism for the thermal decomposition of  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  and other metal hydroxides", *J. of Colloid and Interface Science*, vol. 55, no. 3. p. 546–557, 1976.
- [65] X. Wang, L. Wan, T. Yu, Y. Zhou, J. Guan, Z. Yu, Z. Li, Z. Zou, "Non-basic solution eco-routes to nano-scale  $\text{NiO}$  with different shapes: Synthesis and application," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 126, no. 3, p. 494–499, 2011.
- [66] Hercules Inc., "Aqualon - Ethylcellulose (EC) Physical and Chemicals Properties", *Fiche technique*, p. 35, 2002.
- [67] P. Bardonnet, "Résines époxydes (EP) - Composants et propriétés", *Technique de l'ingénieur*, p. 2014, 1992.
- [68] J. L. M. Elias, "La couleur : lumière, vision et matériaux", Ed. Belin, 2006.
- [69] F. Goubin, "Relation entre fonction diélectrique et propriétés optiques", Université de Nantes, 2003.
- [70] R. J. Archer, G. W. Gobeli, "Measurement of oxygen adsorption on silicon by ellipsometry," *Solid State Communications*, vol. 2, no. 9. p. ix, 1964.

- [71] P. Callet, "Couleur et apparence visuelle - L'aspect métallique", *Technique de l'ingénieur*, 2014.
- [72] A.-S. Keita, "Etude par ellipsométrie spectroscopique des effets de taille sur les propriétés optiques de films minces composites à matrice diélectrique et du silicium nanostructuré", *Université de Lorraine*, 2012.
- [73] H. Fujiwara, "Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications", Ed. Wiley, 2007.
- [74] C.T. Chen, B.D. Cahan, "Visible and ultraviolet optical properties of single-crystal and polycrystalline hematite measured by spectroscopic ellipsometry", *Optical Society of America*, vol. 71, no. 8, p. 932–934, 1981.
- [75] K. Vedam, "Spectroscopic ellipsometry: a historical overview," *Thin Solid Films*, vol. 313–314, p. 1–9, 1998.
- [76] S.N. Jaspersen, S.E. Schnatterly, "An improved method for high reflectivity ellipsometry based on a new polarization modulation technique," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 40, no. 6, p. 761–767, 1969.
- [77] P.L. Potapov, H. J. Engelmann, E. Zschech, M. Stöger-Pollach, "Measuring the dielectric constant of materials from valence EELS", *Micron*, vol. 40, no. 2, p. 262–268, 2009.
- [78] L. Laffont, M. Monthieux, V. Serin, "Plasmon as a tool for in situ evaluation of physical properties for carbon materials," *Carbon N. Y.*, vol. 40, no. 5, p. 767–780, 2002.
- [79] R.D. Leapman, J.A. Hunt, R.A. Buchanan, S.B. Andrews, "Measurement of low calcium concentrations in cryosectioned cells by parallel-EELS mapping," *Ultramicroscopy*, vol. 49, no. 1–4, p. 225–234, 1993.
- [80] N.J. Zaluzec, "K- and L-shell cross sections for X-ray microanalysis in an AEM," *Anal. Electron Microsc.*, vol. 351, 1984.
- [81] R.F. Egerton, "Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope", Ed. Springer, 2011.
- [82] J. Daniels, C. von Festenberg, H. Raether, K. Zeppenfeld, "Optical Constants of Solids by electron spectroscopy," *Springer tracts Mod. Phys.*, vol. 54, p. 77–135, 1970.
- [83] D. Bohm, D. Pines, "A collective description of electron interactions: III. Coulomb interactions in a degenerate electron gas," *Phys. Rev.*, vol. 92, no. 3, p. 609–625, 1953.
- [84] N.D. Mermin, "Lindhard dielectric function in the relaxation-time approximation," *Phys. Rev. B*, vol. 1, no. 5, p. 2362–2363, 1970.
- [85] J.R. Gibbons, P.C., Schnatterly, S.E., Ritsko, J.J., Fields, "Line shape of the plasma resonance in simple metals", *Phys. Rev.*, vol. 13, p. 2451–2460, 1976.

- [86] Z. H. Levine, S. G. Louie, “New model dielectric function and exchange-correlation potential for semiconductors and insulators”, *Phys. Rev. B*, vol. 25, no. 10, p. 6310–6316, 1982.
- [87] P. Nozières, D. Pines, “Electron interaction in solids. Characteristic energy loss spectrum,” *Phys. Rev.*, vol. 113, no. 5, p. 1254–1267, 1959.
- [88] H. Raether, “Excitation of Plasmons and Interband Transitions by Electron,” *Springer Tracts Mod. Physics*, vol. 88, p. 2001–2002, 1980.
- [89] B. Rafferty, S. J. Pennycook, L. M. Brown, “Zero loss peak deconvolution for bandgap EEL spectra”, *J. Electron Microsc. (Tokyo)*, vol. 49, no. 4, p. 517–524, 2000.
- [90] P. Fallon, C.A. Walsh, “Peels program,” Univ. Cambridge, England, 1996.
- [91] F. Wang, R. Egerton, M. Malac, “Fourier-ratio deconvolution techniques for electron energy-loss spectroscopy (EELS)”, *Ultramicroscopy*, vol. 109, no. 10, p. 1245–1249, 2009.
- [92] Laurent Normand, “Propriétés dielectriques locales et structure atomique des parois de domaines ferroélectriques dans le titanate de baryum”, *Ecole des Mines de Paris*, 1996.
- [93] J. Vura-weis, C. Jiang, C. Liu, H. Gao, J. M. Lucas, F. M. F. De Groot, P. Yang, A. P. Alivisatos, S. R. Leone, “Femtosecond M 2,3 -Edge Spectroscopy of Transition-Metal Oxides: Photoinduced Oxidation State Change in  $\alpha$  -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ”, *The Journal of Physical Chemistry*, p. 3667–3671, 2013.
- [94] N.P. Ryde, E. Matijević, “Color effects of uniform colloidal particles of different morphologies packed into films.,” *Appl. Opt.*, vol. 33, no. 31, p. 7275–7281, 1994.
- [95] L.A. Marusak, R. Messier, W. B. White, “Optical absorption spectrum of hematite,  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  near IR to UV,” *Solid State Communications*, vol. 34, no. 12, p. iv, 1980.
- [96] H.M. Fan, G.J. You, Y. Li, Z. Zheng, H. R. Tan, Z.X. Shen, S.H. Tang, “Shape-Controlled Synthesis of Single-Crystalline  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Hollow Nanocrystals and Their Tunable Optical Properties”, *J. Phys. Chem. C*, no. 113, p. 9928–9935, 2009.
- [97] S.-I. P. Sipyun, J.-W. Lee, “Modern Aspects of Electrochemistry”, Ed. Springer, vol. 46, 2009.
- [98] G.W. Milton, “Theory of Composites”, Cambridge University Press, p. 752, 2002.
- [99] Z. Hashin, S. Shtrikman, “A Variational approach to the theory of the effective magnetic permeability of multiphase materials,” *J. Appl. Phys.*, vol. 33, no. 10, p. 3125–3131, 1962.
- [100] J.C.M. Garnett, “Colours in Metal Glasses, in Metallic Films, and in Metallic Solutions. II,” *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 205, no. 387–401, p. 237–288, 1906.

- [101] F. Willot, B. Abdallah, Y. P. Pellegrini, “Fourier-based schemes with modified Green operator for computing the electrical response of heterogeneous media with accurate local fields,” *Int. J. Numer. Methods Eng.*, vol. 98, no. 7, p. 518–533, 2014.
- [102] E. Couka, “Modélisation des propriétés optiques de peintures par microstructures aléatoires et calculs numériques FFT”, *Ecoles des Mines de Paris*, 2015.

## Annexe 1 : calcul de la fréquence plasmon de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

La structure électronique de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  compte au total 204 électrons de valence par maille :

-Fe :  $[\text{Ar}]^{18} 3d^6 4s^2$  donc 8 électrons de valence pour Fe

-O :  $[\text{He}]^2 2s^2 2p^4$  donc 6 électrons de valence pour O

-6 unités formulaires par maille dans  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Volume de la maille :

$$a = b = 5,038 \text{ \AA} ; c = 13,772 \text{ \AA} ; \beta = 120^\circ$$

$$V = a \times b \times c \times \sin(\beta)$$

$$V = 302,71 \text{ \AA}^3$$

Densité d'électrons de valence :

$$n = 204 \text{ électrons de valence} ; V = 302,71 \times 10^{-30} \text{ m}^3$$

$$n_v = \frac{n}{V} = 6,73 \times 10^{29} \text{ e-/m}^3$$

Fréquence plasmon :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_v \times e^2}{\epsilon_0 \times m}}$$

Avec  $\epsilon_0$  ( $= 8,854 \times 10^{-12} \text{ m}^{-3} \text{ kg}^{-1} \text{ s}^4 \text{ A}^2$ ) la permittivité du vide,  $m$  ( $= 9,109 \times 10^{-31} \text{ kg}$ ) et  $e$  ( $= 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$ ) respectivement la masse et la charge de l'électron.

$$\omega_p = 4,58 \times 10^{16} \text{ rad/s} \text{ soit } 7,29 \times 10^{15} \text{ Hz}$$

L'énergie plasmon correspondante est alors de 30,1 eV.

## Annexe 2 : calcul de la fréquence plasmon de $\beta$ -FeOOH

La structure électronique de  $\beta$ -FeOOH compte au total 168 électrons de valence par maille :

-Fe :  $[\text{Ar}]^{18} 3d^6 4s^2$  donc 8 électrons de valence pour Fe

-O :  $[\text{He}]^2 2s^2 2p^4$  donc 6 électrons de valence pour O

-H :  $1s^1$  donc 1 électron de valence

-8 unités formulaires par maille dans FeOOH

Volume de la maille :

$a = 10,60 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,039 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,513 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90,24^\circ$

$V = a \times b \times c \times \sin(\beta)$

$V = 338,7 \text{ \AA}^3$

Densité d'électrons de valence :

$n = 168 \text{ électrons de valence ; } V = 338,7 \times 10^{-30} \text{ m}^3$

$$n_v = \frac{n}{V} = 4,96 \times 10^{29} \text{ e-/m}^3$$

Fréquence plasmon :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_v \times e^2}{\epsilon_0 \times m}}$$

Avec  $\epsilon_0$  ( $= 8,854 \times 10^{-12} \text{ m}^{-3} \text{ kg}^{-1} \text{ s}^4 \text{ A}^2$ ) la permittivité du vide,  $m$  ( $= 9,109 \times 10^{-31} \text{ kg}$ ) et  $e$  ( $= 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$ ) respectivement la masse et la charge de l'électron.

$$\omega_p = 3,96 \times 10^{16} \text{ rad/s soit } 6,30 \times 10^{15} \text{ Hz}$$

L'énergie plasmon correspondante est alors de 26,1 eV.

## Synthèse et caractérisation multi-échelle de nanoparticules pour revêtements automobiles

**RESUME :** Ce travail de thèse a contribué au développement d'un outil numérique multi-échelle capable de restituer l'aspect visuel de revêtements de peinture de carrosserie automobile à partir des caractéristiques physico-chimiques et des propriétés diélectriques des différents constituants de base ; l'objectif est la prédiction et la complète maîtrise de l'aspect visuel des matériaux. Dans cette étude, des nanoparticules d'hématite (variété  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), d'oxyde et d'hydroxyde de nickel de différentes formes et tailles ont été synthétisées par un procédé hydrothermal. Les particularités de ces particules en termes de morphologie, de taille et de structure ont été soulignées car elles sont susceptibles d'affecter ses propriétés diélectriques, et donc la couleur obtenue. La réponse diélectrique des particules a été mesurée par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS). Dans un revêtement de peinture, les pigments, qui interagissent les uns avec les autres pour former des floculats, modifient la diffusion de la lumière et donc la couleur perçue. Au cours d'une deuxième phase, des revêtements de peinture « modèles », constitués de particules d'hématite dispersées dans une résine polymère, ont été élaborés. L'auto-organisation spatiale de ces nanoparticules au sein du revêtement a été décrite à partir d'images 2D enregistrées à différentes échelles d'observation. Sur la base des mesures diélectriques locales réalisées sur les nanoparticules et peintures « modèles » synthétisées dans le présent travail, des modèles aléatoires de matériaux hétérogènes ont alors été établis par le Centre de Morphologie Mathématique, pour générer une « microstructure diélectrique » 3D de ces revêtements. Sur la base de ces modèles morphologiques, les propriétés diélectriques effectives des revêtements ont été prédites; les fonctions diélectriques alors obtenues sont en bon accord avec les mesures macroscopiques réalisées par ellipsométrie.

**Mots clés :** Nanoparticules, Synthèse, Couleur, EELS, Propriétés diélectriques multi-échelles, Peinture automobile

### Synthesis and multiscale characterization of nanoparticles for automotive paint

**ABSTRACT :** This work contributed to the development of a multi-scale numerical tool able to reproduce the visual appearance of coatings for motor vehicle bodywork from the physico-chemical characteristics and dielectric properties of various base constituents; the goal is the prediction and complete control of the visual appearance of materials. In this study, hematite nanoparticles (the  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  variety), nickel oxides and hydroxides of different shapes and sizes were synthesised using a hydrothermal process. The characteristics of these particles in terms of morphology, size and structure have been particularly emphasised since they are likely to affect the overall dielectric properties of the coating, and therefore the color obtained. The dielectric response of the particles was measured by electron energy loss spectroscopy (EELS). In a coating of automobile paint, pigments which interact with each other to form flocs alter the light scattering and therefore the perceived color. During a second phase, model paint coatings consisting of hematite particles dispersed in a polymer resin were developed. The volume self-organisation of nanoparticles in the coating has been described from 2D images recorded at different scales of observation. Based on our local measurements of the dielectric function at different scales of the nanoparticles and model paint that were synthesized in the present work, random models of heterogeneous materials were then established by a partner within the consortium to generate a "dielectric 3D microstructure" of these coatings. Based on these morphological models, effective dielectric properties of the coatings were predicted, and then satisfactorily compared with macroscopic measurements from ellipsometry.

**Keywords :** Nanoparticles, Synthesis, Color, EELS, multiscale dielectric properties, automotive paint

